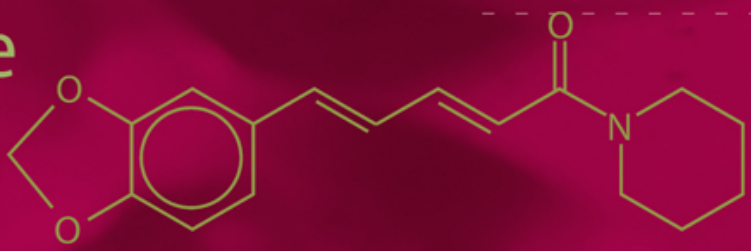
H.-D. Belitz
W. Grosch
P. Schieberle

Lehrbuch der Lebensmittel-chemie

6. Auflage



Springer

Springer-Lehrbuch

H.-D. Belitz · W. Grosch · P. Schieberle

Lehrbuch der Lebensmittelchemie

Sechste, vollständig überarbeitete Auflage

Mit 481 Abbildungen, 923 Formeln und 634 Tabellen

Springer

Professor Dr. Hans-Dieter Belitz †

Professor em. Dr. Werner Grosch
Ehem. apl. Professor für Lebensmittelchemie an der
Technischen Universität München
Ehem. stellvertr. Direktor der Deutschen Forschungsanstalt
für Lebensmittelchemie München
Lichtenbergstraße 4
85748 Garching

Professor Dr. Peter Schieberle
Ordinarius für Lebensmittelchemie an der Technischen Universität München
Leiter des Instituts für Lebensmittelchemie an
der Technischen Universität München
Direktor der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie München
Lichtenbergstraße 4
85748 Garching

ISBN 978-3-540-73201-3 e-ISBN 978-3-540-73202-0

DOI 10.1007/978-3-540-73202-0

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

© 2008, 2001, 1992, 1987, 1985, 1982 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten waren und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Herstellung: LE-TEXJelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig
Satz: PTP-Berlin, Protago-TEX-Production GmbH, Berlin
Einbandgestaltung: KünkelLopka GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier

9 8 7 6 5 4 3 2 1

springer.com

Vorwort zur sechsten Auflage

Wie bisher folgt auch diese Auflage des Buches dem Konzept, das im nachstehenden Vorwort zur ersten Auflage erläutert wird. Alle Kapitel wurden gründlich durchgesehen und, wenn erforderlich, wurde ihr Inhalt an neuere Entwicklungen angepasst. Größere Änderungen ergaben sich im Kapitel 9 (Kontaminanten), Kapitel 18 (phenolische Verbindungen), Kapitel 20 (alkoholische Getränke) und Kapitel 21 (Tee, Kakao). Weitere Ergänzungen befassen sich u.a. mit

- dem Nachweis von BSE und D-Aminosäuren,
- der Bildung und dem Vorkommen von Acrylamid und Furan,
- kühlend wirkenden Verbindungen,
- technologisch wichtigen Enzymen der Milch,
- Lipoproteinen des Eidotters,
- der Struktur des Muskels und der Fleischreifung,
- Lebensmittelallergien,
- dem Backprozess,
- der Reaktivität von Sauerstoffspezies in Lebensmitteln,
- Phytosterolen,
- der Zusammensetzung von Aromen.

Die Produktionszahlen für 2004 wurden dem FAO Production Yearbook entnommen.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Weder und Herrn Dr. R. Kieffer, die einige Korrekturen angeregt haben. Besonders bedanken möchten wir uns bei Frau S. Bijewitz, Frau R. Jauker und Frau K. Harnack, die uns bei der Fertigstellung des Manuskriptes unterstützt haben, sowie bei Frau C. Hoffmann für die Beschaffung von Literatur.

Garching, den 5. August 2007

W. Grosch
P. Schieberle

Vorwort zur ersten Auflage

Die sehr schnelle Entwicklung von Lebensmittelchemie und Lebensmitteltechnologie in den letzten zwei Jahrzehnten, die durch die starke Erweiterung sowohl der analytischen als auch der verfahrenstechnischen Möglichkeiten bedingt ist, läßt den international bestehenden Mangel an zusammenfassenden Darstellungen für Unterricht und Fortbildung besonders fühlbar werden. Das vorliegende Lehrbuch der Lebensmittelchemie soll dazu beitragen, die Lücke zu schließen.

Wir konnten uns bei seiner Abfassung auf Vorlesungen stützen, die wir seit über 15 Jahren an der Technischen Universität München für verschiedene Fachrichtungen halten.

Da sich die getrennte Behandlung aller wichtigen Lebensmittelinhaltsstoffe (Proteine, Lipide, Kohlenhydrate, Aromastoffe etc.) einerseits und aller wichtigen Lebensmittelgruppen (Milch, Fleisch, Eier, Getreide, Obst, Gemüse etc.) andererseits im Unterricht bewährt hat, ist der Stoff auch im vorliegenden Buch so gegliedert. Inhaltsstoffe, die nur in bestimmten Lebensmitteln vorkommen, werden dort behandelt, wo sie eine besondere Rolle spielen. Den Zusatzstoffen und der Kontamination von Lebensmitteln sind eigene Kapitel gewidmet. Ausführlich dargestellt werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften aller wichtigen Inhaltsstoffe, soweit sie die Grundlage für das Verständnis der bei der Gewinnung, Verarbeitung, Lagerung und Zubereitung von Lebensmitteln ablaufenden oder zu erwartenden Reaktionen, sowie der bei der Lebensmittelanalyse benutzten Methoden sind. Weiterhin wurde versucht, die Zusammenhänge zwischen Strukturen und Eigenschaften auf der Ebene der Inhaltsstoffe und auf der Ebene der Lebensmittel deutlich zu machen.

Der Stoff wurde auf die Chemie der Lebensmittel konzentriert und ohne Berücksichtigung nationaler oder internationaler lebensmittelrechtlicher Vorschriften dargestellt. Verzichtet wurde auf eine breitere Erörterung ernährungswissenschaftlicher, lebensmitteltechnologischer und toxikologischer Aspekte, die zwar ebenso wie das Lebensmittelrecht zur Ausbildung des Lebensmittelchemikers gehören, die aber heute aus Gründen der Kompetenz und des Stoffumfangs Gegenstand getrennter Darstellungen sein müssen. Nicht verzichtet wurde dagegen bei den einzelnen Lebensmitteln auf eine kurze Behandlung von Verarbeitungsvorgängen unter Angabe der entsprechenden Prozeßparameter, da diese in unmittelbarer Beziehung zu den chemischen Reaktionen im Lebensmittel stehen.

Die für den Lebensmittelchemiker unentbehrlichen warenkundlichen Informationen, sowie Produktionszahlen werden vorwiegend in Form tabellarischer Übersichten geboten.

Jedes Kapitel enthält Literaturhinweise, die, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, ohne Berücksichtigung von Prioritäten und ohne Wertung, der Vertiefung des Stoffes dienen sollen. Weitere Literatur von allgemeiner Bedeutung ist am Schluß des Buches zusammengestellt.

Das Buch ist in erster Linie für Studenten der Lebensmittelchemie und der Chemie bestimmt, weiterhin für Studenten anderer Fachrichtungen mit Lebensmittelchemie als Pflicht- oder Wahlfach. Wir hoffen, daß diese Gesamtdarstellung des Gebietes darüber hinaus auch für im Berufsleben stehende Lebensmittelchemiker und Chemiker von Interesse ist.

Für Unterstützung bei der Fertigstellung des Manuskripts und beim Korrekturlesen danken wir sehr herzlich Frau Lebensmittelchemikerin A. Mödel, sowie den Damen J. Hahn, I. Hofmeier, E. Hortig, F. Lynen und K. Wüst. Dem Springer-Verlag sind wir für das verständnisvolle Eingehen auf unsere Wünsche und für die angenehme Zusammenarbeit sehr dankbar.

Garching, im Juli 1982 H.-D. Belitz, W. Grosch

Inhaltsverzeichnis

0	**Wasser**	1
0.1	Einführung	1
0.2	Struktur	1
0.2.1	Wassermolekül	1
0.2.2	Flüssiges Wasser und Eis	2
0.3	Einfluß auf die Lagerstabilität	3
0.3.1	Wasseraktivität	3
0.3.2	Wasseraktivität als Indikator	5
0.3.3	Phasenumwandlung wasserhaltiger Lebensmittel	5
0.3.4	WLF-Gleichung	6
0.3.5	Folgerungen	7
0.4	Literatur	8
1	**Aminosäuren, Peptide, Proteine**	9
1.1	Einführung	9
1.2	Aminosäuren	10
1.2.1	Allgemeines	10
1.2.2	Einteilung, Entdeckung und Vorkommen	10
1.2.2.1	Einteilung	10
1.2.2.2	Entdeckung und Vorkommen	10
1.2.3	Physikalische Eigenschaften	14
1.2.3.1	Dissoziation	14
1.2.3.2	Konfiguration und optische Aktivität	15
1.2.3.3	Löslichkeit	16
1.2.3.4	UV-Absorption	17
1.2.4	Chemische Reaktionen	17
1.2.4.1	Veresterung der Carboxyl-Gruppe	17
1.2.4.2	Reaktionen der Amino-Gruppe	18
1.2.4.2.1	Acylierung	18
1.2.4.2.2	Alkylierung und Arylierung	20
1.2.4.2.3	Carbamoylierung und Thiocarbamoylierung	22
1.2.4.2.4	Reaktionen mit Carbonyl-Verbindungen	23
1.2.4.3	Reaktionen unter Beteiligung weiterer funktioneller Gruppen	24
1.2.4.3.1	Lysin	24
1.2.4.3.2	Arginin	25
1.2.4.3.3	Asparaginsäure und Glutaminsäure	25
1.2.4.3.4	Serin und Threonin	25
1.2.4.3.5	Cystein und Cystin	25
1.2.4.3.6	Methionin	26

1.2.4.3.7	Tyrosin	26
1.2.4.4	Reaktionen von Aminosäuren bei höheren Temperaturen	26
1.2.4.4.1	Acrylamid	26
1.2.4.4.2	Mutagene Heterocyclen	27
1.2.5	Synthetische Aminosäuren zur Verbesserung der biologischen Wertigkeit von Nahrungsproteinen (Fortifying Foods)	31
1.2.5.1	Glutaminsäure	33
1.2.5.2	Asparaginsäure	33
1.2.5.3	Lysin	33
1.2.5.4	Methionin	34
1.2.5.5	Phenylalanin	34
1.2.5.6	Threonin	34
1.2.5.7	Tryptophan	34
1.2.6	Sensorische Eigenschaften	35
1.3	Peptide	36
1.3.1	Allgemeines, Nomenklatur	36
1.3.2	Physikalische Eigenschaften	36
1.3.2.1	Dissoziation	36
1.3.3	Sensorische Eigenschaften	37
1.3.4	Einzelne Peptide	39
1.3.4.1	Glutathion	39
1.3.4.2	Carnosin, Anserin, Balenin	39
1.3.4.3	Nisin	40
1.3.4.4	Lysinpeptide	41
1.3.4.5	Andere Peptide	41
1.4	Proteine	41
1.4.1	Aminosäuresequenz	42
1.4.1.1	Aminosäurezusammensetzung, Subeinheiten	42
1.4.1.2	Terminale Gruppen	43
1.4.1.3	Partielle Hydrolyse	43
1.4.1.4	Sequenzanalyse	46
1.4.1.5	Ableitung der Aminosäuresequenz aus der Nucleotidsequenz des kodierenden Gens	46
1.4.2	Konformation	48
1.4.2.1	Gestreckte Peptidkette	49
1.4.2.2	Reguläre Strukturelemente (Sekundärstruktur)	50
1.4.2.2.1	Faltblatt- oder β-Strukturen	50
1.4.2.2.2	Helicale Strukturen	52
1.4.2.2.3	Krümmungen der Peptidkette	52
1.4.2.2.4	Supersekundärstrukturen	53
1.4.2.3	Tertiär- und Quartärstrukturen	53
1.4.2.3.1	Faserproteine	54
1.4.2.3.2	Globuläre Proteine	54
1.4.2.3.3	BSE	57
1.4.2.3.4	Quartärstruktur	57
1.4.2.4	Denaturierung	57
1.4.3	Physikalische Eigenschaften	60
1.4.3.1	Dissoziation	60
1.4.3.2	Optische Aktivität	62
1.4.3.3	Löslichkeit, Hydratation, Quellbarkeit	62
1.4.3.4	Schaumbildung und -stabilisierung	63

1.4.3.5	Gelbildung	64
1.4.3.6	Emulgierende Wirkung	65
1.4.4	Chemische Reaktionen	66
1.4.4.1	Lysinreste	66
1.4.4.1.1	Reaktionen unter Erhaltung der positiven Ladung	66
1.4.4.1.2	Reaktionen unter Verlust der positiven Ladung	67
1.4.4.1.3	Reaktionen unter Einführung einer negativen Ladung	67
1.4.4.1.4	Reversible Reaktionen	67
1.4.4.2	Argininreste	68
1.4.4.3	Glutaminsäure- und Asparaginsäurereste	69
1.4.4.4	Cystinreste (cf. auch 1.2.4.3.5)	69
1.4.4.5	Cysteinreste (cf. auch 1.2.4.3.5)	70
1.4.4.6	Methioninreste	71
1.4.4.7	Histidinreste	71
1.4.4.8	Trypthophanreste	71
1.4.4.9	Tyrosinreste	72
1.4.4.10	Bifunktionelle Reagentien	72
1.4.4.11	Reaktionen bei der Lebensmittelverarbeitung	72
1.4.5	Enzymkatalysierte Reaktionen	77
1.4.5.1	Allgemeines	77
1.4.5.2	Proteolytische Enzyme	78
1.4.5.2.1	Serin-Endopeptidasen	78
1.4.5.2.2	Cystein-Endopeptidasen	79
1.4.5.2.3	Metallo-Peptidasen	79
1.4.5.2.4	Asparaginsäure-Endopeptidasen	79
1.4.6	Lebensmitteltechnologisch interessante chemische und enzymatische Reaktionen	81
1.4.6.1	Allgemeines	81
1.4.6.2	Chemische Modifizierung	82
1.4.6.2.1	Acylierung	82
1.4.6.2.2	Alkylierung	84
1.4.6.2.3	Redoxreaktionen an Cystein und Cystin	85
1.4.6.3	Enzymatische Modifizierung	85
1.4.6.3.1	Dephosphorylierung	85
1.4.6.3.2	Plasteinreaktion	85
1.4.6.3.3	Quervernetzung	89
1.4.7	Texturierte Proteine	90
1.4.7.1	Einführung	90
1.4.7.2	Ausgangsmaterial	90
1.4.7.3	Texturierung	90
1.4.7.3.1	Spinnprozeß	90
1.4.7.3.2	Extrusionsprozeß	91
1.5	Literatur	91
2	**Enzyme**	95
2.1	Einführung	95
2.2	Allgemeine Merkmale, Isolierung und Nomenklatur	95
2.2.1	Wirkung von Katalysatoren	95
2.2.2	Spezifität	96
2.2.2.1	Substratspezifität	96
2.2.2.2	Reaktionsspezifität	97

2.2.3	Struktur	97
2.2.4	Isolierung und Reinigung	97
2.2.5	Multiple Formen von Enzymen	99
2.2.6	Nomenklatur	99
2.2.7	Meßgrößen und Einheiten	100
2.3	Cofaktoren	100
2.3.1	Cosubstrate	103
2.3.1.1	Nicotinamid-adenin-dinucleotid	103
2.3.1.2	Adenosintriphosphat	103
2.3.2	Prosthetische Gruppen	104
2.3.2.1	Flavine	104
2.3.2.2	Hämin	105
2.3.2.3	Pyridoxalphosphat	105
2.3.3	Metallionen	106
2.3.3.1	Magnesium, Calcium und Zink	106
2.3.3.2	Eisen, Kupfer und Molybdän	107
2.4	Theorie der Enzymkatalyse	109
2.4.1	Das aktive Zentrum	109
2.4.1.1	Lokalisierung	109
2.4.1.2	Substratbindung	111
2.4.1.2.1	Stereospezifität	111
2.4.1.2.2	Schlüssel-Schloß-Hypothese	111
2.4.1.2.3	Induzierte Paßform	112
2.4.2	Ursachen für die katalytische Wirksamkeit	113
2.4.2.1	Sterische Effekte – Orientierungseffekte	113
2.4.2.2	Strukturelle Komplementarität zum Übergangszustand	114
2.4.2.3	Entropie-Effekt	115
2.4.2.4	Allgemeine Säure-Basen-Katalyse	116
2.4.2.5	Kovalente Katalyse	117
2.4.3	Schlußbemerkung	120
2.5	Kinetik enzymatischer Reaktionen	120
2.5.1	Einfluß der Substratkonzentration	120
2.5.1.1	Ein-Substrat-Reaktion	120
2.5.1.1.1	Geschwindigkeitsgesetz nach Michaelis und Menten	120
2.5.1.1.2	Bestimmung von K_m und V	123
2.5.1.2	Zwei-Substrat-Reaktion	124
2.5.1.2.1	Reihenfolge bei der Substratbindung	124
2.5.1.2.2	Geschwindigkeitsgesetze	125
2.5.1.3	Allosterisch regulierte Enzyme	127
2.5.2	Einfluß von Inhibitoren	128
2.5.2.1	Irreversible Hemmung	129
2.5.2.2	Reversible Hemmung	129
2.5.2.2.1	Kompetitive Hemmung	129
2.5.2.2.2	Nichtkompetitive Hemmung	130
2.5.2.2.3	Unkompetitive Hemmung	130
2.5.3	Einfluß der Wasserstoffionen- konzentration (pH)	131
2.5.4	Einfluß der Temperatur	133
2.5.4.1	Zeitabhängigkeit der Effekte	134
2.5.4.2	Temperaturabhängigkeit der Effekte	134
2.5.4.3	Temperatur-Optimum	136
2.5.4.4	Thermische Stabilität	137

2.5.5	Einfluß des Druckes	139
2.5.6	Einfluß des Wassergehalts	140
2.6	Enzymatische Analyse	141
2.6.1	Substratbestimmungen	141
2.6.1.1	Prinzip	141
2.6.1.2	Endwert-Methode	142
2.6.1.3	Kinetische Methode	143
2.6.2	Enzymaktivitätsbestimmungen	144
2.6.3	Enzymimmunoassay	144
2.6.4	Polymerasekettenreaktion	145
2.6.4.1	Prinzip der PCR	146
2.6.4.2	Beispiele	147
2.6.4.2.1	Sojazusatz	147
2.6.4.2.2	Genetisch modifizierte Soja	147
2.6.4.2.3	Genetisch modifizierte Tomaten	147
2.6.4.2.4	Artendifferenzierung	148
2.7	Verwendung von Enzymen in der Lebensmitteltechnik	148
2.7.1	Technische Enzympräparate	148
2.7.1.1	Gewinnung	148
2.7.1.2	Immobilisierte Enzyme	148
2.7.1.2.1	Gebundene Enzyme	151
2.7.1.2.2	Eingeschlossene Enzyme	151
2.7.1.2.3	Vernetzte Enzyme	151
2.7.1.2.4	Eigenschaften	151
2.7.2	Einzelne Enzyme	152
2.7.2.1	Oxidoreduktasen	152
2.7.2.1.1	Glucoseoxidase	152
2.7.2.1.2	Katalase	152
2.7.2.1.3	Lipoxygenase	153
2.7.2.1.4	Aldehyd-Dehydrogenase	153
2.7.2.1.5	Butandiol-Dehydrogenase	153
2.7.2.2	Hydrolasen	153
2.7.2.2.1	Peptidasen	153
2.7.2.2.2	α- und β-Amylasen	155
2.7.2.2.3	Exo-1,4-α-D-Glucosidase (Glucoamylase)	155
2.7.2.2.4	Pullulanase (Isoamylase)	155
2.7.2.2.5	Endo-1,3(4)-β-D-Glucanase	155
2.7.2.2.6	α-D-Galactosidase	156
2.7.2.2.7	β-D-Galactosidase (Lactase)	156
2.7.2.2.8	β-D-Fructofuranosidase (Invertase)	156
2.7.2.2.9	α-L-Rhamnosidase	156
2.7.2.2.10	Cellulasen und Hemicellulasen	156
2.7.2.2.11	Lysozym	156
2.7.2.2.12	Thioglucosidase	157
2.7.2.2.13	Pektinolytische Enzyme	157
2.7.2.2.14	Lipasen	157
2.7.2.2.15	Tannasen	157
2.7.2.2.16	Glutaminase	157
2.7.2.3	Isomerasen	158
2.7.2.4	Transferasen	158
2.8	Literatur	159

3	**Lipide**	161
3.1	Einführung	161
3.2	Fettsäuren	162
3.2.1	Nomenklatur und Einteilung	162
3.2.1.1	Gesättigte Fettsäuren	162
3.2.1.2	Ungesättigte Fettsäuren	165
3.2.1.3	Substituierte Fettsäuren	167
3.2.2	Physikalische Eigenschaften	168
3.2.2.1	Carboxylgruppe	168
3.2.2.2	Kristallstruktur, Schmelzpunkte	168
3.2.2.3	Harnstoff-Addukte	169
3.2.2.4	Löslichkeit	170
3.2.2.5	UV-Absorption	170
3.2.3	Chemische Eigenschaften	170
3.2.3.1	Methylierung der Carboxylgruppe	170
3.2.3.2	Reaktionen ungesättigter Fettsäuren	171
3.2.3.2.1	Halogenanlagerung	171
3.2.3.2.2	Überführung der Isolen- in Konjugenfettsäuren	171
3.2.3.2.3	Bildung von π-Komplexen mit $Ag^{\oplus}$-Ionen	171
3.2.3.2.4	Hydrierung	172
3.2.4	Biosynthese der ungesättigten Fettsäuren	172
3.3	Acylglyceride	172
3.3.1	Triacylglyceride (TG)	172
3.3.1.1	Nomenklatur, Einteilung, Brennwert	172
3.3.1.2	Schmelzverhalten	174
3.3.1.3	Chemische Eigenschaften	174
3.3.1.3.1	Hydrolyse	174
3.3.1.3.2	Methanolyse	175
3.3.1.3.3	Umesterung	175
3.3.1.4	Strukturbestimmung	176
3.3.1.5	Biosynthese	179
3.3.2	Mono- und Diacylglyceride (MG und DG)	180
3.3.2.1	Vorkommen, Herstellung	180
3.3.2.2	Physikalische Eigenschaften	181
3.4	Phospho- und Glykolipide	181
3.4.1	Verbindungsklassen	181
3.4.1.1	Phosphatidylderivate	181
3.4.1.2	Glyceroglykolipide	183
3.4.1.3	Sphingolipide	184
3.4.2	Analytik	185
3.4.2.1	Extraktion, Abtrennung von Nichtlipiden	185
3.4.2.2	Trennung und Identifizierung der Verbindungsklassen	185
3.4.2.3	Bausteinanalyse	185
3.5	Lipoproteine, Membranen	186
3.5.1	Lipoproteine	186
3.5.1.1	Definition	186
3.5.1.2	Klassifizierung	187
3.5.2	Beteiligung der Lipide am Aufbau von biologischen Membranen	188
3.6	Diollipide, Fettalkohole, Cutin	188
3.6.1	Diollipide	188
3.6.2	Fettalkohole und Derivate	189

3.6.2.1	Wachse	189
3.6.2.2	Alkoxylipide	189
3.6.3	Cutin	190
3.7	Veränderungen der Acyllipide in Lebensmitteln	190
3.7.1	Enzymatische Hydrolyse	190
3.7.1.1	Hydrolasen für Triacylglyceride (Lipasen)	191
3.7.1.2	Hydrolasen für polare Lipide	192
3.7.1.2.1	Phospholipasen	192
3.7.1.2.2	Glykolipid-Hydrolasen	193
3.7.2	Peroxidation ungesättigter Acyllipide	193
3.7.2.1	Autoxidation	194
3.7.2.1.1	Elementarschritte der Autoxidation	194
3.7.2.1.2	Monohydroperoxide	196
3.7.2.1.3	Hydroperoxy-epidioxide	198
3.7.2.1.4	Start der Radikalkettenreaktionen	199
3.7.2.1.5	Fotooxygenierung	200
3.7.2.1.6	Wirkung von Schwermetallen	202
3.7.2.1.7	Häm(in)-Katalayse	203
3.7.2.1.8	Aktivierter Sauerstoff	204
3.7.2.1.9	Sekundärprodukte	206
3.7.2.2	Vorkommen und Eigenschaften der Lipoxygenase	210
3.7.2.3	Enzymatischer Hydroperoxid-Abbau	212
3.7.2.4	Wechselwirkungen zwischen Hydroperoxiden und Proteinen	214
3.7.2.4.1	Produkte aus Hydroperoxiden	214
3.7.2.4.2	Bildung von Lipid-Protein-Komplexen	215
3.7.2.4.3	Veränderungen der Proteine	216
3.7.2.4.4	Abbau von Aminosäuren	217
3.7.3	Hemmung der Lipidperoxidation	218
3.7.3.1	Wirkung von Antioxidantien	218
3.7.3.2	Antioxidantien in Lebensmitteln	219
3.7.3.2.1	Natürliche Antioxidantien	219
3.7.3.2.2	Synthetische Antioxidantien	221
3.7.3.2.3	Synergisten	223
3.7.3.2.4	Prooxidative Wirkung	223
3.7.4	Erhitzen von Fetten (Fritieren)	223
3.7.4.1	Autoxidation gesättigter Acyllipide	224
3.7.4.2	Polymerisation	226
3.7.5	Radiolyse	227
3.7.6	Mikrobieller Abbau von Acyllipiden zu Methylketonen	228
3.8	Bestandteile des Unverseifbaren*	229
3.8.1	Kohlenwasserstoffe	230
3.8.2	Steroide	230
3.8.2.1	Struktur, Nomenklatur	230
3.8.2.2	Steroide in tierischen Lebensmitteln	230
3.8.2.2.1	Cholesterin	230
3.8.2.2.2	Vitamin D	231
3.8.2.3	Steroide in Pflanzenfetten	232
3.8.2.3.1	Desmethylsterine	232
3.8.2.3.2	Methyl- und Dimethylsterine	235
3.8.2.4	Analyse	235
3.8.3	Tocopherole und Tocotrienole	236

3.8.3.1	Struktur, Bedeutung	236
3.8.3.2	Analyse	237
3.8.4	Carotinoide	237
3.8.4.1	Chemische Struktur, Vorkommen	238
3.8.4.1.1	Carotine	239
3.8.4.1.2	Xanthophylle	241
3.8.4.2	Physikalische Eigenschaften	243
3.8.4.3	Chemische Eigenschaften	244
3.8.4.4	Vorläufer von Aromastoffen	244
3.8.4.5	Anwendungen in der Lebensmitteltechnik	245
3.8.4.5.1	Extrakte aus Pflanzen	246
3.8.4.5.2	Einzelne Verbindungen	247
3.8.4.6	Analyse	247
3.9	Literatur	248
4	**Kohlenhydrate**	252
4.1	Einführung	252
4.2	Monosaccharide	252
4.2.1	Struktur und Nomenklatur	252
4.2.1.1	Konstitution	252
4.2.1.2	Konfiguration	253
4.2.1.3	Konformation	258
4.2.2	Physikalische Eigenschaften	261
4.2.2.1	Hygroskopizität und Löslichkeit	261
4.2.2.2	Optische Drehung, Mutarotation	261
4.2.3	Sensorische Eigenschaften	262
4.2.4	Chemische Reaktionen und Derivate	265
4.2.4.1	Reduktion zu Zuckeralkoholen	265
4.2.4.2	Oxidation zu Glykonsäuren, Glykarsäuren und Glykuronsäuren	266
4.2.4.3	Reaktionen in Gegenwart von Säuren und Basen	267
4.2.4.3.1	Reaktionen in stark saurer Lösung	267
4.2.4.3.2	Reaktionen in stark basischer Lösung	270
4.2.4.3.3	Karamelisierung	273
4.2.4.4	Reaktionen mit Amino-Verbindungen (*Maillard*-Reaktion)	274
4.2.4.4.1	Anfangsphase der Maillard-Reaktion	275
4.2.4.4.2	Bildung von Desoxyosonen	277
4.2.4.4.3	Folgeprodukte der 3-Desoxyosone	278
4.2.4.4.4	Folgeprodukte der 1-Desoxyosone	280
4.2.4.4.5	Folgeprodukte der 4-Desoxyosone	285
4.2.4.4.6	Redoxreaktionen	287
4.2.4.4.7	Strecker-Reaktion	287
4.2.4.4.8	Bildung farbiger Verbindungen	289
4.2.4.4.9	Proteinmodifikationen	290
4.2.4.4.10	Hemmung der Maillard-Reaktion	294
4.2.4.5	Reaktionen mit Hydroxy-Verbindungen (O-Glykoside)	294
4.2.4.6	Ester	296
4.2.4.7	Ether	297
4.2.4.8	Glykolspaltung	297
4.3	Oligosaccharide	298
4.3.1	Struktur und Nomenklatur	298
4.3.2	Eigenschaften und Reaktionen	299

4.4	Polysaccharide	301
4.4.1	Einteilung, kovalente Struktur	301
4.4.2	Konformation	301
4.4.2.1	Gestreckte, bandförmige Konformation (ribbon type)	302
4.4.2.2	Helicale Konformation (hollow helix type)	303
4.4.2.3	Verdrehte Konformation (crumpled type)	303
4.4.2.4	Locker verbundene Polysaccharide (loosely jointed type)	303
4.4.2.5	Gemischte Typen	304
4.4.2.6	Intermolekulare Wechselwirkungen, Gelbildung	304
4.4.3	Eigenschaften	305
4.4.3.1	Allgemeines	305
4.4.3.2	Perfekt-lineare Polysaccharide	306
4.4.3.3	Verzweigte Polysaccharide	307
4.4.3.4	Linear verzweigte Polysaccharide	307
4.4.3.5	Polysaccharide mit Carboxylgruppen	307
4.4.3.6	Polysaccharide mit starken Säuregruppen	307
4.4.3.7	Modifizierte Polysaccharide	307
4.4.3.7.1	Einführung neutraler Gruppen	308
4.4.3.7.2	Einführung saurer Gruppen	308
4.4.4	Einzelne Polysaccharide	308
4.4.4.1	Agar	308
4.4.4.1.1	Vorkommen, Gewinnung	308
4.4.4.1.2	Struktur, Eigenschaften	308
4.4.4.1.3	Anwendung	308
4.4.4.2	Algin	308
4.4.4.2.1	Vorkommen, Gewinnung	308
4.4.4.2.2	Struktur, Eigenschaften	309
4.4.4.2.3	Derivate	310
4.4.4.2.4	Anwendung	310
4.4.4.3	Carrageenan	310
4.4.4.3.1	Vorkommen, Gewinnung	310
4.4.4.3.2	Struktur, Eigenschaften	310
4.4.4.3.3	Anwendung	312
4.4.4.4	Furcellaran	312
4.4.4.4.1	Vorkommen, Gewinnung	312
4.4.4.4.2	Struktur, Eigenschaften	312
4.4.4.4.3	Anwendung	312
4.4.4.5	Gummi arabicum	313
4.4.4.5.1	Vorkommen, Gewinnung	313
4.4.4.5.2	Struktur, Eigenschaften	313
4.4.4.5.3	Anwendung	314
4.4.4.6	Ghatti-Gummi	315
4.4.4.6.1	Vorkommen	315
4.4.4.6.2	Struktur, Eigenschaften	315
4.4.4.6.3	Anwendung	315
4.4.4.7	Tragant (Tragacanth)	315
4.4.4.7.1	Vorkommen	315
4.4.4.7.2	Struktur, Eigenschaften	315
4.4.4.7.3	Anwendung	316
4.4.4.8	Karaya-Gummi	316
4.4.4.8.1	Vorkommen	316

4.4.4.8.2 Struktur, Eigenschaften ... 316
4.4.4.8.3 Anwendung ... 317
4.4.4.9 Guaran ... 317
4.4.4.9.1 Vorkommen, Gewinnung ... 317
4.4.4.9.2 Struktur, Eigenschaften ... 317
4.4.4.9.3 Anwendung ... 317
4.4.4.10 Johannisbrotkernmehl (Carubin) ... 317
4.4.4.10.1 Vorkommen, Gewinnung ... 317
4.4.4.10.2 Struktur, Eigenschaften ... 318
4.4.4.10.3 Anwendung ... 318
4.4.4.11 Tamarindenkernmehl ... 318
4.4.4.11.1 Vorkommen, Gewinnung ... 318
4.4.4.11.2 Struktur, Eigenschaften ... 318
4.4.4.11.3 Anwendung ... 318
4.4.4.12 Arabinogalactan aus Lärchen ... 319
4.4.4.12.1 Vorkommen, Gewinnung ... 319
4.4.4.12.2 Struktur, Eigenschaften ... 319
4.4.4.12.3 Anwendung ... 319
4.4.4.13 Pektin ... 319
4.4.4.13.1 Vorkommen, Gewinnung ... 319
4.4.4.13.2 Struktur, Eigenschaften ... 319
4.4.4.13.3 Anwendung ... 320
4.4.4.14 Stärke ... 320
4.4.4.14.1 Vorkommen, Gewinnung ... 320
4.4.4.14.2 Bau und Eigenschaften der Stärkekörner ... 322
4.4.4.14.3 Struktur und Eigenschaften von Amylose ... 327
4.4.4.14.4 Struktur und Eigenschaften von Amylopektin ... 329
4.4.4.14.5 Anwendung ... 330
4.4.4.14.6 Resistente Stärke ... 330
4.4.4.15 Modifizierte Stärken ... 331
4.4.4.15.1 Mechanisch beschädigte Stärke ... 331
4.4.4.15.2 Extrudierte Stärke ... 331
4.4.4.15.3 Dextrine ... 332
4.4.4.15.4 Quellstärke ... 332
4.4.4.15.5 Dünnkochende Stärke ... 332
4.4.4.15.6 Stärkeether ... 332
4.4.4.15.7 Stärkeester ... 332
4.4.4.15.8 Vernetzte Stärke ... 333
4.4.4.15.9 Oxidierte Stärke ... 333
4.4.4.16 Cellulose ... 333
4.4.4.16.1 Vorkommen, Gewinnung ... 333
4.4.4.16.2 Struktur, Eigenschaften ... 333
4.4.4.16.3 Anwendung ... 334
4.4.4.17 Cellulosederivate ... 334
4.4.4.17.1 Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen ... 334
4.4.4.17.2 Carboxymethylcellulose ... 335
4.4.4.18 Hemicellulosen ... 336
4.4.4.19 Xanthan ... 336
4.4.4.19.1 Vorkommen, Gewinnung ... 336
4.4.4.19.2 Struktur, Eigenschaften ... 337
4.4.4.19.3 Anwendung ... 337

4.4.4.20	Scleroglucan	337
4.4.4.20.1	Vorkommen, Gewinnung	337
4.4.4.20.2	Struktur, Eigenschaften	337
4.4.4.20.3	Anwendung	337
4.4.4.21	Dextran	337
4.4.4.21.1	Vorkommen	337
4.4.4.21.2	Struktur, Eigenschaften	338
4.4.4.21.3	Anwendung	338
4.4.4.22	Inulin und Oligofructose	338
4.4.4.22.1	Vorkommen	338
4.4.4.22.2	Struktur	338
4.4.4.22.3	Anwendung	338
4.4.4.23	Polyvinylpyrrolidon (PVP)	338
4.4.4.23.1	Struktur, Eigenschaften	338
4.4.4.23.2	Anwendung	339
4.4.5	Enzymatischer Abbau von Polysacchariden	339
4.4.5.1	Amylasen	339
4.4.5.1.1	α-Amylase	339
4.4.5.1.2	β-Amylase	339
4.4.5.1.3	exo-1,4-α-D-Glucosidase (Glucoamylase)	339
4.4.5.1.4	α-Dextrin endo-1,6-α-Glucosidase (Pullulanase)	339
4.4.5.2	Pektinolytische Enzyme	339
4.4.5.3	Cellulasen	340
4.4.5.4	endo-1,3(4)-β-Glucanase	341
4.4.5.5	Hemicellulasen	341
4.4.6	Analytik von Polysacchariden	341
4.4.6.1	Dickungsmittel	341
4.4.6.2	Ballaststoffe	343
4.5	Literatur[a]	343
5	**Aromastoffe**	346
5.1	Einführung	346
5.1.1	Abgrenzung der Begriffe	346
5.1.2	„Impact Compounds“ natürlicher Aromen	346
5.1.3	Schwellenkonzentration	347
5.1.4	Aromawert	348
5.1.5	Aromafehler	349
5.2	Analyse	351
5.2.1	Isolierung	352
5.2.1.1	Destillation, Extraktion	353
5.2.1.2	Gas-Extraktion	355
5.2.1.3	Headspace-Analyse	355
5.2.2	Sensorische Relevanz	356
5.2.2.1	Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEVA)	356
5.2.2.2	Headspace GC-Olfaktometrie	357
5.2.3	Anreicherung	358
5.2.4	Chemische Struktur	359
5.2.5	Enantioselektive Analyse	360
5.2.6	Quantitative Analyse, Aromawerte	362
5.2.6.1	Isotopenverdünnungsanalyse (IVA)*	362
5.2.6.2	Aromawerte	364

5.2.7	Aromamodell, Weglaßversuche	365
5.3	Einzelne Aromastoffe	366
5.3.1	Nichtenzymatische Reaktionen	366
5.3.1.1	Carbonylverbindungen	367
5.3.1.2	Pyranone	367
5.3.1.3	Furanone	368
5.3.1.4	Thiole, Thioether, Di- und Trisulfide	370
5.3.1.5	Thiazole	373
5.3.1.6	Pyrrole, Pyridine	375
5.3.1.7	Pyrazine	378
5.3.1.8	Amine	382
5.3.1.9	Phenole	382
5.3.2	Enzymatische Reaktionen	382
5.3.2.1	Carbonylverbindungen, Alkohole	383
5.3.2.2	Kohlenwasserstoffe, Ester	384
5.3.2.3	Lactone	387
5.3.2.4	Terpene	388
5.3.2.5	Flüchtige Schwefelverbindungen	390
5.3.2.6	Pyrazine	396
5.3.2.7	Skatol, p-Kresol	396
5.4	Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen	397
5.4.1	Lipide	397
5.4.2	Proteine, Polysaccharide	399
5.5	Aromatisierung von Lebensmitteln	401
5.5.1	Rohstoffe für Essenzen	401
5.5.1.1	Ätherische Öle	402
5.5.1.2	Extrakte, Auszüge	402
5.5.1.3	Destillate	402
5.5.1.4	Mikrobielle Aromen	402
5.5.1.5	Synthetische naturidentische Aromastoffe	402
5.5.1.6	Künstliche Aromastoffe	403
5.5.2	Essenzen	403
5.5.3	Aromastoffe aus Vorstufen	403
5.5.4	Stabilität von Aromen	405
5.5.5	Verkapselung von Aromen	406
5.6	Beziehungen zwischen Struktur und Geruch	406
5.6.1	Allgemeines	406
5.6.2	Carbonylverbindungen	407
5.6.3	Alkylpyrazine	407
5.7	Literatur	409
6	**Vitamine**	412
6.1	Einführung	412
6.2	Fettlösliche Vitamine	412
6.2.1	Retinol (Vitamin A)	412
6.2.1.1	Biologische Funktionen	412
6.2.1.2	Bedarf, Vorkommen	413
6.2.1.3	Stabilität, Abbaureaktionen	415
6.2.2	Calciferol (Vitamin D)	415
6.2.2.1	Biologische Funktionen	415
6.2.2.2	Bedarf, Vorkommen	415

6.2.2.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 416
6.2.3 α-Tocopherol (Vitamin E) ... 416
6.2.3.1 Biologische Funktionen ... 416
6.2.3.2 Bedarf, Vorkommen ... 417
6.2.3.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 417
6.2.4 Phytomenadion (Vitamin K_1, Phyllochinon) ... 417
6.2.4.1 Biologische Funktionen ... 417
6.2.4.2 Bedarf, Vorkommen ... 417
6.2.4.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 421
6.3 Wasserlösliche Vitamine ... 421
6.3.1 Thiamin (Vitamin B_1) ... 421
6.3.1.1 Biologische Funktionen ... 421
6.3.1.2 Bedarf, Vorkommen ... 422
6.3.1.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 422
6.3.2 Riboflavin (Vitamin B_2) ... 423
6.3.2.1 Biologische Funktionen ... 423
6.3.2.2 Bedarf, Vorkommen ... 423
6.3.2.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 423
6.3.3 Pyridoxin (Pyridoxal, Vitamin B_6) ... 424
6.3.3.1 Biologische Funktionen ... 424
6.3.3.2 Bedarf, Vorkommen ... 424
6.3.3.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 424
6.3.4 Nicotinsäureamid (Niacin) ... 424
6.3.4.1 Biologische Funktionen ... 424
6.3.4.2 Bedarf, Vorkommen ... 425
6.3.4.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 425
6.3.5 Pantothensäure ... 425
6.3.5.1 Biologische Funktionen ... 425
6.3.5.2 Bedarf, Vorkommen ... 425
6.3.5.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 425
6.3.6 Biotin ... 425
6.3.6.1 Biologische Funktionen ... 425
6.3.6.2 Bedarf, Vorkommen ... 426
6.3.6.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 426
6.3.7 Folsäure ... 426
6.3.7.1 Biologische Funktionen ... 426
6.3.7.2 Bedarf, Vorkommen ... 426
6.3.7.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 426
6.3.8 Cyanocobalamin (Vitamin B_{12}) ... 426
6.3.8.1 Biologische Funktionen ... 426
6.3.8.2 Bedarf, Vorkommen ... 427
6.3.8.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 427
6.3.9 L-Ascorbinsäure (Vitamin C) ... 427
6.3.9.1 Biologische Funktionen ... 427
6.3.9.2 Bedarf, Vorkommen ... 428
6.3.9.3 Stabilität, Abbaureaktionen ... 428
6.4 Literatur ... 430

7	**Mineralstoffe**	432
7.1	Einführung	432
7.2	Mengenelemente	432
7.2.1	Natrium	432
7.2.2	Kalium	434
7.2.3	Magnesium	434
7.2.4	Calcium	434
7.2.5	Chlorid	434
7.2.6	Phosphor	434
7.3	Spurenelemente	435
7.3.1	Allgemeines	435
7.3.2	Einzelne Spurenelemente	435
7.3.2.1	Eisen	435
7.3.2.2	Kupfer	436
7.3.2.3	Zink	436
7.3.2.4	Mangan	436
7.3.2.5	Kobalt	436
7.3.2.6	Chrom	436
7.3.2.7	Selen	436
7.3.2.8	Molybdän	437
7.3.2.9	Nickel	437
7.3.2.10	Fluor	437
7.3.2.11	Jod	437
7.3.3	Ultraspurenelemente	437
7.3.3.1	Zinn	437
7.3.3.2	Aluminium	438
7.3.3.3	Bor	438
7.3.3.4	Silicium	438
7.3.3.5	Arsen	438
7.4	Mineralstoffe bei der Lebensmittelverarbeitung	438
7.5	Literatur	439
8	**Zusatzstoffe**	440
8.1	Einführung	440
8.2	Vitamine	441
8.3	Aminosäuren	441
8.4	Mineralstoffe	441
8.5	Aromastoffe	441
8.6	Aromaverstärker (Flavour enhancers, flavour potentiators)	441
8.6.1	Mononatriumglutamat (MSG)	442
8.6.2	5′-Nucleotide	442
8.6.3	Maltol	442
8.6.4	Kühlend wirkende Verbindungen	443
8.7	Zuckeraustauschstoffe	443
8.8	Süßstoffe	443
8.8.1	Süßer Geschmack: Strukturelle Voraussetzungen	443
8.8.1.1	Struktur-Wirkungsbeziehungen bei süßen Verbindungen	443
8.8.1.2	Synergismus	446
8.8.2	Saccharin	446
8.8.3	Cyclamat	447
8.8.4	Monellin	447

8.8.5	Thaumatine	448
8.8.6	Curculin und Miraculin	450
8.8.7	Extrakte aus *Gymnema silvestre*	450
8.8.8	Steviosid	450
8.8.9	Phyllodulcin	450
8.8.10	Glycyrrhizin	451
8.8.11	Dihydrochalcone	451
8.8.12	Harnstoffe und Guanidine	451
8.8.12.1	Suosan	451
8.8.12.2	Guanidine	451
8.8.13	Oxime	452
8.8.14	Oxathiazinondioxide	452
8.8.15	Dipeptidester und -amide	453
8.8.15.1	Aspartam	453
8.8.15.2	Superaspartam	454
8.8.15.3	Alitam	454
8.8.16	Hernandulcin	455
8.9	Farbstoffe	455
8.10	Säuren	455
8.10.1	Essigsäure und andere Fettsäuren	455
8.10.2	Bernsteinsäure	455
8.10.3	Bernsteinsäureanhydrid	455
8.10.4	Adipinsäure	460
8.10.5	Fumarsäure	460
8.10.6	Milchsäure	460
8.10.7	Äpfelsäure	460
8.10.8	Weinsäure	461
8.10.9	Citronensäure	461
8.10.10	Phosphorsäure	461
8.10.11	Salzsäure, Schwefelsäure	461
8.10.12	Gluconsäure und Glocono-δ-lacton	461
8.11	Basen	461
8.12	Antimikrobielle Stoffe	462
8.12.1	Benzoesäure	462
8.12.2	Ester der p-Hydroxybenzoesäure (PHB-Ester)	463
8.12.3	Sorbinsäure (2,4-Hexadiencarbonsäure)	463
8.12.4	Propionsäure	464
8.12.5	Essigsäure	465
8.12.6	SO_2 und Sulfite	465
8.12.7	Diethyldicarbonat, Dimethyldicarbonat	465
8.12.8	Ethylenoxid, Propylenoxid	466
8.12.9	Nitrit, Nitrat	466
8.12.10	Antibiotica	467
8.12.11	Diphenyl	467
8.12.12	o-Phenylphenol	467
8.12.13	Thiabendazol, 2-(4-Thiazolyl)benzimidazol	467
8.13	Antioxidantien	467
8.14	Komplexbildner	468
8.15	Grenzflächenaktive Stoffe (Tenside)	468
8.15.1	Allgemeines über Emulsionen	468
8.15.2	Wirkung von Emulgatoren	469

8.15.2.1	Struktur und Wirkung	469
8.15.2.2	Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC), lyotrope Mesomorphie	470
8.15.2.3	HLB-Wert	472
8.15.3	Synthetische Emulgatoren	473
8.15.3.1	Mono-, Diacylglyceride und Derivate	474
8.15.3.2	Zuckerester	475
8.15.3.3	Sorbitanfettsäureester	475
8.15.3.4	Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester	475
8.15.3.5	Polyglycerin-Polyricinoleat (PGPR)	475
8.15.3.6	Stearyl-2-lactylat	475
8.16	Substitute für Fett	476
8.16.1	Fat mimetics	476
8.16.1.1	Mikropartikulierte Proteine	476
8.16.1.2	Kohlenhydrate	476
8.16.2	Synthetische Fettersatzstoffe	476
8.16.2.1	Kohlenhydratpolyester	477
8.16.2.2	Retrofette	477
8.17	Dickungsmittel, Gelbildner, Stabilisatoren	477
8.18	Feucht- und Weichhaltungsmittel	477
8.19	Mittel zur Erhaltung der Rieselfähigkeit	477
8.20	Bleichmittel	477
8.21	Klärhilfsmittel	478
8.22	Treibgase, Schutzgase	478
8.23	Literatur	478
9	**Kontamination von Lebensmitteln**	481
9.1	Allgemeines	481
9.2	Toxische Spurenelemente	482
9.2.1	Arsen	482
9.2.2	Quecksilber	482
9.2.3	Blei	483
9.2.4	Cadmium	484
9.2.5	Radionuklide	484
9.3	Toxische Verbindungen mikrobieller Herkunft	484
9.3.1	Lebensmittelvergiftungen bakteriellen Ursprungs	484
9.3.2	Mykotoxine	488
9.4	Pflanzenschutzmittel (PSM)	489
9.4.1	Allgemeines	489
9.4.2	Wirkstoffe	490
9.4.2.1	Insektizide	490
9.4.2.2	Fungizide	490
9.4.2.3	Herbizide	497
9.4.3	Analytik	498
9.4.4	PSM-Rückstände, Risikoabschätzung	498
9.4.4.1	Überschreitung der Höchstmenge	498
9.4.4.2	Risikoabschätzung	499
9.4.4.3	Natürliche Pestizide	500
9.5	Tierarzneimittel und Futtermittelzusatzstoffe	500
9.5.1	Allgemeines	500
9.5.2	Antibiotica	500

9.5.3	Anthelminthika	501
9.5.4	Kokzidiostatika	501
9.5.5	Analytik	501
9.6	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	501
9.7	Schadstoffe aus thermischen Prozessen	504
9.7.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	504
9.7.2	Furan	504
9.7.3	Acrylamid	505
9.8	Nitrat, Nitrit, Nitrosamine	506
9.8.1	Nitrat, Nitrit	506
9.8.2	Nitrosamine, Nitrosamide	508
9.9	Reinigungs- und Desinfektionsmittel	509
9.10	Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)	511
9.11	Literatur	512
10	**Milch und Milchprodukte**	514
10.1	Milch	514
10.1.1	Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften	514
10.1.2	Zusammensetzung	517
10.1.2.1	Proteine	517
10.1.2.1.1	Caseinfraktion	518
10.1.2.1.2	Mizellbildung	524
10.1.2.1.3	Gelbildung	526
10.1.2.1.4	Molkenproteine	528
10.1.2.2	Kohlenhydrate	529
10.1.2.3	Lipide	530
10.1.2.4	Organische Säuren	532
10.1.2.5	Mineralstoffe	532
10.1.2.6	Vitamine	532
10.1.2.7	Enzyme	533
10.1.2.7.1	Plasmin	534
10.1.2.7.2	Lactoperoxidase	534
10.1.3	Bearbeitung der Milch	534
10.1.3.1	Reinigung	534
10.1.3.2	Entrahmung	535
10.1.3.3	Hitzebehandlung	535
10.1.3.4	Homogenisieren	536
10.1.3.5	Reaktionen bei der Erhitzung	536
10.1.4	Milchsorten	537
10.2	Milchprodukte	538
10.2.1	Sauermilchprodukte	538
10.2.1.1	Sauermilch	539
10.2.1.2	Joghurt	539
10.2.1.3	Kefir und Kumys	540
10.2.1.4	Tätte	541
10.2.2	Sahne (Rahm)	541
10.2.3	Butter	541
10.2.3.1	Rahmgewinnung und -behandlung	542
10.2.3.2	Butterung	543
10.2.3.3	Verpackung	543
10.2.3.4	Abgeleitete Produkte	543

10.2.4 Kondensmilch ... 544
10.2.5 Milchtrockenprodukte ... 545
10.2.6 Kaffeeweißer (Coffee whitener) ... 545
10.2.7 Speiseeis ... 546
10.2.8 Käse ... 546
10.2.8.1 Gewinnung der Käsemasse ... 547
10.2.8.2 Frischkäse ... 549
10.2.8.3 Gereifte Käse ... 549
10.2.8.4 Schmelzkäse ... 553
10.2.8.5 Käsesurrogate (Imitation cheese) ... 553
10.2.9 Casein, Caseinate, Copräzipitat ... 553
10.2.10 Molkenprodukte ... 555
10.2.10.1 Molkenpulver ... 555
10.2.10.2 Entmineralisiertes Molkenpulver ... 555
10.2.10.3 Teilentzuckerte Molkenproteinkonzentrate ... 555
10.2.10.4 Hydrolysierte Molkesirupe ... 555
10.2.11 Lactose ... 556
10.2.12 Cholesterin-reduzierte Milch und Milchprodukte ... 556
10.3 Aroma von Milch und Milchprodukten ... 557
10.3.1 Milch, Rahm ... 557
10.3.2 Kondensmilch, Milchtrockenprodukte ... 557
10.3.3 Sauermilchprodukte, Joghurt ... 558
10.3.4 Butter ... 558
10.3.5 Käse ... 559
10.3.6 Aromafehler ... 560
10.4 Literatur ... 561

11 Eier ... 564
11.1 Einführung ... 564
11.2 Aufbau, physikalische Eigenschaften und Zusammensetzung ... 564
11.2.1 Allgemeines ... 564
11.2.2 Schale ... 565
11.2.3 Eiklar (Weißei) ... 565
11.2.3.1 Proteine ... 566
11.2.3.1.1 Ovalbumin ... 566
11.2.3.1.2 Conalbumin (Ovotransferrin) ... 567
11.2.3.1.3 Ovomucoid ... 567
11.2.3.1.4 Lysozym (Ovoglobulin G_1) ... 568
11.2.3.1.5 Ovoglobuline G_2 und G_3 ... 568
11.2.3.1.6 Ovomucin ... 568
11.2.3.1.7 Flavoprotein ... 568
11.2.3.1.8 Ovoinhibitor ... 568
11.2.3.1.9 Avidin ... 569
11.2.3.1.10 Cystatin (Ficininhibitor) ... 569
11.2.3.2 Andere Bestandteile ... 570
11.2.3.2.1 Lipide ... 570
11.2.3.2.2 Kohlenhydrate ... 570
11.2.3.2.3 Mineralstoffe ... 570
11.2.3.2.4 Vitamine ... 570
11.2.4 Eidotter (Eigelb) ... 570
11.2.4.1 Proteine der Granula ... 571

11.2.4.1.1 Lipovitelline ... 571
11.2.4.1.2 Phosvitin ... 572
11.2.4.2 Proteine des Plasmas ... 573
11.2.4.2.1 Lipovitellenine ... 573
11.2.4.2.2 Livetine ... 573
11.2.4.3 Lipide ... 573
11.2.4.3.1 Aromastoffe ... 574
11.2.4.4 Andere Bestandteile ... 574
11.2.4.4.1 Kohlenhydrate ... 574
11.2.4.4.2 Mineralstoffe ... 574
11.2.4.4.3 Vitamine ... 574
11.2.4.4.4 Farbstoffe ... 574
11.3 Lagerung ... 574
11.4 Eiprodukte ... 575
11.4.1 Allgemeines ... 575
11.4.2 Technisch wichtige Eigenschaften ... 575
11.4.2.1 Thermische Koagulierbarkeit ... 575
11.4.2.2 Schaumbildung ... 575
11.4.2.2.1 Eiklar ... 575
11.4.2.2.2 Eigelb ... 576
11.4.2.3 Emulgatorwirkung ... 576
11.4.3 Trockenprodukte ... 576
11.4.4 Gefrierprodukte ... 577
11.4.5 Flüssigprodukte ... 578
11.5 Literatur ... 579

12 Fleisch ... 580
12.1 Einführung ... 580
12.2 Bau des Muskelgewebes ... 580
12.2.1 Skelettmuskel ... 580
12.2.2 Herzmuskel ... 585
12.2.3 Glatte Muskulatur ... 585
12.3 Zusammensetzung und Funktion von Muskelgewebe ... 585
12.3.1 Übersicht ... 585
12.3.2 Proteine ... 586
12.3.2.1 Proteine des kontraktilen Apparats und ihre Funktion ... 586
12.3.2.1.1 Myosin ... 587
12.3.2.1.2 Titin ... 587
12.3.2.1.3 Actin ... 587
12.3.2.1.4 Tropomyosin und Troponin ... 588
12.3.2.1.5 Weitere myofibrilläre Proteine ... 588
12.3.2.1.6 Kontraktion und Relaxation ... 589
12.3.2.1.7 Actomyosin ... 589
12.3.2.2 Lösliche Proteine ... 590
12.3.2.2.1 Enzyme ... 590
12.3.2.2.2 Myoglobin ... 590
12.3.2.2.3 Farbe des Fleisches ... 592
12.3.2.2.4 Pökelung, Umrötung ... 593
12.3.2.3 Unlösliche Proteine ... 594
12.3.2.3.1 Kollagen ... 595
12.3.2.3.2 Elastin ... 601

12.3.3	Freie Aminosäuren	601
12.3.4	Peptide	601
12.3.5	Amine	601
12.3.6	Guanidine	601
12.3.7	Quartäre Ammoniumverbindungen	602
12.3.8	Purine und Pyrimidine	602
12.3.9	Organische Säuren	603
12.3.10	Kohlenhydrate	603
12.3.11	Vitamine	603
12.3.12	Mineralstoffe	603
12.4	Postmortale Veränderungen im Muskel	604
12.4.1	Rigor mortis	604
12.4.2	Fleischfehler (PSE- und DFD-Fleisch)	605
12.4.3	Fleischreifung	606
12.5	Wasserbindungsvermögen von Fleisch	607
12.6	Fleischarten, Lagerung und Verarbeitung von Fleisch	609
12.6.1	Fleischarten, Schlachtabgänge	609
12.6.1.1	Rindfleisch	609
12.6.1.2	Kalbfleisch	609
12.6.1.3	Hammel- und Schaffleisch	609
12.6.1.4	Ziegenfleisch	610
12.6.1.5	Schweinefleisch	610
12.6.1.6	Pferdefleisch	610
12.6.1.7	Geflügelfleisch	610
12.6.1.8	Wildfleisch	610
12.6.1.9	Innereien und sonstige Nebenprodukte	610
12.6.1.10	Blut	611
12.6.1.11	Innersekretorische Drüsen	612
12.6.2	Lagerungs- und Verarbeitungsverfahren	612
12.6.2.1	Kühlen	612
12.6.2.2	Gefrieren	613
12.6.2.3	Trocknen	614
12.6.2.4	Salzen und Pökeln	614
12.6.2.5	Räuchern	614
12.6.2.6	Erhitzen	614
12.6.2.7	Zartmachen	615
12.7	Fleischprodukte	615
12.7.1	Fleischkonserven	615
12.7.2	Schinken, Wurstwaren, Pasteten	615
12.7.2.1	Schinken, Speck	615
12.7.2.1.1	Rohgeräucherte Schinken	615
12.7.2.1.2	Kochschinken	616
12.7.2.1.3	Speck	616
12.7.2.2	Wurstwaren	616
12.7.2.2.1	Rohwurst	617
12.7.2.2.2	Kochwurst	617
12.7.2.2.3	Brühwurst	618
12.7.2.3	Pasteten und Pains	619
12.7.2.3.1	Pasteten	619
12.7.2.3.2	Pains	619
12.7.3	Fleischextrakte und verwandte Produkte	619

12.7.3.1 Rindfleischextrakt ... 619
12.7.3.2 Walfleischextrakt ... 619
12.7.3.3 Geflügelfleischextrakt ... 619
12.7.3.4 Hefeextrakt ... 620
12.7.3.5 Proteinhydrolysat (Würze; *Hydrolyzed Vegetable Protein*, HVP) ... 620
12.8 Trockensuppen und Trockensoßen ... 621
12.8.1 Hauptbestandteile ... 621
12.8.2 Herstellung ... 622
12.9 Fleischaroma ... 623
12.9.1 Geschmacksstoffe ... 623
12.9.2 Geruchsstoffe ... 623
12.9.3 Reaktionsaromen ... 626
12.9.4 Aromafehler ... 626
12.10 Analytik ... 627
12.10.1 Fleisch ... 627
12.10.1.1 Nachweis der Herkunft ... 628
12.10.1.1.1 Elektrophorese ... 628
12.10.1.1.2 Geschlechtliche Herkunft von Rindfleisch ... 629
12.10.1.2 Unterscheidung Frisch-/Gefrierfleisch ... 630
12.10.1.3 Farbe ... 630
12.10.1.4 Behandlung mit Proteinasepräparaten ... 630
12.10.1.5 Anabolika ... 630
12.10.1.6 Antibiotika ... 631
12.10.2 Fleischprodukte ... 631
12.10.2.1 Hauptbestandteile ... 632
12.10.2.2 Fremdwasser ... 632
12.10.2.3 Bindegewebsfreies Magerfleisch ... 632
12.10.2.3.1 Bindegewebseiweiß ... 632
12.10.2.3.2 Fremdeiweiß ... 632
12.10.2.4 Nitrosamine ... 633
12.11 Literatur ... 633

13 Fische, Wale, Krusten-, Schalen- und Weichtiere ... 636
13.1 Fische ... 636
13.1.1 Einführung ... 636
13.1.2 Fischarten ... 636
13.1.2.1 Seefische ... 636
13.1.2.1.1 Haie ... 636
13.1.2.1.2 Heringsfische ... 637
13.1.2.1.3 Dorschfische ... 640
13.1.2.1.4 Panzerwangen ... 640
13.1.2.1.5 Barschartige Fische ... 640
13.1.2.1.6 Plattfische ... 641
13.1.2.2 Süßwasserfische ... 641
13.1.2.2.1 Aale ... 641
13.1.2.2.2 Lachsfische ... 642
13.1.3 Bau von Haut- und Muskelgewebe ... 642
13.1.4 Zusammensetzung ... 643
13.1.4.1 Übersicht ... 643
13.1.4.2 Proteine ... 643
13.1.4.2.1 Sarkoplasmaproteine ... 643

13.1.4.2.2 Kontraktile Proteine 644
13.1.4.2.3 Bindegewebsproteine 644
13.1.4.2.4 Serumproteine 644
13.1.4.3 Andere Stickstoffverbindungen 645
13.1.4.3.1 Freie Aminosäuren, Peptide 645
13.1.4.3.2 Amine, Aminoxide 645
13.1.4.3.3 Guanidinverbindungen 645
13.1.4.3.4 Quartäre Ammoniumverbindungen 645
13.1.4.3.5 Purine 645
13.1.4.3.6 Harnstoff 645
13.1.4.4 Kohlenhydrate 645
13.1.4.5 Lipide 645
13.1.4.6 Vitamine 646
13.1.4.7 Mineralstoffe 647
13.1.4.8 Aromastoffe 647
13.1.4.9 Weitere Inhaltsstoffe 648
13.1.5 Postmortale Veränderungen 648
13.1.6 Lagerung und Verarbeitung von Fisch, Fischprodukte 649
13.1.6.1 Allgemeines 649
13.1.6.2 Kühlen und Gefrieren 651
13.1.6.3 Trocknen 652
13.1.6.4 Salzen 652
13.1.6.5 Räuchern 653
13.1.6.6 Marinaden, Bratfischwaren, Kochfischwaren 653
13.1.6.7 Seelachs 654
13.1.6.8 Anchosen 654
13.1.6.9 Pasteurisierte Fischerzeugnisse 654
13.1.6.10 Fischdauerwaren 654
13.1.6.11 Surimi, Kamboko 654
13.1.6.12 Fischeier und Fischsperma 655
13.1.6.12.1 Kaviar 655
13.1.6.12.2 Kaviarersatz 655
13.1.6.12.3 Fischsperma (Fischmilch) 655
13.1.6.13 Sonstige Produkte aus Fisch 655
13.2 Wale 655
13.3 Krustentiere (Krebstiere) 655
13.3.1 Garnelen 655
13.3.2 Flußkrebs (Edelkrebs) 656
13.3.3 Hummer 656
13.3.4 Langusten 656
13.3.5 Weitere Krebstiere 656
13.4 Weichtiere (*Mollusca*) 657
13.4.1 Muscheln (*Bivalvia*) 657
13.4.2 Schnecken 657
13.4.3 Tintenfische 657
13.4.4 Schildkröten 657
13.4.5 Froschschenkel 657
13.5 Literatur 658

14	**Speisefette und Speiseöle**	659
14.1	Einführung	659
14.2	Daten zur Fetterzeugung und zum Fettverbrauch	659
14.3	Einzelne Fette und ihre Herkunft	659
14.3.1	Tierische Fette	659
14.3.1.1	Landtierfette	659
14.3.1.1.1	Rindertalg	660
14.3.1.1.2	Hammeltalg	662
14.3.1.1.3	Schweineschmalz	663
14.3.1.1.4	Gänseschmalz	663
14.3.1.2	Seetieröle	663
14.3.1.2.1	Walöl	664
14.3.1.2.2	Robbenöle	664
14.3.1.2.3	Heringsöle	664
14.3.2	Pflanzenfette	664
14.3.2.1	Fruchtfleischfette	664
14.3.2.1.1	Olivenöl	664
14.3.2.1.2	Palmöl	665
14.3.2.2	Samenfette	666
14.3.2.2.1	Gewinnung	666
14.3.2.2.2	Laurin- und myristinsäurereiche Fette	667
14.3.2.2.3	Palmitin- und stearinsäurereiche Fette	668
14.3.2.2.4	Palmitinsäurereiche Öle	669
14.3.2.2.5	Palmitinsäurearme, öl- und linolsäurereiche Öle	670
14.4	Bearbeitung der Fette, Fettprodukte	673
14.4.1	Raffination	673
14.4.1.1	Entlecithinierung	674
14.4.1.2	Entschleimung	674
14.4.1.3	Abtrennung der freien Fettsäuren (Entsäuerung)	674
14.4.1.4	Bleichung	674
14.4.1.5	Dämpfung (Desodorisierung)	675
14.4.1.6	Produktkontrolle	676
14.4.2	Hydrierung (Härtung)	676
14.4.2.1	Allgemeines	676
14.4.2.2	Katalysator	676
14.4.2.3	Prozeßführung	678
14.4.3	Umesterung	678
14.4.4	Fraktionierung	679
14.4.5	Margarine	680
14.4.5.1	Zusammensetzung	680
14.4.5.2	Herstellung	681
14.4.5.3	Margarinesorten	681
14.4.6	Mayonnaise	681
14.4.7	Fettpulver	681
14.4.8	Fritierfette	682
14.5	Analyse	682
14.5.0	Aufgaben	682
14.5.1	Fettbestimmung in Lebensmitteln	683
14.5.2	Identifizierung von Fetten	684
14.5.2.1	Chemische Kennzahlen	684
14.5.2.2	Farbreaktionen	684

14.5.2.3	Fettsäure- und Triacylglyceridzusammensetzung	684
14.5.2.4	Nebenbestandteile	686
14.5.2.5	Schmelzpunkt	687
14.5.2.6	Chemometrie	687
14.5.3	Nachweis von Veränderungen während Verarbeitung und Lagerung	687
14.5.3.1	Lipolyse	687
14.5.3.2	Oxidativer Fettverderb	688
14.5.3.2.1	Oxidationszustand	688
14.5.3.2.2	Voraussage der Lagerstabilität	689
14.5.3.3	Thermische Belastung	689
14.5.3.4	Raffination	690
14.6	Literatur	690
15	**Getreide und Getreideprodukte**	691
15.1	Einführung	691
15.1.1	Vorbemerkung	691
15.1.2	Abstammung	691
15.1.3	Erzeugung	694
15.1.4	Anatomie – Chemische Zusammensetzung im Überblick	694
15.1.5	Sonderstellung des Weizens – Kleberbildung	696
15.1.6	Zöliakie	697
15.2	Einzelne Inhaltsstoffe	697
15.2.1	Proteine	697
15.2.1.1	Unterschiede in der Aminosäurezusammensetzung	697
15.2.1.2	Überblick über die *Osborne*- Fraktionen der Getreidearten	697
15.2.1.3	Proteinkomponenten des Weizenklebers	702
15.2.1.3.1	Hochmolekulare Gruppe (HMW-Untereinheiten von Glutenin)	705
15.2.1.3.2	Gruppe mittleren Molekulargewichts (ω5-Gliadine, ω1,2-Gliadine)	705
15.2.1.3.3	Niedermolekulare Gruppe (α-Gliadine, γ-Gliadne, LMW-Untereinheiten von Glutenin)	707
15.2.1.4	Struktur des Weizenklebers	711
15.2.1.4.1	Disulfid-Bindungen	711
15.2.1.4.2	Beitrag der Kleberproteine zur Backqualität	715
15.2.1.5	Puroindoline	716
15.2.2	Enzyme	716
15.2.2.1	Amylasen	716
15.2.2.2	Proteinasen	717
15.2.2.3	Lipasen	717
15.2.2.4	Phytase	717
15.2.2.5	Lipoxygenasen	718
15.2.2.6	Peroxidase, Katalase	718
15.2.2.7	Glutathion-Dehydrogenase	719
15.2.2.8	Polyphenoloxidasen	720
15.2.2.9	Ascorbinsäureoxidase	720
15.2.2.10	Arabinoxylan-Hydrolasen	720
15.2.3	Andere Stickstoffverbindungen	720
15.2.4	Kohlenhydrate	722
15.2.4.1	Stärke	722
15.2.4.2	Nicht-Stärke-Polysaccharide	723
15.2.4.2.1	Pentosane	723

15.2.4.2.2 β-Glucane 724
15.2.4.2.3 Glucofructane 724
15.2.4.2.4 Cellulose 724
15.2.4.3 Zucker 724
15.2.5 Lipide 725
15.3 Getreidevermahlung 727
15.3.1 Weizen und Roggen 727
15.3.1.1 Lagerung 728
15.3.1.2 Vermahlung 728
15.3.1.3 Mahlprodukte 729
15.3.2 Weitere Getreidearten 731
15.3.2.1 Mais 731
15.3.2.2 Spelzgetreide 731
15.3.2.2.1 Reis 731
15.3.2.2.2 Hafer 732
15.3.2.2.3 Gerste 732
15.4 Backwaren 732
15.4.1 Rohstoffe 732
15.4.1.1 Weizenmehl 732
15.4.1.1.1 Chemische Untersuchungen 733
15.4.1.1.2 Physikalische Untersuchungen 734
15.4.1.1.3 Backversuche 736
15.4.1.2 Roggenmehl 736
15.4.1.3 Lagerung 737
15.4.1.4 Beeinflussung der Backeigenschaften von Weizenmehlen durch Zusätze 737
15.4.1.4.1 Ascorbinsäure 738
15.4.1.4.2 Bromat, Azodicarbonamid 741
15.4.1.4.3 Lipoxygenase 741
15.4.1.4.4 Cystein 742
15.4.1.4.5 Proteinasen 742
15.4.1.4.6 Kochsalz 743
15.4.1.4.7 Emulgatoren, Fette 743
15.4.1.4.8 α-Amylase 743
15.4.1.4.9 Milch- und Sojaprodukte 744
15.4.1.5 Beeinflussung der Backeigenschaften von Roggenmehlen durch Zusätze 744
15.4.1.5.1 Quellmehl 744
15.4.1.5.2 Säuerungsmittel 744
15.4.1.6 Zusätze zur Teiglockerung 744
15.4.1.6.1 Hefe 744
15.4.1.6.2 Chemische Lockerungsmittel 745
15.4.2 Teigherstellung 745
15.4.2.1 Hefeteigführung 745
15.4.2.1.1 Direkte Hefeführung 745
15.4.2.1.2 Indirekte Hefeführung 745
15.4.2.2 Sauerteigführung 745
15.4.2.3 Kneten 746
15.4.2.4 Gärführung 747
15.4.2.5 Vorgänge bei der Teigbildung und Teigverfestigung 748
15.4.2.5.1 Teigbildung 748

15.4.2.5.2 Teigverfestigung ... 752
15.4.3 Backprozeß ... 753
15.4.3.1 Bedingungen ... 753
15.4.3.2 Chemische und physikalische Veränderungen – Bildung der Krume 753
15.4.3.3 Aroma ... 757
15.4.3.3.1 Weißbrotkruste ... 757
15.4.3.3.2 Weißbrotkrume ... 758
15.4.3.3.3 Roggenbrotkruste ... 761
15.4.4 Veränderungen bei der Lagerung ... 761
15.4.5 Brotarten ... 763
15.4.6 Feine Backwaren ... 764
15.5 Teigwaren ... 764
15.5.1 Rohstoffe ... 764
15.5.2 Zusätze ... 764
15.5.3 Herstellung ... 765
15.6 Literatur ... 765

16 Hülsenfrüchte ... 769
16.1 Einführung ... 769
16.2 Einzelne Inhaltsstoffe ... 769
16.2.1 Proteine ... 769
16.2.1.1 Globuline ... 769
16.2.1.2 Allergene ... 776
16.2.2 Enzyme ... 777
16.2.3 Inhibitoren für Proteinasen und Amylasen ... 777
16.2.3.1 Vorkommen und Eigenschaften ... 777
16.2.3.2 Struktur ... 779
16.2.3.3 Physiologische Funktion ... 780
16.2.3.4 Aktivität gegenüber Humanenzymen ... 781
16.2.3.5 Inaktivierung ... 781
16.2.3.6 Amylaseninhibitoren ... 781
16.2.3.7 Schlußfolgerungen ... 783
16.2.4 Lectine ... 783
16.2.5 Kohlenhydrate ... 784
16.2.6 Cyanogene Glykoside ... 784
16.2.7 Lipide* ... 786
16.2.8 Vitamine, Mineralstoffe ... 786
16.2.9 Phytoestrogene ... 786
16.2.10 Saponine ... 786
16.2.11 Sonstige Inhaltsstoffe ... 788
16.3 Verarbeitung, Produkte ... 788
16.3.1 Sojabohnen, Erdnüsse ... 788
16.3.1.1 Aromafehler ... 788
16.3.1.2 Einzelne Produkte ... 789
16.3.1.2.1 Sojaeiweiß ... 789
16.3.1.2.2 Sojamilch ... 790
16.3.1.2.3 Tofu ... 790
16.3.1.2.4 Sojasoße (Shoyu) ... 790
16.3.1.2.5 Miso ... 791
16.3.1.2.6 Natto ... 792
16.3.1.2.7 Sufu ... 792

16.3.2 Erbsen, Bohnen ... 792
16.4 Literatur ... 792

17 Gemüse und Gemüseprodukte ... 795
17.1 Gemüse ... 795
17.1.1 Einführung ... 795
17.1.2 Zusammensetzung ... 795
17.1.2.1 Stickstoffverbindungen ... 795
17.1.2.1.1 Proteine ... 795
17.1.2.1.2 Freie Aminosäuren ... 795
17.1.2.1.3 Amine ... 809
17.1.2.2 Kohlenhydrate ... 809
17.1.2.2.1 Mono- und Oligosaccharide, Zuckeralkohole ... 809
17.1.2.2.2 Polysaccharide ... 809
17.1.2.3 Lipide ... 810
17.1.2.4 Organische Säuren ... 810
17.1.2.5 Phenolische Verbindungen ... 810
17.1.2.6 Aromastoffe ... 810
17.1.2.6.1 Pilze (4) ... 811
17.1.2.6.2 Kartoffel (23) ... 811
17.1.2.6.3 Knollensellerie (24) ... 812
17.1.2.6.4 Radieschen/Rettich (27) ... 812
17.1.2.6.5 Rote Rübe (28) ... 813
17.1.2.6.6 Küchenzwiebel (34), *Knoblauch* (33) ... 813
17.1.2.6.7 Brunnenkresse (39) ... 814
17.1.2.6.8 Rotkohl, Weißkohl, Rosenkohl (49, 52, 48) ... 814
17.1.2.6.9 Spinat (51) ... 815
17.1.2.6.10 Artischocke (55) ... 815
17.1.2.6.11 Blumenkohl (56), *Brokkoli* (57) ... 815
17.1.2.6.12 Erbse (60) ... 815
17.1.2.6.13 Gurke (64) ... 815
17.1.2.6.14 Tomate (66) ... 815
17.1.2.7 Vitamine ... 816
17.1.2.8 Mineralstoffe ... 816
17.1.2.9 Sonstige Inhaltsstoffe ... 816
17.1.2.9.1 Chlorophylle ... 816
17.1.2.9.2 Betalaine ... 819
17.1.2.9.3 Goitrogene Substanzen ... 820
17.1.2.9.4 Steroid-Alkaloide ... 821
17.1.3 Lagerung ... 822
17.2 Gemüseprodukte ... 822
17.2.1 Trockengemüse ... 822
17.2.2 Gemüsesterilkonserven ... 824
17.2.3 Tiefgefrorenes Gemüse ... 824
17.2.4 Gärungsgemüse ... 825
17.2.4.1 Saure Gurken (Salzgurken, Salzdillgurken) ... 826
17.2.4.2 Andere Gemüsearten ... 826
17.2.4.3 Sauerkraut ... 826
17.2.4.4 Tafeloliven ... 827
17.2.4.5 Fehlerhafte Gärprodukte ... 828
17.2.5 Essiggemüse ... 828

17.2.6 Salzgemüse ... 828
17.2.7 Gemüsesäfte ... 829
17.2.8 Gemüsemark ... 829
17.2.9 Gemüsepulver ... 829
17.3 Literatur ... 829

18 Obst und Obstprodukte ... 831
18.1 Obst ... 831
18.1.1 Einführung ... 831
18.1.2 Zusammensetzung ... 831
18.1.2.1 Stickstoffverbindungen ... 831
18.1.2.1.1 Proteine, Enzyme ... 831
18.1.2.1.2 Freie Aminosäuren ... 831
18.1.2.1.3 Amine ... 840
18.1.2.2 Kohlenhydrate ... 840
18.1.2.2.1 Monosaccharide ... 840
18.1.2.2.2 Oligosaccharide ... 841
18.1.2.2.3 Zuckeralkohole ... 842
18.1.2.2.4 Polysaccharide ... 843
18.1.2.3 Lipide ... 843
18.1.2.3.1 Fruchtfleischlipide (außer Carotinoide und Triterpenoide) ... 843
18.1.2.3.2 Carotinoide ... 843
18.1.2.3.3 Triterpenoide ... 844
18.1.2.3.4 Fruchtwachse ... 845
18.1.2.4 Organische Säuren ... 845
18.1.2.5 Phenolische Verbindungen ... 847
18.1.2.5.1 Hydroxyzimtsäuren, Hydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren und Lignin ... 849
18.1.2.5.2 Flavan-3-ole (Catechine), Flavan-3,4-diole und Proanthocyanidine (Kondensierte Gerbstoffe) ... 853
18.1.2.5.3 Anthocyanidine ... 853
18.1.2.5.4 Flavanone ... 857
18.1.2.5.5 Flavone, Flavonole ... 859
18.1.2.5.6 Lignane ... 860
18.1.2.5.7 Biosynthese der Flavonoide ... 860
18.1.2.5.8 Technologische Bedeutung der phenolischen Verbindungen ... 860
18.1.2.6 Aromastoffe ... 862
18.1.2.6.1 Banane ... 863
18.1.2.6.2 Weintraube ... 863
18.1.2.6.3 Citrusfrüchte ... 863
18.1.2.6.4 Apfel, Birne ... 864
18.1.2.6.5 Himbeere ... 864
18.1.2.6.6 Aprikose ... 865
18.1.2.6.7 Pfirsich ... 865
18.1.2.6.8 Passionsfrucht ... 866
18.1.2.6.9 Erdbeere ... 866
18.1.2.6.10 Ananas ... 867
18.1.2.6.11 Kirsche, Pflaume ... 867
18.1.2.6.12 Litchipflaume ... 867
18.1.2.7 Vitamine ... 867
18.1.2.8 Mineralstoffe ... 869

18.1.3	Chemische Veränderungen während der Reifung	869
18.1.3.1	Änderungen der Atmungsintensität	869
18.1.3.2	Änderungen in Stoffwechselwegen	870
18.1.3.3	Stoffliche Änderungen	870
18.1.3.3.1	Kohlenhydrate	870
18.1.3.3.2	Proteine, Enzyme	871
18.1.3.3.3	Lipide	872
18.1.3.3.4	Säuren	872
18.1.3.3.5	Farbstoffe	872
18.1.3.3.6	Aromastoffe	872
18.1.4	Chemische Beeinflussung der Reifung	872
18.1.4.1	Ethylen	872
18.1.4.2	Anti-Senezens Agentien	874
18.1.4.2.1	Polyamine	874
18.1.4.2.2	1-Methylcyclopropen (MCP)	874
18.1.5	Lagerung	874
18.1.5.1	Kühllagerung	874
18.1.5.2	Lagerung in kontrollierter Atmosphäre	874
18.2	Obstprodukte	875
18.2.1	Trockenobst	875
18.2.2	Obststerilkonserven	876
18.2.3	Tiefgefrorenes Obst	877
18.2.4	Rumfrüchte, Früchte in Dickzucker u.a.	877
18.2.5	Fruchtpülpe und Fruchtmark	877
18.2.6	Marmelade, Konfitüre, Gelee	878
18.2.6.1	Marmelade	878
18.2.6.2	Konfitüre	878
18.2.6.3	Gelee	878
18.2.7	Pflaumenmus	878
18.2.8	Fruchtsaft	879
18.2.8.1	Vorbereiten der Früchte	879
18.2.8.2	Entsaftung	880
18.2.8.3	Saftbehandlung	880
18.2.8.4	Haltbarmachung	880
18.2.8.5	Nebenprodukte	881
18.2.9	Fruchtnektar	881
18.2.10	Fruchtsaftkonzentrat	881
18.2.10.1	Eindampfen	881
18.2.10.2	Gefrierkonzentrierung	881
18.2.10.3	Membranfiltration	882
18.2.11	Fruchtsirup	882
18.2.12	Fruchtpulver	882
18.3	Alkoholfreie Erfrischungsgetränke	883
18.3.1	Fruchtsaftgetränke	883
18.3.2	Limonaden, Kalt- und Heißgetränke	883
18.3.3	Coffeinhaltige Erfrischungsgetränke	883
18.3.4	Brausen, künstliche Heiß- und Kaltgetränke	883
18.4	Analytik	883
18.4.1	Verschiedene Inhaltsstoffe	883
18.4.2	Artspezifische Inhaltsstoffe	885
18.4.3	Isotopenverhältnisse	885

18.5 Literatur ... 887

19 Zucker, Zuckeralkohole und Honig ... 889
19.1 Zucker, Zuckeralkohole und Zuckerwaren ... 889
19.1.1 Einführung ... 889
19.1.2 Eigenschaften aus technologischer Sicht ... 889
19.1.3 Eigenschaften aus ernährungsphysiologischer Sicht ... 894
19.1.3.1 Stoffwechsel ... 894
19.1.3.2 Glykämischer Index ... 895
19.1.3.3 Functional Food ... 895
19.1.4 Einzelne Zucker und Zuckeralkohole ... 895
19.1.4.1 Saccharose (Rohrzucker, Rübenzucker) ... 895
19.1.4.1.1 Allgemeines ... 895
19.1.4.1.2 Gewinnung von Rübenzucker ... 897
19.1.4.1.3 Gewinnung von Rohrzucker ... 901
19.1.4.1.4 Weitere Saccharosequellen ... 901
19.1.4.1.5 Verpackung und Lagerung ... 902
19.1.4.1.6 Zuckersorten ... 902
19.1.4.1.7 Zusammensetzung der Zuckersorten ... 902
19.1.4.1.8 Melasse ... 902
19.1.4.2 Folgeprodukte der Saccharose ... 902
19.1.4.3 Stärkeabbauprodukte ... 903
19.1.4.3.1 Allgemeines ... 903
19.1.4.3.2 Stärkesirup (Glucosesirup, Maltosesirup) ... 904
19.1.4.3.3 Trockenstärkesirup (Trockenglucosesirup) ... 904
19.1.4.3.4 Glucose (Dextrose) ... 905
19.1.4.3.5 Glucose-Fructose-Sirup (high fructose corn sirup, HFCS) ... 905
19.1.4.3.6 Folgeprodukte von Stärkesirup ... 905
19.1.4.3.7 Polydextrose ... 905
19.1.4.4 Milchzucker (Lactose) und Folgeprodukte ... 906
19.1.4.4.1 Milchzucker ... 906
19.1.4.4.2 Folgeprodukte ... 906
19.1.4.5 Fruchtzucker (Fructose) ... 906
19.1.4.6 L-Sorbose und andere L-Zucker ... 906
19.1.4.7 Zuckeralkohole (Polyalkohole) ... 907
19.1.4.7.1 Isomalt (Palatinit) ... 907
19.1.4.7.2 Sorbit ... 907
19.1.4.7.3 Xylit ... 907
19.1.4.7.4 Mannit ... 907
19.1.5 Zuckerwaren ... 907
19.1.5.1 Allgemeines ... 907
19.1.5.2 Hartkaramellen (Bonbons) ... 908
19.1.5.3 Weichkaramellen (Toffees) ... 908
19.1.5.4 Fondant ... 908
19.1.5.5 Schaumzuckerwaren ... 908
19.1.5.6 Gelee, Gummi- und Gelatine-Zuckerwaren ... 909
19.1.5.7 Komprimate ... 909
19.1.5.8 Dragées ... 909
19.1.5.9 Marzipan ... 909
19.1.5.10 Persipan ... 910
19.1.5.11 Andere Rohmassen ... 910

19.1.5.12	Nugatmasse	910
19.1.5.13	Krokant	910
19.1.5.14	Lakritzen und Lakritzwaren	911
19.1.5.15	Kaugummi	911
19.1.5.16	Brauselimonadenpulver	911
19.2	Honig und Invertzuckercreme (Kunsthonig)	912
19.2.1	Honig	912
19.2.1.1	Einführung	912
19.2.1.2	Gewinnung und Arten	912
19.2.1.3	Verarbeitung	913
19.2.1.4	Physikalische Eigenschaften	913
19.2.1.5	Zusammensetzung	914
19.2.1.5.1	Wasser	914
19.2.1.5.2	Kohlenhydrate	914
19.2.1.5.3	Enzyme	914
19.2.1.5.4	Proteine	917
19.2.1.5.5	Aminosäuren	917
19.2.1.5.6	Säuren	917
19.2.1.5.7	Aromastoffe	917
19.2.1.5.8	Farbstoffe	918
19.2.1.5.9	Toxische Inhaltsstoffe	918
19.2.1.6	Lagerung	918
19.2.1.7	Verwendung	918
19.2.2	Invertzuckercreme (Kunsthonig)	919
19.2.2.1	Einführung	919
19.2.2.2	Herstellung	919
19.2.2.3	Zusammensetzung	919
19.2.2.4	Verwendung	919
19.3	Literatur[a]	919
20	**Alkoholische Getränke**	921
20.1	Bier	921
20.1.1	Einführung	921
20.1.2	Rohstoffe	921
20.1.2.1	Gerste	921
20.1.2.2	Andere stärke- und zuckerhaltige Rohstoffe	923
20.1.2.2.1	Weizenmalz	923
20.1.2.2.2	Rohfrucht	923
20.1.2.2.3	Sirup, Extraktpulver	923
20.1.2.2.4	Malzextrakt, Würzekonzentrat	923
20.1.2.2.5	Brauzucker	923
20.1.2.3	Hopfen	923
20.1.2.3.1	Allgemeines	923
20.1.2.3.2	Zusammensetzung	923
20.1.2.3.3	Verarbeitung	925
20.1.2.4	Brauwasser	926
20.1.2.5	Bierhefe	926
20.1.3	Malzbereitung	926
20.1.3.1	Weichen	927
20.1.3.2	Keimen	927
20.1.3.3	Darren	927

20.1.3.4	Kontinuierliche Verfahren	927
20.1.3.5	Spezialmalze	928
20.1.4	Würzebereitung	928
20.1.4.1	Schroten der Malze	928
20.1.4.2	Maischen	928
20.1.4.3	Abtrennung der Treber	929
20.1.4.4	Kochen und Hopfen der Würze	929
20.1.4.5	Kontinuierliche Verfahren	929
20.1.5	Gärung	929
20.1.5.1	Untergärung	929
20.1.5.2	Obergärung	930
20.1.5.3	Kontinuierliche Verfahren, Schnellverfahren	930
20.1.6	Filtrieren und Abfüllen	930
20.1.7	Zusammensetzung	930
20.1.7.1	Ethanol	930
20.1.7.2	Extrakt, Stammwürze	930
20.1.7.3	Säuren	931
20.1.7.4	Stickstoffverbindungen	931
20.1.7.5	Kohlenhydrate	931
20.1.7.6	Mineralstoffe	931
20.1.7.7	Vitamine	931
20.1.7.8	Aromastoffe	931
20.1.7.9	Schaumbildner	931
20.1.8	Biertypen	932
20.1.8.1	Obergärige Biere	932
20.1.8.2	Untergärige Biere	932
20.1.8.3	Diätbiere	933
20.1.8.4	Alkoholfreie Biere	933
20.1.8.5	Übersee-Exportbiere	933
20.1.9	Biergeschmack und Bierfehler	933
20.2	Wein	935
20.2.1	Einführung	935
20.2.2	Rebsorten	935
20.2.3	Traubenmost	940
20.2.3.1	Entwicklung und Lese der Trauben	940
20.2.3.2	Gewinnung und Behandlung des Mostes	943
20.2.3.3	Zusammensetzung des Mostes	943
20.2.3.3.1	Kohlenhydrate	944
20.2.3.3.2	Säuren	944
20.2.3.3.3	Stickstoffverbindungen	944
20.2.3.3.4	Lipide	944
20.2.3.3.5	Phenolische Verbindungen	944
20.2.3.3.6	Mineralstoffe	945
20.2.3.3.7	Aromastoffe	945
20.2.4	Gärung	945
20.2.5	Kellerbehandlung nach der Gärung, Lagerung	946
20.2.5.1	Abstechen, Lagern und Reifen	946
20.2.5.2	Schwefeln	946
20.2.5.3	Klären und Stabilisieren	946
20.2.5.4	Verbessern	947
20.2.6	Zusammensetzung der Weine	948

20.2.6.1 Extrakt . . . 948
20.2.6.2 Kohlenhydrate . . . 948
20.2.6.3 Ethanol . . . 948
20.2.6.4 Andere Alkohole . . . 949
20.2.6.5 Säuren . . . 949
20.2.6.6 Phenolische Verbindungen . . . 949
20.2.6.7 Stickstoffverbindungen . . . 950
20.2.6.8 Mineralstoffe . . . 950
20.2.6.9 Aromastoffe . . . 950
20.2.7 Fehler des Weins . . . 954
20.2.8 Likörweine . . . 955
20.2.9 Schaumwein . . . 956
20.2.9.1 Flaschengärung (méthode champenoise) . . . 956
20.2.9.2 Großraumgärverfahren (produit en cuve close) . . . 957
20.2.9.3 Imprägnierverfahren . . . 957
20.2.9.4 Verschiedene Schaumweintypen . . . 957
20.2.10 Weinähnliche Getränke . . . 957
20.2.10.1 Fruchtweine . . . 958
20.2.10.2 Malzweine, Met . . . 958
20.2.10.3 Sonstige Erzeugnisse . . . 959
20.2.11 Weinhaltige Getränke . . . 959
20.2.11.1 Wermutwein . . . 959
20.2.11.2 Kräuterweine (aromatische Weine) . . . 959
20.3 Spirituosen . . . 959
20.3.1 Einführung . . . 959
20.3.2 Branntweine und Alkohol für Lebensmittel . . . 959
20.3.2.1 Herstellung von Branntweinen . . . 959
20.3.2.2 Herstellung von Alkohol . . . 960
20.3.2.3 Branntweine aus Wein, Obst, Getreide und Zuckerrohrstoffen . . . 960
20.3.2.3.1 Branntwein aus Wein . . . 961
20.3.2.3.2 Obstbranntweine . . . 961
20.3.2.3.3 Enzianbranntwein . . . 962
20.3.2.3.4 Wacholderbranntwein . . . 962
20.3.2.3.5 Rum . . . 962
20.3.2.3.6 Arrak . . . 963
20.3.2.3.7 Getreidebranntweine . . . 963
20.3.2.4 Andere Branntweine . . . 965
20.3.3 Liköre . . . 966
20.3.3.1 Fruchtsaftliköre . . . 966
20.3.3.2 Fruchtaromaliköre . . . 966
20.3.3.3 Fruchtbrandies . . . 966
20.3.3.4 Sonstige Liköre . . . 966
20.3.4 Punschextrakte . . . 966
20.3.5 Alkoholhaltige Getränke . . . 966
20.4 Literatur . . . 967

21 Kaffee, Tee, Kakao . . . 969
21.1 Kaffee und Kaffee-Ersatz . . . 969
21.1.1 Einführung . . . 969
21.1.2 Rohkaffee . . . 970
21.1.2.1 Ernte und Aufbereitung . . . 970

21.1.2.2	Rohkaffeesorten	970
21.1.2.3	Zusammensetzung des Rohkaffees	971
21.1.3	Röstkaffee	971
21.1.3.1	Röstung	971
21.1.3.2	Aufbewahrung und Verpackung	972
21.1.3.3	Zusammensetzung von Röstkaffee	973
21.1.3.3.1	Proteine	973
21.1.3.3.2	Kohlenhydrate	973
21.1.3.3.3	Lipide	974
21.1.3.3.4	Säuren	974
21.1.3.3.5	Coffein	975
21.1.3.3.6	Trigonellin, Nicotinsäure	975
21.1.3.3.7	Aromastoffe	975
21.1.3.3.8	Mineralstoffe	977
21.1.3.3.9	Sonstige Bestandteile	977
21.1.3.4	Kaffeegetränk	977
21.1.4	Kaffeeprodukte	979
21.1.4.1	Löslicher Kaffee	979
21.1.4.2	Entcoffeinierter Kaffee	980
21.1.4.3	Behandelter Kaffee	980
21.1.5	Kaffee-Ersatz und Kaffee-Zusatzstoffe	981
21.1.5.1	Einführung	981
21.1.5.2	Verarbeitung der Rohstoffe	981
21.1.5.3	Einzelne Produkte	981
21.1.5.3.1	Gerstenkaffee	981
21.1.5.3.2	Malzkaffee	982
21.1.5.3.3	Zichorienkaffee	982
21.1.5.3.4	Feigenkaffee	982
21.1.5.3.5	Eichelkaffee	982
21.1.5.3.6	Weitere Produkte	982
21.2	Tee und teeähnliche Erzeugnisse	982
21.2.1	Einführung	982
21.2.2	Schwarzer Tee	983
21.2.3	Grüner Tee	983
21.2.4	Teesorten	983
21.2.5	Zusammensetzung	984
21.2.5.1	Phenolische Verbindungen (cf. 18.1.2.5)	984
21.2.5.2	Enzyme	985
21.2.5.3	Aminosäuren	986
21.2.5.4	Coffein	986
21.2.5.5	Kohlenhydrate	986
21.2.5.6	Lipide	986
21.2.5.7	Pigmente (Chlorophyll und Carotinoide)	986
21.2.5.8	Aromastoffe	987
21.2.5.9	Mineralstoffe	987
21.2.6	Reaktionen während der Herstellung	987
21.2.7	Verpackung, Lagerung, Zubereitung	989
21.2.8	Löslicher Tee	990
21.2.9	Maté, Paraguaytee	990
21.2.10	Erzeugnisse aus der Colanuß	990
21.3	Kakao und Schokolade	990

21.3.1 Einführung ... 990
21.3.2 Kakao ... 991
21.3.2.1 Allgemeines ... 991
21.3.2.2 Ernte und Verarbeitung ... 992
21.3.2.3 Zusammensetzung ... 993
21.3.2.3.1 Proteine und Aminosäuren ... 993
21.3.2.3.2 Theobromin und Coffein ... 994
21.3.2.3.3 Lipide ... 994
21.3.2.3.4 Kohlenhydrate ... 994
21.3.2.3.5 Phenolische Verbindungen ... 994
21.3.2.3.6 Organische Säuren ... 995
21.3.2.3.7 Geruchs- und Geschmacksstoffe ... 996
21.3.2.4 Reaktionen bei der Fermentierung und Trocknung ... 997
21.3.2.5 Herstellung der Kakaomasse ... 998
21.3.2.6 Herstellung aufgeschlossener Kakaomasse ... 998
21.3.2.7 Abpressen der Kakaomasse, Gewinnung von Kakaopulver ... 998
21.3.3 Schokolade ... 998
21.3.3.1 Einführung ... 998
21.3.3.2 Schokoladenherstellung ... 999
21.3.3.2.1 Mischen und Kneten ... 999
21.3.3.2.2 Zerkleinerung ... 999
21.3.3.2.3 Endveredlung (Conchieren) ... 999
21.3.3.2.4 Kristallisieren und Formen ... 999
21.3.3.3 Schokoladensorten ... 1000
21.3.4 Lagerung von Kakaoerzeugnissen und dabei auftretende Veränderungen ... 1001
21.4 Literatur ... 1002

22 Gewürze, Speisesalz, Essig ... 1004
22.1 Gewürze ... 1004
22.1.1 Zusammensetzung ... 1004
22.1.1.1 Komponenten des ätherischen Öls ... 1004
22.1.1.2 Aromastoffe ... 1006
22.1.1.2.1 Pfeffer ... 1006
22.1.1.2.2 Vanille ... 1008
22.1.1.2.3 Dill ... 1009
22.1.1.2.4 Bockshornklee ... 1009
22.1.1.2.5 Saffran ... 1010
22.1.1.2.6 Senf, Meerrettich ... 1010
22.1.1.2.7 Ingwer ... 1010
22.1.1.2.8 Basilikum ... 1011
22.1.1.2.9 Petersilie ... 1011
22.1.1.3 Stoffe mit scharfem Geschmack ... 1011
22.1.1.4 Farbstoffe ... 1014
22.1.1.5 Antioxidantien ... 1014
22.1.2 Produkte ... 1014
22.1.2.1 Gewürzpulver ... 1014
22.1.2.2 Gewürzextrakt bzw. -konzentrat ... 1015
22.1.2.3 Gewürzmischungen ... 1015
22.1.2.4 Gewürzzubereitungen ... 1015
22.1.2.4.1 Currypulver ... 1015

22.1.2.4.2 Speisesenf 1015
22.1.2.4.3 Sambal 1015
22.2 Speisesalz (Kochsalz) 1015
22.2.1 Zusammensetzung 1015
22.2.2 Vorkommen 1016
22.2.3 Gewinnung 1016
22.2.4 Spezialsalz 1016
22.2.5 Speisesalzersatz 1016
22.3 Essig 1016
22.3.1 Herstellung 1017
22.3.1.1 Mikrobiologische Gewinnung 1017
22.3.1.2 Chemische Synthese 1017
22.3.2 Zusammensetzung 1017
22.4 Literatur 1018

23 Trinkwasser, Mineral- und Tafelwasser 1019
23.1 Trinkwasser 1019
23.1.1 Aufbereitung 1019
23.1.2 Härte 1019
23.1.3 Analytik 1020
23.2 Mineralwasser 1021
23.3 Tafelwasser 1021
23.4 Literatur 1021

Allgemeine Literaturhinweise 1023

Stichwortverzeichnis 1025

Einleitung

Lebensmittel sind Stoffe, die in unverändertem, zubereiteten oder verarbeiteten Zustand von Menschen zur Ernährung und zum Genuß verzehrt werden.
Mit den Begriffen „Ernährung“ und „Genuß“ werden zwei wesentliche Eigenschaften von Lebensmitteln angesprochen, der „Nährwert“ und der „Genußwert“. Der Nährwert ist relativ einfach zu kennzeichnen, da alle wichtigen Nährstoffe bekannt und in ihrer Wirkung definiert sind und da es sich um eine begrenzte Zahl von Stoffen handelt. Eine Aussage über den Genußwert ist schwerer zu machen, da in diese Aussage alle auf die Sinnesorgane wirkenden Eigenschaften des Lebensmittels, wie Aussehen, Geruch, Geschmack, Konsistenz, eingehen, die durch eine große Zahl von teilweise noch unbekannten Verbindungen bedingt sein können.
Neben Nährwert und Genußwert gewinnen bei der Beurteilung von Lebensmitteln zunehmend auch Eigenschaften an Bedeutung, die den Gebrauchswert bestimmen, der u.a. von den Möglichkeiten schneller und bequemer Zubereitung abhängt. Im englischen Sprachraum werden Lebensmittel mit solchen Eigenschaften als „convenience food“ bezeichnet. Eine selbstverständliche Forderung an Lebensmittel ist ferner die Abwesenheit von schädlichen Stoffen.
Die Lebensmittelchemie ist nun sowohl mit der Zusammensetzung von Rohstoffen und Produkten als auch mit den bei deren Gewinnung, Verarbeitung, Lagerung und Zubereitung eintretenden Veränderungen befaßt. Die in der Regel außerordentlich komplexe Zusammensetzung von Lebensmitteln kann zu einer Vielzahl von erwünschten oder unerwünschten Reaktionen führen, die von den verschiedensten Parametern abhängen. Um zu brauchbaren Aussagen über solche Reaktionen zu kommen, ist es notwendig, Lebensmittel in überschaubare Einzelsysteme aufzulösen. Ausgehend von Arbeiten über die Zusammensetzung (Nachweis, Isolierung und Strukturaufklärung von Inhaltsstoffen) werden Reaktionen einzelner Bestandteile und definierter Gemische in Modellsystemen verfolgt. Anschließen kann sich daran die Untersuchung von Lebensmitteln, in denen die jeweils betrachteten Reaktionen dominieren. Grundsätzlich gehen derartige Arbeiten von bestimmten Verbindungen aus und es besteht daher keine Ausrichtung auf einzelne Lebensmittelgruppen. Solche allgemeinen Untersuchungen über Reaktionen von Inhaltsstoffen werden ergänzt durch spezielle Untersuchungen über chemische Veränderungen in einzelnen Lebensmitteln. Arbeiten dieser Art sind von vornherein enger mit technischen und wirtschaftlichen Aspekten verbunden. Sie tragen – ausgehend von grundlegenden Erkenntnissen über chemische Vorgänge in Lebensmitteln – sowohl zur Lösung einzelner technischer Probleme als auch zur Optimierung technischer Verfahren bei.
Die umfassende Beurteilung von Lebensmitteln setzt voraus, daß die Lebensmittelanalytik mit der Lebensmitteltechnik Schritt hält. Ein Schwerpunkt der Lebensmittelchemie ist deshalb auch die Bereitstellung und ständige Weiterentwicklung analytischer Methoden. Besondere Bedeutung gewinnt dieser Punkt durch die mögliche Kontamination von Lebensmitteln mit gesundheitlich bedenklichen Stoffen. Hier ergeben sich enge Beziehungen zu Umweltproblemen.

Insgesamt dient lebensmittelchemische Forschung dem Ziel, objektive Maßstäbe für eine Beurteilung nach den genannten Kriterien – Nährwert, Genußwert, Abwesenheit schädlicher Stoffe, Gebrauchswert – zu liefern und damit eine wesentliche Voraussetzung für die Produktion hochwertiger Lebensmittel in ausreichender Menge zu schaffen.

Aus den hier skizzierten Aufgaben wird deutlich, daß die Lebensmittelchemie nicht wie andere chemische Disziplinen von vornherein auf bestimmte Stoffklassen oder bestimmte Methoden konzentriert ist, sondern daß sie stofflich und methodisch ein sehr weites Feld abzudecken hat.

0 Wasser

0.1 Einführung

In vielen Lebensmitteln dominiert das Wasser (Tab. 0.1). Es fördert als Medium chemische Umsetzungen, und es ist an Hydrolysen als Reaktionspartner beteiligt. Entzug des Wassers oder Bindung durch Erhöhung der Kochsalz- oder Zuckerkonzentration führt deshalb zu einer Hemmung vieler Reaktionen bzw. zur Hemmung des Wachstums von Mikroorganismen und damit bei einer Reihe von Lebensmitteln zu einer erhöhten Lagerstabilität. Durch physikalische Wechselwirkungen mit Proteinen, Polysacchariden, Lipiden und Salzen leistet das Wasser auch einen wesentlichen Beitrag zur Textur.

Tabelle 0.1. Wassergehalt von Lebensmitteln

Lebensmittel	Wasser (Gew-%)	Lebensmittel	Wasser (Gew-%)
Fleisch	65–75	Getreidemehle	12–14
Milch	87	Kaffeebohnen,	
Gemüse, Obst	70–90	geröstet	5
Brot	35	Milchpulver	4
Honig	20	Speiseöle	0
Butter,			
Margarine	16–18		

Die Funktion des Wassers wird verständlich, wenn wir seine Struktur und seinen Zustand in Lebensmitteln betrachten. Spezielle Aspekte der Wasserbindung werden bei einzelnen Inhaltsstoffen (cf. 1.4.3.3; 3.5.2 u. 4.4.3) und beim Fleisch (cf. 12.5) erörtert.

0.2 Struktur

0.2.1 Wassermolekül

Die sechs Valenzelektronen des Sauerstoffs sind im Wassermolekül zu vier sp^3-Orbitalen hybridisiert, die sich nach den Ecken eines etwas verzerrten Tetraeders erstrecken (Abb. 0.1). Je zwei Hybridorbitale werden von O—H-Bindungen, die einen H—O—H-Bindungswinkel von 105° bilden, und von den beiden nichtbindenden Elektronenpaaren (n-Elektronen) eingenommen. Die OH-Bindungen sind auf Grund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs etwa zu 40% ionisiert.

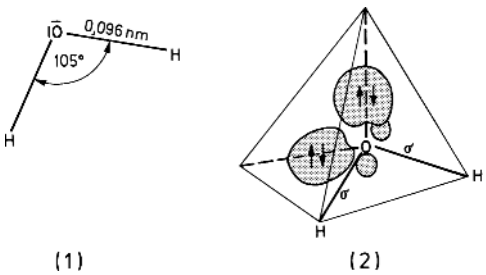


Abb. 0.1. Wasser. (**1**) Molekülgeometrie, (**2**) Orbitalmodell

Vier Wassermoleküle werden tetraedrisch von einem Wassermolekül über Wasserstoff-Brücken koordiniert, an denen die zwei mit n-Elektronen besetzten sp^3-Orbitale des Sauerstoffs als Akzeptoren und die beiden H-Atome beteiligt sind (Abb. 0.2). Die Dissoziationsenergie für eine H-Brücke beträgt ungefähr 25 kJ/mol.

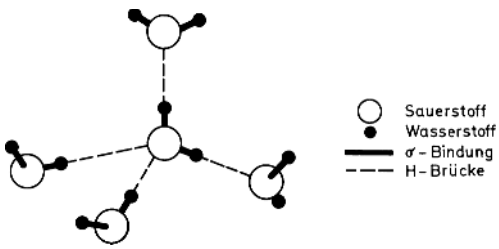
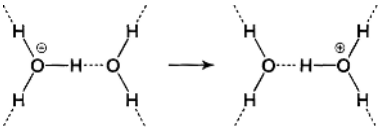


Abb. 0.2. Tetraedrische Koordination von Wassermolekülen

Die gleichzeitige Anwesenheit von je zwei Akzeptor- und Donator-Stellen für H-Brücken im Molekül begründet die im Vergleich zu anderen kleinen Molekülen ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften des Wassers, denn nur Wassermoleküle können sich zu einem dreidimensionalen Netzwerk assoziieren, das von H-Brücken stabilisiert wird. Alkohole und die mit Wasser isoelektronischen Dipole HF und NH_3 bilden nur lineare und zweidimensionale Strukturen aus.

Die oben angesprochene Polarisierung der O—H-Bindung wird über die H-Brücken weitergegeben und erstreckt sich über mehrere Bindungen. Das Dipolmoment eines aus mehreren H_2O-Molekülen bestehenden Komplexes ist somit größer als das Dipolmoment des Einzelmoleküles. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers liegt deshalb recht hoch und übersteigt den Wert, den man auf Grund des Dipolmoments des Einzelmoleküls errechnen kann.

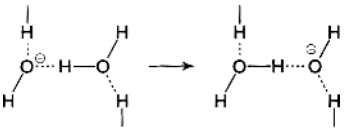
Entlang der H-Brücken vollzieht sich auch der Transport von Protonen, in dem sie von einem H_2O-Molekül zum anderen springen. Das aus der Dissoziation eines H_2O-Moleküls oder aus einer Säure stammende Proton verschwindet dabei in den n-Elektronen eines benachbarten H_2O-Moleküls.



(0.1)

Es entsteht das $H_3O^{\oplus}$-Ion, das unter Ausbildung sehr starker Wasserstoffbrücken (Dissoziationsenergie etwa 100 kJ/mol) hydratisiert vorliegt.

Für den Transport der $OH^{\ominus}$-Ionen, der auch entlang der H-Brücken erfolgt, gilt ein entsprechender Mechanismus.



(0.2)

Da der Übergang des Protons von einem Sauerstoffatom zum anderen sehr schnell erfolgt ($\nu > 10^{12}\ s^{-1}$) übertrifft seine Beweglichkeit die aller anderen Ionen um das 4–5 fache. Eine Ausnahme macht nur das $OH^{\ominus}$-Ion, das sich durch eine gestufte Attraktion von Protonen nur etwa 40% langsamer als ein Proton durch die Wasserstruktur bewegt.

Da sich im Eis die H-Brücken über größere Bereiche erstrecken als im flüssigen Wasser (vgl. folgenden Abschnitt), sind hier die Protonen noch um den Faktor 100 beweglicher.

0.2.2 Flüssiges Wasser und Eis

Die Anordnung der Wassermoleküle im flüssigen Wasser und im Eis ist noch nicht vollständig geklärt. Die im folgenden dargestellten Hypothesen sind aber mit den vorliegenden Daten im Einklang und werden allgemein akzeptiert.

Durch die ausgeprägte Neigung der Wassermoleküle zur Assoziation über H-Brücken sind flüssiges Wasser und Eis hochstrukturierte Körper. Sie unterscheiden sich in den Abständen der Wassermoleküle, in der vorherrschenden Koordinationszahl, in der Durchgängigkeit und Lebensdauer der Strukturen. Bei 0 °C und 1 atm Druck entsteht mit Eis-I eine von neun bisher bekannten Eis-Modifikationen, von denen jede in einem bestimmten Temperatur- und Druckbereich stabil ist. Im Eis-I beträgt die Koordinationszahl vier, der O—H···O-Abstand 0,276 nm (0 °C) und das H-Atom ist 0,101 nm bzw. 0,175 nm von den beiden Sauerstoffatomen entfernt. Die aus fünf Wassermolekülen bestehenden Tetraeder sind zwar locker gepackt, aber durchgehend über H-Brücken verbunden.

Die Koordinationszahl und der Abstand zwischen zwei Wassermolekülen nehmen beim Übergang Eis → Wasser und bei weiterer Erwärmung zu (Tab. 0.2). In bezug auf die Dichte verhalten sich die beiden Effekte gegensinnig. Ein Anstieg der Koordinationszahl, d.h. eine Zunahme der H_2O-Moleküle, die unmittelbar jedes H_2O-Molekül umgeben, erhöht die Dichte, während sie bei einer Zunahme der Molekülabstände sinkt. Beim Anstieg der Temperatur von 0 °C auf 4 °C überwiegt der aus der Zunahme der Koordinationszahl resultierende Effekt. Wasser hat demzufolge die ungewöhnliche Eigenschaft, daß bei 0 °C seine Dichte im flüssigen Zustand

(0,9998 g/cm^3) größer ist als im festen Zustand (Eis-I, $\varrho = 0{,}9168$ g/cm^3). Für flüssiges Wasser wird angenommen, daß die H_2O-Moleküle über H-Brücken Polygone bilden, die in einem dynamischen Gleichgewicht sich sehr schnell auflösen und neu formieren. Diese Fluktuation erklärt die niedrigere Viskosität des Wassers, die bei starren H-Brücken nicht verständlich wäre.

Tabelle 0.2. Koordinationszahl und Abstand von zwei Wassermolekülen

	Koordinations-zahl	O—H$\cdots$O-Abstand
Eis (0 °C)	4	0,276 nm
Wasser (1,5 °C)	4,4	0,290 nm
Wasser (83 °C)	4,9	0,305 nm

Die Struktur des flüssigen Wassers ändert sich beim Lösen von Ionen, von Molekülen mit polaren und/oder hydrophoben Gruppen. So besetzen die n-Elektronen der Wassermoleküle die freien Orbitale des Kations bei der Bildung von Aquo-Komplexen. Über H-Brücken werden weitere H_2O-Moleküle zu einer Hydrathülle koordiniert, die dann die natürliche Wasserstruktur stört. Anionen bauen über Ionen-Dipol- und polare Gruppen über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder H-Brücken eine Hydrathülle auf und greifen dadurch in die Struktur des Wassers ein. Nicht weniger stören aliphatische Gruppen, da sie über Dispersionskräfte die Seite der H_2O-Moleküle mit den n-Elektronen-Orbitalen fixieren können. Ein Minimum der freien Enthalpie wird erreicht, wenn sich um die hydrophoben Gruppen eine eher eisartige Wasserstruktur einstellt, die im Sinne tetraedrischer Viererkoordination vollkommener geordnet ist als im normalen flüssigen Wasser. Solche eisartigen Hüllen aliphatischer Gruppen leisten z.B. bei Proteinen einen Beitrag zur Stabilisierung der aus thermodynamischen Gründen begünstigten Konformation.
Da Eis und flüssiges Wasser hochstrukturiert sind, bedarf es im Vergleich zu Stoffen bei denen das nicht oder in einem geringeren Umfang der Fall ist, zusätzlicher Energie, um solche Strukturen aufzulösen. Wasser hat deshalb einen wesentlich höheren Schmelz- und Siedepunkt als Methanol und Dimethylether (Tab. 0.3), in deren Molekülen nur eine bzw. keine Donator-Stelle für H-Brücken vorkommt.

Tabelle 0.3. Schmelz- und Siedepunkte

	F_p (°C)	K_p (°C)
H_2O	0,0	100,0
CH_3OH	–98	64,7
CH_3OCH_3	–138	–23

0.3 Einfluß auf die Lagerstabilität

Zu den ältesten Verfahren, die zur Haltbarmachung wasserreicher Lebensmittel angewandt werden, gehören Trocknung und/oder Lagerung bei tiefen Temperaturen. Die moderne Lebensmitteltechnologie ist darauf bedacht, diese Verfahren zu optimieren. Ein Produkt soll nur soweit getrocknet und/oder gekühlt werden, daß für einen bestimmten Zeitraum eine ansprechende Qualität gewährleistet ist.
Die Optimierung von Trocknung und/oder Kühlung muß naturgemäß individuell für jedes Produkt erfolgen. Kenntnisse über den Einfluß des Wassers auf die Lagerstabilität sind deshalb für die Wahl geeigneter Bedingungen notwendig.

0.3.1 Wasseraktivität

W. J. Scott kam 1952 zu dem Ergebnis, daß die Haltbarkeit von Lebensmitteln nicht vom Wassergehalt, sondern von der Wasseraktivität a_w abhängt. Die Wasseraktivität ist definiert:

$$a_w = \frac{p}{p_0} = \frac{RGF}{100} \qquad (0.3)$$

p = Wasserdampfpartialdruck im Lebensmittel bei der Temperatur T
P_0 = Sättigungsdampfdruck des reinen Wassers bei der gegebenen Temperatur
RGF = Relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit bei gegebener Temperatur

Die Beziehung zwischen dem Wassergehalt und der Wasseraktivität zeigt die Sorptionsisotherme eines Lebensmittels (Abb. 0.3).

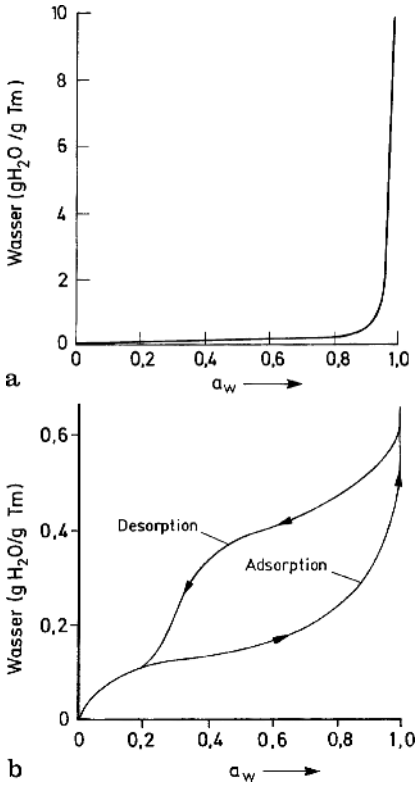


Abb. 0.3. Sorptionsisotherme (nach *Labuza* et al., 1970)
a Lebensmittel mit hohem Wassergehalt;
b Lebensmittel mit niedrigem Wassergehalt
Tm: Trockenmasse

Bei niedrigen Wassergehalten (< 50%) haben kleine Änderungen dieses Parameters starke Veränderungen in der Wasseraktivität zur Folge. Die Sorptionsisotherme eines Lebensmittels mit niedrigerem Wassergehalt ist deshalb im Vergleich zu Abb. 0.3 a mit gedehnter Ordinate in Abb. 0.3 b dargestellt.

Gemäß Abb. 0.3 b liegt die den Verlauf einer Trocknung kennzeichnende Desorptionsisotherme etwas höher als die für die Lagerung feuchtigkeitsempfindlicher Lebensmittel maßgebende Adsorptionsisotherme. Die Lage des Hysteresekurvenzugs verändert sich in der Regel, wenn Adsorption und Desorption mit derselben Probe wiederholt werden.

Der Einfluß der Wasseraktivität auf Prozesse, die für die Qualität von Lebensmitteln von zentraler Bedeutung sind, ist prinzipiell in Abb. 0.4 dargestellt. Abnehmende Wasseraktivität bremst zunächst das Wachstum von Mikroorganismen, dann die Reaktionen, die von Enzymen (insbesondere Hydrolasen cf. 2.2.2.1) katalysiert werden, und schließlich auch die nicht-enzymatische Bräunung. Eine Ausnahme macht nur die Autoxidation der Lipide, deren Geschwindigkeit im trockenen Lebensmittel wieder ansteigt (cf. 3.7.2.1.4).

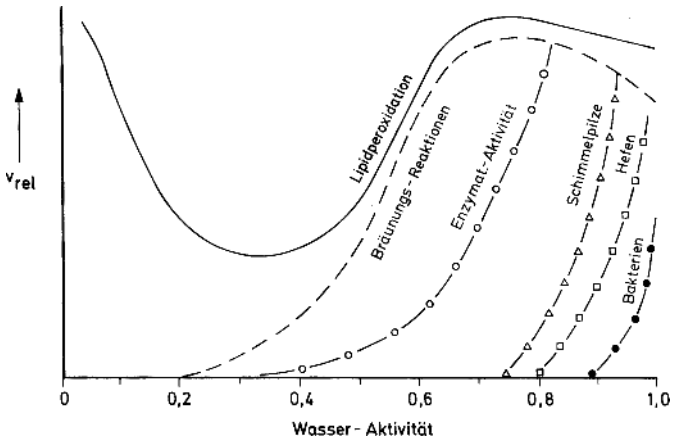


Abb. 0.4. Lagerstabilität von Lebensmitteln in Abhängigkeit von der Wasseraktivität (nach *Labuza*, 1971)

Lebensmittel mit a_w-Werten zwischen 0,6 und 0,9 (Beispiele in Tab. 0.4) werden als „intermediate moisture foods“ (IMP) bezeichnet. Sie sind weitgehend geschützt gegen mikrobiellen Verderb.

Tabelle 0.4. Wasseraktivität von Lebensmitteln

Lebensmittel	a_w	Lebensmittel	a_w
Leberwurst	0,96	Marmelade	0,82–0,94
Salami	0,82–0,85	Honig	0,75
Getrocknete Früchte	0,72–0,80		

Ein Weg zur Herabsetzung der Wasseraktivität und damit zur Verbesserung der Haltbarkeit ist ein Zusatz von Substanzen mit hohem Wasserbindungsvermögen („*humectants*“).
Der Gegenüberstellung in Tab. 0.5 ist zu entnehmen, daß dafür neben Kochsalz insbesondere Glycerin, Sorbit und Saccharose von Interesse sind. Allerdings handelt es sich hier um Geschmacksstoffe, die bei vielen Lebensmitteln nicht oder zumindest nicht in den erforderlichen hohen Konzentrationen vom Verbraucher akzeptiert werden.

Tabelle 0.5. Wassergehalt einiger Lebensmittel bzw. -bestandteile bei einer Wasseraktivität von 0,8

	Wassergehalt (%)		Wassergehalt (%)
Erbsen	16	Glycerin	108
Casein	19	Sorbit	67
Stärke (Kartoffel)	20	Saccharose	56
		Kochsalz	332

0.3.2 Wasseraktivität als Indikator

Die Wasseraktivität ist nur sehr bedingt als Indikator für die Stabilität wasserarmer Lebensmittel geeignet, da es sich um eine Zustandsfunktion handelt, die nur für ideale, d.h. sehr verdünnte Lösungen gilt, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Wasserarme Lebensmittel sind aber nichtideale Systeme, deren metastabiler (frischer) Zustand möglichst lange erhalten bleiben soll. Bei einer Lagerung verändern sich solche Lebensmittel nicht thermodynamisch, sondern kinetisch kontrolliert. Ein neues, auf Phasenumwandlungen beruhendes Konzept, das die Änderungen der physikalischen Eigenschaften von Lebensmitteln beim Kontakt hydrophiler Inhaltsstoffe mit Wasser berücksichtigt, ist zur Voraussage der Lagerstabilität besser geeignet. In den folgenden Abschnitten (0.3.3–0.3.5) wird es kurz dargestellt.

Tabelle 0.6. Phasenumwandlungstemperatur T_g und Schmelzpunkt T_m von Mono- und Oligosacchariden

Verbindung	T_g [°C]	T_m
Glycerin	–93	18
Xylose	9,5	153
Ribose	–10	87
Xylit	–18,5	94
Glucose	31	158
Fructose	100	124
Galactose	110	170
Mannose	30	139,5
Sorbit	–2	111
Saccharose	52	192
Maltose	43	129
Maltotriose	76	133,5

0.3.3 Phasenumwandlung wasserhaltiger Lebensmittel

Der physikalische Zustand metastabiler Lebensmittel ist von der Zusammensetzung, der Temperatur und von der Lagerzeit abhängig; z.B. können in Abhängigkeit von der Temperatur die Phasen glasig, gummiartig, hochviskos fließend auftreten. Die Kinetik von Phasenumwandlungen kann man mit der *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) messen. Erhalten wird ein Thermogramm, das als charakteristische Größe die Temperatur T_g für den Übergang glasig-gummiartig (plastisch) anzeigt. Durch Hydratisierung hydrophiler Bestandteile werden Lebensmittel plastisch. Entsprechend groß ist die Auswirkung des Wassergehaltes auf die Temperatur T_g, z.B. von verkleisterter Stärke (Abb. 0.5). Tab. 0.6 orientiert über die T_g einiger Mono- und Oligosaccharide und über die Unterschiede zu den Schmelzpunkten T_m.

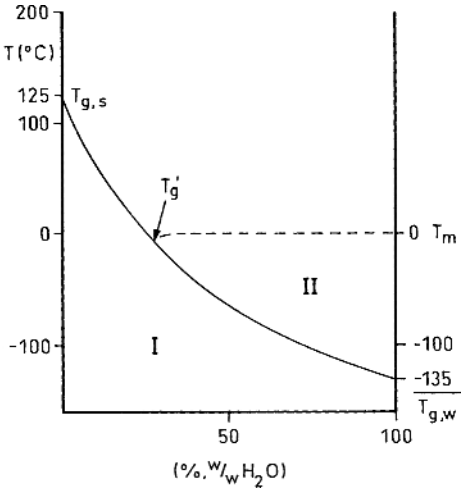


Abb. 0.5. Zustandsdiagramm für das System Stärke (verkleistert) – Wasser (nach *Van den Berg*, 1986). Zustand: *I*, glasartig; *II*, gummiartig; $T_{g,s}$ und $T_{g,w}$: Phasenumwandlungstemperaturen der wasserfreien Stärke und des Wassers; T_m: Schmelzpunkt (Eis)

Bei der Abkühlung einer wäßrigen Lösung unter den Gefrierpunkt kristallisiert ein Teil des Wassers, so daß der gelöste Stoff sich in der verbleibenden fluiden Phase (*unfrozen water*) anreichert. Im Thermogramm erscheint die Temperatur T_g', bei der die glasige Phase der aufkonzentrierten Lösung in einen gummiartigen Zustand übergeht. Die Lage von T_g' (−5 °C) auf der T_g-Kurve zeigt das Beispiel verkleisterte Stärke (Abb. 0.5); die Menge des *unfrozen water* W_g' beträgt bei dieser Temperatur 27 Gew.-%. Für wäßrige Lösungen (20 Gew.-%) von Kohlenhydraten und Proteinen sind die Temperaturen T_g' in Tab. 0.7 zusammengestellt. Bei Oligosacchariden aus drei Glucoseresten hat Maltotriose den niedrigsten T_g'-Wert im Vergleich zur Panose und Isomaltotriose. Als Ursache wird angenommen, daß in wäßriger Lösung die effektive Kettenlänge von linearen Oligosacchariden größer ist als die von verzweigten Verbindungen gleichen Molekulargewichts.
Bei homologen Reihen von Oligo- und Polysacchariden nehmen T_g und T_g' mit steigendem Molekulargewicht bis zu einem Grenzwert zu (Abb. 0.6).

Tabelle 0.7. T_g' und W_g' wäßriger Lösungen (20 Gew.-%) von Kohlenhydraten und Proteinen[a]

Substanz	T_g'	W_g'
Glycerin	−65	0,85
Xylose	−48	0,45
Ribose	−47	0,49
Ribit	−47	0,82
Glucose	−43	0,41
Fructose	−42	0,96
Galactose	−41,5	0,77
Sorbit	−43,5	0,23
Saccharose	−32	0,56
Lactose	−28	0,69
Trehalose	−29,5	0,20
Raffinose	−26,5	0,70
Maltotriose	−23,5	0,45
Panose	−28	0,59
Isomaltotriose	−30,5	0,50
Kartoffelstärke (DE 10)	−8	
Kartoffelstärke (DE 2	−5	
Hydroxyethylstärke	−6,5	
Tapioka (DE 5)	−6	
Wachsmais (DE 0,5)	−4	
Gelatine	−13,5	0,46
Collagen, löslich	−15	0,71
Rinderserumalbumin	−13	0,44
α-Casein	−12,5	0,61
Na-Caseinat	−10	0,64
Gluten	−5 bis −10	0,07 bis 0,41

[a] Angaben: Phasenumwandlungstemperatur T_g' (°C) und Wassergehalt W_g' (g pro g Substanz) der maximal gefrierkonzentrierten glasigen Struktur.

Tab. 0.8 orientiert über die Phasenumwandlungstemperaturen T_g' von einigen Obst- und Gemüsearten.

0.3.4 WLF-Gleichung

Die Viskosität eines Lebensmittels ist bei der Temperatur T_g bzw. T_g' außerordentlich hoch (ca. 10^{13} Pa · s). Mit steigender Temperatur nimmt sie ab, so daß Prozesse, die zu einem Abfall der Qualität führen, sich beschleunigen. Die Änderung der Viskosität folgt im Temperaturbereich T_g bis ca. (T_g + 100 °C) nicht der Gleichung von *Arrhenius* (cf. 2.5.4.2), sondern einer Beziehung, die *M.L. Williams, R.F. Landel* und *J.D. Ferry*

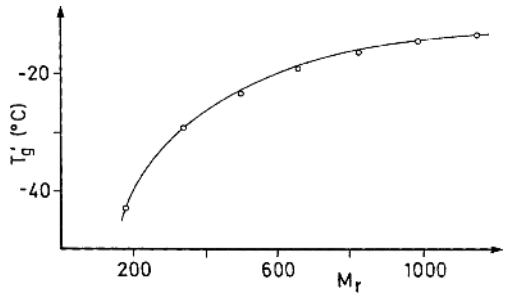


Abb. 0.6. Phasenumwandlungstemperaturen T'_g (20 Gew.-% wäßrige Lösung) der homologen Reihe Glucose bis Maltoheptaose in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_r

Tabelle 0.8. Phasenumwandlungstemperatur T'_g von Obst und Gemüse

Obst-/Gemüseart	T'_g(°C)
Erdbeere	−33 bis −41
Pfirsich	−36,5
Banane	−35
Apfel	−42
Tomate	−41,5
Erbse (blanchiert, tiefgefroren)	−25
Möhre	−25,5
Broccoli, Stengel	−26,5
Broccoli, Blütenknospen	−11,5
Spinat (blanchiert, tiefgefroren)	−17
Kartoffel	−11

formuliert haben:

$$\log \frac{\eta}{\varrho T} \Big/ \frac{\eta_g}{\varrho_g T_g} = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \qquad (0.4)$$

Viskosität (η) und Dichte (ϱ) bei der Temperatur T; Viskosität (η_g) und Dichte (ϱ_g) bei der Phasenumwandlungstemperatur T_g; C_1 und C_2: Konstanten.

Entsprechend der WLF-Gleichung nimmt die Geschwindigkeit, mit der z.B. Wasser im Speiseeis bei Temperaturen kristallisiert, die etwas höher liegen als T'_g, exponentiell zu (Abb. 0.7). Wäre die *Arrhenius*-Gleichung gültig, so würde nach Überschreitung von T'_g die Kristallisationsgeschwindigkeit wesentlich langsamer linear ansteigen (Abb. 0.7).

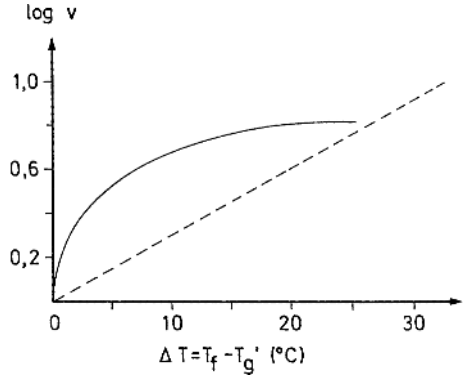


Abb. 0.7. Kristallisation von Wasser im Speiseeis (nach *Levine* u. *Slade*, 1990)
v: Kristallisationsgeschwindigkeit, T_f: Temperatur im Gefrierfach; T'_g: Phasenumwandlungstemperatur.
Die *Arrhenius*-Kinetik (– – –) wurde zum Vergleich eingezeichnet

0.3.5 Folgerungen

Zusammenfassend ergibt sich, daß in einem Lebensmittel die Geschwindigkeit sowohl der chemischen und enzymatischen Reaktionen als auch der physikalischen Vorgänge nahezu null wird, wenn es bei der Phasenumwandlungstemperatur T_g bzw. T'_g gelagert wird. Als Maßnahmen zur Verbesserung der Haltbarkeit durch eine Erhöhung von T_g bzw. T'_g kommen in Betracht ein Entzug von Wasser durch Trocknung und/oder eine Immobilisierung von Wasser durch Tiefgefrieren

Tabelle 0.9. Unerwünschte chemische, enzymatische und physikalische Vorgänge bei der Herstellung und Lagerung von Lebensmitteln, die von der Phasenumwandlungstemperatur T_g bzw. T'_g abhängen und durch Zusatz von Stärkepartialhydrolysaten (niedriger DE-Wert) verzögert werden

Vorgang
1. Agglomeration und Verklumpung von Lebensmitteln im amorphen Zustand
2. Rekristallisation
3. Enzymatische Reaktion
4. Zusammenbruch der Struktur bei gefriergetrockneten Produkten
5. Nichtenzymatische Bräunung

oder durch einen Zusatz von Polysacchariden. In Tab. 0.9 sind beispielhaft Qualitätsminderungen bei Lebensmitteln zusammengestellt, die sich erheblich verzögern, wenn T_g bzw. T'_g durch Zusatz von Polysacchariden erhöht und der Lagertemperatur angenähert wird.

0.4 Literatur

Blanshard, J.M.V., Lillford, P.J.: The glassy state in foods. Nottingham University Press, 1993

Fennema, O.R.: Water and ice. In: Principles of food science, part I (Ed.: Fennema, O.R.), p. 13, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1976

Franks, F.: Water, ice and solutions of simple molecules. In: Water relations of foods (Ed.: Duckworth, R.B.), p. 3, Academic Press, London, 1975

Hardman, T.M. (Ed.): Water and food quality, Elsevier Applied Science: London, 1989

Heiss, R.: Haltbarkeit und Sorptionsverhalten wasserarmer Lebensmittel. Springer-Verlag, Berlin, 1968

Karel, M.: Water activity and food preservation. In: Principles of food science, part II (Eds.: Karel, M., Fennema, O.R., Lund, D.B.), p. 237, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1975

Labuza, T. P.: Kinetics of lipidoxidation in foods. Crit. Rev. Food Technol. *2*, 355 (1971)

Noel, T.R., Ring, S.G., Whittam, M.A.: Glass transitions in low-moisture foods. Trends Food Sci. Technol. September 1990, pp. 62

Polesello, A., Giangiacomo, R.: Application of near infrared spectrophotometry to the nondestructive analysis of foods: a review of experimental results. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *18*, 203 (1982/83)

Slade, W., Levine, H.: Beyond water activity – Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *30*, 115 (1991)

1 Aminosäuren, Peptide, Proteine

1.1 Einführung

Aminosäuren, Peptide und Proteine sind wichtige Bestandteile von Lebensmitteln. Sie liefern einerseits die für die Proteinbiosynthese notwendigen Bausteine. Andererseits tragen Aminosäuren und Peptide direkt zum Geschmack von Lebensmitteln bei und sind auch Vorläufer für Aromastoffe und Farbstoffe, die über thermische und/oder enzymatische Reaktionen bei der Gewinnung, Verarbeitung und Lagerung von Lebensmitteln gebildet werden. An solchen Reaktionen können auch andere Lebensmittelinhaltsstoffe, z.B. Kohlenhydrate, beteiligt sein. Weiterhin tragen Proteine über ihre Fähigkeit zur Bildung oder Stabilisierung von Gelen, Schäumen, Teigen, Emulsionen und fibrillären Strukturen ganz wesentlich zu den physikalischen Eigenschaften von Lebensmitteln bei.

Getreide, Ölsaaten und Leguminosen sind die wichtigsten Quellen für die Gewinnung von Proteinen. Mit Abstand folgen Fleisch und Milch. Neben Pflanzen und Tieren kommen Algen (*Chlorella, Scenedesmus, Spirulina spp.*), Hefen und Bakterien für die Produktion von Proteinen in Frage (Einzellerproteine, Single Cell Proteins, SCP). Als C-Quellen werden u.a. Glucose, Melasse, Stärke, Sulfitablaugen, Abwasser, höhere n-Alkane und Methanol verwendet. Hefen der Gattung *Candida* wachsen z.B. auf Paraffinen und liefern ca. 0,75 t Protein/t Kohlenwasserstoff. Bakterien der Gattung *Pseudomonas* liefern in wäßrigem Methanol ca. 0,3 t Protein/t Alkohol. Aufgrund des hohen Nucleinsäuregehaltes von Hefen und Bakterien (6–17% der Trockenmasse) ist eine Isolierung des Proteins aus der Zellmasse notwendig. Die künftige Bedeutung von Einzellerproteinen hängt vom Preis und von den technologischen Eigenschaften ab.

Eine Proteinanreicherung erfolgt auch bei konventionellen Rohstoffen aus verschiedenen Gründen, z.B. weil die Proteinkonzentration im Rohstoff für bestimmte Zwecke zu gering ist, sensorische Eigenschaften des Rohstoffs (Farbe, Geschmack) nicht akzeptabel sind oder weil unerwünschte Begleitstoffe vorhanden sind. Zum Teil fallen proteinreiche Produkte auch im Rahmen anderer Prozesse an, z.B. bei der Öl- oder Stärkegewinnung. Die Anreicherung erfolgt durch Extraktion der Begleitstoffe (Proteinkonzentrat) oder durch Extraktion und anschließende Abscheidung des Proteins aus der Lösung, meist durch thermische Koagulation oder isoelektrische Fällung (Proteinisolat). Proteinkonzentrate und Proteinisolate dienen zur Verstärkung des Nährwerts und zur Erzielung bzw. Verstärkung der erwähnten physikalischen Eigenschaften von Lebensmitteln. Sie werden, gegebenenfalls nach Modifizierung (cf. 1.4.6.1), traditionellen Lebensmitteln zugesetzt (z.B. Fleisch- und Getreideprodukten), dienen aber auch der Herstellung neuartiger Lebensmittel, z.B. fleisch-, fisch- und milchähnlicher Produkte. Rohstoffe, bei denen eine Proteinanreicherung erfolgt, sind z.B.

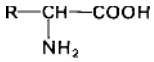
- Leguminosen wie Sojabohnen (cf. 16.3.1.2.1) und Ackerbohnen,
- Weizen und Mais, die bei der Stärkegewinnung Kleber als Beiprodukt liefern (cf. 4.4.4.14.1),
- Kartoffeln, aus deren bei der Stärkegewinnung anfallendem Fruchtwasser Proteine durch thermische Koagulation isolierbar sind,
- Eier, die auf verschiedene Vollei-, Eiklar- und Eidotterprodukte verarbeitet werden (cf. 11.4),
- Milch, die Casein (cf. 10.2.9) und Molkenprotein (cf. 10.2.10) liefert,
- Fisch, der nach Fettextraktion Proteinkonzentrate liefert (cf. 13.1.6.13 und 1.4.6.3.2),
- Schlachttierblut, das auf Blutmehl, Blutplasmakonzentrat (cf. 12.6.1.10) und Globinisolat verarbeitet wird,
- Grüne Pflanzen, z.B. Luzerne, die unter thermischer Koagulation der Proteine des

Zellsafts auf Blattproteinkonzentrate verarbeitet werden, die in der Tierernährung Verwendung finden.

1.2 Aminosäuren

1.2.1 Allgemeines

In Totalhydrolysaten von Proteinen liegen etwa 20 Aminosäuren vor, denen von einigen Ausnahmen abgesehen, die allgemeine Formel



(1.0)

zukommt. Im einfachsten Fall ist R = H (Aminoessigsäure, Glycin), bei den übrigen Aminosäuren ist R ein aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, der weitere funktionelle Gruppen tragen kann. Tab. 1.1 orientiert über die wichtigsten Proteinbausteine. Die Gesamtzahl der in der Natur vorkommenden Aminosäuren (Abb. 1.1) liegt bei 200. Eine Reihe dieser ungewöhnlichen Aminosäuren, die besonders in pflanzlichen Materialien in freier Form vorkommen, wird im Kapitel Gemüse besprochen.

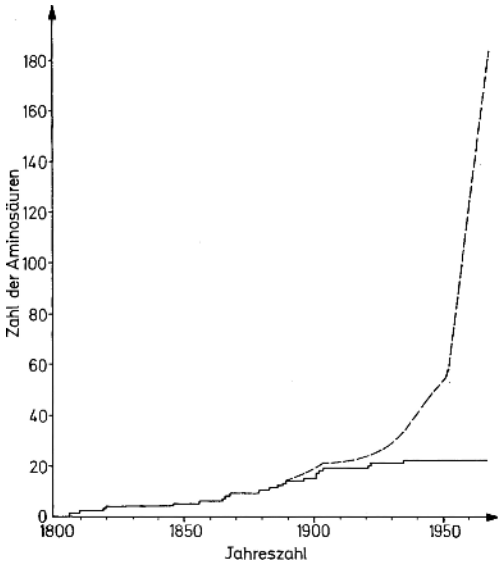


Abb. 1.1. Entdeckung natürlich vorkommender Aminosäuren (nach *Meister*, 1965) – – – – Aminosäuren insgesamt, —— normale Proteinbausteine

1.2.2 Einteilung, Entdeckung und Vorkommen

1.2.2.1 Einteilung

Eine Einteilung der Aminosäuren ist nach verschiedenen Gesichtspunkten möglich. Da die Seitenketten der Aminosäuren für die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen bei Proteinen und damit für deren Eigenschaften entscheidend sind, kann man einteilen in:

- Aminosäuren mit ungeladenen, unpolaren Seitenketten: Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Phenylalanin, Tryptophan, Methionin.
- Aminosäuren mit ungeladenen, polaren Seitenketten: Serin, Threonin, Cystein, Tyrosin, Asparagin, Glutamin.
- Aminosäuren mit geladenen Seitenketten: Asparaginsäure, Glutaminsäure, Histidin, Lysin, Arginin.

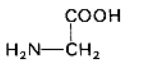
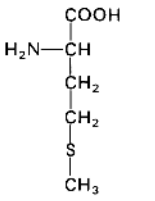
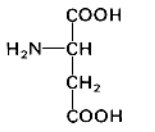
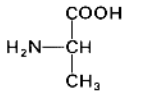
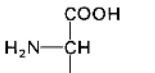
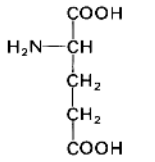
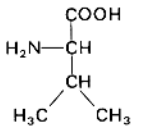
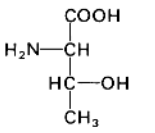
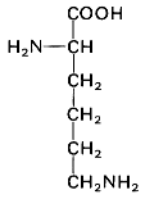
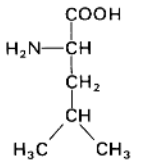
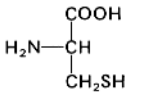
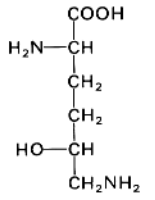
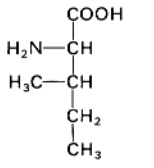
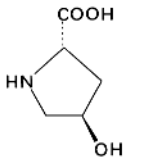
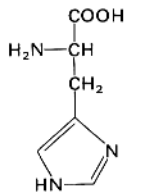
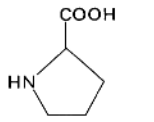
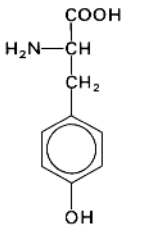
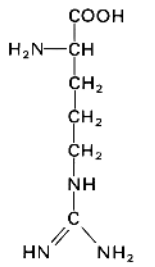
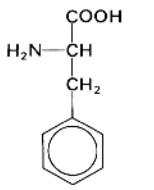
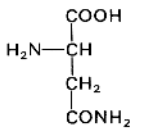
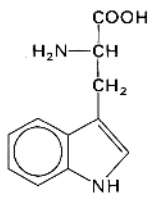
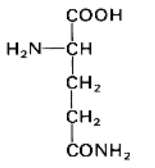
Eine Einteilung nach ernährungsphysiologischen Gesichtspunkten unterscheidet:

- essentielle Aminosäuren:
  Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, Tryptophan, Methionin, Threonin, Histidin (für den Säugling essentiell), Lysin, Arginin (semiessentiell).
- nichtessentielle Aminosäuren:
  Glycin, Alanin, Prolin, Serin, Cystein, Tyrosin, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure.

1.2.2.2 Entdeckung und Vorkommen

Alanin wurde aus Seidenfibroin 1888 von *Th. Weyl* isoliert. Es findet sich in den meisten Proteinen, besonders reichlich in Seidenfibroin (35%). Gelatine und Zein enthalten etwa 9%, während der Alaningehalt der übrigen Proteine zwischen 2 und 7% liegt. Alanin gehört zu den für den menschlichen Organismus nicht essentiellen Aminosäuren.

Tabelle 1.1. Aminosäuren (Proteinbausteine)

 Glycin (Gly. G)[a]	 L-Methionin (Met, M)	 L-Asparagin-säure[b] (Asp. D)
 L-Alanin (Ala. A)	 L-Serin (Ser, S)	 L-Glutamin-säure[b] (Glu. E)
 L-Valin (Val, V)	 L-Threonin (Thr, T)	 L-Lysin (Lys, K)
 L-Leucin (Leu, L)	 L-Cystein (Cys, C)	 L-5-Hydroxy-lysin
 L-Isoleucin (Ile, I)	 L-4-Hydroxy-prolin	 L-Histidin (His, H)
 L-Prolin (Pro, P)	 L-Tyrosin (Tyr, Y)	 L-Arginin (Arg, R)
 L-Phenylalanin (Phe, F)	 L-Asparagin[b] (Asn, N)	
 L-Tryptophan (Trp, W)	 L-Glutamin[b] (Gln, Q)	

[a] Drei- und einbuchstabige Symbole.

[b] Wenn keine Unterscheidung zwischen Säure und Amid erfolgt, dann lauten die Symbole (Asx, B) und (Glx, Z).

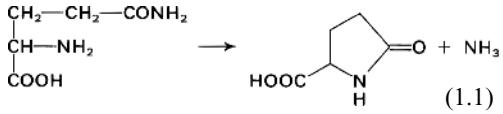
Arginin wurde von *E. Schulze* und *E. Steiger* 1886 erstmals aus Lupinenkeimlingen isoliert. Es findet sich in allen Proteinen zu durchschnittlich 3–6%, besonders reichlich in den Protaminen. Der Argiringehalt des Erdnußproteins ist mit 11% ziemlich hoch. Biochemisch ist Arginin als Zwischenprodukt der Harnstoffsynthese von großer Bedeutung. Für den Menschen ist es eine semiessentielle Aminosäure, deren Zufuhr mit der Nahrung bei bestimmten Stoffwechsellagen notwendig zu sein scheint.

Asparagin wurde 1806 als erste Aminosäure von *Vauquelin* und *Robiquet* aus Spargelsaft isoliert. Das Vorkommen in Proteinen (Edestin) wurde 1932 durch *Damodaran* bewiesen. In Glykoproteinen kann die Kohlenhydratkomponente N-glykosidisch über die Amidgruppe gebunden sein (cf. 11.2.3.1.1 und 11.2.3.1.3).

Asparaginsäure wurde 1868 von *H. Ritthausen* aus Leguminosen isoliert. Sie findet sich in allen tierischen Proteinen, vor allem in Albuminen in Mengen von 6–10%. Reich an Asparaginsäure sind Proteine aus Alfalfa (14,9%) und Mais (12,3%), während Weizen abfällt (3,8%). Asparaginsäure ist nicht essentiell.

Cystin wurde 1810 von *W.H. Wollaston* aus Blasensteinen und 1899 von *L. Mörner* aus Horn isoliert. Es kommt reichlich in Keratinen vor (9%) und hat allgemein große Bedeutung, da in vielen Proteinen Peptidketten über eine Disulfidbindung zwischen zwei Cysteinresten miteinander verknüpft sind. Auch innerhalb einer Peptidkette erfolgt die Fixierung einer bestimmten Konformation häufig über Disulfidbindungen. Die meisten Proteine enthalten Mengen von 1–2%. Cystin ist nicht essentiell, kann aber zum Teil Methionin ersetzen.

Glutamin wurde 1883 von *Schulze* und *Bosshard* aus Zuckerrübensaft erhalten. Das Vorkommen in Proteinen (Edestin) wurde 1932 durch *Damodaran* bewiesen. Glutamin geht leicht in Pyrrolidoncarbonsäure über, die zwischen pH 2,2 und 4,0 beständig ist und durch Säure oder Alkali zu Glutaminsäure gespalten wird.



(1.1)

Glutaminsäure hat *H. Ritthausen* 1866 aus Weizengluten isoliert. Sie kommt in den meisten Proteinen in großen Mengen vor, besonders reichlich aber in Milch- (21,7%), Weizen- (31,4%), Mais- (18,4%) und Sojaprotein (18,5%). Auch in der Melasse sind größere Mengen Glutaminsäure enthalten. In Form von Mononatriumglutamat wird sie in großem Umfang zahlreichen Lebensmitteln zur Geschmacksverbesserung zugesetzt.

Glycin findet sich in großen Mengen in den Strukturproteinen (Collagen enthält 25 bis 30%) und wurde von *H. Braconnot* 1820 aus Gelatine isoliert. Es ist nicht essentiell, spielt aber als Baustein vieler anderer Verbindungen in biosynthetischen Mechanismen eine große Rolle.

Histidin wurde von *A. Kossel* und *S.G. Hedin* unabhängig voneinander 1896 aus Protaminen isoliert. Es ist in den meisten Proteinen in Mengen von 2–3% anzutreffen; Blutproteine enthalten etwa 6%. Histidin ist für den Säugling essentiell.

5-Hydroxylysin wurde von *van Slyke* et al. (1921) und von *Schryver* et al. (1925) erhalten. Es kommt im Kollagen vor. In Glykoproteinen kann die Kohlenhydratkomponente O-glykosidisch über die Hydroxygruppe gebunden sein (cf. 12.3.2.3.1).

4-Hydroxyprolin wurde 1902 von *E. Fischer* aus Gelatine erhalten. Da es sehr reichlich im Kollagen (12,4%) auftritt, wird die Hydroxyprolinbestimmung zum Nachweis von Bindegewebsanteilen in Fleischerzeugnissen herangezogen. Hydroxyprolin kommt auch in Pflanzen als Bestandteil von Glykoproteinen vor, die am Aufbau der Zellwände beteiligt sind. Hydroxyprolin ist nicht essentiell.

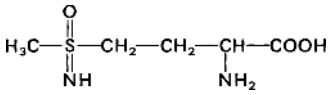
Isoleucin wurde 1904 von *P. Ehrlich* aus Fibrin erhalten. Die Aminosäure ist essentiell. Fleisch- und Getreideproteine enthalten 4–5%, Ei- und Milchproteine etwa 6–7%.

Leucin wurde von *H. Braconnot* 1820 aus Wolle und Muskel isoliert. Es findet sich als essentielle Aminosäure in den meisten Proteinen zu 7–10%.

Getreideproteine enthalten unterschiedliche Mengen (Maisprotein: 12,7%, Weizenprotein 6,9%). Aus Leucin und Isoleucin entstehen bei der alkoholischen Gärung Fuselalkohole.

Lysin wurde von *E. Drechsel* 1889 aus Casein isoliert und findet sich zu 7–9% in Fleisch-, Ei- und Milchproteinen. Cerealienproteine, vor allem die Prolamine sind mit 2–4% ärmer an dieser essentiellen Aminosäure. Krebs- und Fischproteine liegen mit 10–11% am höchsten. Lysin ist gleich Threonin und Methionin der limitierende Faktor für die biologische Wertigkeit vieler Proteine, vor allem pflanzlicher Herkunft. Lysin-Verluste treten bei vielen technischen Prozessen auf, da die Aminosäure durch ihre ε-Aminogruppe besonders reaktionsfähig ist (cf. *Maillard*-Reaktion).

Methionin wurde 1922 von *J.H. Müller* aus Casein erhalten. In tierischen Proteinen ist es zu 2–4% vertreten, in pflanzlichen zu 1–2%. Es gehört zu den essentiellen Aminosäuren und spielt in vielen biochemischen Prozessen als Methyl-Donator eine große Rolle. Die Aminosäure ist sehr sauerstoff- und hitzeempfindlich, so daß bei verschiedenen technischen Prozessen, z.B. beim Trocknen, Darren, Puffen, Rösten, sowie bei der Behandlung mit Oxidationsmitteln, Verluste auftreten können. Bei der Mehlbleichung mit Stickstofftrichlorid entsteht das toxische Methioninsulfoximid:



(1.2)

Phenylalanin wurde 1881 von *E. Schulze* aus Lupinen isoliert. Es kommt in fast allen Proteinen durchschnittlich mit 4–5% vor und ist für den Menschen essentiell. Im Organismus kann es in Tyrosin übergehen, so daß dieses in der Nahrung durch Phenylalanin vertreten werden kann.

Prolin wurde 1901 von *E. Fischer* im Casein und Eialbumin entdeckt. Prolin ist in vielen Proteinen zu 4–7% enthalten, reichlich kommt es im Weizenprotein (10,3%), in der Gelatine (12,8%) und im Casein (12,3%) vor. Prolin ist nicht essentiell.

Serin wurde 1865 von *E. Cramer* aus Sericin isoliert. Die meisten Proteine enthalten 4–8% der Aminosäure. In Phosphoproteinen (Casein, Phosvitin) ist Serin neben Threonin der Träger der Phosphorsäure in Form von O-Phosphoserin. In Glykoproteinen kann die Kohlenhydratkomponente O-glykosidisch über die Hydroxygruppe von Serin oder auch von Threonin gebunden sein (cf. 10.1.2.1.1 (κ-Casein) und 13.1.4.2.4).

Threonin wurde 1935 von *W.C. Rose* entdeckt und gehört zu den essentiellen Aminosäuren. Der Threoningehalt von Fleisch, Milch und Eiern liegt zwischen 4,5 und 5%, der von Cerealien zwischen 2,7 und 4,7%. Bei biologisch minderwertigen Proteinen ist Threonin häufig der limitierende Faktor. Der Bouillongeruch von Proteinhydrolysaten geht zum Teil auf ein Lacton zurück, das über α-Oxobuttersäure aus Threonin gebildet wird (cf. 5.3.1.3).

Tryptophan wurde 1902 von *F.G. Hopkins* aus einem mit Pankreasenzymen erhaltenen Caseinhydrolysat isoliert. Es kommt in tierischen Proteinen in relativ kleinen Mengen vor (1–2%), noch weniger dagegen in Cerealienproteinen (um 1%). Zu erwähnen ist der außerordentlich hohe Tryptophangehalt des Lysozyms (7,8%). Bei der sauren Hydrolyse von Proteinen wird es vollständig zerstört. Biologisch ist Tryptophan als essentielle Aminosäure von großer Bedeutung, vor allem auch als Vorläufer der Nicotinsäure.

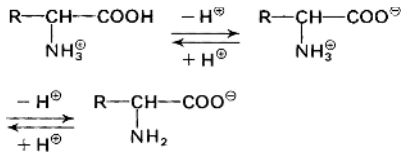
Tyrosin wurde aus Casein 1846 von *J. Liebig* erhalten. Es findet sich wie Phenylalanin in fast allen Proteinen zu 2–6%, im Seidenfibroin zu 10%. Durch enzymatische Oxidation wird es über Dihydroxyphenylalanin in die braunschwarzen Melanine überführt.

Valin wurde 1879 von *P. Schutzenberger* isoliert. Es ist eine essentielle Aminosäure und kommt in Fleischproteinen und in Cerealienproteinen zu 5–7%, in Ei- und Milchproteinen zu 7–8% vor. Bemerkenswert ist der hohe Valingehalt des Elastins (15,6%).

1.2.3 Physikalische Eigenschaften

1.2.3.1 Dissoziation

Aminosäuren liegen in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert als Kationen, Zwitterionen oder Anionen vor:



(1.3)

Bezeichnet man das Kation als ^{+}A, das dipolare Ion als $^{+}A^{-}$, und das Anion als A^{-}, dann ergibt sich für die Dissoziationskonstanten:

$$\frac{[^{\oplus}A^{\ominus}][H^{\oplus}]}{[^{\oplus}A]} = K_1 \qquad \frac{[A^{\ominus}][H^{\oplus}]}{[^{\oplus}A^{\ominus}]} = K_2 \tag{1.4}$$

Für den pH-Wert, bei dem nur dipolare Ionen vorliegen, den isoelektrischen Punkt (pI), gilt:

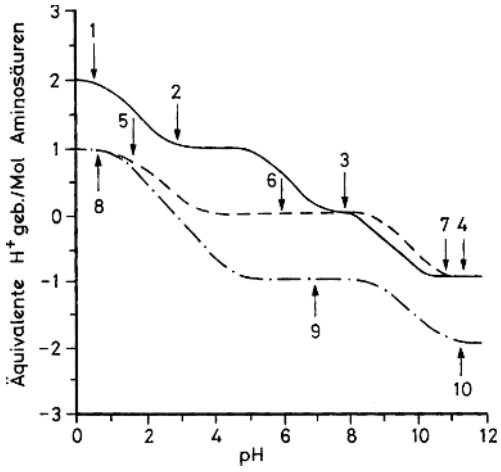


Abb. 1.2. Berechnete Titrationskurven von Glycin (– – –), Histidin (——) und Asparaginsäure (–·–·–). Die Ziffern an den Kurven beziehen sich auf die Ladungszustände der Aminosäuren in den jeweiligen pH-Bereichen: *1* $^{++}$His, *2* $^{++}$His^{-}, *3* $^{+}$His, *4* His^{-}, *5* $^{+}$Gly^{-}, *6* Gly, *7* Gly^{-}, *8* $^{+}$Asp, *9* $^{+}$Asp^{--}, *10* Asp^{--}

Tabelle 1.2. Apparente Dissoziationskonstanten und isoelektrische Punkte von Aminosäuren (25 °C)

Aminosäure	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pI
Alanin	2,34	9,69			6,0
Arginin	2,18	9,09	12,60		10,8
Asparagin	2,02	8,80			5,4
Asparaginsäure	1,88	3,65	9,60		2,8
Cystein	1,71	8,35	10,66		5,0
Cystin	1,04	2,10	8,02	8,71	5,1
Glutamin	2,17	9,13			5,7
Glutaminsäure	2,19	4,25	9,67		3,2
Glycin	2,34	9,60			6,0
Histidin	1,80	5,99	9,07		7,5
4-Hydroxyprolin	1,82	9,65			5,7
Isoleucin	2,36	9,68			6,0
Leucin	2,36	9,60			6,0
Lysin	2,20	8,90	10,28		9,6
Methionin	2,28	9,21			5,7
Phenylalanin	1,83	9,13			5,5
Prolin	1,99	10,60			6,3
Serin	2,21	9,15			5,7
Threonin	2,15	9,12			5,6
Tryptophan	2,38	9,39			5,9
Tyrosin	2,20	9,11	10,07		5,7
Valin	2,32	9,62			6,0
Propionsäure	4,87				
2-Propylamin	10,63				
β-Alanin	3,55	10,24			6,9
γ-Aminobuttersäure	4,03	10,56			7,3

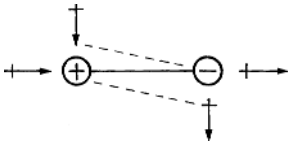
$$[^{\oplus}A] = \frac{[^{\oplus}A^{\ominus}][H^{\oplus}]}{K_1} = [A^{\ominus}] = \frac{[^{\oplus}A^{\ominus}]K_2}{[H^{\oplus}]}$$

$$[H^{\oplus}] = (K_1 \cdot K_2)^{0,5}$$

$$pI = 0{,}5\,(pK_1 + pK_2) \tag{1.5}$$

Die Dissoziationskonstanten von Aminosäuren lassen sich z.B. aus Titrationskurven ermitteln. Abb. 1.2 zeigt Titrationskurven von Glycin, Histidin und Asparaginsäure. In Tab. 1.2 sind die Dissoziationskonstanten einiger Aminosäuren zusammengestellt. Gegenüber den entsprechenden Carbonsäuren und Aminen ist bei den Aminosäuren die Acidität der Carboxylgruppe größer und die Basizität der Aminogruppe geringer (cf. die pK-Werte von Propionsäure, 2-Propylamin, Alanin). Wie ein Vergleich der pK-Werte von 2-Aminopropionsäure (Alanin) und 3-Aminopropionsäure (β-Alanin) zeigt, ist die Größe der Effekte von der Entfernung der funktionellen Gruppen abhängig. Als Ursachen sind beim Übergang Kation → Zwitterion der indukti-

ve Effekt der Ammoniumgruppe und beim Übergang Zwitterion → Anion die gegenüber dem Anion geringere Stabilisierung des Zwitterions durch Hydratation infolge Dipolabstoßung anzusehen (⊕—⊖ Zwitterion, + ⟶ Wasserdipol):



(1.6)

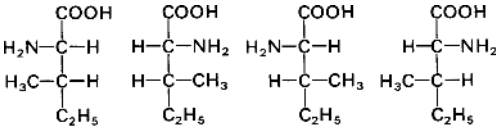
1.2.3.2 Konfiguration und optische Aktivität

Aminosäuren – ausgenommen Glycin – haben mindestens ein asymmetrisches C-Atom und sind optisch aktiv. Alle üblicherweise in Proteinen vorkommenden Aminosäuren haben die gleiche Konfiguration am α-C-Atom: Es sind L-Aminosäuren bzw. (S)-Aminosäuren* nach dem System von *Cahn-Ingold-Prelog* (mit Ausnahme von L-Cystein, das der (R)-Reihe zuzuordnen ist). D-Aminosäuren bzw. (R)-Aminosäuren kommen ebenfalls in der Natur vor, z.B. in einer Reihe von Peptiden mikrobiellen Ursprungs:



L-Aminosäure (S)-Aminosäure — D-Aminosäure (R)-Aminosäure (1.7)

Isoleucin, Threonin und 4-Hydroxyprolin haben zwei asymmetrische C-Atome, so daß jeweils vier Isomere vorliegen:



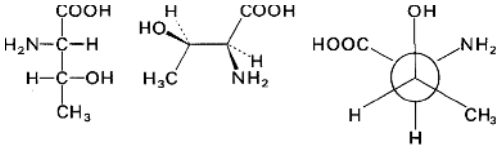
L-Isoleucin (2S:3S)-Isoleucin (Proteinbaustein) — D-Isoleucin (2R:3R)-Isoleucin — L-allo-Isoleucin (2S:3R)-Isoleucin — D-allo-Isoleucin (2R:3S)-Isoleucin

(1.8)

* Bei Aminosäuren wird ebenso wie bei Kohlenhydraten die D,L-Nomenklatur weiterhin bevorzugt.

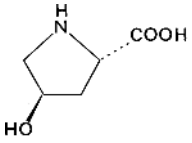
Tabelle 1.3. Spezifische Drehung von Aminosäuren ($[\alpha]_D^t$)

Aminosäure	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	$[\alpha]_D$
L-Alanin	0,97 mol/l HCl	15	+14,7°
	Wasser	22	+2,7°
	3 mol/1 NaOH	20	+3,0°
L-Cystin	1,02 mol/l HCl	24	−214,4°
L-Glutaminsäure	6.0 mol/l HCl	22,4	+31,2°
	Wasser	18	+11,5°
	1 mol/l NaOH	18	+10,96°
L-Histidin	6,0 mol/l HCl	22,7	+13,0°
	Wasser	25,0	−39,01°
	0,5 mol/l NaOH	20	−10,9°
L-Leucin	6,0 mol/l HCl	25,9	+15,1°
	Wasser	24,7	−10,8°
	3,0 mol/l NaOH	20	+7,6°



(Fischer-Projektion) — (Keilstrich-Formel) — (Newman-Projektion)

L-Threonin, (2S:3R)-Threonin (Proteinbaustein) (1.9)



L-4-Hydroxyprolin, (2S:4R)-Hydroxyprolin (Proteinbaustein) (1.10)

Die spezifische Drehung wäßriger Lösungen der Aminosäuren hängt stark vom pH-Wert ab. Sie durchläuft im allgemeinen im neutralen Bereich ein Minimum und steigt auf Zusatz von Säure bzw. Alkali (Tab. 1.3).

Die Trennung von Racematen, wie sie bei der Aminosäuresynthese im allgemeinen anfallen (cf. 1.2.5) ist mit verschiedenen Methoden möglich. So wird die selektive Kristallisation einer übersättigten Lösung des Racemats nach Animpfen mit einem Enantiomeren ebenso eingesetzt wie die fraktionierte Kristallisation diastereomerer Salze oder anderer Derivate,

z.B. der (S)-Phenylethylammoniumsalze von N-Acetylaminosäuren. Enzymatische Methoden bedienen sich der asymmetrischen Synthese, z.B. der Acylaminosäureanilide aus Acylaminosäuren und Anilin durch Papain:

$$\begin{aligned} &\text{D,L—R—CO—NH—CHR}^1\text{—COOH} \xrightarrow[\text{Papain}]{\text{Anilin}} \\ &\text{L—R—CO—NH—CHR}^1\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_5 \\ &+ \text{D—R—CO—NH—CHR}^1\text{—COOH} \end{aligned} \qquad (1.11)$$

oder der asymmetrischen Hydrolyse, z.B. von Aminosäureestern durch Esterasen, Aminosäureamiden durch Amidasen oder N-Acylaminosäuren durch Aminoacylasen:

$$\begin{aligned} &\text{D,L—H}_2\text{N—CHR—COOR}^1 \xrightarrow{\text{Esterase}} \\ &\text{L—H}_2\text{NCHR—COOH} + \text{D—H}_2\text{N—CHR—COOR}^1 \\ &\text{D,L—H}_2\text{N—CHR—CONHR}^1 \xrightarrow{\text{Amidase}} \\ &\text{L—H}_2\text{N—CHR—COOH} + \text{D—H}_2\text{N—CHR—CONHR}^1 \\ &\text{D,L—R—CO—NH—CHR}^1\text{—COOH} \xrightarrow{\text{Acylase}} \\ &\text{L—H}_2\text{N—CHR}^1\text{—COOH} \\ &+ \text{D—R—CO—NH—CHR}^1\text{—COOH} \end{aligned} \qquad (1.12)$$

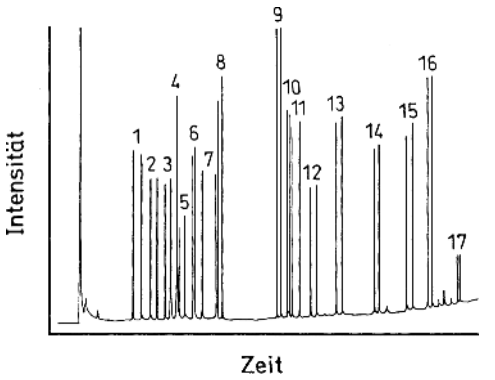


Abb. 1.3. Gaschromatogramm von N-Pentafluorpropanoyl-DL-Aminosäureisopropylestern an Chirasil-Val (N-Propionyl-L-valin-*tert*-butylamid-polysiloxan (*1*: D-, L-Ala, *2*: D-, L-Val, *3*: D-, L-Thr, *4*: Gly, *5*: D-, L-Ile, *6*: D-, L-Pro, *7*: D-, L-Leu, *8*: D-, L-Ser, *9*: D-, L-Cys, *10*: D-, L-Asp, *11*: D-, L-Met, *12*: D-, L-Phe, *13*: D-, L-Glu, *14*: D-, L-Tyr, *15*: D-, L-Orn, *16*: D-, L-Lys, *17*: D-, L-Trp; nach *Frank* et al., 1977)

Der Nachweis von D-Aminosäuren erfolgt durch enantioselektive HPLC oder GC chiraler Aminosäurederivate. Bei einer häufig angewandten Methode werden die Derivate in einer Vorsäule durch Reaktion mit o-Phthalaldehyd und einem chiralen Thiol hergestellt (cf. 1.2.4.2.4). Eine Alternative ist die Überführung der Aminosäuren in Trifluoracetylaminosäure-2-(R,S)-butylester. Ihre GC-Trennung zeigt Abb. 1.3.

1.2.3.3 Löslichkeit

Die Löslichkeit der Aminosäuren in Wasser ist sehr unterschiedlich. Neben dem extrem löslichen Prolin sind auch Hydroxyprolin, Glycin und Alanin gut löslich. Die übrigen Aminosäuren sind (Tab. 1.4) erheblich weniger löslich; sehr schwer löslich sind Cystin und Tyrosin. Zusatz von Säure oder Alkali erhöht die Löslichkeit durch Salzbildung. Auch die Anwesenheit anderer Aminosäuren setzt die Löslichkeit im allgemeinen herauf, so daß z.B. in Proteinhydrolysaten ganz andere Löslichkeitsverhältnisse anzutreffen sind, als bei der Betrachtung der einzelnen Komponenten.

Tabelle 1.4. Löslichkeit von Aminosäuren in Wasser (g/100 g Wasser)

	Temperatur (°C)				
Aminosäure	0	25	50	75	100
L-Alanin	12,73	16,51	21,79	28,51	37,30
L-Asparaginsäure	0,209	0,500	1,199	2,875	6,893
L-Cystin	0,005	0,011	0,024	0,052	0,114
L-Glutaminsäure	0,341	0,843	2,186	5,532	14,00
Glycin	14,18	24,99	39,10	54,39	67,17
L-Histidin	–	4,29	–	–	–
L-Hydroxyprolin	28,86	36,11	45,18	51,67	–
L-Isoleucin	3,791	4,117	4,818	6,076	8,255
L-Leucin	2,270	2,19	2,66	3,823	5,638
D,L-Methionin	1,818	3,381	6,070	10,52	17,60
L-Phenylalanin	1,983	2,965	4,431	6,624	9,900
L-Prolin	127,4	162,3	206,7	239,0	–
D,L-Serin	2,204	5,023	10,34	19,21	32,24
L-Tryptophan	0,823	1,136	1,706	2,795	4,987
L-Tyrosin	0,020	0,045	0,105	0,244	0,565
L-Valin	8,34	8,85	9,62	10,24	–

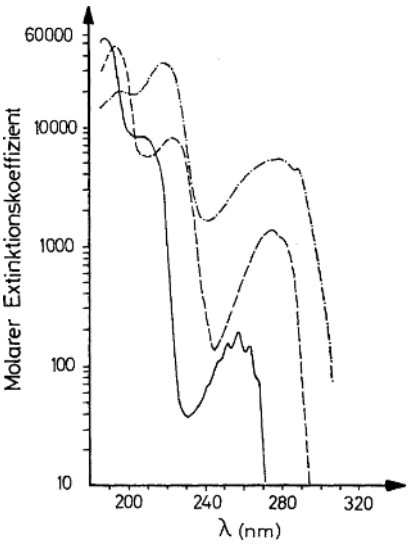


Abb. 1.4. UV-Absorption von Aminosäuren (nach *Lübke, Schröder, Kloss*, 1975)
–·–·– Trp, – – – Tyr, —— Phe

Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (g/100 g Lösungsmittel) ist wegen des polaren Charakters der Verbindungen nicht sehr gut. In Ether sind alle Aminosäuren unlöslich; in Ethanol sind nur Cystein und Prolin (1,5; 19 °C) relativ leicht löslich. Methionin, Arginin, Leucin (0,0217; 25 °C), Glutaminsäure (0,00035; 25 °C), Phenylalanin, Hydroxyprolin, Histidin und Tryptophan sind in Alkohol wenig löslich, Isoleucin relativ gut (0,09; 20 °C/0,13; 78–80 °C) in heißem Alkohol.

1.2.3.4 UV-Absorption

Die aromatischen Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan absorbieren im UV-Bereich mit Maxima bei 200–230 nm und bei 250–290 nm (Abb. 1.4). Bei Tyrosin führt die Dissoziation der phenolischen HO-Gruppe zu einer Verschiebung der Absorptionskurve um ca. 20 nm nach längeren Wellenlängen (Abb. 1.5). Die Absorption bei 280 nm wird zur Bestimmung von Proteinen und Peptiden herangezogen. Histidin, Cystein und Methionin absorbieren zwischen 200 und 210 nm.

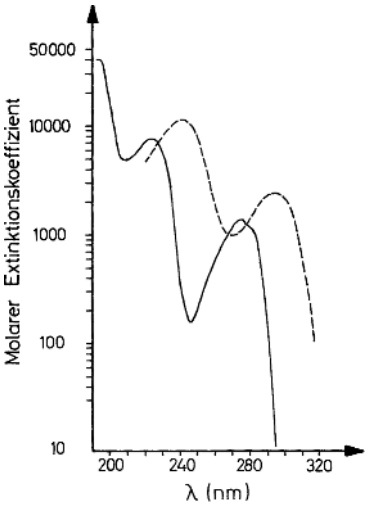


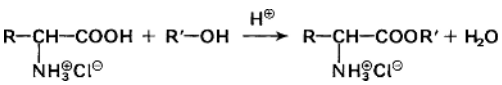
Abb. 1.5. pH-Abhängigkeit der UV-Absorption von Tyrosin (nach *Lübke, Schröder, Kloss*, 1975)
—— 0,1 mol/l HCl, – – – 0,1 mol/l NaOH

1.2.4 Chemische Reaktionen

Aminosäuren zeigen die üblichen Reaktionen von Carbonsäuren und Aminen. Besonderheiten sind durch die gleichzeitige Anwesenheit von Carboxyl- und Aminogruppen sowie gegebenenfalls noch weiteren funktionellen Gruppen gegeben. Im Zusammenhang mit der Zubereitung von Lebensmitteln durch Kochen, Braten und Backen sind für die Lebensmittelchemie auch Reaktionen bei Temperaturen von 100–220 °C von Interesse.

1.2.4.1 Veresterung der Carboxyl-Gruppe

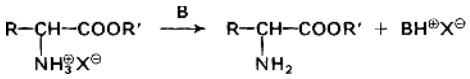
Aminosäuren sind einer säurekatalysierten Veresterung leicht zugänglich; mit Ethanol und HCl führt sie z.B. zu den Ethylesterhydrochloriden:



(1.13)

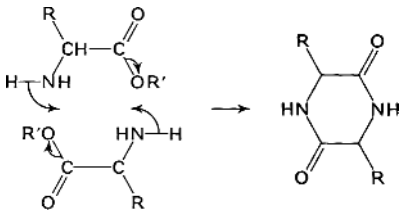
Die freien Ester sind aus den Salzen durch Einwirkung von Basen erhältlich und im Vakuum unzersetzt destillierbar. Auf einer fraktionierten Destillation der Ester beruhte die erste von *Emil Fischer*

entwickelte Methode zur Trennung von Aminosäuren:

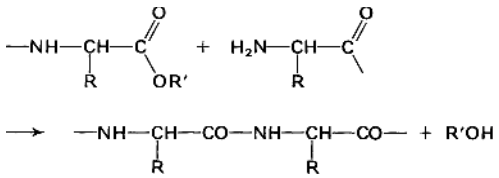


(1.14)

Freie Aminosäureester neigen zur Bildung cyclischer Dipeptide bzw. offenkettiger Polypeptide:



(1.15)



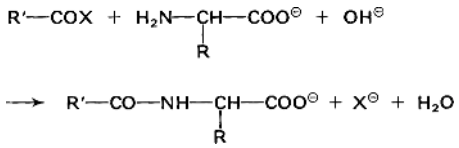
(1.16)

Als Schutzgruppen bei der Peptidsynthese spielen die mit Säuren leicht spaltbaren tert.-Butylester und die mit HBr/Eisessig bzw. durch katalytische Hydrierung spaltbaren Benzylester eine Rolle.

1.2.4.2 Reaktionen der Amino-Gruppe

1.2.4.2.1 Acylierung

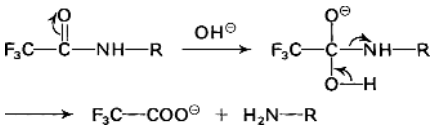
Als Acylierungsmittel kommen aktivierte Säurederivate in Frage, z.B. Säurehalogenide oder Säureanhydride:



(1.17)

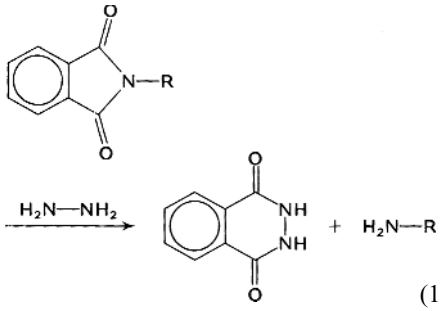
N-Acetylaminosäuren werden als Bestandteile chemisch definierter Diäten diskutiert und auch zur Supplementierung von pflanzlichen Proteinen zur Erhöhung der biologischen Wertigkeit. Ein Zusatz von freien Aminosäuren zu Lebensmitteln, die im Rahmen der Zubereitung erhitzt werden, ist nicht unproblematisch. Methionin kann z.B. mit reduzierenden Zuckern über eine *Strecker*-Reaktion Methional geben und damit ein Fehlaroma (off-flavour) verursachen. Andere essentielle Aminosäuren, wie z.B. Lysin und Threonin können durch ähnliche Reaktionen ihre biologische Wertigkeit verlieren. Es konnte gezeigt werden, daß N-Acetyl-L-methionin und N-Acetyl-L-threonin durch Ratten, das Methionin-Derivat auch durch den Menschen in gleicher Weise verwertbar sind wie die freien Aminosäuren. Im Falle des Lysins sind dagegen weder die α- und ε-Acetyl-Derivate noch das α,ε-Diacetyl-Derivat in der Lage, das Wachstum von Ratten signifikant zu erhöhen, wohl aber α- und ε- (α-Aminoacyl)- sowie α,ε-Di-(α-aminoacyl)-Derivate (cf. 1.3.4.4).

Für die Peptidsynthese sind leicht abspaltbare Acyl-Reste als Schutzgruppen von Bedeutung. Der Trifluoracetyl-Rest ist durch basenkatalysierte Hydrolyse unter milden Bedingungen zu entfernen:



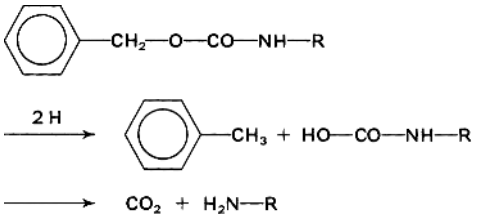
(1.18)

Der Phthalyl-Rest kann durch Hydrazinolyse abgespalten werden:

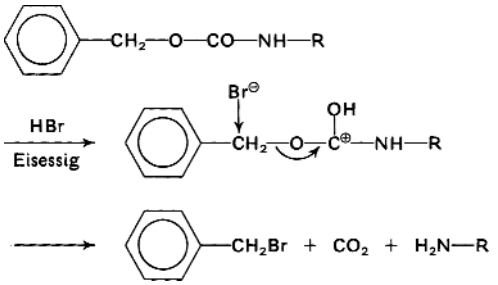


(1.19)

Die Benzyloxycarbonyl-Gruppe kann sowohl durch katalytische Hydrierung als auch durch HBr/Eisessig entfernt werden:

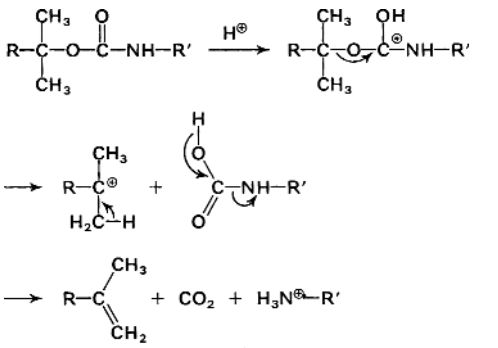


(1.20)



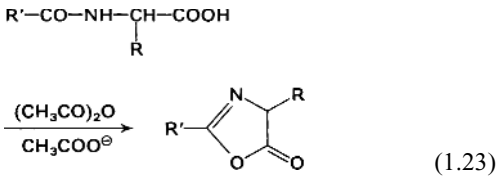
(1.21)

tert.-Alkoxycarbonyl-Reste, z.B. die tert.-Butyloxycarbonyl-Gruppe, sind säurekatalytisch leicht abspaltbar:



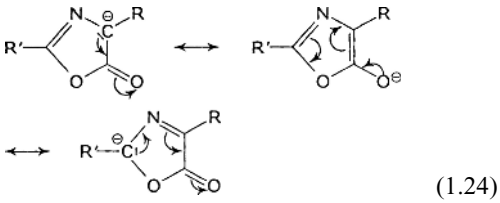
(1.22)

N-Acyl-Derivate von Aminosäuren gehen unter Wasserabspaltung in Oxazolinone (Azlactone) über:

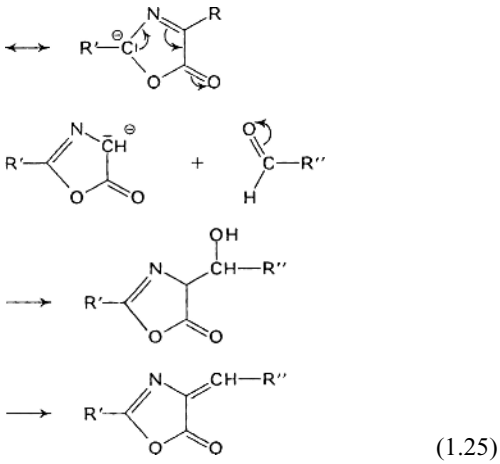


(1.23)

Dies sind sehr reaktionsfähige Zwischenprodukte, da sie ein mesomerie-stabilisiertes Anion bilden, das z.B. mit Aldehyden reagieren kann.
Man macht von dieser Reaktion bei der Synthese von Aminosäuren Gebrauch, indem man vom Azlacton des Glycins ausgeht:

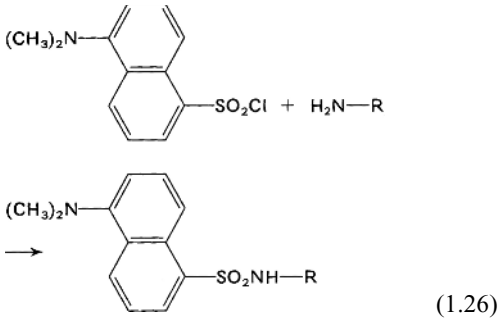


(1.24)



(1.25)

Analytisch von großer Bedeutung ist die Acylierung mit 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäurechlorid (Dansylchlorid, DANS-Cl):

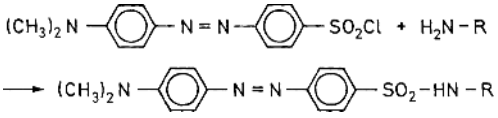


(1.26)

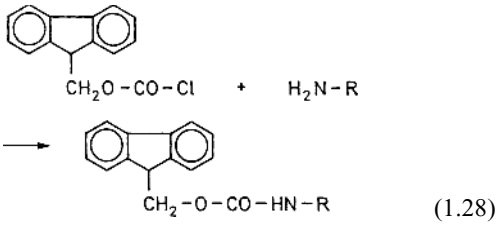
Die Arylsulfonyl-Derivate sind gegen Säurehydrolyse sehr stabil, so daß die Reaktion zur Ermittlung von N-terminalen Aminosäuren und

von freien ε-Amino-Gruppen in Peptiden und Proteinen geeignet ist. Die Dansyl-Derivate fluoreszieren im UV-Licht. Die Nachweisgrenze liegt im Nanomolbereich und ist etwa um den Faktor 100 niedriger als die von 2,4-Dinitrophenylaminosäuren.

Dimethylaminoazobenzolsulfonylchlorid (DABS-Cl) und 9-Fluorenylmethylchlorformiat (FMOC) erfassen Aminosäuren (cf. Formel 1.27 und 1.28) einschließlich Prolin und Hydroxyprolin. Die fluoreszierenden Derivate können nach HPLC-Trennung quantitativ bestimmt werden.



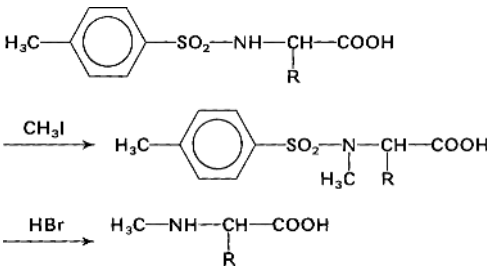
(1.27)



(1.28)

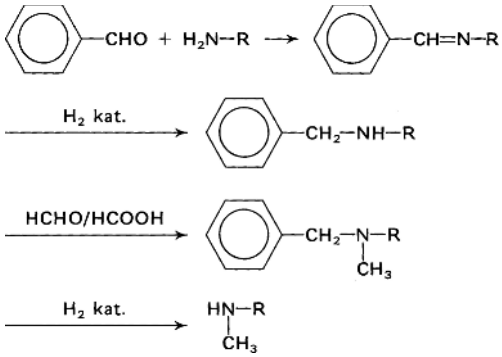
1.2.4.2.2 Alkylierung und Arylierung

N-Methylaminosäuren werden durch Umsetzung von N-Tosylaminosäuren mit Methyljodid und anschließender Detosylierung mit HBr erhalten:



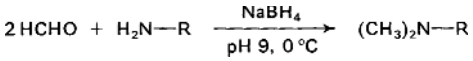
(1.29)

Ein anderer Weg führt über die durch Reaktion mit Benzaldehyd zugängliche Benzylidenverbindung, die mit HCHO/HCOOH methyliert wird. Die Benzylgruppe läßt sich dann hydrogenolytisch entfernen:



(1.30)

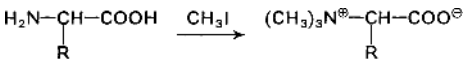
Dimethylaminosäuren sind durch Umsetzung mit HCHO unter Reduktion zugänglich:



(1.31)

Die entsprechende Umsetzung von Proteinen wird diskutiert als mögliche Schutzreaktion für ε-Aminogruppen, die auf diese Weise in Lebensmitteln der *Maillard*-Reaktion entzogen werden können (cf. 1.4.6.2.2).

Die direkte Umsetzung von Aminosäuren mit einem Methylierungsreagenz, z.B. Methyljodid oder Dimethylsulfat führt über die Methyl- und Dimethyl-Verbindungen zu den Trimethyl-Derivaten, die als Betaine bezeichnet werden:



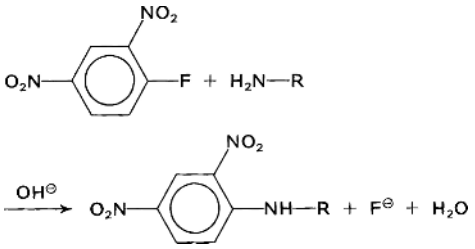
(1.32)

Wie Tab. 1.5 zeigt, kommen Betaine in tierischem und pflanzlichem Material vor.

Die Umsetzung mit 1-Fluor-2,4-dinitro-benzol (FDNB) führt zu N-2,4-Dinitrophenyl-Aminosäuren (DNP-Aminosäuren), gelben, gut kristallisierenden Verbindungen. Die Reaktion ist wichtig für die Markierung von N-terminalen Aminosäure-Resten und freien ε-Aminogruppen in Peptiden und Proteinen, da die DNP-Aminosäuren unter den Bedingungen der sauren Hydrolyse stabil sind:

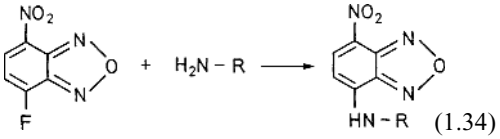
Tabelle 1.5. Vorkommen von N-Trimethylaminosäuren $(CH_3)_3N^+ - CHR - COO^-$ (Betaine)

Aminosäure	Betain	Vorkommen
β-Alanin	Homobetain	Fleischextrakt
γ-Amino-buttersäure	Actinin	Muscheln
Glycin	Betain	Zuckerrübe, andere tierische und pflanzliche Materialien
Histidin	Herzynin	Champignon
β-Hydroxy-γ-amino-buttersäure	Carnitin	Säugetiermuskel, Hefe, Weizenkeime, Fisch, Leber, Molke, Muscheln
4-Hydroxyprolin	Betonicin	Jackbohne
Prolin	Stachydrin	Stachys, Orangenblätter, Zitronenschale, Alfalfa, Luzerne, Aspergillus oryzae



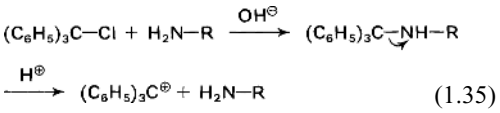
(1.33)

Ein weiteres Arylierungsreagenz ist 7-Fluor-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBD-F), das auch als Chlorverbindung (NBD-Cl) verwendet wird und zu Derivaten führt, die für eine Aminosäureanalyse durch HPLC-Trennung geeignet sind:



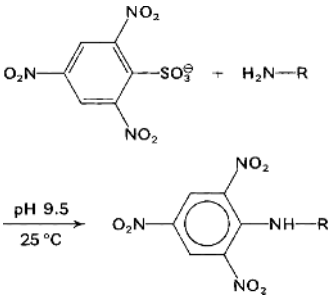
(1.34)

Triphenylmethylchlorid (Tritylchlorid) liefert mit Aminosäureestern N-Tritylderivate, die gegen Alkali stabil, aber infolge der Stabilität des Triphenylmethyl-Kations sehr labil gegenüber Säuren sind:



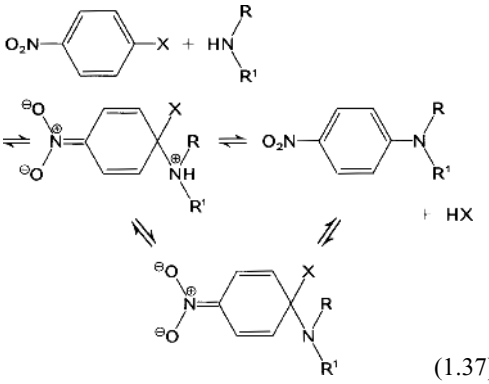
(1.35)

Ebenfalls analytisch von Bedeutung ist die Reaktion mit Trinitrobenzolsulfonsäure, die zu gelben Derivaten führt und zur fotometrischen Bestimmung von Proteinen genutzt wird:



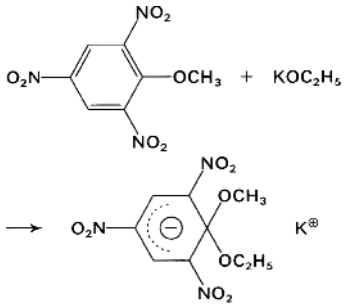
(1.36)

Es handelt sich um eine nucleophile aromatische Substitution, die über ein Additionsprodukt (*Meisenheimer*-Komplex) verläuft. Die Reaktion verläuft nur dann unter milden Bedingungen, wenn die am Benzolring auftretende negative Ladung durch elektronenanziehende Substituenten stabilisiert wird:



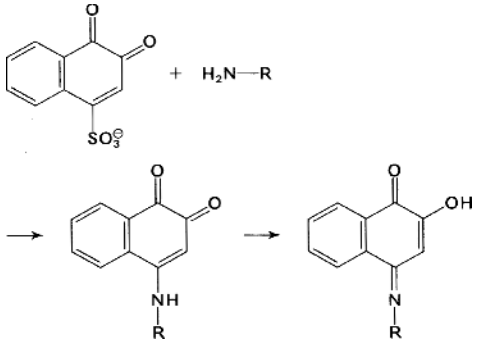
(1.37)

Der direkte Beweis für die Bildung eines *Meisenheimer*-Komplexes konnte durch Isolierung des Additionsproduktes bei der Reaktion von 2,4,6-Trinitroanisol mit Kaliumethylat erbracht werden:



(1.38)

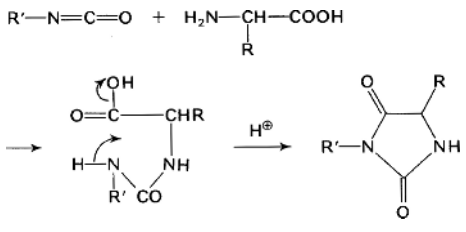
Analog verläuft die Reaktion mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure (*Folin*-Reagenz), bei der ein roter Farbstoff entsteht:



(1.39)

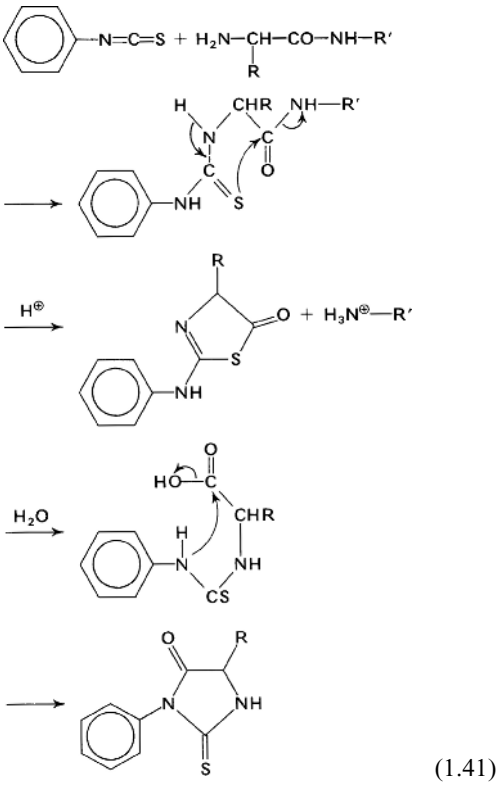
1.2.4.2.3 Carbamoylierung und Thiocarbamoylierung

Aminosäuren reagieren mit Isocyanaten zu Carbamoylderivaten, die beim Erhitzen in saurem Medium zu 2,4-Dioxoimidazolidinen (Hydantoinen) cyclisieren:



(1.40)

Durch eine entsprechende Reaktion mit Phenylisothiocyanat ist ein stufenweiser Abbau von Peptiden (*Edman*-Abbau) möglich, der für die Sequenzanalyse von großer Bedeutung ist:

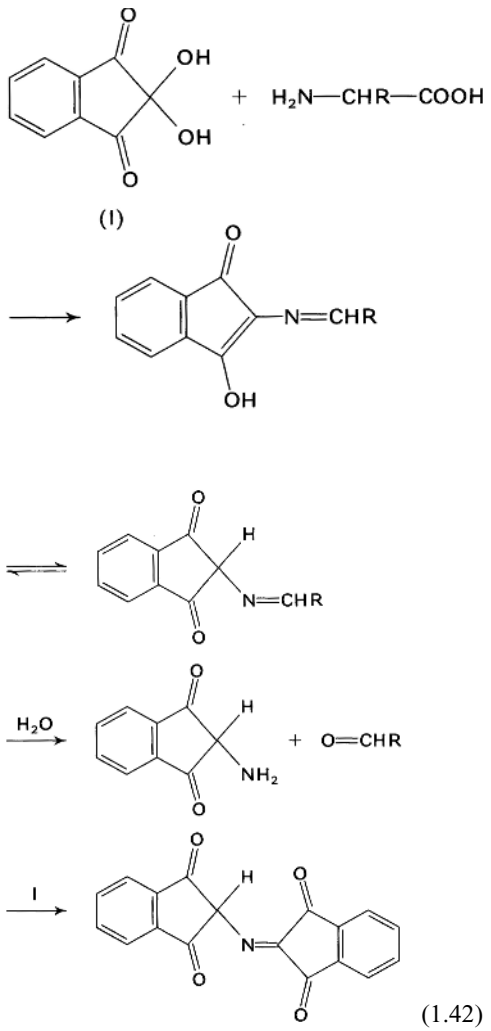


(1.41)

Das im ersten Schritt (Kupplung) unter alkalischen Bedingungen gebildete Phenylthiocarbamoylderivat (PTC-Peptid) wird im zweiten Schritt (Spaltung) mit wasserfreier Trifluoressigsäure nichthydrolytisch in das Anilinothiazolinon als Derivat der N-terminalen Aminosäure und das um diese verkürzte Restpeptid gespalten. Das Thiazolinon ist wegen seiner Instabilität für eine Identifizierung der N-terminalen Aminosäure nicht geeignet und wird deshalb nach Abtrennung vom Restpeptid im dritten Schritt (Konversion) in wäßriger HCl über die Phenylthiocarbamoylaminosäure in das Phenylthiohydantoin überführt, während das Restpeptid einem neuen Cyclus zugeführt wird.

1.2.4.2.4 Reaktionen mit Carbonyl-Verbindungen

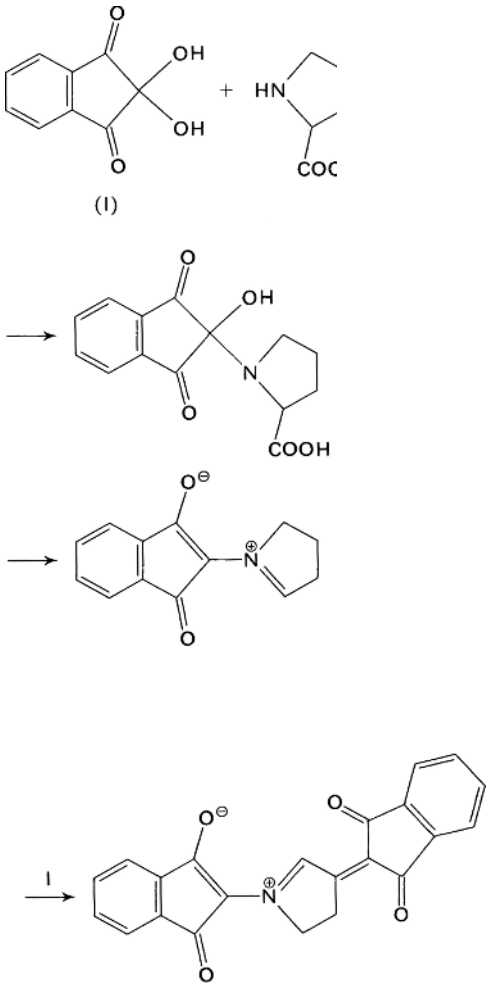
Aminosäuren reagieren mit Carbonyl-Verbindungen zu Azomethinen. Enthält die Carbonyl-Verbindung eine elektronenanziehende Gruppe, z.B. eine zweite Carbonyl-Gruppe, dann erfolgt unter Decarboxylierung eine Transaminierung. Die Reaktion ist als *Strecker*-Abbau bekannt und spielt in Lebensmitteln eine Rolle, da hier vielfach Dicarbonyl-Verbindungen aus der *Maillard*-Reaktion zur Verfügung stehen (cf. 4.2.4.4.7). Die aus den Aminosäuren gebildeten Aldehyde (*Strecker*-Aldehyde) sind Aromastoffe (cf. 5.3.1.1)



(1.42)

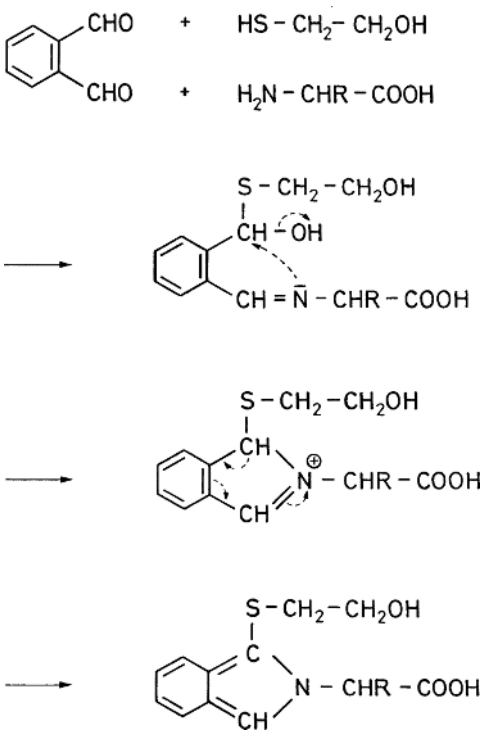
Ein Spezialfall des *Strecker*-Abbaus ist die Ninhydrin-Reaktion, die für die quantitative fotometrische Bestimmung der Aminosäuren von großer Bedeutung ist (cf. Formel 1.42). Der entstehende blauviolette Farbstoff absorbiert bei 570 nm.

Die Nachweisgrenze liegt bei 1 nmol–500 pmol. Mit Prolin wird ein gelber Farbstoff mit λ_{max} = 440 mm gebildet (cf. Formel 1.43).



(1.43)

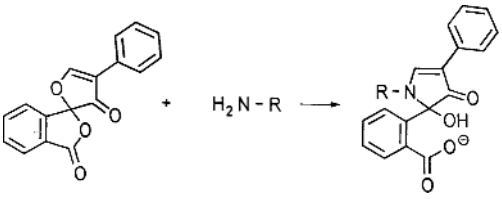
Zu fluoreszierenden Isoindolderivaten (λ_{ex} = 330 nm, λ_{em} = 455 nm) führt die Reaktion von Aminosäuren mit o-Phthaldialdehyd (OPA) und Mercaptoethanol:



(1.44)

Die Derivate werden zur Aminosäureanalyse über eine HPLC-Trennung herangezogen. Zum Nachweis von D-Aminosäuren wird ein chirales Thiol, z.B. N-Isobutyryl-L-cystein, anstatt Mercaptoethanol eingesetzt. Die Nachweisgrenze liegt bei 1 pmol. Als Marker ist die sehr schnell racemisierende Asparaginsäure besonders geeignet. Ein Nachteil der Methode ist, daß Prolin und Hydroxyprolin nicht erfaßt werden. Angewandt wird die Methode z.B. in der Fruchtsaftanalytik, wobei hohe Gehalte an D-Aminosäuren auf eine bakterielle Kontamination oder Verwendung hochkonzentrierter Säfte hindeutet. Umgekehrt weist bei fermentierten Lebensmitteln (Käse, Soja- und Fischsoßen, Weinessig) ein zu geringer Gehalt an D-Aminisäuren auf nicht fermentierte Imitate hin.

Fluorescamin reagiert mit primären Aminen und Aminosäuren bei Raumtemperatur unter alkalischen Bedingungen zu fluoreszierenden Pyrrolidonen ($\lambda_{ex} = 390\,nm, \lambda_{em} = 474\,nm$). Die Nachweisgrenze liegt bei 50–100 pmol:



(1.45)

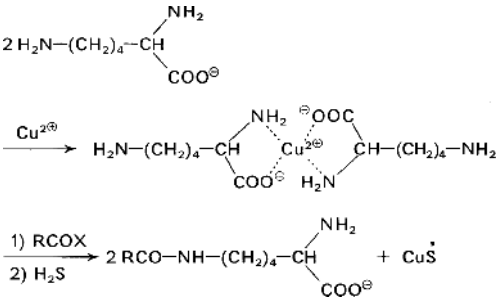
Das überschüssige Reagenz wird sehr schnell zu wasserlöslichen und nichtfluoreszierenden Verbindungen hydrolysiert.

1.2.4.3 Reaktionen unter Beteiligung weiterer funktioneller Gruppen

Die Mehrzahl dieser Reaktionen ist in den Fällen von Interesse, in denen α-Amino-Gruppe und α-Carboxyl-Gruppe blockiert sind, also z.B. bei Peptiden und Proteinen. Sie werden deshalb ausführlich bei den Reaktionen zur Modifizierung von Proteinen behandelt (cf. 1.4.4 und 1.4.6.2). Hier werden nur einige Reaktionen aufgeführt, die auch für die freien Aminosäuren von Bedeutung sind.

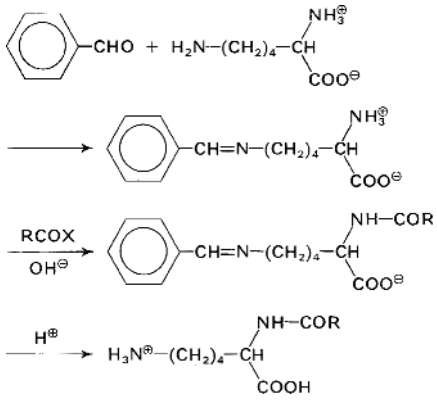
1.2.4.3.1 Lysin

Beim Vorliegen von zwei Amino-Gruppen ist der selektive Umsatz der einen oder anderen Gruppe von Bedeutung. Bei Lysin ist eine selektive Acylierung der ε-Amino-Gruppe durch Umsetzung des Cu-Komplexes möglich:



(1.46)

Umgekehrt ist über die Benzyliden-Verbindung auch eine selektive Reaktion an der α-Amino-Gruppe möglich:

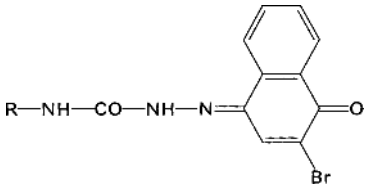


(1.47)

ε-N-Benzyliden-L-lysin ist wie auch ε-N-Salicyliden-L-lysin im Rattenwachstumstest ebenso wirksam wie L-Lysin selbst. Die unter Bräunung verlaufende *Maillard*-Reaktion ist dagegen bei diesen Derivaten stark verlangsamt. Die Verbindungen sind deshalb für die Supplementierung von Lebensmitteln interessant.

1.2.4.3.2 Arginin

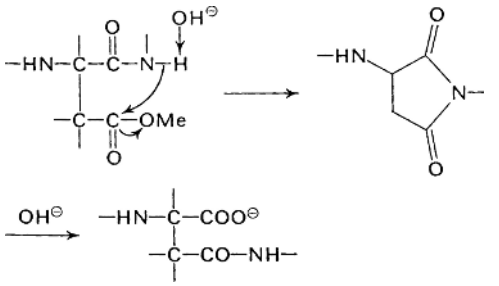
Die Guanidyl-Gruppe der Aminosäure gibt mit α-Naphthol und Hypobromit einen roten Farbstoff folgender Struktur:



(1.48)

1.2.4.3.3 Asparaginsäure und Glutaminsäure

Für selektive Reaktionen an den beiden Carboxylgruppen kann man die größere Veresterungsgeschwindigkeit der β- bzw. γ-Carboxylgruppe ausnutzen. Umgekehrt verläuft bei den Diestern die säurekatalysierte Hydrolyse an der β- bzw. γ-Carboxylgruppe schneller, da die Anlagerung eines Protons infolge der größeren Entfernung von der Ammoniumgruppe erleichtert ist. Bei der alkalischen Hydrolyse von peptidgebundenen Methyl- bzw. Ethylestern der Asparaginsäure bzw. Glutaminsäure können Isopeptidbindungen gebildet werden:

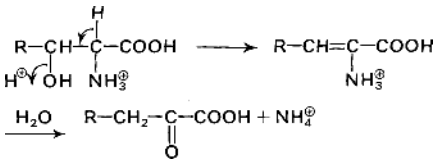


(1.49)

Decarboxylierung von Glutaminsäure liefert γ-Aminobuttersäure. Die Verbindung, die u.a. im Wein vorkommt (cf. 20.2.6.9), schmeckt sauer und verursacht oberhalb der Erkennungsschwelle (0,02 mmol/l, Wasser) ein trockenes Mundgefühl.

1.2.4.3.4 Serin und Threonin

Unter den Bedingungen der sauren oder alkalischen Hydrolyse von Proteinen können unter β-Eliminierung von Wasser die entsprechenden α-Ketosäuren gebildet werden:



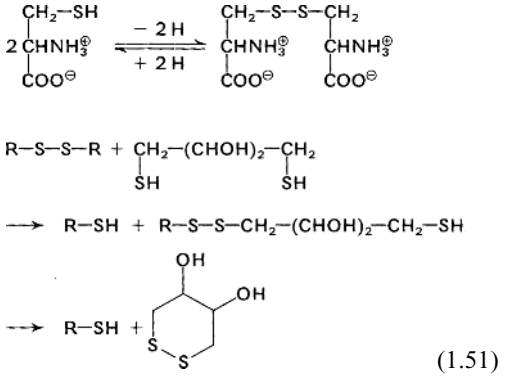
(1.50)

Die aus Threonin entstehende α-Ketobuttersäure kann über eine Transaminierungsreaktion α-Aminobuttersäure als neue Aminosäure liefern.

Die Reaktion ist für Verluste an Hydroxy-Aminosäuren bei der Hydrolyse von Proteinen verantwortlich. Um zu zuverlässigen Werten für diese Aminosäuren zu kommen, wird verschieden lang hydrolysiert und auf die Hydrolysezeit 0 extrapoliert.

1.2.4.3.5 Cystein und Cystin

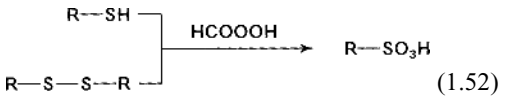
Cystein geht bereits durch milde Oxidation (I_2 Kaliumhexacyanoferrat (III)) in das Disulfid Cystin über. Umgekehrt ist die Reduktion von Cystin mit $NaBH_4$ oder mit Thiolen (Mercaptoethanol, Dithiothreit) möglich:



(1.51)

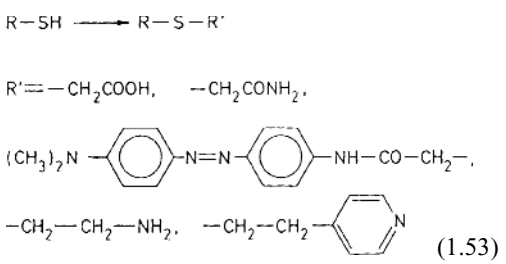
Die Gleichgewichtskonstanten für die Reduktion von Cystin (pH 7,25 °C) mit Mercaptoethanol und Dithiothreit liegen bei 1 und 10^4.

Stärkere Oxidation, z.B. mit Perameisensäure, führt zur entsprechenden Sulfonsäure, der Cysteinsäure:



(1.52)

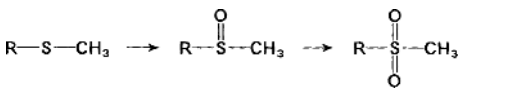
Die Umsetzung von Cystein mit alkylierenden Reagentien führt zu Thioethern. Vielbenutzte Alkylierungsmittel sind Jodessigsäure, Jodacetamid, Dimethylaminoazobenzoljodacetamid, Ethylenimin, 4-Vinylpyridin:



(1.53)

1.2.4.3.6 Methionin

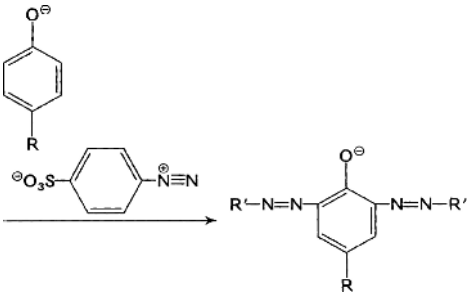
Methionin ist über das Sulfoxid zum Sulfon oxidierbar. Die Reaktion kann bei der Lebensmittelverarbeitung zu Verlusten an dieser essentiellen Aminosäure führen:



(1.54)

1.2.4.3.7 Tyrosin

Tyrosin reagiert ebenso wie Histidin mit diazotierter Sulfanilsäure (*Pauly*-Reagenz) zu einem roten Farbstoff:



(1.55)

1.2.4.4 Reaktionen von Aminosäuren bei höheren Temperaturen

Reaktionen bei höheren Temperaturen spielen im Zusammenhang mit der Lebensmittelzubereitung eine große Rolle. Beim Kochen, Braten, Backen und Fritieren entwickelt sich bei vielen Lebensmitteln ein für den erhitzten Zustand typisches Aroma, an dem Aminosäuren als Vorläufer beteiligt sind. Untersuchungen an Lebensmitteln und an Modellsystemen haben gezeigt, daß die charakteristischen Aromastoffe über die *Maillard*-Reaktion entstehen und Folgeprodukte insbesondere von Cystein, Methionin, Ornithin und Prolin sind (Reaktionsaromen, cf. 12.9.3).

1.2.4.4.1 Acrylamid

Zu den flüchtigen Verbindungen, die beim Erhitzen von Lebensmitteln entstehen, gehört das toxische Acrylamid (cf. 9.7.3). Modellversuche haben ergeben, daß es aus Reaktionen von Asparagin mit reduzierenden Kohlenhydraten bzw. daraus gebildeten Spaltprodukten (u.a. 2-Butandion, 2-Oxopropanal) hervorgeht.

Die Bildung wird durch Temperaturen > 100 °C und/oder längere Reaktionszeiten gefördert, wobei in Modellversuchen die höchsten Ausbeuten bezogen auf Asparagin bei ca. 0,1–1 mol % liegen. Cystein und Methionin bilden in Gegenwart von Glucose ebenfalls Acrylamid, allerdings liegen die Ausbeuten wesentlich niedriger als aus

Asparagin. Auch bei der thermischen Reaktion von Acrolein mit Ammoniak entsteht Acrylamid, aber ebenfalls nur in geringem Umfang.

Obwohl unter rein stöchiometrischen Gesichtspunkten der Abbau von Asparagin durch Abspaltung von CO_2 und NH_3 direkt zum Acrylamid denkbar wäre, ist der Bildungsverlauf recht komplex, wobei verschiedene Vorschläge zum Mechanismus existieren. So wurde gezeigt, daß aus der Reaktion von Asparagin mit β-Dicarbonylverbindungen unter Bildung der *Schiff* schen Base und nachfolgende Decarboxylierung und Hydrolyse im Sinne einer *Strecker*-Reaktion erhebliche Mengen des 3-Aminopropionamids entstehen (Abb. 1.6). In Modellstudien sowie auch durch Zusatzversuche bei Lebensmitteln (Kakao, Käse) konnte gezeigt werden, daß die Abspaltung von Ammoniak aus 3-Aminopropionamid bei höherer Temperatur relativ leicht erfolgt und sogar in Abwesenheit von Kohlenhydraten zu sehr hohen Ausbeuten an Acrylamid (> 60 mol %) führt. 3-Aminopropionamid, das als biogenes Amin des Asparagins aufzufassen ist, stellt somit ein transientes Intermediat der Acrylamidbildung bei Lebensmitteln dar. Die Verbindung wurde inzwischen auch in verschiedenen Lebensmitteln nachgewiesen.

Ein weiterer Mechanismus (Abb. 1.8, rechts) geht von einem direkten Zerfall der *Schiff* schen Base aus einem reduzierenden Kohlenhydrat und Asparagin über instabile, analytische nicht erfassbare Intermediate aus. Es wird dabei angenommen, daß das durch Decarboxylierung der *Schiff* schen Base entstehende Ylid unter Spaltung der C-N-Bindung direkt in Acrylamid und eine 1-Amino-2-Hexulose zerfällt. Als weiterer Mechanismus (Abb. 1.8, links) wurde die Oxidation der *Schiff* schen Base und nachfolgende Decarboxylierung vorgeschlagen, wobei ein Intermediat entsteht, das nach Enolisierung und Hydrolyse in 3-Aminopropionamid zerfallen kann. Letzteres kann dann unter Ammoniakabspaltung in Acrylamid übergehen.

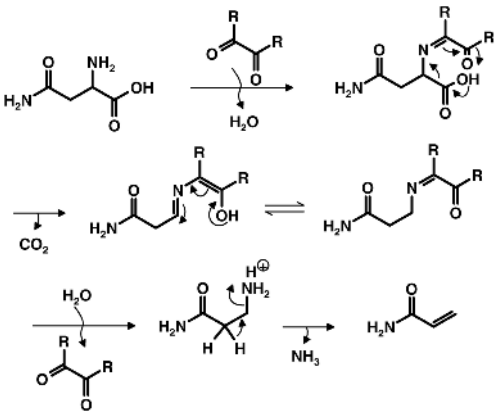


Abb. 1.6. Bildung von 3-Aminopropionamid (3-APA) aus der Strecker-Reaktion von Asparagin und nachfolgende Desaminierung zum Acrylamid (nach *Granvogl* et al., 2006)

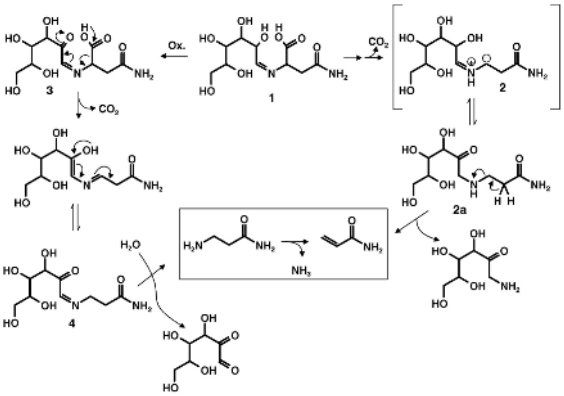


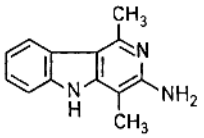
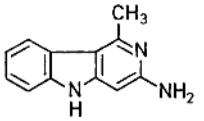
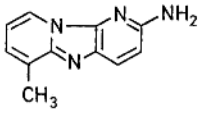
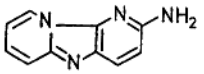
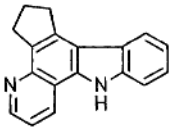
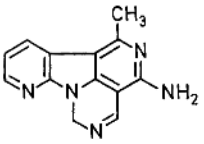
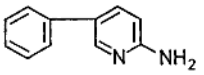
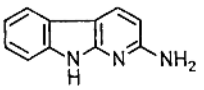
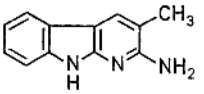
Abb. 1.7. Reaktionswege zu Acrylamid aus der Schiff'schen Base von Asparagin und Glucose (nach *Stadler* et al., 2004 und *Granvogl* et al., 2006)

1.2.4.4.2 Mutagene Heterocyclen

Ende der siebziger Jahre wurde nachgewiesen, daß verkohlte Oberflächenpartien von gegrilltem Fisch und Fleisch und die beim Grillen aufgefangenen Rauchkondensate eine starke mutagene Wirkung im mikrobiellen Test *(Salmonella typhimurium, Strain TA 98)* haben. In Modellversuchen konnte gezeigt werden, daß Pyrolyseprodukte von Aminosäuren und Proteinen für die Wirkung verantwortlich sind. In Tab. 1.6 sind aus Aminosäurepyrolysaten isolierte mutagene Verbindungen zusammengestellt. Es handelt sich um Pyridoindole, Pyridoimidazole und Tetraazafluoranthene.

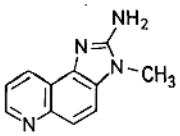
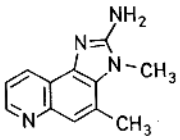
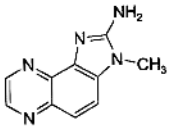
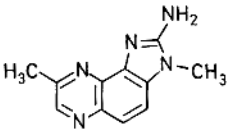
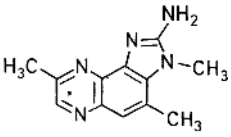
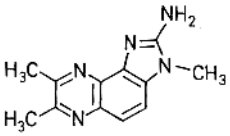
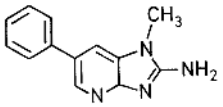
Zur gleichen Zeit stellte sich heraus, daß mutagene Verbindungen aus Aminosäuren und Proteinen

Tabelle 1.6. Mutagene Verbindungen aus Pyrolysaten von Aminosäuren und Proteinen

Mutagene Verbindung	Kurzbezeichnung	Pyrolisierte Verbindung	Struktur
3-Amino-1,4-dimethyl-5H-pyrido[4,3-*b*]indol	Trp-P-1	Tryptophan	
3-Amino-1-methyl-5H-pyrido[4,3-*b*]indol	Trp-P-2	Tryptophan	
2-Amino-6-methyldipyrido [1,2-*a*:3′,2′-*d*]imidazol	Glu-P-1	Glutaminsäure	
2-Aminodipyrido[1,2-*a*:3′,2′-*d*]imidazol	Glu-P-2	Glutaminsäure	
3,4-Cyclopentenopyrido[3,2-*a*]carbazol	Lys-P-1	Lysin	
4-Amino-6-methyl-1H-2,5,10, 10*b*-tetraazafluoranthen	Orn-P-1	Ornithin	
2-Amino-5-phenylpyridin	Phe-P-1	Phenylalanin	
2-Amino-9H-pyrido[2,3-*b*]indol	AαC	Sojaglobulin	
2-Amino-3-methyl-9H-pyrido[2,3-*b*]indol	MeAαC	Sojaglobulin	

auch bei niedrigeren Temperaturen entstehen können. Die in Tab. 1.7 zusammengestellten Verbindungen wurden aus Fleischextrakt, fritiertem Fleisch, gegrilltem Fisch und aus erhitzten Modellmischungen auf der Basis von Kreatin, einer Aminosäure (Glycin, Alanin, Threonin) und Glucose erhalten. Es handelt sich überwiegend um Imidazochinoline und Imidazochinoxaline.

Tabelle 1.7. Mutagene Verbindungen aus verschiedenen erhitzten Lebensmitteln und aus Modellsystemen

Mutagene Verbindung	Kurz-bezeichnung	Lebensmittel Modellsystem[a]	Struktur
2-Amino-3-methylimidazo-[4,5-*f*]chinolin	IQ	1, 2, 3	
2-Amino-3,4-dimethylimidazo-[4,5-*f*]chinolin	MeIQ	3	
2-Amino-3-methylimidazo-[4,5-*f*]chinoxalin	IQx	2	
2-Amino-3,8-dimethylimidazo-[4,5-*f*]chinoxalin	MeIQx	2, 3	
2-Amino-3,4,8-trimethylimidazo-[4,5-*f*]chinoxalin	4,8-Di MeIQx	2, 3, 5, 6	
2-Amino-3,7,8-trimethylimidazo-[4,5-*f*]chinoxalin	7,8-Di MeIQx	4	
2-Amino-1-methyl-6-phenyl-imidazo-[4,5-*b*]pyridin	PhIP	2	

[a] 1: Fleischextrakt; 2: Gegrilltes Fleisch; 3: Gegrillter Fisch; 4: Modellmischung Kreatinin, Glycin, Glucose; 5: wie 4, aber Alanin; 6: wie 4, aber Threonin

Die höchsten Konzentrationen (μg/kg) wurden im Fleischextrakt gefunden: IQ (0–15), MeIQ (0–6), MelQx (0–80). Ein Modellversuch, der auf Vorgänge im Fleisch zielt, zeigt, daß heterocyclische Amine bei Temperaturen um 175 °C schon nach 5 min nachweisbar sind.

Für ihre Bildung aus Creatinin, Folgeprodukten der *Maillard*-Reaktion (Pyridine, Pyrazine, cf. 4.2.4.3) und Aminosäuren wird der in Abb. 1.8 dargestellte Weg angenommen.

Die Toxizität beruht auf der heteroaromatischen Aminofunktion. Genotoxisch aktiv sind die Ami-

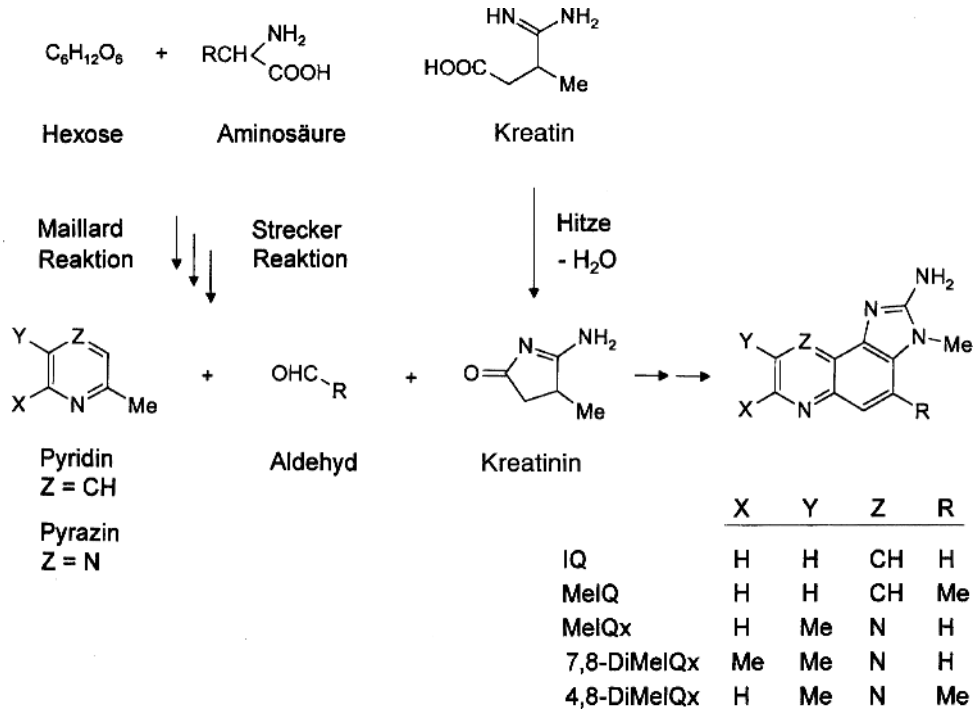
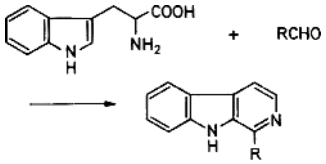


Abb. 1.8. Bildung heterocyclischer Amine beim Erhitzen eines Modellsystems aus Kreatin, Glucose und einer Aminosäuremischung entsprechend den Konzentrationen in Rindfleisch (nach *Arvidsson* et al., 1997). Abkürzungen beziehen sich auf Tab. 1.7

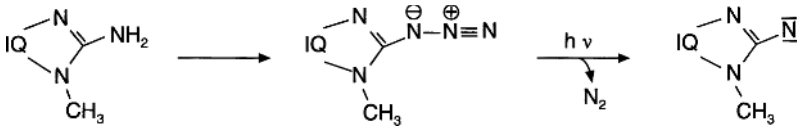
ne nach oxidativer metabolischer Überführung in ein starkes Elektrophil, z.B. ein Nitren. Synthetisch werden solche Nitrene für Modellversuche, wie in Formel 1.57 angegeben, hergestellt. Diese Versuche haben für MeIQ, IQ und MeIQx ein besonders hohes genotoxisches Potential ergeben. Die Verbindungen der Tab. 1.6 sind durch Nitrit in schwach saurer Lösung desaminierbar und damit inaktivierbar.

Die β-Carboline Norharman (I, R = H) und Harman (I,R = CH_3) sind als Bestandteile des Tabakrauchs schon länger bekannt. Ihre Bildung erfolgt aus Tryptophan und Formaldehyd bzw. Acetaldehyd (Formel 1.56):

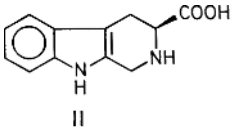


(1.56)

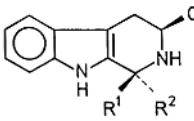
Tetrahydro-β-carbolin-3-carbonsäure (II) und (1S, 3S) -(III) sowie (1R, 3S)-1-Methyltetrahydro-β-carbolin-3-carbonsäure (IV) wurden in Bier (II: 2–11 mg/l, III + IV: 0,3–4 mg/l) und Wein (II: 0,8–1,7 mg/l, III + IV: 1,3–9,1 mg/l) nachgewiesen. Das Verhältnis der Diastereomeren III und IV lag durchweg bei 2:1 (Formel 1.58):



(1.57)



II



III $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$
IV $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$

(1.58)

Die Verbindungen sind pharmakologisch aktiv.

1.2.5 Synthetische Aminosäuren zur Verbesserung der biologischen Wertigkeit von Nahrungsproteinen (Fortifying Foods)

Über den Bedarf des Menschen an essentiellen Aminosäuren und über den Gehalt einiger wichtiger Nahrungsproteine an diesen Aminosäuren orientiert Tab. 1.8. Die biologische Wertigkeit eines Proteins (g gebildetes Körperprotein/100 g Nahrungsprotein) wird durch den absoluten Gehalt an essentiellen Aminosäuren bestimmt, aber auch durch das Mengenverhältnis der essentiellen Aminosäuren zueinander und zu den nichtessentiellen Aminosäuren sowie durch Faktoren wie Verdaulichkeit und Verfügbarkeit.
Die wichtigsten in vivo und in vitro Methoden zur Bestimmung der biologischen Wertigkeit, die mehr oder weniger aufwendig sind, beruhen auf folgenden Prinzipien:

- Ersatz von körpereigenem Protein nach Proteinverarmung. Ermittelt wird die Menge an körpereigenem Eiweiß, die durch 100 g Nahrungsprotein ersetzt werden kann. Dazu wird die Testperson durch eine proteinfreie Diät auf das absolute N-Minimum eingestellt. Anschließend wird das zu untersuchende Protein zugelegt und die N-Bilanz ermittelt. Die biologische Wertigkeit (BW) ergibt sich aus

$$\mathrm{BW} = \frac{\text{Harn-}N\text{ (proteinfreie Diät)} + N\text{-Bilanz}}{N\text{-Aufnahme} \times 100} \qquad (1.59)$$

  Die Ermittlung der „*Net Protein Utilization* (NPU)“ beruht auf demselben Prinzip und erfolgt im Tierversuch. Eine Gruppe von Ratten wird proteinfrei ernährt (Gr1), eine zweite erhält das zu untersuchende Protein (Gr2). Nach einiger Zeit werden die Tiere getötet und auf ihren Proteingehalt analysiert. Die biologische Wertigkeit ergibt sich aus

$$\mathrm{NPU} = \frac{\text{Proteingehalt Gr2} - \text{Proteingehalt Gr1}}{\text{Proteinaufnahme}} \times 100$$

- Verwendung von Protein zum Wachstum. Der Wachstumswert (*Protein Efficiency Ratio*, PER) von Versuchstieren berechnet sich nach

$$\mathrm{PER} = \frac{\text{Gewichtszunahme (g)}}{\text{Verfügbares Protein (g)}}$$

- Aufrechterhaltung des N-Gleichgewichts.
- Plasmakonzentration von Aminosäuren.
- Berechnung aus der Aminosäurezusammensetzung.
- Bestimmung durch enzymatische Spaltung in vitro.

In Tab. 1.9 sind Daten über die nach verschiedenen Methoden ermittelte biologische Wertigkeit einiger Nahrungsproteine zusammengestellt. Die höchste bis jetzt beobachtete biologische Wertigkeit hat ein Gemisch aus 35% Eiprotein und 65% Kartoffelprotein.

Tabelle 1.8. Bedarf des erwachsenen Menschen an essentiellen Aminosäuren und Zusammensetzung einiger Nahrungsproteine

Aminosäure	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Isoleucin	10–11	3,5	4,0	4,6	3,9	3,6	3,4	5,0	3,5
Leucin	11–14	4,2	5,3	7,1	4,3	5,1	6,5	8,2	5,4
Lysin	9–12	3,5	3,7	4,9	3,6	4,4	2,0	3,6	5,4
Methionin + Cystin	11–14	4,2	3,2	2,6	1,9	2,1	3,8	3,4	1,9
Methionin		2,0	1,9	1,9	1,2	0,9	1,4	2,2	0,8
Phenylalanin + Tyrosin	13–14	4,5	6,1	7,2	5,8	5,5	6,7	8,9	6,0
Phenylalanin		2,4	3,5	3,5	3,1	3,3	4,6	4,7	2,5
Threonin	6–7	2,2	2,9	3,3	2,9	2,7	2,5	3,7	3,8
Tryptophan	3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Valin	11–14	4,2	4,3	5,6	3,6	3,3	3,8	6,4	4,1
Tryptophan[a]			1,7	1,4	1,4	1,5	1,1	1,0	1,3

1: Tagesbedarf in mg/kg Körpergewicht,
2–9: Relativwerte, bezogen auf Trp = 1 (Pattern),
2: Tagesbedarf, 3: Ei, 4: Kuhmilch, 5: Kartoffel, 6: Soja,
7: Weizenmehl, 8: Reis, 9: Torulahefe.
[a] Tryptophan (%) im Rohprotein.

Tabelle 1.9. Biologische Wertigkeit einiger Nahrungsproteine nach verschiedenen Methoden[a]

Protein aus	Biologische Wertigkeit BW	NPU	PER	Limitierende Aminosäure
Hühnerei	94	93	3,9	
Kuhmilch	84	81	3,1	Met
Fisch	76	80	3,5	Thr
Rindfleisch	74	67	2,3	Met
Kartoffeln	73	60	2,6	Met
Sojabohnen	73	61	2,3	Met
Reis	64	57	2,2	Lys, Trp
Bohnen	58	38	1,5	Met
Weizenmehl (weiß)	52	57	0,6	Lys, Thr

[a] Die Methoden sind im Text erläutert.

Tabelle 1.10. Steigerung der biologischen Wertigkeit (PER[a]) einiger Nahrungsproteine durch Zusatz von Aminosäuren

Protein aus	Zusatz (%)					
	ohne	0,2 Lys	0,4 Lys	0,4 Lys 0,2 Thr	0,4 Lys 0,07 Trp	0,4 Lys 0,07 Trp 0,2 Thr
Casein (Referenz)	2,50					
Weizenmehl	0,65	1,56	1,63	2,67		
Mais	0,85		1,08		2,50	2,59

[a] Die Methode ist im Text erläutert.

Die biologische Wertigkeit wird im allgemeinen limitiert durch

- Lysin: Defizit bei Getreideproteinen und anderen pflanzlichen Proteinen
- Methionin: Defizit bei Kuhmilch- und Fleischproteinen
- Threonin: Defizit bei Weizen und Roggen
- Tryptophan: Defizit bei Casein, Mais, Reis

Da die Nahrung in vielen Teilen der Welt Proteine nicht in ausreichender Menge und Qualität enthält, kommt einer Aufwertung durch Zusatz essentieller Aminosäuren Bedeutung zu. Beispiele sind die *Rice-Fortification* in Japan, Thailand und Tunesien (Zusatz von L-Lysin und L-Threonin), die Supplementierung von Brot mit L-Lysin in Japan und von Soja und Erdnuß mit Methionin. In Tabelle 1.10 sind Daten über die Steigerung der biologischen Wertigkeit einiger Nahrungsproteine durch Zusatz von Aminosäuren zusammengestellt.

Weiterhin werden synthetische Aminosäuren als Bestandteile von chemisch definierten Diäten (CDD) benötigt, die vollständig resorbierbar sind und zur Ernährung bei Raumfahrten, im prä- und postoperativen Stadium, sowie in der Therapie von Maldigestions- und Malabsorptionssyndromen eingesetzt werden.

Größere Bedeutung hat der Zusatz von Aminosäuren bei Futtermitteln. Die Mengen bewegen sich bei Mischfutter zwischen 0,05 und 0,2%.

Entsprechend dem Bedarf ist die Produktion von Aminosäuren gestiegen. Tab. 1.11 orientiert über die Weltproduktion 1982. Eine Sonderstellung nimmt L-Glutaminsäure ein, die in großem Umfang als Geschmacksverstärker eingesetzt wird. Aber auch Methionin und Lysin erreichen beträchtliche Produktionszahlen.

Tabelle 1.11. Weltproduktion von Aminosäuren (1982)

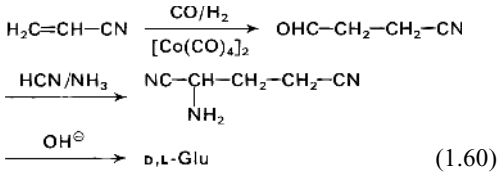
Aminosäure	t/a	Verfahren[a]	Vorwiegende Verwendung als/für
L-Ala	130	E, I	Geschmacksstoff
D,L-Ala	700	C	Geschmacksstoff
L-Arg	500	M, I	Infusionen, therapeutische Zwecke
L-Asp	250	E, I	therap. Zwecke, Geschmacksstoff
L-Asn	50	I	therap. Zwecke
L-Cys	700	I	Backhilfsmittel, Antioxidans
L-Glu	270.000	M	Geschmacksstoff, Geschmacksverstärker
L-Gln	500	M	therap. Zwecke
Gly	6.000	C	Süßstoff
L-His	200	M, I	therap. Zwecke
L-Ile	150	M, I	Infusionen
L-Leu	150	M, I	Infusionen
L-Lys	32.000	M, E	Futtermittelzusatz
L-Met	150	E	therap. Zwecke
D,L-Met	110.000	C	Futtermittelzusatz
L-Phe	150	M, E	Infusionen
L-Pro	100	M, I	Infusionen
L-Ser	50	M, I	kosmetische Zwecke
L-Thr	160	M, I	Lebensmittelzusatz
L-Trp	200	E, M	Infusionen
L-Tyr	100	I	Infusionen
L-Val	150	I, E	Infusionen

[a] M: Mikrobiologisches Verfahren, C: Chemische Synthese, E: Enzymatisches Verfahren, I: Isolierung aus natürlichen Rohstoffen.

Man kann vier große Verfahren der Herstellung unterscheiden: die chemische Synthese, die Isolierung aus natürlichen Rohstoffen, z.B. aus Proteinhydrolysaten und die Gewinnung durch enzymatische und mikrobielle Verfahren, die heute die größte Bedeutung haben. Am Beispiel einiger Aminosäuren sollen wichtige technische Herstellungswege erläutert werden.

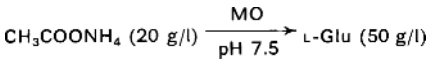
1.2.5.1 Glutaminsäure

Acrylnitril wird mit CO/H_2 katalytisch formyliert und der resultierende Aldehyd über eine *Strecker*-Reaktion in das Dinitril der Glutaminsäure überführt. Die Racematspaltung erfolgt über die bevorzugte Kristallisation von L-Glutaminsäure aus übersättigten Lösungen des Isomerengemisches beim Animpfen mit der L-Verbindung:



(1.60)

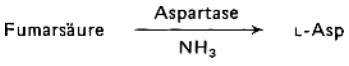
Ein fermentatives Verfahren liefert mit verschiedenen Mikroorganismen (*Brevibacterium foavum, Brev. roseum, Brev. saccharolyticum*) direkt L-Glutaminsäure in Ausbeuten von 50 g/l Fermentationsansatz:



(1.61)

1.2.5.2 Asparaginsäure

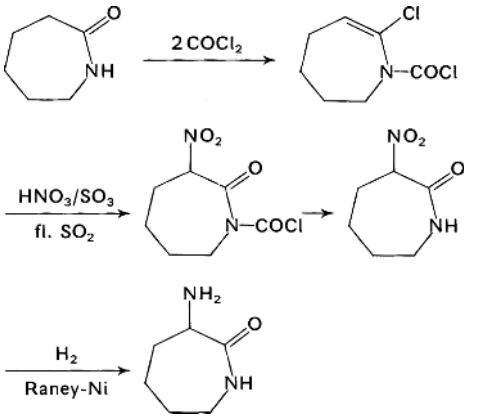
Mit Hilfe von Aspartase ist L-Asparaginsäure aus Fumarsäure in Ausbeuten von 90% zu erhalten:



(1.62)

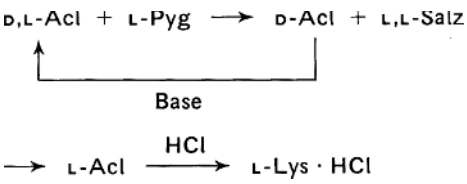
1.2.5.3 Lysin

Ein Verfahren geht vom Caprolactam aus, das alle wichtigen Strukturelemente enthält, bis auf die α-Aminogruppe, die in mehreren Schritten eingeführt wird:



(1.63)

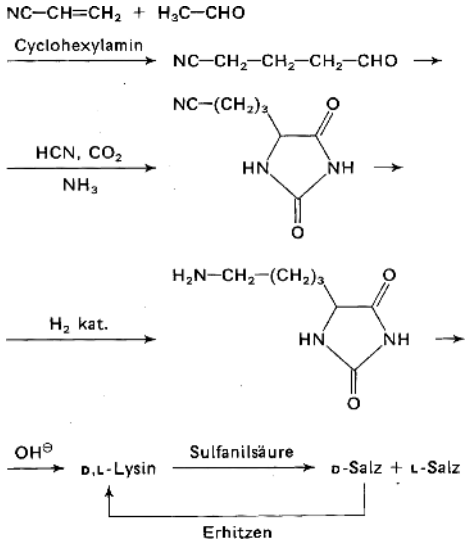
Die Isomerentrennung erfolgt auf der Stufe des α-Aminocaprolactams (Acl) über das schwerlösliche Salz der L-Komponente mit L-Pyrrolidoncarbonsäure (Pyg):



(1.64)

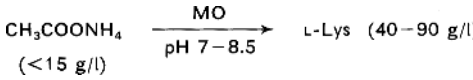
Eleganter ist die selektive Hydrolyse des L-Enantiomeren durch eine L-α-Amino-ε-caprolactamase, die in verschiedenen Hefen vorkommt, z.B. in *Cryptococcus laurentii*. Die Racemisierung des zurückbleibenden D-Isomeren ist mit einer Racemase aus *Achromobacter obae* möglich. Der Prozeß ist als Eintopfreaktion durchführbar: Das racemische Aminocaprolactam wird mit intakten Zellen von *C. laurentii* und *A.obae* inkubiert und liefert zu fast 100% L-Lysin.

Ein weiteres Verfahren addiert Acrylnitril an Ethanal. Der resultierende Cyanobutyraldehyd wird über eine *Bucherer*-Reaktion in das Cyanopropylhydantoin überführt. Durch katalytische Hydrierung der Cyangruppe und alkalische Hydrolyse wird D,L-Lysin erhalten. Die Isomerentrennung kann über das schwer lösliche L-Lysinsulfanilat erfolgen.



(1.65)

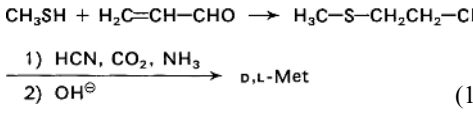
Ein Fermentationsverfahren mit *Brev. flavum*, *Brev. lactofermentum* oder *Micrococcus glutamicus* führt direkt zu L-Lysin:



(1.66)

1.2.5.4 Methionin

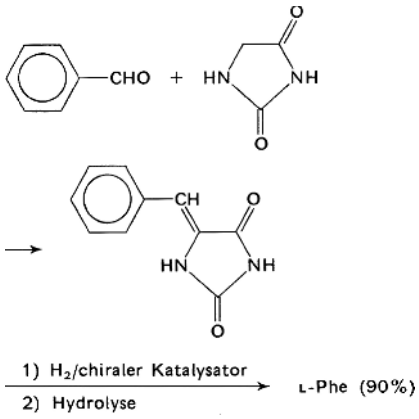
Methanthiol wird an Acrolein addiert und der entstehende Aldehyd über eine *Bucherer*-Reaktion in das Hydantoin überführt, das alkalisch hydrolysiert wird. Eine Isomerentrennung entfällt im allgemeinen, da D-Methionin vom Menschen verwertet wird:



(1.67)

1.2.5.5 Phenylalanin

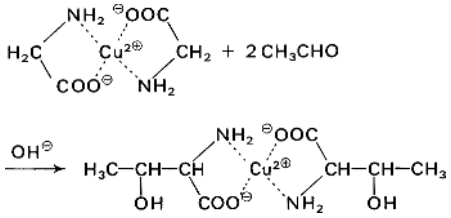
Benzaldehyd wird mit Hydantoin kondensiert. Durch Hydrierung mit einem chiralen Katalysator wird ein Produkt mit ca. 90% L-Phenylalanin erhalten (cf. Formel 1.68).



(1.68)

1.2.5.6 Threonin

Glycin wird als Kupferkomplex mit Ethanal umgesetzt. Das Verhältnis von threo- zu erythro-Isomeren ist 2 : 1. Eine Trennung ist auf Grund von Löslichkeitsunterschieden möglich:

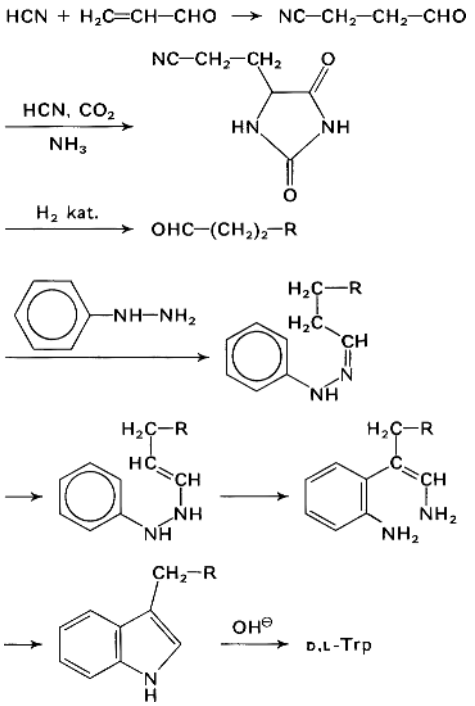


(1.69)

D,L-Threonin läßt sich über die N-Acetylverbindung mit Hilfe von Acylase in die Isomeren trennen.
Threonin ist auch über mikrobiologische Verfahren zugänglich.

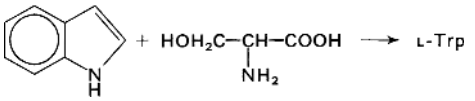
1.2.5.7 Tryptophan

Die Aminosäure ist technisch über eine Variante der *Fischer*schen Indolsynthese zugänglich. Die Addition von HCN an Acrolein ergibt 3-Cyanopropanal, das über eine *Bucherer*-Reaktion in das Hydantoin überführt wird. Die Cyangruppe wird zur Aldehydgruppe reduziert. Umsetzung mit Phenylhydrazin führt zum Indolderivat. Das Hydantoin wird alkalisch verseift (cf. Formel 1.70).



(1.70)

L-Tryptophan ist enzymatisch aus Indol und Serin mit Hilfe der Tryptophansynthase zugänglich:



(1.71)

1.2.6 Sensorische Eigenschaften

Bei proteinreichen Lebensmitteln, in denen hydrolytische Vorgänge ablaufen (z.B. in Fleisch, Fisch, Käse), können Aminosäuren zum Geschmack beitragen.

In Tab. 1.12 sind Daten über die Geschmacksqualität und die Geschmacksintensität von Aminosäuren zusammengestellt. Die Geschmacksqualität hängt von der Konfiguration ab: süße Aminosäuren sind überwiegend in der D-Reihe zu finden, bittere Aminosäuren in der L-Reihe. Aminosäuren mit cyclischen Seitenketten (1-Amino-cycloalkan-1-carbonsäuren) sind dementsprechend süß und bitter.

Tabelle 1.12. Geschmack von Aminosäuren (in wäßriger Lösung bei pH 6–7)
sü – süß, bi – bitter, neu – neutral

Aminosäure	Geschmack			
	L-Verbindung		D-Verbindung	
	Qualität	Intensität[a]	Qualität	Intensität[a]
Alanin	sü	12–18	sü	12–18
Arginin	bi		neu	
Asparagin	neu		sü	3–6
Asparaginsäure	neu		neu	
Cystin	neu		neu	
Glutamin	neu		sü	8–12
Glutaminsäure	nach Fleischbrühe (3,0)		neu	
Glycin[b]	sü	25–35		
Histidin	bi	45–50	sü	2–4
Isoleucin	bi	10–12	sü	8–12
Leucin	bi	11–13	sü	2–5
Lysin	sü		sü	
	bi	80–90		
Methionin	schwefelartig		schwefelartig	
			sü	4–7
Phenylalanin	bi	5–7	sü	1–3
Prolin	sü	25–40	neu	
	bi	25–27		
Serin	sü	25–35	sü	30–40
Threonin	sü	35–45	sü	40–50
Tryptophan	bi	4–6	sü	0,2–0,4
Tyrosin	bi	4–6	sü	1–3
1-Aminocycloalkan-1-carbonsäuren[b]				
Cyclobutan-derivat	sü	20–30		
Cyclopentan-derivat	sü	3–6		
	bi	95–100		
Cyclohexan-derivat	sü	1–3		
	bi	45–50		
Cyclooctan-derivat	sü	2–4		
	bi	2–5		
Coffein	bi	1–1,2		
Saccharose	sü	10–12		

[a] Erkennungsschwellenwerte (mmol/l).
[b] Verbindungen sind nicht optisch aktiv.

Die Geschmacksintensität einer Verbindung kommt z.B. im Erkennungsschwellenwert zum Ausdruck. Man versteht darunter die niedrigste Konzentration, bei der die vorliegende Geschmacksqualität von Testpersonen mit Sicherheit erkannt wird. Aus Tab. 1.12 folgt, daß die Geschmacksintensität der Aminosäuren von der Hydrophobität der Seitenkette abhängt.

L-Tryptophan ist bei einem Schwellenwert von $c_{Sbi} = 4-6$ mmol/l neben L-Tyrosin die bitterste, D-Tryptophan mit $c_{Süs} = 0{,}2$ bis 0,4 mmol/l die mit Abstand süßeste Aminosäure. Ein Vergleich dieser Schwellenwerte mit denen von Coffein ($c_{Sbi} = 1-1{,}2$ mmol/l) und Saccharose ($c_{Süs} = 10-12$ mmol/l) zeigt, daß Coffein ca. 5mal so bitter wie L-Tryptophan und D-Tryptophan ca. 37mal so süß wie Saccharose ist.

L-Glutaminsäure nimmt eine Sonderstellung ein. Sie schmeckt in höheren Konzentrationen nach Fleischbrühe, in niedrigen Konzentrationen verstärkt sie den Eigengeschmack eines Lebensmittels (flavour enhancer, cf. 8.6.1). L-Methionin hat einen schwefelartigen Geschmack.

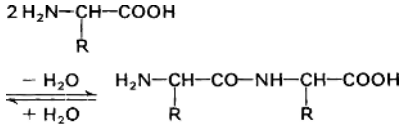
Der bittere Geschmack einer Reihe von L-Aminosäuren kann bei einigen Verwendungen stören, z.B. bei chemisch definierten Diäten.

1.3 Peptide

1.3.1 Allgemeines, Nomenklatur

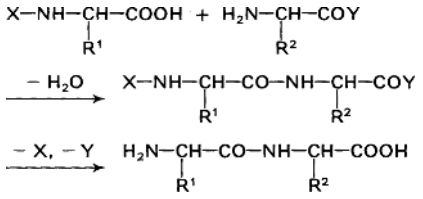
Peptide entstehen durch Verknüpfung von Aminosäuren über Säureamidbindungen.

Hydrolyse von Peptiden führt zurück zu den Aminosäuren:



(1.72)

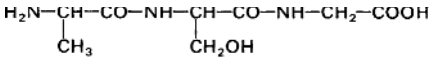
Bei der Peptidsynthese müssen im allgemeinen die Gruppen blockiert werden, die nicht reagieren sollen. Die verwendeten Schutzgruppen müssen nach der Synthese unter Bedingungen zu entfernen sein, unter denen die geknüpften Peptidbindungen stabil sind:



(1.73)

Je nach Anzahl der Aminosäurereste unterscheidet man Di-, Tri-, Tetrapeptide etc. und faßt diese bis zu ca. 10 Resten als Oligopeptide zusammen. Höhere Peptide werden als Polypeptide bezeichnet, wobei der Übergang zu den Proteinen fließend ist. Meist wird die Grenze bei einem Molekulargewicht von ca. 10 000, d. h. bei ca. 100 Aminosäureresten angesetzt.

Peptide werden als acylierte Aminosäuren aufgefaßt:

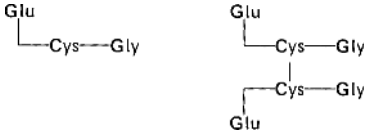


(1.74)

Zur Vereinfachung der Schreibweise bedient man sich zur Bezeichnung der Aminosäurereste eines im allgemeinen aus den drei ersten Buchstaben des Namens gebildeten oder auch eines einbuchstabigen Symbols (cf. Tab. 1.1). Das angeführte Peptid wird wie folgt wiedergegeben:

Ala—Ser—Gly oder A S G (1.75)

D-Aminosäuren werden durch ein vorgesetztes D gekennzeichnet. Bindungen, an denen funktionelle Gruppen der Seitenkette beteiligt sind, werden durch von dem entsprechenden Rest ausgehende senkrechte Bindestriche wiedergegeben. Als Beispiel sei das Tripeptid Glutathion angeführt, ein γ-Glutamyl-cysteinyl-glycin, sowie das entsprechende Disulfid, oxidiertes Glutathion:



(1.76)

Vereinbarungsgemäß wird der Aminosäurerest mit freier Aminogruppe immer nach links gesetzt. Die endständigen Reste werden als N-terminaler bzw. C-terminaler Aminosäurerest bezeichnet. Bei cyclischen Peptiden wird die Richtung der Peptidbindung – CO → NH – durch einen Pfeil gekennzeichnet.

1.3.2 Physikalische Eigenschaften

1.3.2.1 Dissoziation

In Tab. 1.13 sind die pK-Werte und die isoelektrischen Punkte einiger Peptide zusammengestellt. Gegenüber den entsprechenden Aminosäuren ist

Tabelle 1.13. Dissoziationskonstanten und isoelektrische Punkte von Peptiden (25 °C)

Peptid	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pI
Gly-Gly	3,12	8,17				5,65
Gly-Gly-Gly	3,26	7,91				5,59
Ala-Ala	3,30	8,14				5,72
Gly-Asp	2,81	4,45	8,60			3,63
Asp-Gly	2,10	4,53	9,07			3,31
Asp-Asp	2,70	3,40	4,70	8,26		3,04
Lys-Ala	3,22	7,62	10,70			9,16
Ala-Lys-Ala	3,15	7,65	10,30			8,98
Lys-Lys	3,01	7,53	10,05	11,01		10,53
Lys-Lys-Lys	3,08	7,34	9,80	10,54	11,32	10,93
Lys-Glu	2,93	4,47	7,75	10,50		6,10
His-His	2,25	5,60	6,80	7,80		7,30

die Acidität der freien Carboxylgruppe und die Basizität der freien Aminogruppe bei den Peptiden geringer. Die Sequenz ist von Einfluß (cf. Gly-Asp/Asp-Gly).

1.3.3 Sensorische Eigenschaften

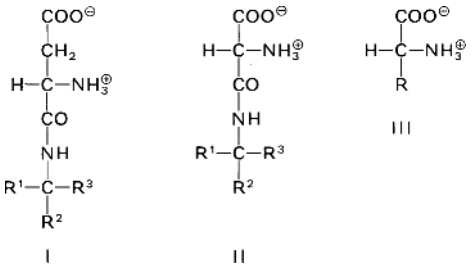
Während bei Aminosäuren eine Abhängigkeit der Geschmacksqualität von der Konfiguration vorhanden ist, hat sich bei den bisher untersuchten Peptiden – mit Ausnahme der süßen Dipeptidester der L-Asparaginsäure – unabhängig von der Konfiguration neutraler oder bitterer Geschmack gezeigt (Tab. 1.14). Die Intensität des Geschmacks hängt wie bei den Aminosäuren von der Hydrophobität der Seitenketten ab (Tab. 1.15). Sie scheint bei kleinen Peptiden unabhängig von der Aminosäuresequenz zu sein (Tab. 1.14). Der bittere Geschmack von Peptiden kann sich bei Lebensmitteln überall da störend bemerkbar machen, wo proteolytische Vorgänge ablaufen. So ist Bittergeschmack bei Käse als Folge von Fehlreifungen bekannt. Das Auftreten von Bittergeschmack steht auch einer breiteren Anwendung proteolytischer Enzyme zu gezielter Modifizierung von Nahrungsproteinen bisher entgegen. Auf Möglichkeiten einer Entbitterung von Proteinpartialhydrolysaten wird bei der enzymatischen Modifizierung von Proteinen eingegangen (cf. 1.4.6.3.2).

Tabelle 1.14. Geschmacksschwellenwerte einiger Peptide: Abhängigkeit von Konfiguration und Aminosäuresequenz (getestet in wäßriger Lösung bei pH 6–7); bi – bitter

Peptid[a]	Geschmack	
	Qualität	Intensität[b]
Gly-Leu	bi	19–23
Gly-D-Leu	bi	20–23
Gly-Phe	bi	15–17
Gly-D-Phe	bi	15–17
Leu-Leu	bi	4–5
Leu-D-Leu	bi	5–6
D-Leu-D-Leu	bi	5–6
Ala-Leu	bi	18–22
Leu-Ala	bi	18–21
Gly-Leu	bi	19–23
Leu-Gly	bi	18–21
Ala-Val	bi	60–80
Val-Ala	bi	65–75
Phe-Gly	bi	16–18
Gly-Phe	bi	15–17
Phe-Gly-Phe-Gly	bi	1,0–1,5
Phe-Gly-Gly-Phe	bi	1,0–1,5

[a] L-Konfiguration wenn nicht anders angegeben.
[b] Erkennungsschwellenwert in mmol/l.

Der süße Geschmack der erwähnten Dipeptidester der L-Asparaginsäure (I) wurde 1969 an α-L-Aspartyl-L-phenylalanin-methylester zufällig entdeckt. Außer den Peptidestern



I II III

(1.77)

der L-Asparaginsäure sind auch die Peptidester der L-Aminomalonsäure (II) süß. Ein Vergleich der Formeln I und II mit III zeigt die Verwandtschaft zur Reihe der süßen D-Aminosäuren: Nur bei Peptiden vom Typ I und II haben Carboxyl-

Tabelle 1.15. Bittergeschmack von Dipeptiden A–B: Abhängigkeit der Schwellenwerte (mmol/l) von der Hydrophobität der Seitenkette (0: süßer oder neutraler Geschmack)

A / B	Asp	Glu	Asn	Gln	Ser	Thr	Gly	Ala	Lys	Pro	Val	Leu	Ile	Phe	Tyr	Trp
	0	0	0	0	0	0	0	0	85	26	21	12	11	6	5	5
Gly	0[a]	–	–	–	–	–	–	0	0	–	45	75	21	20	16	17	13
Ala	0	–	–	–	–	–	–	0	0	–	–	70	20	–	–	–	–
Pro	26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6	–	–	–	–
Val	21	–	–	–	–	–	–	65	70	–	–	20	10	–	–	–	–
Leu	12	–	–	–	–	–	–	20	20	–	–	–	4,5	–	–	3,5	0,4
Ile	11	43	43	33	33	33	33	21	21	23	4	9	5,5	5,5	–	–	0,9
Phe	6	–	–	–	–	–	–	17	–	–	2	–	1,4	–	0,8	0,8	–
Tyr	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4	–	–	–	–
Trp	5	–	28	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

[a] Schwellenwert, cf. Tab. 1.12

gruppe, Aminogruppe und Seitenkette R die offensichtlich für süßen Geschmack erforderliche Anordnung.

Seit der Entdeckung des süßen Geschmacks der Verbindungen vom Typ I wurden die strukturellen Voraussetzungen in einer Reihe von Arbeiten systematisch untersucht. L-Asparaginsäure erwies sich als essentiell, desgleichen die Knüpfung der Peptidbindung über die α-Carboxylgruppe. R^1 kann H oder CH_3 sein*, während R^2 und R^3 in gewissen Grenzen variierbar sind. In Tab. 1.16 sind einige Beispiele angeführt. Die Intensität des Süßgeschmacks durchläuft mit Zunahme von Länge und Volumen des Restes R^2 ein Maximum. Der Größe von R^3 sind engere Grenzen gesetzt. Offensichtlich kommt dem Substituenten R^2 für die Intensität die größte Bedeutung zu. Die folgenden Beispiele zeigen, daß R^2 relativ groß und R^3 relativ klein sein sollte: L-Asp-L-Phe-OMe (Aspartam, $R^2 = CH_2C_6H_5$, $R^3 = COOMe$) ist annähernd so süß ($f_{sac,g}(1) = 180$) wie L-Asp-D-Ala-OPr ($f_{sac,g}(0,6) = 170$), während L-Asp-D-Phe-OMe bitteren Geschmack hat.

Bei Acylierung der freien Aminogruppe der Asparaginsäure hängen die Geschmackseigenschaften von der eingeführten Gruppe ab. So ist D-Ala-L-Asp-L-Phe-OMe süß ($f_{sac,g}(0,6) = 170$), L-Ala-L-Asp-L-Phe-OMe dagegen nicht. Auf das stark süße Superaspartam sei hingewiesen (cf. 8.8.15.2).

* Über Verbindungen mit $R^1 > CH_3$ ist bisher nichts bekannt.

Tabelle 1.16. Geschmack von Dipeptidestern der Asparaginsäure[a] und der Aminomalonsäure[b]

R^2	R^3	Geschmack[c]
Asparaginsäurederivate		
$COOCH_3$	H	8
n-C_3H_7	$COOCH_3$	4
n-C_4H_9	$COOCH_3$	45
n-C_4H_9	$COOC_2H_5$	5
n-C_6H_{13}	CH_3	10
n-C_7H_{15}	CH_3	neutral
$COOCH(CH_3)_2$	n-C_3H_7	17
$COOCH(CH_3)_2$	n-C_4H_9	neutral
$COOCH_3$	$CH_2C_6H_5$	bitter
$CH(CH_3)C_2H_5$	$COOCH_3$	bitter
$CH_2CH(CH_3)_2$	$COOCH_3$	bitter
$CH_2C_6H_5$	$COOCH_3$	140
COO-2-methyl-cyclohexyl	$COOCH_3$	5– 7 000
COO-fenchyl	$COOCH_3$	22–33 000
d,L-Aminomalonsäurederivate		
$COOiC_3H_7$	CH_3	58
CH_3	$COOiC_3H_7$	neutral

[a] Formel 1.77, I, $R^1 = H$.

[b] Formel 1.77, II, $R^1 = H$.

[c] Angegeben ist bei süßem Geschmack der Faktor $f_{sac,g'}$ bezogen auf 10%ige Saccharoselösung (cf. 8.8.1.1), ansonsten die Geschmacksqualität.

Die Hydrochloride einiger Peptide haben einen salzigen Geschmack (Tab. 1.17) und sind gegebenenfalls für natriumarme Diäten interessant.

Tabelle 1.17. Peptide mit salzigem Geschmack

Peptid[a]	Geschmack	
	Schwellenwert (mmol/l)	Qualität[b]
Orn-βAla.HCl	1,25	3
Orn-Abu.HCl	1,40	3
Orn-Tau.HCl	3,68	4
Lys-Tau.HCl	5,18	4
NaCl	3,12	3

[a] Abkürzungen: Orn: Ornithin, βAla: β-Alanin, γAbu: γ-Aminobuttersäure, Tau: Taurin.

[b] Die Qualität des salzigen Geschmacks wurde anhand einer Skala mit den Noten 0–5 im Vergleich zu einer 6,4 mmol/l NaCl-Lösung (Note 3) beurteilt (Note 4 etwas besser, Note 5 deutlich besser als die Vergleichslösung).

Tabelle 1.18. Einfluß von HCl auf den salzigen Geschmack von Orn-βAla[a]

Äquivalente HCl	pH	Geschmack	
		salzig[b]	sauer[c]
0	8,9	0	
0,79	7,0	0	
0,97	6,0	1	
1,00	5,5	2	
1,10	4,7	3	+/−
1,20	4,3	3,5	+
1,30	4,2	3	++

[a] Peptidlösung: 30 mmol/l

[b] Die Skalenwerte 1,3 und 5 entsprechen in der Intensität 0,5, 0,25 und 0,1%igen NaCl-Lösungen.

[c] Sehr schwach (+) und schwach sauer (++).

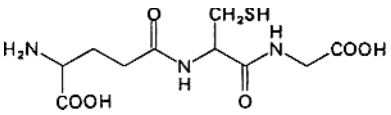
Die Intensität des salzigen Geschmacks von Orn-βAla ist vom pH-Wert abhängig (Tab. 1.18).

1.3.4 Einzelne Peptide

Peptide sind in der Natur weit verbreitet. Häufig haben sie spezifische biologische Wirkungen (Peptid-Hormone, Peptid-Toxine, Peptid-Antibiotica). Im folgenden sind einige lebensmittelchemisch interessante Peptide als Beispiele angeführt.

1.3.4.1 Glutathion

Glutathion, γ-L-Glutamyl-L-cysteinyl-glycin, ist in tierischen Organismen, in Pflanzen und in Mikroorganismen weit verbreitet. Besonders reich sind (mg/kg): Rindfleisch (200), Broccoli (140), Spinat (120), Petersilie (120), Huhn (95), Blumenkohl (74), Kartoffeln (71), Paprika (49), Tomate (49) und Apfelsine (40). Bemerkenswert ist die Bindung der Glutaminsäure über die γ-Carboxylgruppe. Das Peptid ist Coenzym der

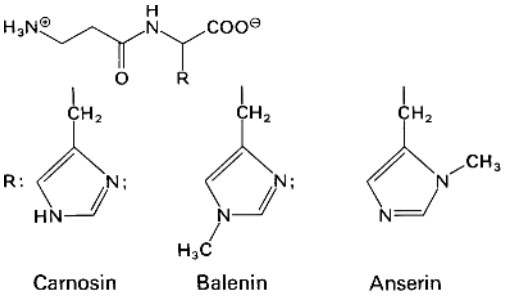


(1.78)

Glyoxalase. Es ist am aktiven Transport von Aminosäuren und auf Grund seiner leichten Oxidierbarkeit auch an verschiedenen Redoxreaktionen beteiligt. Es beeinflußt z.B. über einen Thiol-Disulfidaustausch mit Kleberproteinen die rheologischen Eigenschaften von Weizenteigen: Hohe Konzentrationen an reduziertem Glutathion in Mehl scheinen durch eine Reduktion von Proteindisulfidbindungen und die damit verbundene Molekulargewichtserniedrigung bei einigen strukturbildenden Proteinfraktionen klebrige Teige zu bedingen (cf. 15.4.1.4.1).

1.3.4.2 Carnosin, Anserin, Balenin

Es handelt sich um eine Gruppe von Dipeptiden des β-Alanins mit L-Histidin bzw. 1-Methyl-oder 3-Methyl-L-histidin, die in Muskeln von Wirbeltieren vorkommen:



(1.79)

Tabelle 1.19. Vorkommen von Carnosin, Anserin und Balenin (%)[a]

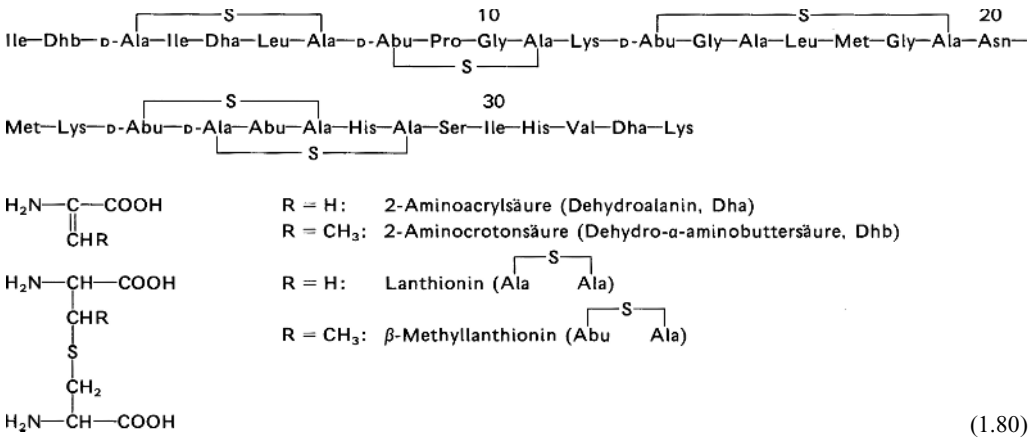
Material	Carnosin	Anserin	Balenin	$\sum$[b]
Rindermuskel	0,15–0,35	0,01–0,05		0,2–0,4
Rindfleisch-extrakt	3,1–5,7	0,4–10		4,4–6,2
Hühnerfleisch[c]	0,01–0,1	0,05–0,25		
Hühnerfleisch-extrakt	0,7–1,2	2,5–3,5		
Walfleisch				ca. 0,3
Walfleisch-extrakt a[d]	3,1–5,9	0,2–0,6	13,5–23,0	16–30
Walfleisch-extrakt b[e]	2,5–4,5	1,2–3,0	0–5,2	3,5–12

[a] Alle Werte beziehen sich auf Feuchtgewebe bzw. auf käufliche Extrakte mit 20% Wasser.
[b] Summe von β-Alaninpeptiden.
[c] Mager, entbeint.
[d] Käufliches Extraktgemisch verschiedener Walarten.
[e] Käufliches Extraktgemisch, aber vorwiegend Spermwal (Pottwal).

Über die Mengen orientiert Tab. 1.19. Bei Rindermuskel steht Carnosin im Vordergrund, bei Hühnermuskel Anserin. Balenin ist für Walmuskel charakteristisch, allerdings scheint Spermwal das Dipeptid nicht zu enthalten. Die in käuflichen Spermwalfleischextrakten aufgefundenen Mengen sind wahrscheinlich auf einen Gehalt an Fleisch anderer Walarten zurückzuführen. Die Peptide haben in der Lebensmittelanalytik Bedeutung zur Charakterisierung von Fleischextrakten. Ihre physiologische Rolle ist nicht völlig klar. Von Bedeutung scheint die Pufferwirkung im pH-Bereich 6–8 zu sein. Eine Beteiligung an der Wiederherstellung der Erregbarkeit und Kontraktionsfähigkeit des ermüdeten Skelettmuskels wird diskutiert, für Carnosin auch eine Wirkung als Neurotransmittersubstanz des Geruchsnervs.

1.3.4.3 Nisin

Das Peptid wird von einigen Stämmen (Langfield-N-Gruppe) des *Lactococcus lactis* gebildet. Es enthält mit Dehydroalanin, Dehydro-β-methylalanin, Lanthionin und β-Methyllanthionin eine Reihe von ungewöhnlichen Aminosäuren und damit auch 5 Thioetherbrücken (cf. Formel 1.80). Sehr verwandt ist das von *Bacillus subtilis* produzierte Subtilin. Nisin wirkt gegen grampositive Mikroorganismen (Milchsäurebakterien, Streptokokken, Bazillen, Clostridien und andere anaerobe Sporenbildner). Der Angriff erfolgt auf die Cytoplasmamembran unmittelbar nach dem Auskeimen der Sporen. Seine Wirkung ist deshalb gegen Sporen stärker als gegen vegetative Zellen. In einigen Ländern ist Nisin als Konservierungsmittel zugelassen. Es wird bei Hartkäse und vor allem bei Schmelzkäse gegen Buttersäuregärungen und Weißfäule eingesetzt. Bei Gemüsekonserven erlaubt die Verwendung von Nisin mildere Sterilisationsbedingungen.



(1.80)

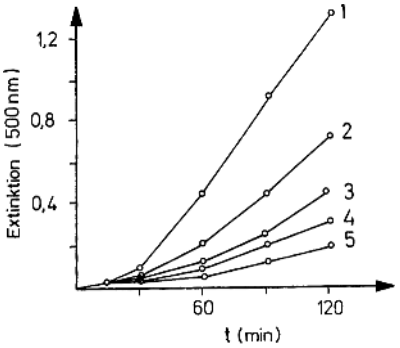
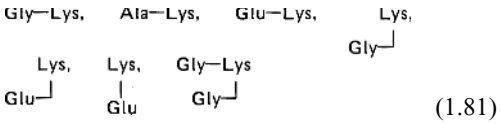


Abb. 1.9. Bräunung von Lysinderivaten (0,1 M Lysin bzw. Lysinderivat, 0,1 mol/l Glucose in 0,1 mol/l Phosphatpuffer pH 6,5, 100 °C in verschlossenem Gefäß) (nach *Finot* et al., 1978). *1* Lys, *2* Ala-Lys, *3* Gly—Lys Gly, *4* Glu—Lys Glu, *5* Lys Glu Lys Gly

1.3.4.4 Lysinpeptide

Eine Reihe von Lysinpeptiden, wie



(1.81)

werden im Rattenwachstumstest ebenso gut verwertet wie Lysin selbst. Die Bräunungsreaktion mit Glucose ist aber stark verlangsamt (Abb. 1.9). Diese Peptide sind deshalb für die Supplementierung von solchen Lebensmitteln mit Lysin geeignet, die einer stärkeren Erhitzung in Gegenwart von reduzierenden Zuckern unterworfen werden müssen.

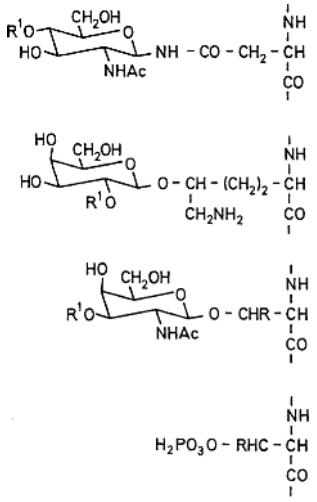
1.3.4.5 Andere Peptide

Besonders in proteinreichen Lebensmitteln kommen Peptide in wechselnden Mengen als Folgeprodukte proteolytischer Vorgänge mehr oder weniger regelmäßig vor.

1.4 Proteine

Proteine sind wie Peptide aus Aminosäuren aufgebaut, die säureamidartig verknüpft sind. Daneben können covalent gebundene Heterobausteine vorhanden sein. So enthalten Phosphoproteine, wie z.B. die Caseine der Milch (cf. 10.1.2.1.1) oder das Phosvitin des Eidotters (cf. 11.2.4.1.2) mit Phosphorsäure veresterte Serin- bzw. Threoninreste.

Die Struktur eines Proteins wird bestimmt durch die Aminosäuresequenz (Primärstruktur), von der die Konformation des Moleküls (Sekundär-, Tertiärstruktur) abhängt. In manchen Fällen liegen Proteine in Form von Molekülaggregaten vor, die eine bestimmte Geometrie haben (Quartärstruktur). Die Sequenzen und Konformationen einer großen Zahl von Proteinen sind aufgeklärt und in mehreren Datenbanken niedergelegt.



(1.82)

Glykoproteine, wie z.B. κ-Casein (cf. 10.1.2.1.1), verschiedene Komponenten des Eiklars (cf. 11.2.3.1) und Eidotters (cf. 11.2.4.1.2), das Bindegewebsprotein Kollagen (cf. 12.3.2.3.1), Serumproteine einiger Fischspezies (cf. 13.1.4.2.4) enthalten eine oder mehrere Monosaccharid- bzw. Oligosaccharideinheiten O-glykosidisch an Serin, Threonin oder δ-Hydroxylysin bzw. N-glykosidisch an Asparagin gebunden (cf. Formel 1.82). Bei Glykoproteinen ist die Primärstruktur des Proteins genetisch festgelegt. Die Kohlenhydratanteile werden dagegen enzymatisch co- oder posttranskriptional an das Protein gekoppelt. Die Kohlenhydratzusammensetzung der Glykoproteine ist deshalb uneinheitlich (Mikroheterogenität).

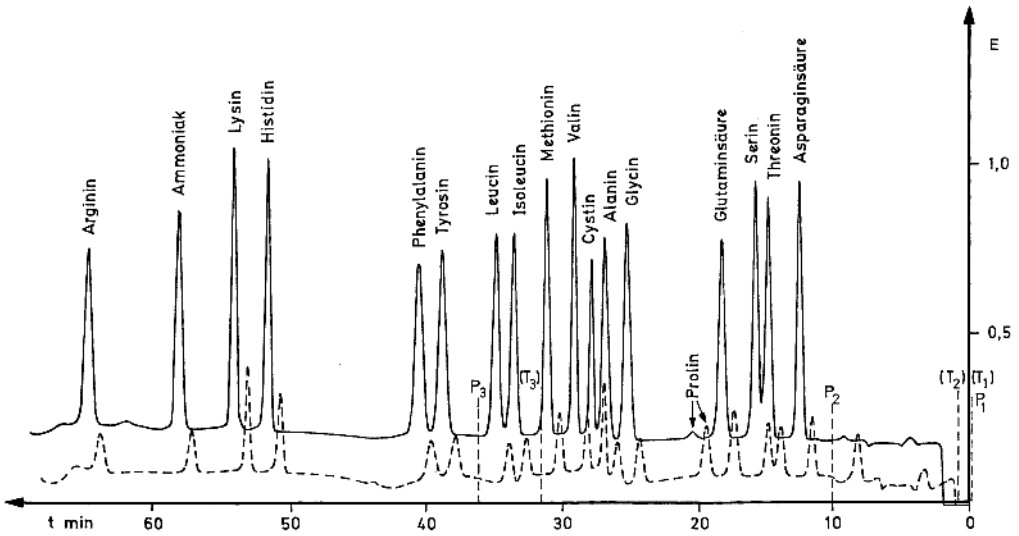


Abb. 1.10. Aminosäurechromatogramm. Trennung eines Aminosäurestandardgemisches. (10 nmol/Aminosäure) mit einem Aminosäureanalysator. Ionenaustauscher: Durrum DC-4A, Säule: 295 × 4 mm, Puffer $P_1/P_2/P_3$: 0,2 mol/l Na-Citrat pH 3,20/0,2 mol/l Na-Citrat pH 4,25/1,2 mol/l Na-Citrat/NaCl pH 6,45, Temperatur $T_1/T_2/T_3$: 48/56/80 °C, Fließgeschwindigkeit: 25 ml/h, Extinktionen E nach Anfärbung mit Ninhydrin bei 570/440 nm: ——/– – –

1.4.1 Aminosäuresequenz

1.4.1.1 Aminosäurezusammensetzung, Subeinheiten

Die Durchführung einer Sequenzanalyse setzt voraus, daß ein einheitliches Protein vorliegt. Zunächst wird nach saurer Hydrolyse die Aminosäurezusammensetzung ermittelt. Die Verfahren (Trennung am Kationenaustauscher, Anfärbung mit Ninhydrin oder Fluorescamin sind heute standardisiert und automatisiert (Aminosäureanalysatoren). Abb. 1.10 gibt ein typisches Aminosäurechromatogramm wieder.

Alternativ zu diesen etablierten Verfahren ist eine Derivatisierung der Aminosäuren mit anschließender Trennung und Detektion der Derivate möglich (*precolumn derivatization*). Verschiedene Derivatisierungsreagentien kommen in Frage, z.B.

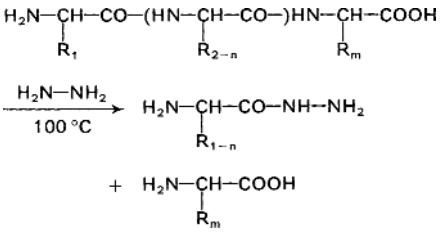
- 9-Fluorenylmethylchlorformiat (FMOC, cf. 1.2.4.2.1)
- Phenylisothiocyanat (PITC, cf. 1.2.4.2.3)
- Dimethylaminoazobenzolsulfonylchlorid (DABS-Cl, cf. 1.2.4.2.1)
- Dimethylaminonaphthalinsulfonylchlorid (DANS-Cl, cf. 1.2.4.2.1)
- 7-Fluor-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBDF, cf. 1.2.4.2.1)
- 7-Chlor-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBDCl, cf. 1.2.4.2.1)
- o-Phthaldialdehyd (OPA, cf. 1.2.4.2.4)

Von Bedeutung ist ferner die Bestimmung des Molekulargewichtes (Gelchromatographie, Ultrazentrifugation, SDS-Elektrophorese) und die Prüfung, ob das Protein aus mehreren, gleichen oder verschiedenen Polypeptidketten (Subeinheiten) besteht, die durch Disulfidbindungen oder durch nichtkovalente Bindungen zusammengehalten werden. Eine Dissoziation in die Subeinheiten erfolgt z.B. bei Änderungen des pH-Wertes, bei chemischer Modifizierung des Proteins (z.B. durch Succinylierung, cf. 1.4.4.1.3 und 1.4.6.2.1) und bei Anwesenheit von denaturierenden Agentien (Harnstoff, Guanidinhydrochlorid, Natriumdodecylsulfat). Disulfidbindungen werden – auch bei Proteinen, die nur aus einer Peptidkette bestehen – gelöst durch Oxidation der Cystinreste zu Cysteinsäure oder durch Reduktion zu Cysteinresten

mit anschließender Alkylierung der Thiolgruppen (cf. 1.2.4.3.5) zur Verhinderung der Reoxidation. Eine Trennung von Subeinheiten erfolgt durch chromatographische oder elektrophoretische Methoden.

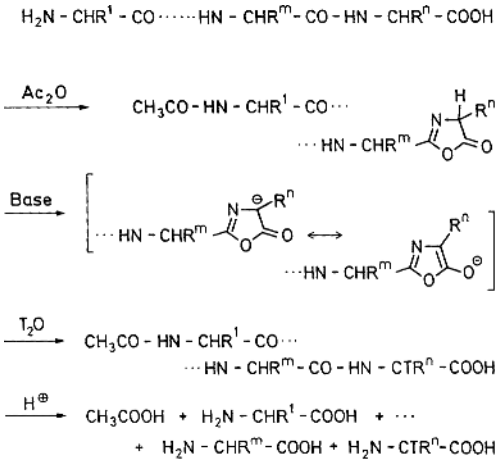
1.4.1.2 Terminale Gruppen

Die Ermittlung der N-terminalen Aminosäure kann durch Umsetzung des Proteins mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (cf. 1.2.4.2.2) oder mit 5-Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäurechlorid (cf. 1.2.4.2.1) erfolgen. Auch eine Umsetzung mit Cyanat, Abspaltung der terminalen Aminosäure als Hydantoin, Abtrennung und anschließende Rückspaltung des Hydantoins zur Aminosäure ist möglich (cf. 1.2.4.2.3). Schließlich ist eine Ermittlung der N-terminalen Aminosäure bzw. der Sequenz im Bereich des N-Terminus durch Hydrolyse mit Aminopeptidasen möglich. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von der Aminosäureseitenkette abhängig ist und daß Prolinreste nicht abgespalten werden. Besondere Verfahren sind erforderlich, wenn der N-terminale Rest acyliert ist (N-Formyl-, N-Acetylaminosäure, Pyroglutaminsäure).
Die Ermittlung der C-terminalen Aminosäure kann durch Hydrazinolyse nach *Akabori* erfolgen (cf. Formel 1.83).



(1.83)

Die C-terminale Aminosäure wird von den Aminosäurehydraziden abgetrennt, z.B. über einen Kationenaustauscher, und identifiziert.
Eine Markierung der C-terminalen Aminosäure durch selektive Tritierung ist über das Oxazolinon möglich:

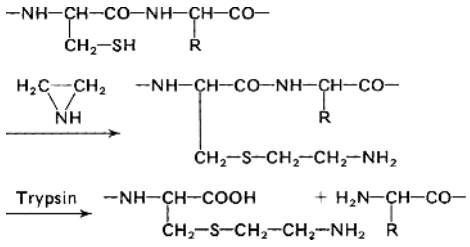


(1.84)

Für eine enzymatische Hydrolyse vom C-Terminus her stehen Carboxypeptidase A (bevorzugte Abspaltung von Aminosäuren mit aromatischen und großen aliphatischen Seitenketten), Carboxypeptidase B (bevorzugte Abspaltung von Lysin, Arginin, daneben aber auch von Aminosäuren mit neutralen Seitenketten) und Carboxypeptidase C (spaltet mit geringer Spezifität, einschließlich Prolin) zur Verfügung.

1.4.1.3 Partielle Hydrolyse

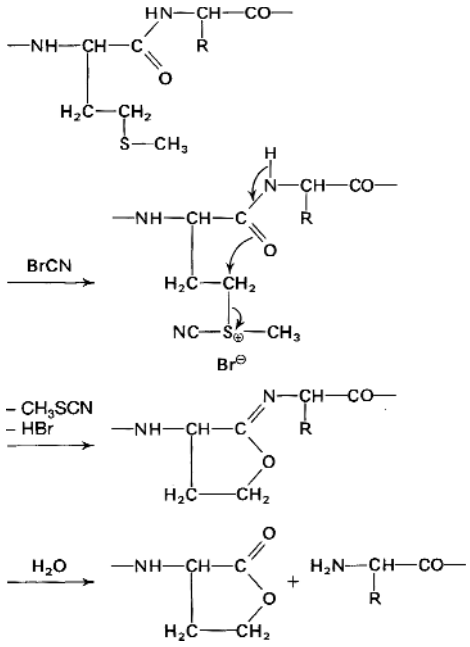
Im allgemeinen werden längere Peptidketten fragmentiert, die Fragmente getrennt und einzeln sequenziert. Für eine selektive Spaltung von Peptidbindungen auf enzymatischem Wege werden in erster Linie verwendet Trypsin, das ausschließlich Lys-X- und Arg-X-Bindungen angreift und Chymotrypsin, das mit geringerer Spezifität vorwiegend Tyr-X-, Phe-X-, Trp-X- und Leu-X-Bindungen hydrolysiert. Durch Modifizierung des Proteins kann der enzymatische Angriff gesteuert werden: Eine Acylierung der ε-Aminogruppen von Lysinresten beschränkt die tryptische Hydrolyse auf Arginylbindungen (cf. 1.4.4.1.3 und 1.4.4.1.4), eine S-Aminoethylierung von Cysteinresten führt zusätzlich Spaltstellen für Trypsin („Pseudolysinreste“) in das Molekül ein (cf. Formel 1.85).



(1.85)

Zur spezifischen enzymatischen Hydrolyse von Peptidketten ist auch die Endoproteinase Glu-C aus *Staphylococcus aureus V8* geeignet. Sie spaltet in Ammoniumcarbonatpuffer pH 7,8 oder Ammoniumacetatpuffer pH 4,0 Glu-X- und in Phosphatpuffer pH 7,8 zusätzlich Asp-X-Bindungen.

Die wichtigste chemische Methode zur selektiven Hydrolyse ist die Spaltung mit Bromcyan an Met-X-Bindungen:

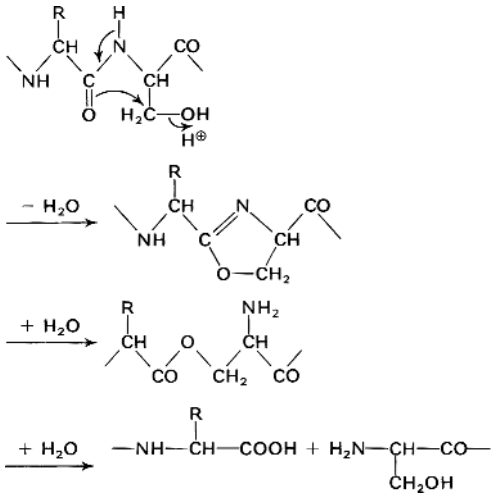


(1.86)

Bei der Hydrolyse mit konzentrierten Säuren ist in Abhängigkeit von den Seitenketten der benachbarten Aminosäuren eine unterschiedliche Spaltungsgeschwindigkeit von Peptidbindungen zu beobachten. Besonders leicht werden Bindungen hydrolysiert, an denen die Aminogruppen von Serin und Threonin beteiligt sind. Der Effekt wird auf eine über das Oxazolin verlaufende N → O-Acylwanderung mit nachfolgender Hydrolyse der gebildeten Esterbindung zurückgeführt (cf. Formel 1.87).

Bei Verwendung verdünnter Säuren wird eine bevorzugte Spaltung von Aspartylbindungen beobachtet.

Die Trennung der Spaltpeptide erfolgt durch Gelchromatographie und durch Ionenaustauschchromatographie unter Verwendung flüchtiger Puffer (Pyridin-, Morpholinacetat), die durch Gefriertrocknung entfernt werden können. In letzter Zeit hat die Trennung von Proteinen und Peptiden durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie an alkylierten Silicagelen (Reversed-phase HPLC) große Bedeutung erlangt. Als mobile Phasen werden flüchtige Puffer im Gemisch mit organischen Lösungsmitteln, z.B. Acetonitril, verwendet.



(1.87)

Die Rekonstruktion der Reihenfolge der Spaltpeptide im Protein ist möglich, wenn die Fragmentierung auf mindestens zwei unterschiedlichen Wegen erfolgt. Zugeordnet wird mit Hilfe der Aminosäurezusammensetzung und gegebenenfalls der terminalen Reste der Spaltpeptide an Hand der auftretenden Überlappungen. Das Prinzip der Methode wird in Abb. 1.11 am Beispiel von Subtilisin BPN′ erläutert.

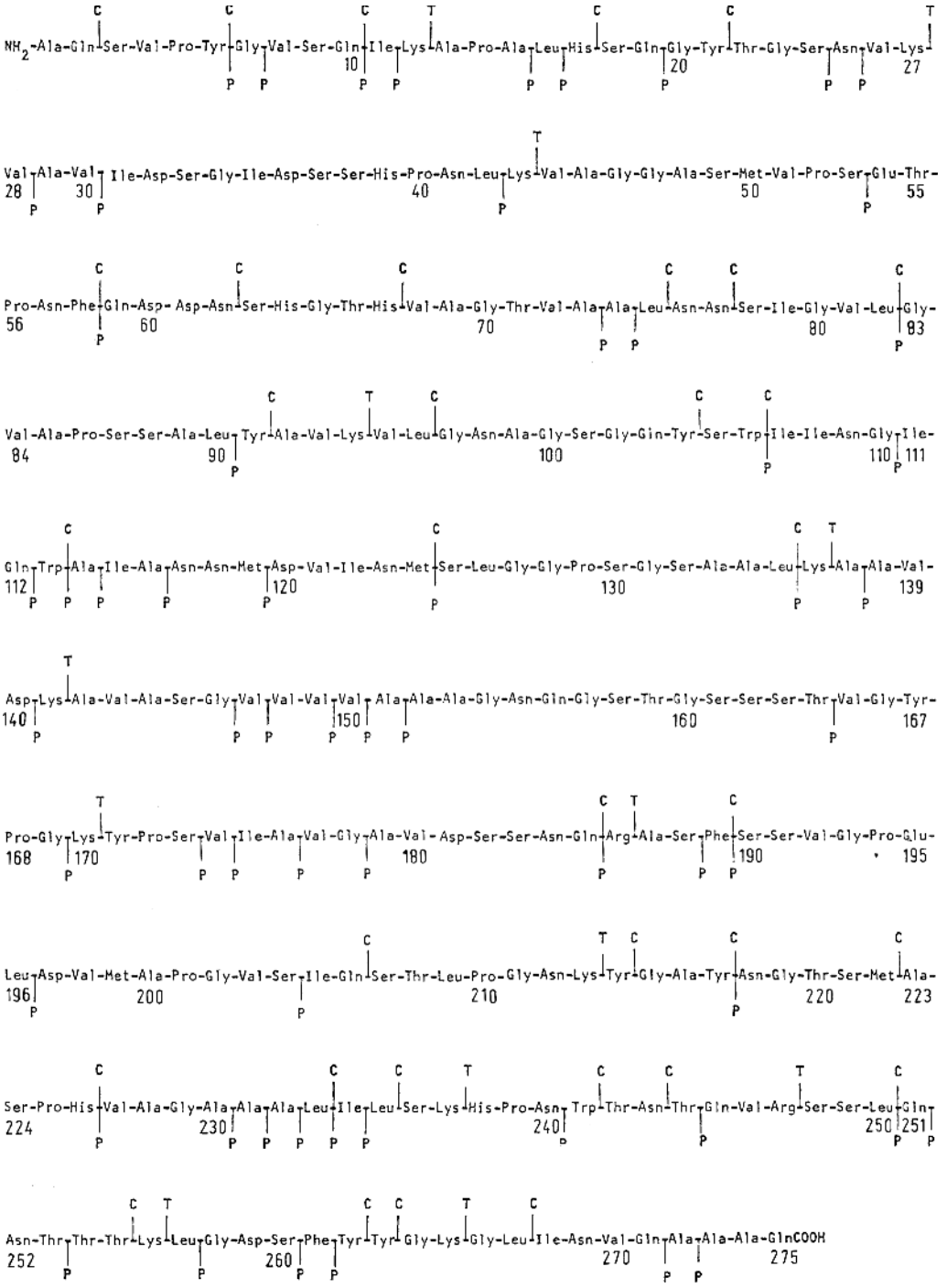
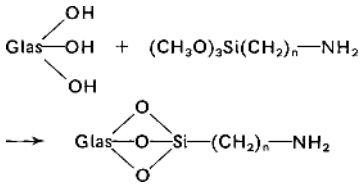


Abb. 1.11. Subtilisin BPN′; Peptidbindungen hydrolysiert durch Trypsin (*T*), Chymotrypsin (*C*) und Pepsin (*P*)

1.4.1.4 Sequenzanalyse

Die klassische Methode ist der stufenweise Abbau mit Phenylisothiocyanat oder geeigneten Derivaten (z.B. Dimethylaminoazobenzolisothiocyanat, DABITC) nach *Edman* (cf. 1.2.4.2.3). Die resultierenden Phenylthiohydantoine werden entweder als solche identifiziert oder nach Rückspaltung in die Aminosäuren. Die Reaktionsfolge wird entweder in Lösung oder mit dem trägergebundenen Peptid in fester Phase durchgeführt. Beide Wege sind bereits automatisiert (Sequenator). Als Träger kommen aminogruppenhaltige Harze (z.B. Aminopolystyrol) oder Glasperlen in Frage, die mit Aminoalkylsiloxanen umgesetzt werden:



(1.88)

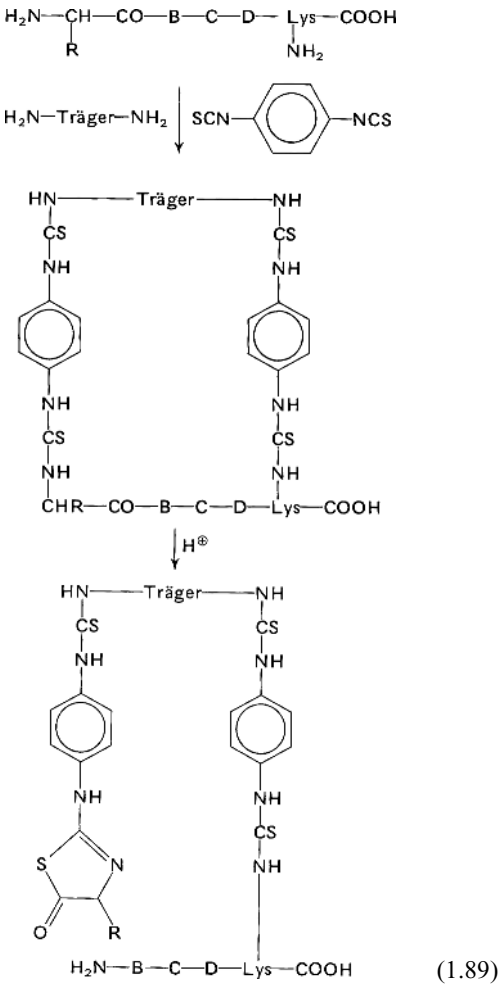
Peptide werden über Carboxylgruppen (Aktivierung mit Carbodiimiden oder Carbonyldiimidazol wie bei der Peptidsynthese) oder über Aminogruppen angehängt. Ein aus der Hydrolyse eines Proteins mit Trypsin resultierendes Spaltpeptid mit C-terminalem Lysin würde z.B. mit p-Phenylen-diisothiocyanat über die ε- und die α-Aminogruppe fixiert werden. Eine Behandlung des Trägers mit Säure unter den Bedingungen des *Edman*-Abbaus führt zur Spaltung der ersten Peptidbindung und erlaubt dann einen normalen weiteren Abbau (cf. Formel 1.89).

Mikrovarianten erlauben ein Arbeiten im Picomol-Bereich. Das Protein wird in der Reaktionskammer auf einer Glasfaserscheibe fixiert und die Kupplungs- und Spaltungsreagentien werden in einem Trägergasstrom zu- und abgeführt (Gasphasensequenzierung).

Neben dem *Edman*-Abbau können andere Methoden, wie die bei der Endgruppenbestimmung erwähnte Hydrolyse mit Amino- und Carboxypeptidasen oder die Fragmentierung geeigneter flüchtiger Peptidderivate im Massenspektrometer zur Sequenzanalyse wertvolle zusätzliche Informationen liefern.

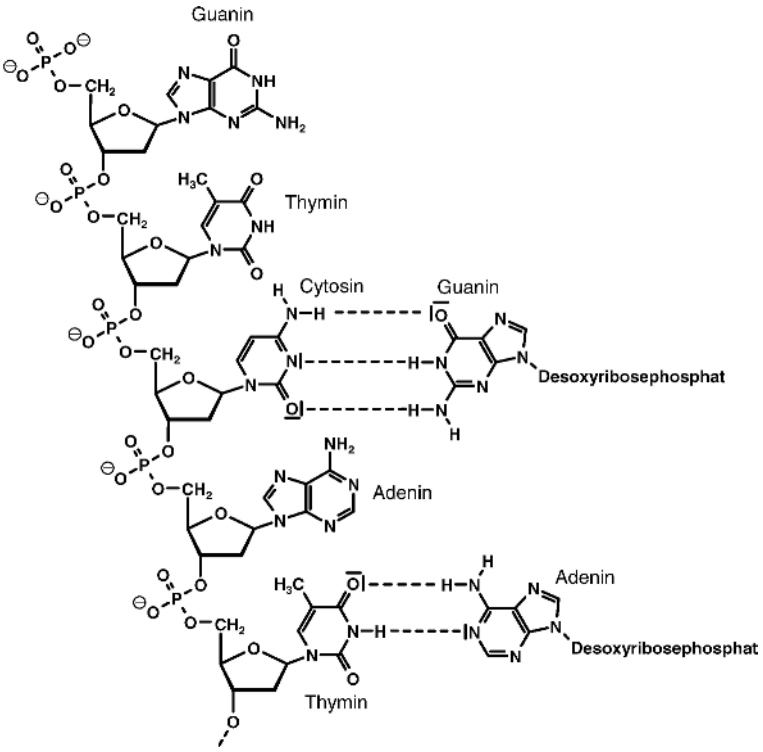
1.4.1.5 Ableitung der Aminosäuresequenz aus der Nucleotidsequenz des kodierenden Gens

Die Zahl der Proteine, deren kodierendes Gen im Genom charakterisiert wurde, nimmt ständig zu. Ein beträchtlicher Teil der heute bekannten Aminosäuresequenzen ist aber bereits aus den entsprechenden Nucleotidsequenzen abgeleitet worden.



(1.89)

Der Hintergrund dieses Verfahrens wird im folgenden kurz erläutert: Die aus vier unterschiedlichen Basen sowie 2-Desoxyribose und Phosphorsäure bestehenden Nucleotide sind die Bausteine der hochmolekularen Desoxyri-



(1.90)

bonucleinsäuren (DNA), die Verknüpfung der Nucleotide erfolgt über 2-Desoxyribose und Phosphorsäure als 3′ → 5′-Di-Ester. In der DNA sind jeweils 2 Polynukleotidstränge über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander zu einer Doppelhelix verknüpft. Dabei sind die Basen Thymin und Adenin sowie Cytosin und Guanin komplementär (cf. Formel 1.90). Die DNA ist der Träger der genetischen Information, die über die Transskription zur messenger-Ribonucleinsäure (RNA) die Proteinbiosynthese steuert. Bei der Translation in Proteine codiert die Abfolge der Basen die Primärsequenz der Aminosäuren, wobei jeweils drei der vier Basen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin (Abk.: AGCT) eine Aminosäure determinieren: UGG codiert z.B. Tryptophan (cf. Abb. 1.14). Aus der Kenntnis der Nucleotid(Basen)-Sequenz kann somit die Primärsequenz eines Proteins abgeleitet werden.

Zur Sequenzierung der DNA wird bevorzugt das 1975 von *Fred Sanger* eingeführte Didesoxy-Verfahren (Kettenabbruchverfahren) eingesetzt. Das Prinzip beruht darauf, die enzymatische Synthese eines DNA-Stranges mittels DNA-Polymerase durch Einsatz eines 2′,3′-Didesoxynucleotids gezielt zu stoppen, d.h. die Polymerisation unter Ausbildung des 3′ → 5′-Phosphorsäurediesters an der Position der jeweiligen Base zu verhindern. Setzt man z.B. das 2′,3′-Didesoxynucleotid von Guanin ein, stoppt die Biosynthese jeweils bei G usw. Um alle Guanin-Reste zu erfassen, wird nur etwa 0,5 mol% des jeweiligen Didesoxynucleotids (bezogen auf das 2-Desoxynucleotid) eingesetzt. Dadurch erhält man DNA-Fragmente unterschiedlicher Länge, die alle das gleiche 5′-Ende aufweisen und damit die Position der Base markieren.

Als Ausgangsmaterial dient ein Hybrid aus der zu sequenzierenden, einzelsträngigen DNA und einem sog. Primer aus ca. 20 Nucleotiden. Dieser wird mit Hilfe von DNA-Polymerase und einem Gemisch aus den 4 Nucleotiden und je einem 2′,3′-Didesoxynucleotid verlängert. Der Primer

UUU	Phe	UCU	Ser	UAU	Tyr	UGU	Cys
UUC	Phe	UCC	Ser	UAC	Tyr	UGC	Cys
UUA	Phe	UCA	Ser	UAA	Stop	UGA	Stop
UUG	Phe	UCG	Ser	UAG	Stop	UGG	Trp
CUU	Leu	CCU	Pro	CAU	His	CGU	Arg
CUC	Leu	CCC	Pro	CAC	His	CGC	Arg
CUA	Leu	CCA	Pro	CAA	Gln	CGA	Arg
CUG	Leu	CCG	Pro	CAG	Gln	CGG	Arg
AUU	Ile	ACU	Thr	AAU	Asn	AGU	Ser
AUC	Ile	ACC	Thr	AAC	Asn	AGC	Ser
AUA	Ile	ACA	Thr	AAA	Lys	AGA	Arg
AUG	Met	ACG	Thr	AAG	Lys	AGG	Arg
GUU	Val	GCU	Ala	GAU	Asp	GGU	Gly
GUC	Val	GCC	Ala	GAC	Asp	GGC	Gly
GUA	Val	GCA	Ala	GAA	Glu	GGA	Gly
GUG	Val	GCG	Ala	GAG	Glu	GGG	Gly

Abb. 1.12. Der Genetische Code

dient als definierte Startstelle, aber auch als Initiator zur Einleitung der Synthese des komplementären DNA-Stranges. Die in vier Versuchen erhaltenen DNA-Fragmente unterschiedlicher Länge werden dann elektrophoretisch nach Molekülgröße getrennt werden.

Zur Detektion kann entweder der Primer mit vier unterschiedlichen Fluoreszenzfarbstoffen (TAG) markiert werden oder die vier Didesoxy-Nucleotide werden mit unterschiedlichen Fluoreszenzfarbstoffen gekennzeichnet. Im ersteren Fall werden 4 Versuchsreihen mit unterschiedlich markiertem Primer und je einem der 4 Didesoxynucleotide durchgeführt, die Ansätze werden vereinigt und gemeinsam elektrophoretisch getrennt. Die Bestimmung der Primärsequenz ergibt sich aus den bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessenen Signalen (Abb. 1.15). Bei Einsatz von 4 unterschiedlich markierten Didesoxynucleotiden wird in einem Ansatz mit unmarkiertem Primer gearbeitet.

Alternativ können die Didesoxynucleotide auch radioaktiv markiert werden (z.B. mit ^{32}P). In diesem Fall sind auch vier getrennte DNA-Synthesen notwendig.

1.4.2 Konformation

Aussagen über die Konformation sind durch Röntgenstrukturanalyse von Proteinkristallen

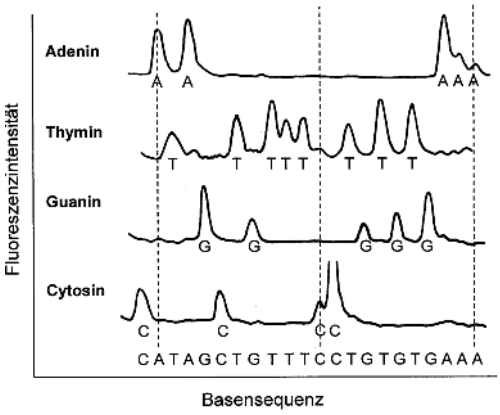


Abb. 1.13. Fluoreszenzdetektion von elektrophoretisch getrennten DNA-Fragmenten aus der Anwendung der Didesoxymethode (nach *Smith* et al., 1986)

und durch Abstandsmessungen ($\leq$30 nm) ausgewählter Protonen der Peptidkette (NH_i-NH_{i+1}, NH_{i+1}-$C_\alpha H_i$, NH_{i+1}-$C_\beta H_i$, $C_\alpha H_i$-$C_\alpha H_{i+1}$, $C_\alpha H_i$- $C_\beta H$) mit Hilfe der H-NMR-Spektroskopie in Lösung zu erhalten. Man kann davon ausgehen, daß in vielen Fällen die Konformation des Proteins im Kristall der in Lösung sehr ähnlich ist. Abb. 1.14 zeigt am Beispiel des 2,5-Dioxopiperazins die für verschiedene Auflösungen berechneten Elektronendichteverteilungen. Die einzelnen Atome kommen bei

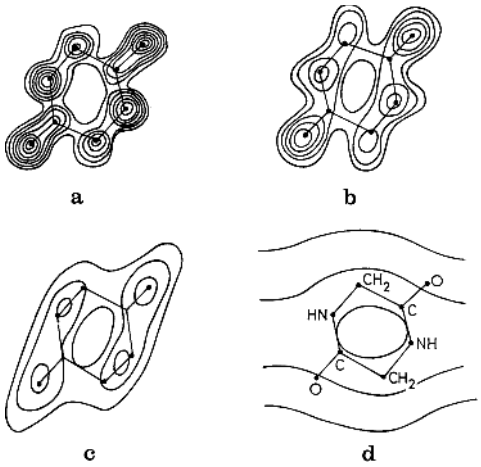
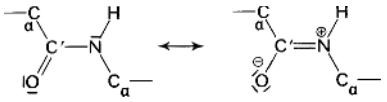


Abb. 1.14. Elektronendichteverteilung von 2,5-Dioxopiperazin für verschiedene Auflösungen
a 0,11 nm, **b** 0,15 nm, **c** 0,20 nm, **d** 0,60 nm (nach *Perutz*, 1962)

0,11 nm gut heraus. Diese Auflösung ist bei Proteinen nicht erreichbar, doch sind für eine sichere Lokalisierung der C_α-Atome einer Peptidkette Werte < 0,3 nm erforderlich.

1.4.2.1 Gestreckte Peptidkette

Aus röntgenographischen Untersuchungen und aus anderen physikalischen Messungen sind die Bindungslängen und Bindungswinkel einer völlig gestreckten Peptidkette sehr gut bekannt (Abb. 1.15). Die Peptidbindung hat partiellen (40%) Doppelbindungscharakter; die π-Elektronen sind über die C′—O und die C′—N-Bindungen verteilt. Die Resonanzenergie beträgt ca. 83,6 kJ/mol:



(1.91)

Normalerweise hat die Peptidbindung trans-Konfiguration; die um 8 $kJmol^{-1}$ energiereichere cis-Konfiguration kommt nur in Sonderfällen, z.B. bei kleinen cyclischen Peptiden und in Proteinen vor Prolinresten vor.
So haben in der Ribonuclease A zwei X-Pro-Bindungen trans- (Pro-42 und Pro-117) und zwei cis-Konfiguration (Pro-93 und Pro-114). Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Isomeren wird durch spezielle Enzyme katalysiert (Peptidyl-prolyl-cis/trans-Isomerasen). Die Faltung einer Peptidkette (cf. 1.4.2.3.2), die von der Biosynthese her zunächst in all-trans-Konfiguration vorliegt, wird dadurch beschleunigt.

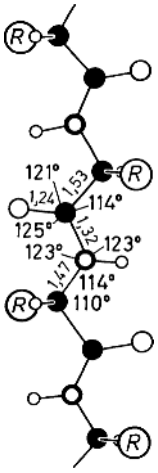


Abb. 1.15. Struktur einer gestreckten Peptidkette. ● Kohlenstoff, ○ Sauerstoff, O Stickstoff, ○ Wasserstoff, Ⓡ Seitenkette

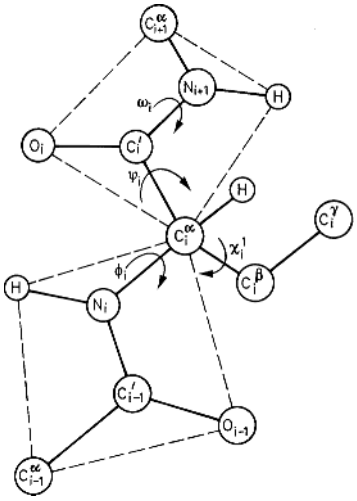


Abb. 1.16. Definition der Diederwinkel einer Peptidkette

Durch die Aufhebung der freien Drehbarkeit um die Peptidbindung liegen die sechs Atome C^{α}_i, C'_i, O_i, N_{i+1}, C^{α}_{i+1} und H_{i+1} in einer Ebene (Abb. 1.16). Für die trans-Peptidbindung ist $\omega_i = 180°$. Die Stellung von zwei benachbarten Ebenen zueinander wird durch die Größe der Winkel ψ_i und ϕ_i bestimmt. Für die gestreckte Peptidkette gilt $\psi_i = 180°, \phi_i = 180°$. Die Stellung von Seitenketten läßt sich entsprechend durch eine Folge von Winkeln χ_i^{1-n} beschreiben.

$$\omega_i = 0° \text{ für } C^{\alpha}_i\text{–}C'_i/N_{i+1}\text{–}C^{\alpha}_{i+1} \rightarrow \text{cis},$$
$$\psi_i = 0° \text{ für } C^{\alpha}_i\text{–}N_i/C'_i\text{–}O_i \rightarrow \text{trans},$$
$$\phi_i = 0° \text{ für } C^{\alpha}_i\text{–}C'_i/N_i\text{–}H_i \rightarrow \text{trans},$$
$$\chi_i = 0° \text{ für } C^{\alpha}_i\text{–}N_i/C_i\text{–}C_i \rightarrow \text{cis};$$

Winkel sind positiv, wenn die Drehung im Uhrzeigersinn erfolgt, von einem Betrachter aus gesehen, der auf der N-terminalen Seite einer Bindung sitzt, bzw. bei Seitenketten auf der Seite der Bindung, die sich näher an der Hauptkette befindet. (Nach *Schulz, Schirmer*, 1979)

1.4.2.2 Reguläre Strukturelemente (Sekundärstruktur)

In Proteinen liegt die Peptidkette nicht gestreckt vor ($\psi_i, \phi_i \neq 180^\circ$). An Modellen kann man zeigen, daß ψ_i und ϕ_i; bei Beachtung der zulässigen minimalen Abstände zwischen nichtgebundenen Atomen (Tab. 1.20) nur bestimmte Werte annehmen können. In Abb. 1.17 sind die erlaubten Bereiche für Aminosäuren mit R ≠ H eingezeichnet. Für Glycin (R = H) sind diese Bereiche größer. Aus Abb. 1.18 geht hervor, daß die Mehrzahl der bei 13 verschiedenen Proteinen empirisch gefundenen ψ, ϕ-Paare von ca. 2 500 Aminosäureresten in diesen erlaubten Bereichen liegt. Folgen in einer Peptidkette eine Anzahl gleicher ψ, ϕ-Paare aufeinander, dann liegen reguläre Strukturelemente vor. Tabelle 1.21 gibt einen Überblick. Unter normalen Bedingungen spielen in Polypeptiden nur die alpha-Helix, die parallele und die antiparallele β-Struktur sowie die Polyprolin-II-Helix eine Rolle.

Tabelle 1.20. Minimale Abstände für nicht gebundene Atome (Å)

	C	N	O	H
C	3,20[a]	2,90	2,80	2,40
	(3,00)[b]	(2,80)	(2,70)	(2,20)
N		2,70	2,70	2,40
		(2,60)	(2,60)	(2,20)
O			2,70	2,40
			(2,60)	(2,20)
H				2,00
				(1,90)

[a] Normalwerte. [b] Extremwerte.

1.4.2.2.1 Faltblatt- oder β-Strukturen

Im Bereich um $\phi = -120^\circ$ und $\psi = +120^\circ$ liegen drei reguläre Strukturelemente (Abb. 1.17), die als Faltblattstrukturen bezeichnet werden. Die Peptidkette ist jeweils an den C^α-Atomen leicht geknickt (Abb. 1.19), die Seitenketten R stehen senkrecht zur Hauptachse y alternierend in Richtung +z und −z. Die Struktur wird durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken in Richtung der x-Achse zwischen entsprechenden

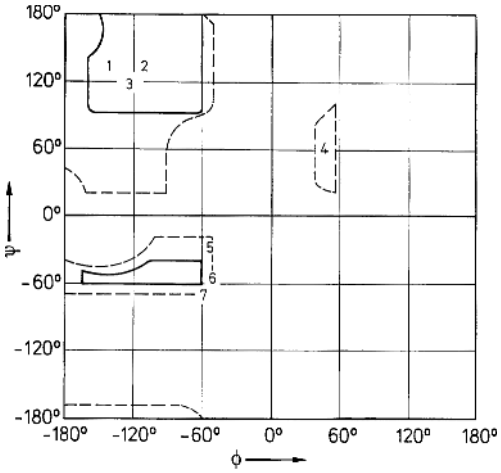


Abb. 1.17. ϕ, ψ-Diagramm (*Ramachandran*-Diagramm). Zulässige Bereiche für Aminosäuren mit C^β-Atom unter Verwendung der Normalwerte (——) bzw. der Extremwerte (– – –) für die minimalen Abstände nicht gebundener Atome in Tab. 1.20. β-Strukturen: antiparallele (*1*), parallele (*2*), verdrehte (*3*), Helices: α, linksgängig (*4*), 3_{10} (*5*), α, rechtsgängig (*6*), π (*7*)

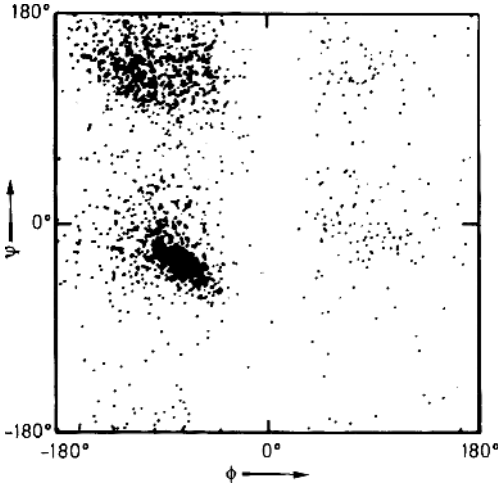


Abb. 1.18. ϕ, ψ-Diagramm mit den bei 13 verschiedenen Proteinen mit ca. 2 500 Aminosäureresten beobachteten Werten (nach *Schulz, Schirmer*, 1979)

Gruppen benachbarter Ketten stabilisiert, wobei diese Ketten parallel (planar parallel sheet) oder antiparallel (planar antiparallel sheet)

Tabelle 1.21. Reguläre Strukturelemente (Sekundärstrukturen) bei Polypeptiden

Struktur	Φ (°) →	ψ (°) →	n[a]	d[b] (Å)	r[c] (Å)	Bemerkungen
Faltblatt, parallel (β-Struktur)	−119	+113	2,0	3,2	1,1	kommt gelegentlich bei benachbarten Kettenabschnitten globulärer Proteine vor
Faltblatt, antiparallel (β-Struktur)	−139	+135	2,0	3,4	0,9	verbreitet in Proteinen und synthetischen Polypeptiden
3_{10}-Helix	−49	−26	3,0	2,0	1,9	wurde an den Enden von α-Helices beobachtet
α-Helix, rechtsgängig	−57	−47	3,6	1,5	2,3	verbreitet in globulären Proteinen, als „coiled coil“ in fibrillären Proteinen
α-Helix, linksgängig	+57	+47	3,6	1,5	2,3	Poly-D-Aminosäuren, Poly-(β-benzyl)-L-aspartat
π-Helix	−57	−70	4,4	1,15	2,8	hypothetisch ähnlich der antiparallelen Faltblattstruktur
Polyglycin I						
Polyglycin II, linksgängig	−80	+150	3,0	3,1		synthetisches Polyglycin ist ein Gemisch von
Polyglycin II, rechtsgängig	+80	−150	3,0	3,1		rechts- und linksgängiger Helix, in einigen Seidenfibroinen kommt die linksgängige Helix vor
Poly-L-prolin I	−83	+158	3,3	1,9		synthetisches Poly-L-prolin, nur cis-Peptidbindungen
Poly-L-prolin II	−78	+149	3,0	3,1		wie linksgängiges Polyglycin II, als Tripelhelix in Collagen

[a] Reste pro Umdrehung.
[b] Fortgang in Achsrichtung pro Rest.
[c] Radius der Helix.

laufen können (Abb. 1.20). Verbreiteter als diese planaren Faltblattstrukturen sind die energetisch begünstigten verdrehten Strukturen (twisted sheet), bei denen die Hauptachsen benachbarter Ketten einen Winkel von 25° bilden (Abb. 1.21).

Die β-Strukturen können auch als spezielle Helix mit einem Fortgang von 2 Resten pro Umdrehung aufgefaßt werden. Mit Prolin ist die Ausbildung einer β-Struktur nicht möglich.

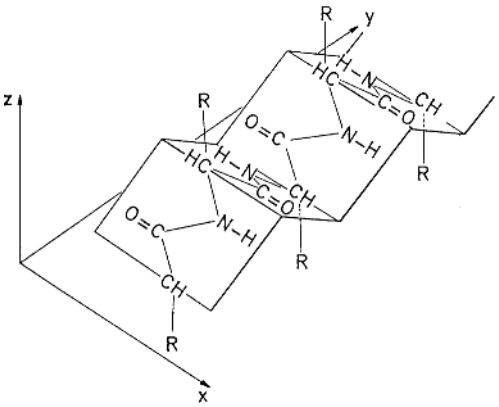


Abb. 1.19. Faltblattstruktur einer Peptidkette

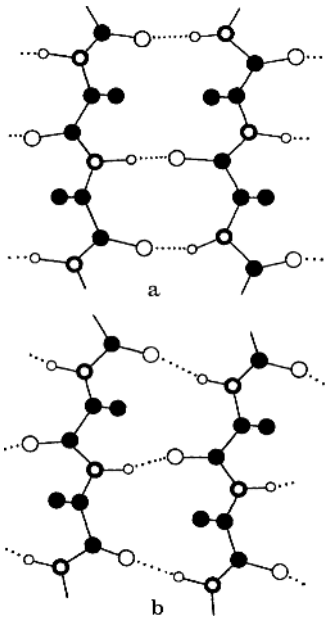


Abb. 1.20. Antiparallele (**a**) und parallele (**b**) Anordnung von Peptidketten

1.4.2.2.2 Helicale Strukturen

Im Bereich von $\phi = -60°$ und $\psi = -60°$ liegen drei reguläre Strukturelemente (Abb. 1.17), bei denen die Peptidkette schraubenförmig verläuft. Die Stabilisierung dieser Strukturen erfolgt durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den praktisch in Richtung der Hauptachse stehenden CO- und NH-Gruppen der Peptidkette, und zwar jeweils zwischen den CO-Gruppen der

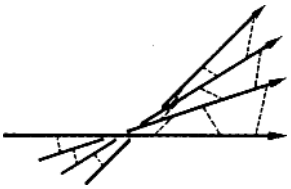


Abb. 1.21. Schematische Darstellung einer verdrehten Faltblattstruktur (twisted sheet) aus parallelen Peptidketten (nach *Schulz, Schirmer*, 1979)

Aminosäurereste i und den NH-Gruppen der Reste i + 3 (3_{10}-Helix), i + 4 (α-Helix) bzw. i + 5 (π-Helix). Am häufigsten tritt die α-Helix auf, und zwar bei Polypeptiden aus L-Aminosäuren ausschließlich die rechtsgängige Form (Abb. 1.22). Die linksgängige α-Helix ist für L-Aminosäuren energetisch ungünstig, da die Seitenketten hier in engem Kontakt mit dem Rückgrat stehen. Mit Prolin ist keine α-Helix möglich. Die 3_{10}-Helix wurde nicht als selbständige reguläre Struktur, sondern ausschließlich an den Enden von α-Helices beobachtet. Die π-Helix ist hypothetisch. Von Polyprolin sind zwei helicale Konformationen (I und II) bekannt. Polyprolin I enthält nur cis-Peptidbindungen und ist rechtsgängig, Polyprolin II enthält trans-Peptidbindungen und ist linksgängig. Die Stabilität der beiden Konformationen hängt u.a. vom Lösungsmittel ab. In Wasser dominiert Polyprolin II. Polyglycin kann ebenfalls in zwei Konformationen vorliegen. Polyglycin I ist eine β-Struktur, Polyglycin II entspricht weitgehend der Polyprolin-II-Helix. Eine Helix wird charakterisiert durch die Winkel ϕ und ψ bzw. durch die daraus folgenden Parameter n (Anzahl der Aminosäurereste pro Umdrehung), d (Fortgang in Achsrichtung pro Aminosäurerest) und r (Radius). Für die Steigung gilt $p = n \cdot d$. In Abb. 1.23 sind die Parameter n und d in ein ϕ/ψ-Diagramm eingezeichnet.

1.4.2.2.3 Krümmungen der Peptidkette

Bei globulären Proteinen ändert die Peptidkette häufig ihre Laufrichtung. An solchen Krümmungen (reverse turn, β-turn, β-bend, hairpin bend), die eine besondere Geometrie erfordern, sind im allgemeinen jeweils vier aufeinanderfolgende Aminosäurereste beteiligt, darunter häufig Prolin und Glycin. Es sind verschiedene Krümmungs-

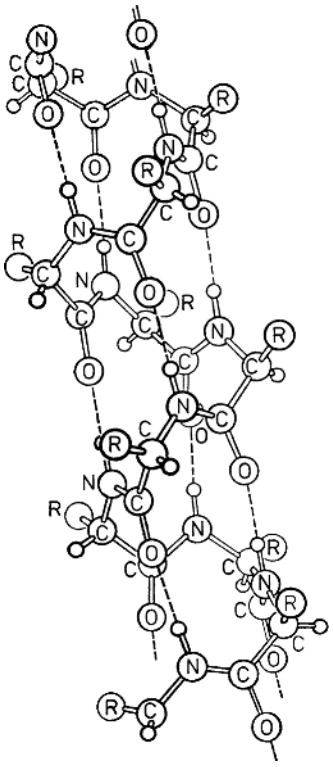


Abb. 1.22. Rechtsgängige α-Helix

typen bekannt, von denen die Typen I (42% von 421 untersuchten Krümmungen), II (15%) und III (18%) die größte Bedeutung haben (Abb. 1.24). Bei Typ I sind in den vier Positionen alle Aminosäurereste erlaubt, mit Ausnahme von Prolin in Position 3. Bei Typ II ist in Position 3 Glycin erforderlich, bei Typ III, der einer 3_{10}-Helix entspricht, sind alle Aminosäuren erlaubt.
In Tabelle 1.22 sind die Positionen der Krümmungen in der Peptidkette des Lysozyms zusammengestellt.

1.4.2.2.4 Supersekundärstrukturen

Die Analyse der bisher bekannten Proteinstrukturen hat gezeigt, daß reguläre Strukturelemente kombiniert auftreten können. Beispiele für solche Supersekundärstrukturen sind umeinander gedrehte α-Helices (coiled-coil α-Helix, Abb. 1.25, a), Folgen von antiparallelen β-Strukturen (β-Mäander, Abb. 1.25, b) und Kombinationen

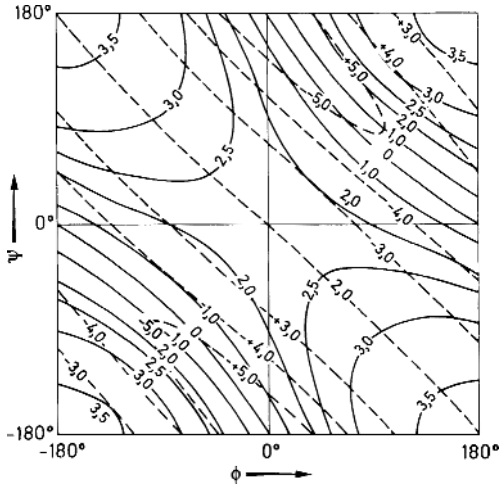


Abb. 1.23. ϕ,ψ-Diagramm mit eingezeichneten Helix-Parametern n (– – –) und d (——) (nach *Schulz, Schirmer*, 1979)

Tabelle 1.22. Krümmungen (β-turns) in der Peptidkette von Lysozym aus Eiklar

Positionen	Sequenz			
20–23	Y	R	G	Y
36–39	S	N	F	N
39–42	N	T	Q	A
47–50	T	D	G	S
54–57	G	I	L	E
60–63	S	R	W	W
66–69	D	G	R	T
69–72	T	P	G	S
74–77	N	L	C	N
85–88	S	S	D	I
100–103	S	D	G	D
103–106	D	G	M	N

von α-Helices mit β-Strukturen (z.B. βαβαβ, Abb. 1.25, c).

1.4.2.3 Tertiär- und Quartärstrukturen

Nach der Konformation lassen sich Proteine in die zwei großen Gruppen der fibrillären Proteine oder Faser- bzw. Skleroproteine und der globulären Proteine einteilen.

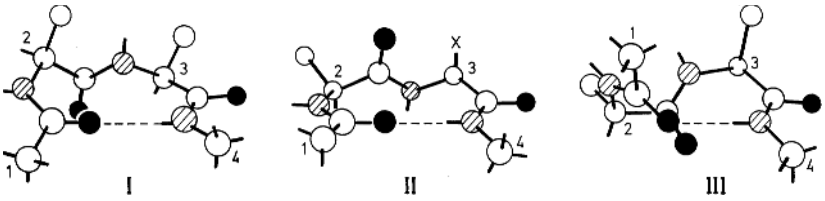


Abb. 1.24. Krümmungen der Peptidketten (β-turns), Typen **I--III**. O Kohlenstoff, ▨ Stickstoff, ● Sauerstoff, die α-C-Atome der Aminosäurereste sind mit *1–4* bezeichnet; X: Keine Seitenkette erlaubt

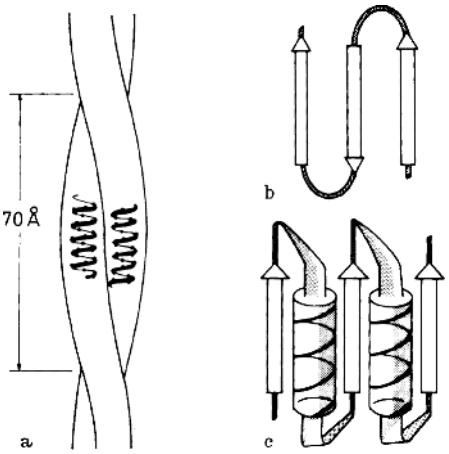


Abb. 1.25. Supersekundärstrukturen (nach *Schulz, Schirmer*, 1979)
a coiled-coil α-Helix, **b** β-Mäander, **c** βαβαβ-Struktur

Tabelle 1.23. Anteil regulärer Strukturelemente bei verschiedenen globulären Proteinen

Protein	α-Helix	β-Struktur	n_G	n	%
Myoglobin	3–16[a]			14	
	20–34			15	
	35–41			7	
	50–56			7	
	58–77			20	
	85–93			9	
	99–116			18	
	123–145			23	
			151	113	75
Lysozym	5–15			11	
	24–34			11	
		41–54		14	
	80–85			6	
	88–96			9	
	97–101			5	
	119–125			7	
			129	63	49
α_{S1}-Casein			199		ca. 30
β-Casein			209		ca. 20

[a] Positionsnummern der Aminosäurereste in der Sequenz.
n_G: Aminosäurereste insgesamt.
n: Aminosäurereste in regulären Strukturen.
%: Prozentualer Anteil der Aminosäurereste (%) in regulären Strukturen.

1.4.2.3.1 Faserproteine

Bei den Faserproteinen ist die gesamte Peptidkette in einer einzigen regulären Struktur angeordnet. Beispiele sind Wollkeratin(α-Helix), Seidenfibroin (β-Struktur), Kollagen (Tripelhelix). Die Stabilisierung dieser Strukturen erfolgt durch intermolekulare Wechselwirkungen, vorwiegend über Wasserstoffbrücken und hydrophobe Bindungen.

1.4.2.3.2 Globuläre Proteine

Bei den globulären Proteinen wechseln reguläre Abschnitte mit irregulären (*random coiled*) Abschnitten. Der Anteil an regulären Strukturelementen kann sehr unterschiedlich sein, z.B. 20–30% bei Casein, 49% bei Lysozym und 75% bei Myoglobin (Tab. 1.23). Man unterscheidet 5 Strukturklassen, je nachdem ob nur α-Helix, nur β-Struktur, α-Helix und β-Struktur in getrennten Bereichen der Peptidkette, α-Helix und β-Struktur alternierend über die Peptidkette vorkommen oder ob α-Helix und β-Struktur völlig fehlen.

Der Prozeß der Faltung der Peptidkette wird noch nicht im Detail verstanden. Er erfolgt spontan,

wahrscheinlich von einem oder bei größeren Proteinen von mehreren Zentren besonders großer Stabilität ausgehend. Die Tendenz zur Ausbildung regulärer Strukturelemente ist bei den verschiedenen Aminosäureresten sehr unterschiedlich ausgeprägt. In Tab. 1.24 sind entsprechende Daten zusammengestellt, die aus der Analyse globulärer Proteine mit bekannter Konformation abgeleitet worden sind. Aus den Daten folgt u.a., daß Met, Glu, Leu und Ala starke Helix-Bildner sind, Gly und Pro dagegen starke Helix-Brecher. Val, Ile und Leu begünstigen die Ausbildung von Faltblattstrukturen, während Asp, Glu und Pro sie verhindern. Pro und Gly sind wichtige Bausteine von Krümmungen. Arginin präferiert keine der drei Strukturen. Mit Hilfe solcher Daten sind bei gegebener Aminosäuresequenz Voraussagen der zu erwartenden Konformationen möglich.

Durch die Faltung wird eine dichte Packung der Peptidkette erreicht, unter Ausbildung einer möglichst großen Zahl von intramolekularen nichtkovalenten Bindungen. Über die beteiligten Bindungstypen orientiert Tab. 1.25. Von besonderer Bedeutung für die Faltung ist einerseits die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, die zwischen Hauptkette und Hauptkette, Hauptkette und Seitenkette, Seitenkette und Seitenkette erfolgen kann. Der Anteil an polaren Gruppen, die H-Brücken ausbilden, scheint bei Proteinen mit Molekulargewichten $M_r > 8\,900$ ziemlich konstant bei 50% zu liegen und damit eine lineare Funktion des Molekulargewichts zu sein.

Andererseits spielt die hydrophobe Bindung zwischen apolaren Gruppen eine große Rolle. Sie führt dazu, daß apolare Gruppen zum großen Teil im Innern des Moleküls begraben werden. Für eine Reihe von monomeren Proteinen mit bekannter Konformation ist die für Wassermoleküle zugängliche Oberfläche im gestreckten und im nativen gefalteten Zustand berechnet worden. Es ergab sich, daß der Anteil der im gestreckten Zustand zugänglichen Oberfläche, der bei der Faltung im Inneren des Moleküls begraben wird, eine einfache lineare Funktion des Molekulargewichts M_r ist. Da der Gewinn an freier Energie für die begrabene Oberfläche in wäßriger Lösung bei 10 kJ/nm^2 liegt, wurde der hydrophobe Beitrag zur freien Energie der Faltung berechnet mit:

Tabelle 1.24. Normalisierte Häufigkeiten[a] von Aminosäureresten in regulären Strukturelementen globulärer Proteine

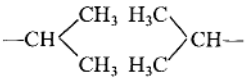
Aminosäure	α-Helix (P_α)	Faltblatt (P_β)	β-turn (P_t)
Ala	1,29	0,90	0,78
Cys	1,11	0,74	0,80
Leu	1,30	1,02	0,59
Met	1,47	0,97	0,39
Glu	1,44	0,75	1,00
Gln	1,27	0,80	0,97
His	1,22	1,08	0,69
Lys	1,23	0,77	0,96
Val	0,91	1,49	0,47
Ile	0,97	1,45	0,51
Phe	1,07	1,32	0,58
Tyr	0,72	1,25	1,05
Trp	0,99	1,14	0,75
Thr	0,82	1,21	1,03
Gly	0,56	0,92	1,64
Ser	0,82	0,95	1,33
Asp	1,04	0,72	1,41
Asn	0,90	0,76	1,28
Pro	0,52	0,64	1,91
Arg	0,96	0,99	0,88

[a] Angegeben ist der Bruchteil einer Aminosäure in einem regulären Strukturelement bezogen auf den Bruchteil aller Aminosäuren im gleichen Strukturelement. Bei P = 1 liegt Zufallsverteilung vor, bei P > 1 Anreicherung, bei P < 1 Abreicherung. Die Daten basieren auf der Analyse von 66 Proteinstrukturen.

$$\Delta G_{HP} = 88\,M + 79 \cdot 10^{-5}\,M^2 \quad [J \cdot mol^{-1}] \tag{1.92}$$

Diese für den Bereich von $6\,108 \leqq M_r \leqq 34\,409$ abgeleitete Beziehung scheint auch für größere Proteine zu gelten, da diese häufig aus mehreren, sich unabhängig voneinander faltenden globulären Teilstrukturen bestehen, die als „Strukturdomänen" (*structural domains*) bezeichnet werden und die in der Gesamtstruktur der Peptidkette über relativ bewegliche „Scharnierregionen" (*hinge regions*) nur lockeren Kontakt miteinander haben (Abb. 1.26).

Tabelle 1.25. Bindungstypen bei Proteinen

Typ	Beispiel	Bindungsenergie (kJ/mol)
Kovalente Bindung	—S—S—	ca. −230
Elektrostatische Wechselwirkung[a]	—$COO^-H_3N^+$—	−21
	>C=O O=C<	+1,3
Wasserstoffbrücken	—O—H···O<	−16,7
	>N—H···O=C<	−12,5
Hydrophobe Bindung		0,1[b]
	—Ala···Ala—	−3
	—Val···Val—	−8
	—Leu···Leu—	−9
	—Phe···Phe—	−13
	—Trp···Trp—	−19

[a] für $\varepsilon = 4$. [b] pro $Å^2$ Oberfläche.



Abb. 1.26. Globuläres Protein mit 2 Strukturdomänen (globuläre Teilstrukturen) (nach *Schulz, Schirmer*, 1979)

Proteine mit Disulfidbindungen falten sich deutlich langsamer als Proteine ohne Disulfidbindungen. Da die Bildung der Disulfidbindungen nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, scheint die Faltung bei diesen Proteinen anders abzulaufen. Umgekehrt ist eine Auffaltung erschwert, so daß Proteine mit Disulfidbrücken im allgemeinen stabil und nicht so leicht denaturierbar sind. Ein Beispiel ist der *Bowman-Birk*-Inhibitor der Sojabohne (Abb. 1.27), ein Protein, das Trypsin und Chymotrypsin zu hemmen vermag und dessen Tertiärstruktur durch 7 Disulfidbindungen stabilisiert wird. Insbesondere liegen die beiden reaktiven Zentren Lys^{16}-Ser^{17} und Leu^{43}-Ser^{44} in relativ kleinen Ringen, die aus jeweils 9 Aminosäureresten durch eine Disulfidbrücke gebildet werden. Die thermische Stabilität dieses Inhibitors ist relativ groß.

Als Beispiele für die Faltung globulärer Proteine zeigt Abb. 1.28 in zweidimensionaler Darstellung schematisch den Verlauf der Peptidketten bei der β-Kette des Hämoglobins, bei Triosephosphat-Isomerase und bei Carboxypeptidase. Weitere Proteinkonformationen sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben:

- Abb. 8.7 (cf. 8.8.4): Thaumatin und Monellin (zweidimensional)
- Abb. 8.8 (cf. 8.8.5): Thaumatin und Monellin (dreidimensional),
- Abb. 11.3 (cf. 11.2.3.1.4): Lysozym.

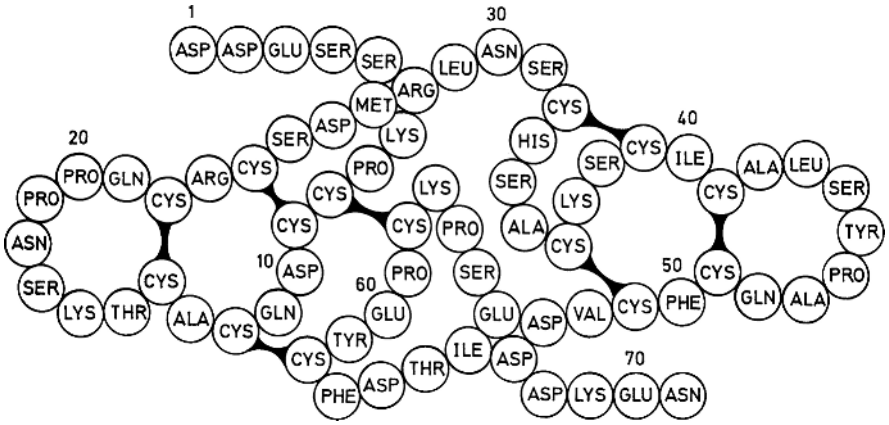


Abb. 1.27. *Bowman-Birk*-Inhibitor aus Sojabohnen (nach *Ikenaka* et al., 1974)

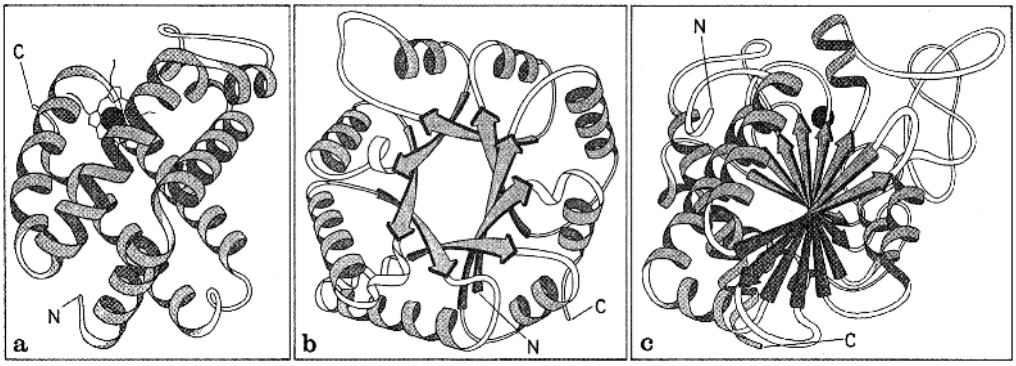


Abb. 1.28. Tertiärstrukturen (schematisch; Spirale: α-Helix, Pfeil: Faltblatt) der β-Kette des Hämoglobins **a**, der Triosephosphat-Isomerase **b** und der Carboxypeptidase **c** (nach *Walton*, 1981)

1.4.2.3.3 BSE

Mit einer Änderung der Proteinkonformation wird die Entstehung von *transmissible spongiform encephalopathies* (TESs) erklärt. (Der Name bezieht sich darauf, daß bei dieser Krankheit schwammartige Deformationen im Gehirn auftreten. Die resultierenden Fehlstellen unterbrechen die Leitung von Signalen.) Zu den TESs gehört die *bovine spongiform encephalopathy* (BSE). Nach der gängigen Hypothese werden die TESs von pathogenen Prion-Proteinen (PrPp) ausgelöst, die in als Futter dienendem Tiermehl vorkommen können. PrPp entstehen aus den normalen Prion-Proteinen (PrPn), die in allen Säugetierzellen vorkommen, wobei ein PrPp einem PrPn die pathogene Konformation aufzwingt. Zur Unterscheidung der PrPp von den PrPn dient die Stabilität gegenüber der Serin-Proteinase K aus dem Pilz *Tritirachium album*. K, die die Carboxylseite hydrophober AS angreift, hydrolysiert PrPn weitgehend, während aus PrPp ein charakteristisches Peptid (M_r 27-30 kDa) freigesetzt wird. Dieser Marker kann mit einem Sandwhich-ELISA (cf. 2.6.3) nachgewiesen werden.

1.4.2.3.4 Quartärstruktur

Zusätzlich zum Energiegewinn bei der Faltung einer Peptidkette kann die Assoziation mehrerer, gleicher oder verschiedener Peptidketten (Subeinheiten) einen weiteren Energiegewinn ergeben, der z.B. für Hämoglobin (4 paarweise identische Peptidketten) $\Delta G^0 = -46$ kJ mol^{-1} und für einen Trypsin-Trypsininhibitor-Komplex (2 Peptidketten) $\Delta G^0 = -75{,}2$ kJ mol^{-1} beträgt. Im Prinzip entspricht diese Assoziation durchaus der Faltung einer größeren Peptidkette mit mehreren Strukturdomänen, nur sind die Subeinheiten nicht kovalent verbunden. In Tab. 1.26 sind einige Proteine mit Quartärstruktur enthalten.

1.4.2.4 Denaturierung

Unter Denaturierung versteht man die partielle oder vollständige, reversible oder irreversible Änderung der nativen Konformation (Sekundär-, Tertiär-, Quartärstruktur) eines Proteins, die ohne Lösung von kovalenten Bindungen (mit Ausnahme von Disulfidbindungen) erfolgt. Die Denaturierung kann durch alle Einflüsse verursacht werden, die Wasserstoffbrücken, Ionenbindungen oder hydrophobe Bindungen lösen, also z.B. durch Temperaturänderung, pH-Änderung, Vergrößerung der Phasengrenzfläche, Einwirkung von Scherkräften, Zusatz von organischen Lösungsmitteln, Salzen, Harnstoff, Guanidinhydrochlorid oder Detergentien wie Natriumdodecylsulfat. Die Denaturierung wird im allgemeinen reversibel sein, wenn die Peptidkette im mehr oder weniger stark aufgefalteten Zustand durch Wechselwirkung mit dem denaturierenden Agens stabilisiert wird, so daß nach dessen Entfernung eine Rückbildung der nativen Konformation erfolgen kann. Sie wird im allgemeinen irreversibel sein, wenn die Peptidket-

Tabelle 1.26. Beispiele für globuläre Proteine

Name	Herkunft	Molekulargewicht $\times 10^{-3}$	Anzahl der Untereinheiten
Lysozym	Ei (Huhn)	14,6	1
Papain	*Papaya latex*	20,7	1
α-Chymotrypsin	Pankreas (Rind)	23	1
Trypsin	Pankreas (Rind)	23,8	1
Pektinesterase	Tomate	27,5	
Chymosin	Magen (Kalb)	31	
β-Lactoglobulin	Milch	35	2
Pepsin A	Magen (Schwein)	35	1
Peroxidase	Meerrettich	40	1
Hämoglobin	Blut	64,5	4
Avidin	Ei (Huhn)	68,3	4
Alkohol-Dehydrogenase	Leber (Pferd)	80	2
	Hefe	150	4
Hexokinase	Hefe	104	2
Lactat-Dehydrogenase	Herz (Schwein)	135	4
Glucoseoxidase	*P. notatum*	152	
Pyruvatkinase	Hefe	161	8
	A. niger	186	
β-Amylase	Süßkartoffel	215	4
Katalase	Leber (Rind)	232	4
	M. lysodeikticus	232	
Adenosintriphosphatase	Herz (Rind)	284	6
Urease	Jack-Bohne	483	6
Glutamin-Synthetase	*E. coli*	592	12
Arginin-Decarboxylase	*E. coli*	820	10

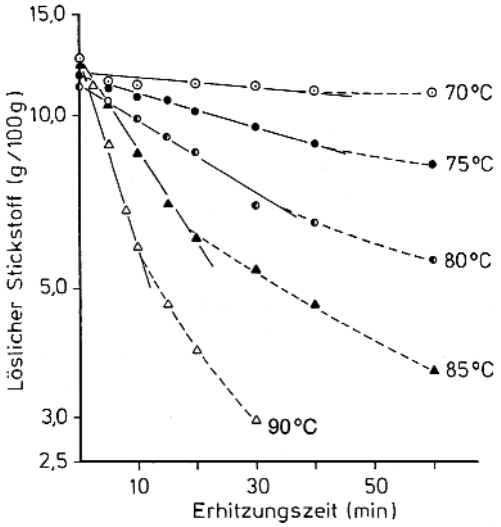


Abb. 1.29. Löslichkeit von Feuchtkleber (Weizen) in verdünnter Essigsäure nach unterschiedlicher thermischer Belastung (nach *Pence* et al., 1953)

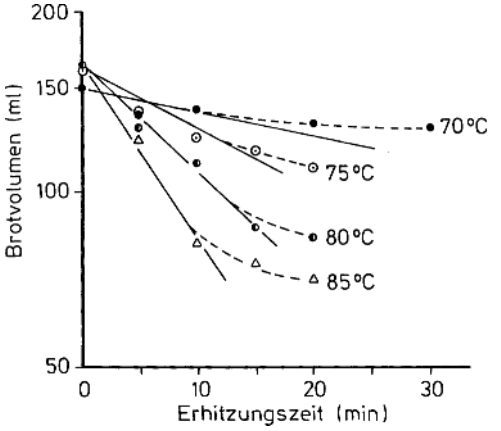


Abb. 1.30. Volumen von Weißbrot aus rekombinierten Mehlen unter Verwendung von thermisch behandeltem Feuchtkleber (Weizen) (nach *Pence* et al., 1953)

te im aufgefalteten Zustand durch intermolekulare Wechselwirkungen mit anderen Peptidketten stabilisiert wird, wie z.B. bei der thermischen Koagulation von Proteinen (Eierkochen). Bei der Auffaltung einer Peptidkette können auch reaktive Gruppen, z.B. Thiolgruppen, freigelegt werden, die in der Struktur begraben waren und die durch Bildung kovalenter Bindungen, z.B. Disulfidbrücken, ebenfalls zu einer irreversiblen Denaturierung führen können.

Eine durch Auffaltung globulärer Proteine bedingte Aggregation der Peptidketten ist mit einer Abnahme der Löslichkeit oder der Quellbarkeit verbunden. So wird der in verdünnter Essigsäure

Tabelle 1.27. Denaturierung der β-Lactoglobuline A und B (β-LG-A, β-LG-B) und des α-Lactalbumins (α-LA)

Protein	n	9 (ϑ) (°C)	E_a (kJ mol^{-1})	ln(k_o) (s^{-1}	$\Delta S^{\neq}$ (kJ mol^{-1} K^{-1})
β-LG-A	1,5	70–90	265,21	84,16	0,445
		95–150	54,07	14,41	−0,136
β-LG-B	1,5	70–90	279,96	89,43	0,487
		95–150	47,75	12,66	−0,150
α-LA	1,0	70–80	268,56	84,92	0,452
		85–150	69,01	16,95	−0,115

n: Reaktionsordnung,
ϑ: Temperatur,
E_a: Aktivierungsenergie,
k_o: Geschwindigkeitskonstante.

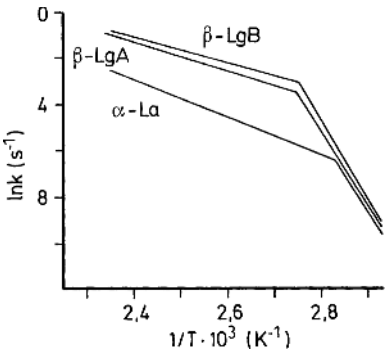


Abb. 1.31. *Arrhenius*-Diagramm für die Denaturierung der Molkenproteine β-Lactoglobulin A, β-Lactoglobulin B und α-Lactalbumin (nach *Kessler*, 1988)

lösliche Anteil von Weizenkleber mit zunehmender thermischer Belastung kleiner (Abb. 1.29). Als Folge der durch thermische Vorbehandlung verminderten Quellbarkeit des Klebers ist das Volumen von Brot aus rekombinierten Mehlen kleiner (Abb. 1.30).

Bei fibrillären Proteinen führt eine Denaturierung durch Zerstörung der hochgeordneten Struktur im allgemeinen zu einer Zunahme der Löslichkeit bzw. Quellbarkeit. Ein Beispiel ist der thermisch bedingte Übergang von Kollagen in Gelatine, der beim Kochen von Fleisch erfolgt (cf. 12.3.2.3.1).

Gut untersucht ist die thermische Denaturierung der Molkenproteine β-Lactoglobulin und α-Lactalbumin. Aus den reaktionskinetischen Daten in Tab. 1.27 und aus dem *Arrhenius*-Diagramm (Abb. 1.31) folgt, daß sich die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion im Bereich von 80−90 °C ändert. Die höheren E_a-Werte bei niedrigeren Temperaturen sind der Auffaltung zuzuordnen, die bei Temperaturen < 90 °C die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion ist. Bei höheren Temperaturen (> 95 °C) dominiert dann die Aggregation, der die niedrigere Aktivierungsenergie entspricht.

Für die genannte Zuordnung sprechen auch die für die Aktivierungsentropie ermittelten Werte in Tab. 1.27. Im Temperaturbereich von 70−90 °C ist $\Delta S^{\neq}$ durchweg positiv, was einen Zustand größerer Unordnung anzeigt, wie er bei Dominanz der Auffaltungsreaktion zu erwarten ist. Die negativen $\Delta S^{\neq}$-Werte bei 95−150 °C deuten dagegen auf einen Zustand größerer Ordnung, der dem Überwiegen der Aggregation in diesem Temperaturbereich entsprechen würde. Detaillierte Untersuchungen der geschilderten Art erlauben eine optimale Führung von thermischen Prozessen. Bei der Milchverarbeitung haben die Daten z.B. ermöglicht, die Abscheidung von Molkenproteinen an Erhitzungsapparaten zu vermeiden und die Eigenschaften von Joghurtgelen zu optimieren (cf. 10.1.3.3 und 10.2.1.2).

In Abb. 1.32 ist die Denaturierung von β-LG in einem Diagramm, das die Heißhaltezeit mit der Temperatur verknüpft (cf. 2.5.4), in Form von Geraden gleichen Denaturierungsgrades dar-

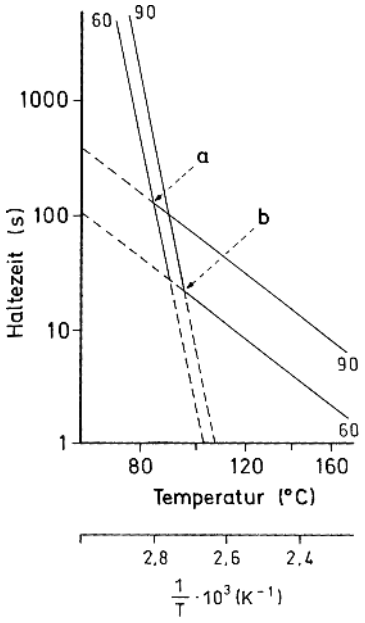


Abb. 1.32. Geraden gleicher Denaturierungsgrade von β-Lactoglobulin B. [Die steileren Geraden entsprechen der Auffaltung (60%, 90%), die flacheren der Aggregation (60%, 90%); an Punkt *a* sind 60% aufgefaltet und 90% aggregierbar, entsprechend einer Gesamtreaktion von 60%; an Punkt *b* sind 90% aufgefaltet und 60% aggregierbar, entsprechend einer Gesamtreaktion von 60%; nach *Kessler*, 1988]

gestellt. Daraus lassen sich die für einen bestimmten, erwünschten Effekt erforderlichen Zeit/Temperatur-Kombinationen unmittelbar ablesen. Bei 85 °C/136s sind z.B. nur 60% des β-LG-B aufgefaltet, so daß auch nur 60% aggregieren können, obwohl 90% potentiell aggregierbar wären: Die Auffaltung bestimmt unter diesen Bedingungen die Gesamtreaktion. Umgekehrt sind bei 95 °C/21 s 90% des Proteins potentiell aufgefaltet, aber nur 60% sind aggregierbar. Unter diesen Bedingungen bestimmt die Aggregation die Gesamtreaktion.

Bei biologisch aktiven Proteinen ist die Denaturierung im allgemeinen mit dem Verlust der Aktivität verbunden. Die Angreifbarkeit von Proteinen durch Enzyme ist im denaturierten Zustand meist größer.

1.4.3 Physikalische Eigenschaften

1.4.3.1 Dissoziation

Die Proteine sind wie die Aminosäuren amphotere Stoffe. Im Gegensatz zu diesen liegen sie aber in Abhängigkeit vom pH-Wert als polyvalente Kationen, Anionen oder Zwitterionen vor. Weiterhin scheiden die α-Carboxyl- und α-Aminogruppen – mit Ausnahme der endständigen Gruppen – für die Aufnahme oder Abgabe von Protonen aus, da sie die Peptidbindung bilden. Der Hauptanteil an dissoziablen Gruppen wird deshalb von den funktionellen Gruppen der Seitenketten gestellt. Tab. 1.28 orientiert über deren pK-Werte. Im Gegensatz zu den Aminosäuren können die Werte bei Proteinen sehr stark schwanken, da die Dissoziation durch Nachbargruppen im Makromolekül beeinflußt wird. Bei Lysozym wurden z.B. für die β-Carboxylgruppe von Glu^{35} pK = 6–6,5, für die β-Carboxylgruppen von Asp^{66} pK = 1,5–2, Asp^{52} pK = 3–4,6 und Asp^{101} pK = 4,2–4,7 gefunden.

Tabelle 1.28. pK-Werte der Seitenketten von Proteinen

Gruppe	pK (25 °C)	Gruppe	pK (25 °C)
α-Carboxyl-	3–4	Imidazolium-	4–8
β,γ-Carboxyl-	3–5	Hydroxy- (aromatisch)	9–12
α-Ammonium-	7–8	Thiol-	8–11
ε-Ammonium-	9–11		
Guanidinium-	12–13		

Man unterscheidet zwischen der Gesamtladung eines Proteins (total charge), die der Summe der Absolutbeträge aller positiven und negativen Ladungen entspricht und der Überschußladung (net charge), die je nach pH-Wert positiv, Null oder negativ sein kann. Am isoelektrischen Punkt ist die Überschußladung definitionsgemäß Null, während die Gesamtladung ein Maximum erreicht. Bei kleineren oder größeren pH-Werten strebt die Überschußladung einem Maximum zu, während die Gesamtladung kleiner als am isoelektrischen Punkt ist.

Da Proteine nicht nur mit Protonen, sondern auch mit anderen Ionen in Wechselwirkung tre-

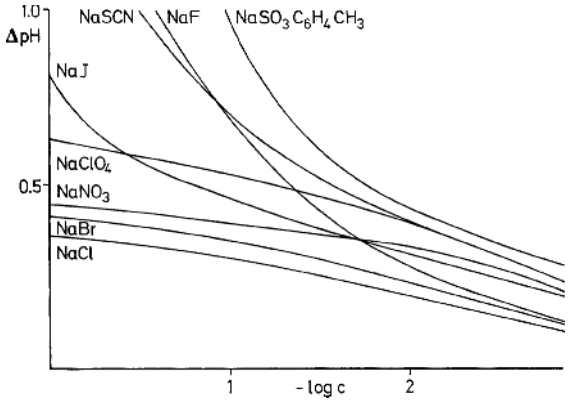


Abb. 1.33. pH-Verschiebung einer isoionischen Lösung von Serumalbumin durch Zusatz verschiedener Salze (nach *Edsall, Wyman*, 1958)

ten, muß zwischen einem isoionischen und einem isoelektrischen Punkt unterschieden werden. Der isoionische Punkt ist definiert als der pH-Wert einer Proteinlösung bei unendlicher Verdünnung, die keine anderen Ionen als die des Wassers enthält. Eine solche Proteinlösung wird z.B. durch erschöpfende Dialyse (oder besser Elektrodialyse) gegen Wasser erhalten. Der isoionische Punkt hängt von der Proteinkonzentration ab, während der isoelektrische Punkt sich in Abhängigkeit von Art und Konzentration der anwesenden Ionen ändern kann. Der isoelektrische Punkt wird in Anwesenheit von Salzen kleiner sein als der isoionische Punkt, wenn die Bindung der Anionen größer als die der Kationen ist und umgekehrt. Abb. 1.33 orientiert über die pH-Verschiebungen bei einer isoionischen Serumalbuminlösung auf Zusatz verschiedener Salze. Die pH-Verschiebung ist durchweg positiv, d.h. das Protein bindet mehr Anionen als Kationen.

Die in Abb. 1.34 wiedergegebene Titrationskurve von β-Lactoglobulin bei verschiedenen Ionenstärken zeigt, daß bei diesem Protein der isoelektrische Punkt unabhängig von anwesenden Salzen bei pH = 5,18 liegt. Die Titrationskurven werden aber mit zunehmender Ionenstärke steiler, d.h. elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Proteinmolekülen, die eine Abflachung bedingen, werden zurückgedrängt.

Ein Protein am isoelektrischen Punkt ist ausgezeichnet durch minimale Löslichkeit bzw. maximale Fällbarkeit und Aussalzbarkeit, sowie durch maximales Kristallisationsvermögen. Viskosität (bei löslichen Proteinen) und Quellbarkeit (bei unlöslichen Proteinen) durchlaufen im isoelektrischen Punkt ein Minimum.

Eine Abschätzung des isoelektrischen Punktes eines Proteins ist bei bekannter Aminosäurezusammensetzung nach folgender Formel möglich:

$$\mathrm{pI} = -10 \log Q_{\mathrm{pI}} + 7{,}0 \qquad (1.93)$$

Q_{pI} ist die Summe der Abweichungen der isoelektrischen Punkte aller beteiligten Aminosäuren vom Neutralpunkt:

$$Q_{\mathrm{pI}} = \frac{4{,}2 \cdot \mathrm{nAsp} + 3{,}8\,\mathrm{m\ Glu}}{3{,}8\,\mathrm{q\ Arg} + 2{,}6\,\mathrm{r\ Lys} + 0{,}5\,\mathrm{s\ His}} \qquad (1.94)$$

Die Formel versagt, wenn saure oder basische Gruppen maskiert vorliegen.

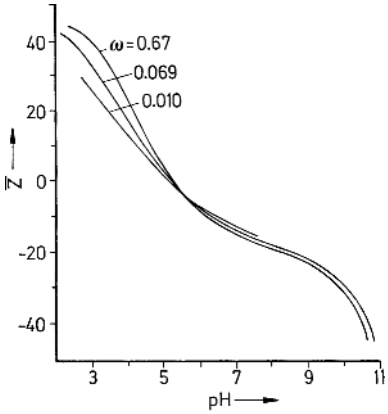


Abb. 1.34. Titrationskurven von β-Lactoglobulin bei verschiedenen Ionenstärken ω (nach *Edsall, Wyman*, 1958)

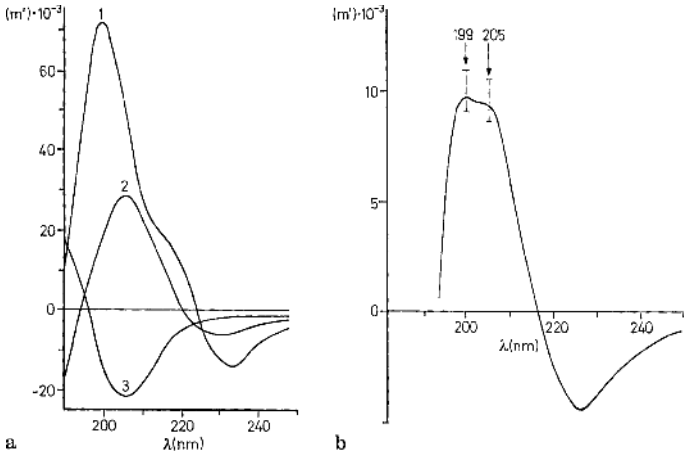


Abb. 1.35. Cotton-Effekt. **a** Polylysin als α-Helix (*1*, pH 11–11,5), β-Struktur (*2*, pH 11–11,3 und Erhitzen auf über 50 °C) und random coiled (*3*, pH 5–7). **b** Ribonuclease mit 20% α-Helix, 40% β-Struktur und 40% random coiled Bereichen (nach *Lübke, Schröder, Kloss*, 1975)

1.4.3.2 Optische Aktivität

Die optische Aktivität von Proteinen geht nicht nur auf die Asymmetrie der Aminosäuren, sondern auch auf die chirale Anordnung der Peptidkette zurück, so daß aus Messungen der Rotationsdispersion und des Circulardichroismus, insbesondere im Bereich der Absorption der Peptidbindung bei 190–200 nm, Rückschlüsse auf die Konformation möglich sind. Der in dem genannten Wellenlängenbereich auftretende *Cotton*-Effekt läßt quantitative Aussagen über vorhandene Sekundärstrukturen zu. α-Helix bzw. β-Struktur führen zu einem negativen *Cotton*-Effekt mit Maxima bei 199 bzw. 205 nm, ungeordnete (random-coiled) Strukturen zu einer Verschiebung der Maxima nach kürzeren Wellenlängen bzw. zu einem positiven *Cotton*-Effekt (Abb. 1.37).

1.4.3.3 Löslichkeit, Hydratation, Quellbarkeit

Das Löslichkeitsverhalten von Proteinen ist sehr unterschiedlich und hängt von der Anzahl polarer und apolarer Gruppen und von deren Anordnung im Molekül ab. Im allgemeinen sind Proteine nur in stark polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser, Glycerin, Formamid, Dimethylformamid, Ameisensäure löslich; in weniger polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Ethanol ist nur in Ausnahmefällen (Prolamine) eine merkliche Löslichkeit vorhanden.

In Wasser ist die Löslichkeit vom pH-Wert und von anwesenden Salzen abhängig. Abb. 1.36 zeigt die Verhältnisse am Beispiel des β-Lactoglobulins. Die Löslichkeit steigt im Bereich kleiner Ionenstärken mit der Ionenstärke an, das jeweilige Löslichkeitsminimum (isoelektrischer Punkt) verschiebt sich infolge bevorzugter Bindung von Anionen durch das Protein mit steigender Ionenstärke von pH = 5,4 nach pH = 5,2. Sind bei einem Protein am isoelektrischen Punkt genügend exponierte hydrophobe Gruppen vorhanden, dann aggregiert es infolge fehlender elektrostatischer Repulsion über intermolekulare hydrophobe Bindungen, und es kommt zur Präzipitation (isoelektrische Fällung). Sind intermolekulare hydrophobe Wechselwirkungen dagegen nur schwach ausgeprägt, dann bleibt ein Protein auch am isoelektrischen Punkt infolge von Hydratation und sterischer Repulsion in Lösung.

Neutralsalze haben ganz allgemein einen zweifachen Einfluß auf die Löslichkeit von Proteinen. In niedrigen Konzentrationen (0,5–1 mol/l) wirken sie infolge der Zurückdrängung von elektrostatischen Protein-Protein-Wechselwirkungen löslichkeitserhöhend („Einsalz-Effekt“).

Der Logarithmus der Löslichkeit (S) ist in diesem Bereich der Ionenstärke (μ) proportional (cf. Abb. 1.38):

$$\log S = k \cdot \mu. \quad (1.95)$$

In höheren Konzentrationen setzen Neutralsalze infolge der Hydratationsneigung der Ionen dagegen die Löslichkeit von Proteinen herab („Aussalz-Effekt"). Es besteht folgende Beziehung (S_0: Löslichkeit bei $\mu = 0$, K: Aussalzkonstante):

$$\log S = \log S_0 - K \cdot \mu \quad (1.96)$$

Die Kationen und auch die Anionen lassen sich bei jeweils gleichen Gegenionen nach der Größe des Aussalzeffektes in folgende Reihe ordnen (*Hofmeister*sche Reihen):

$$K^+ > Rb^+ > Na^+ > Cs^+ > Li^+ > NH_4^+;$$
$$SO_4^{2-} > Citrat^{2-} > Tartrat^{2-} > Acetat^-$$
$$> Cl^- > NO_3^- > Br^- > J^- > CNS^-. \quad (1.97)$$

Multivalente Anionen sind wirksamer als monovalente, umgekehrt sind bivalente Kationen weniger wirksam als monovalente.

Als polare Substanzen sind Proteine in wäßriger Lösung hydratisiert. Der Hydratationsgrad (g Hydratwasser/g Protein) ist unterschiedlich. Er beträgt z.B. für Ovalbumin (in Ammonsulfat) 0,22, für Edestin (in Ammonsulfat) 0,66, für β-Lactoglobulin 0,8 und für Hämoglobin 0,3. Ca. 300 Wassermoleküle reichen aus, um die Oberfläche von Lysozym (ca. 6 000 Å^2) zu bedecken, d.h. auf ein Wassermolekül entfallen ca. 20 Å^2.

Die Quellung ist bei unlöslichen Proteinen der der Hydratation löslicher Proteine entsprechende Vorgang. Durch die Einlagerung von Wasser in die Strukturen treten Volumenvergrößerungen und andere Änderungen von physikalischen Eigenschaften ein. So nimmt z.B. der Durchmesser von Myofibrillen (cf. 12.2.1) beim Spülen mit 1,0 mol/l NaCl auf das 2,5fache des Ausgangswertes zu, entsprechend einer Volumenvergrößerung um das 6fache (cf. 12.5). Die Wasseraufnahme durch Quellung kann ein Mehrfaches der Proteintrockenmasse betragen. Muskelgewebe enthält z.B. 3,5–3,6 g Wasser pro g Proteintrockenmasse. Die Wasserbindungskapazität von

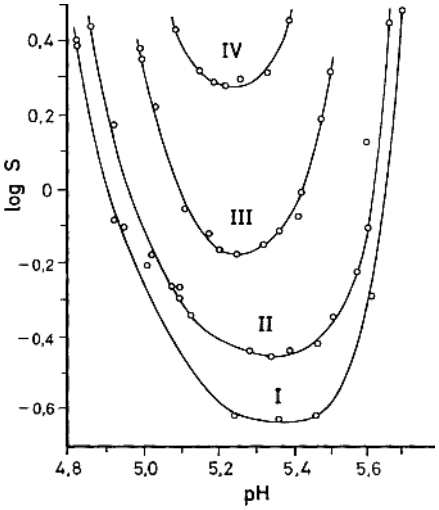


Abb. 1.36. Löslichkeit von β-Lactoglobulin in Abhängigkeit von pH-Wert und Ionenstärke
I: 0,001, *II*: 0,005, *III*: 0,01, *IV*: 0,02

Proteinen kann mit folgender Formel abgeschätzt werden:

$$a = f_c + 0{,}4f_p + 0{,}2f_n \quad (1.98)$$

(a: g Wasser/g Protein; f_c, f_p, f_n: Fraktion geladener, polarer, neutraler Aminosäurereste).

1.4.3.4 Schaumbildung und -stabilisierung

Proteine fungieren in verschiedenen Lebensmitteln als schaumbildende und -stabilisierende Komponenten, z.B. in Backwaren, Süßwaren, Desserts und Bier. Die Eignung verschiedener Proteine ist unterschiedlich: Serumalbumin schäumt ausgezeichnet, Ovalbumin dagegen schlecht. Besonders geeignet können Proteingemische sein, wie z.B. Eiklar (cf. 11.4.2.2): Hier erleichtern die Globuline die Schaumbildung, Ovomucin stabilisiert den Schaum und Ovalbumin und Conalbumin erlauben seine Fixierung durch thermische Koagulation.

Schäume sind Dispersionen von Gasen in Flüssigkeiten. Proteine stabilisieren durch Bildung flexibler, kohäsiver Filme um die Gasblasen. Während des Aufschlagens kommt es zur Adsorption des Proteins an der Grenzfläche über hydrophobe Bereiche, der eine partielle Auf-

faltung folgt (Oberflächendenaturierung). Die durch Proteinadsorption bedingte Herabsetzung der Oberflächenspannung erleichtert die Bildung neuer Grenzflächen und weiterer Gasblasen. Die partiell aufgefalteten Proteine assoziieren unter Bildung stabilisierender Filme.

Die Fähigkeit eines Proteinmoleküls zur Schaumbildung wird um so größer sein, je schneller es zu Grenzflächen diffundiert und je leichter es dort denaturiert wird. Diese Größen hängen wiederum ab vom Molekulargewicht, von der Oberflächenhydrophobität und von der Stabilität der Konformation.

Schäume brechen zusammen, weil große Gasblasen auf Kosten der kleinen wachsen (Disproportionierung). Die Proteinfilme wirken dieser Disproportionierung entgegen. Die Stabilität eines Schaums hängt deshalb von der Festigkeit des Proteinfilms und von seiner Permeabilität für Gase ab. Die Filmfestigkeit wird bedingt durch die absorbierte Proteinmenge und die Fähigkeit der absorbierten Moleküle zu assoziieren. Die Oberflächendenaturierung setzt im allgemeinen zusätzliche Aminosäureseitenketten frei, die intermolekulare Wechselwirkungen eingehen können. Je stärker die Quervernetzung ist, um so stabiler ist der Film. Da eine möglichst geringe Nettoladung die Assoziation begünstigt, sollte der pH-Wert des Systems möglichst im Bereich der isoelektrischen Punkte der an der Filmbildung beteiligten Proteine liegen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich das ideale schaumbildende und -stabilisierende Protein auszeichnet durch niedriges Molekulargewicht, große Oberflächenhydrophobität, gute Löslichkeit, kleine Nettoladung beim pH-Wert des Lebensmittels und leichte Denaturierbarkeit.

Schäume werden zerstört durch Lipide und organische Lösungsmittel wie höhere Alkohole, die aufgrund ihrer Hydrophobität Proteine von der Gasblasenoberfläche verdrängen, ohne selbst stabile Filme bilden zu können. Eidotter verhindert z.B. bereits in geringer Konzentration das Aufschlagen von Eiklar. Verantwortlich wird dafür eine Störung der Proteinassoziation durch die Lecithine gemacht.

Die schaumbildenden und -stabilisierenden Eigenschaften von Proteinen können durch chemische und physikalische Modifizierung verbessert werden. So führt die partielle enzymatische Hydrolyse zu kleinen, schneller diffundierenden Molekülen, zu besserer Löslichkeit und zur Freilegung hydrophober Gruppen. Nachteile sind im allgemeinen geringere Filmstabilität und der Verlust der thermischen Koagulierbarkeit. Auch eine Einführung geladener oder neutraler Gruppen (cf. 1.4.6.2) und eine partielle thermische Denaturierung (z.B. von Molkenproteinen) kann die Eigenschaften verbessern. Neuerdings wird auch der Zusatz von stark basischen Proteinen (z.B. Clupeine) erprobt, der offensichtlich die Assoziation des Proteins in den Filmen steigert und die Verschäumung fetthaltiger Systeme erlaubt.

1.4.3.5 Gelbildung

Gele sind disperse Systeme aus mindestens zwei Komponenten, in denen die disperse Phase im Dispersionsmittel ein kohäsives Netzwerk bildet. Sie sind charakterisiert durch fehlende Fluidität und elastische Deformierbarkeit. Sie stehen zwischen Lösungen, bei denen repulsive Kräfte zwischen den Molekülen der dispersen Phase überwiegen, und Präzipitaten, bei denen starke intermolekulare Wechselwirkungen vorherrschen. Man unterscheidet zwei Geltypen, die *polymeren Netzwerke* und die *aggregierten Dispersionen*, zwischen denen es aber Übergänge gibt.

Beispiele für *polymere Netzwerke* sind die durch Gelatine (cf. 12.3.2.3.1) und durch Polysaccharide wie Agarose (cf. 4.4.4.1.2) und Carrageenan (4.4.4.3.2) gebildeten Gele. Die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes erfolgt durch Aggregation ungeordneter fibrillärer Moleküle über begrenzte geordnete Strukturen, z.B. unter Ausbildung von Doppelhelices (cf. 4.4.4.3.2; Abb. 4.14; Abb. 12.21). Charakteristisch für Gele dieses Typs ist die niedrige Polymerkonzentration ($\sim 1\%$) sowie die Transparenz und feine Textur. Die Gelbildung wird ausgelöst durch Einstellung eines bestimmten pH-Wertes, durch Zusatz von bestimmten Ionen oder durch Erhitzen bzw. Abkühlen. Da die Aggregation vorwiegend über intermolekulare H-Brücken erfolgt, die beim Erhitzen leicht brechen, sind polymere Netzwerke *thermoreversibel*,

d.h. die Gele entstehen beim Abkühlen einer Lösung und schmelzen beim Erhitzen wieder auf.

Beispiele für *aggregierte Dispersionen* sind die durch globuläre Proteine nach Erhitzung und Denaturierung gebildeten Gele. Die thermische Auffaltung des Proteins führt zur Freilegung von Aminosäureseitenketten, die intermolekulare Wechselwirkungen eingehen können. Die anschließende Assoziation erfolgt unter Bildung kleiner sphärischer Aggregate, die zu linearen Strängen zusammentreten, deren Wechselwirkung dann das Gelnetzwerk ergibt. Damit es bei der ungeordneten Art der Aggregation zur Gelbildung kommt, ist eine relativ hohe Proteinkonzentration (5–10%) erforderlich. Auch sollte die Geschwindigkeit der Aggregation kleiner sein als die der Auffaltung, da sonst, wie z.B. im Bereich des isoelektrischen Punktes, grobe, wenig strukturierte Gele gebildet werden. Der zur Einleitung der Aggregation erforderliche Denaturierungsgrad scheint vom Protein abhängig zu sein. Da durch die partielle Denaturierung vorwiegend hydrophobe Gruppen freigelegt werden, herrschen im allgemeinen intermolekulare hydrophobe Bindungen vor, woraus der *thermoplastische* (thermoirreversible) Charakter dieses Geltyps folgt, im Gegensatz zum durch H-Brücken stabilisierten thermoreversiblen Gelatinetyp. Thermoplastische Gele verflüssigen sich nicht beim Erhitzen, können aber erweichen oder schrumpfen. Neben hydrophoben Bindungen können auch aus freigelegten Thiolgruppen gebildete Disulfidbindungen zur Quervernetzung beitragen, ebenso wie intermolekulare Ionenbindungen zwischen Proteinen mit unterschiedlichen isoelektrischen Punkten in heterogenen Systemen (z.B. Eiklar).

Eine Verbesserung der Gelbildung ist durch Salzzusatz möglich: Die moderate Erhöhung der Ionenstärke erhöht die Wechselwirkung zwischen geladenen Makromolekülen oder Molekülaggregaten durch Ladungsabschirmung, ohne daß es zur Präzipitation kommt. Ein Beispiel ist die durch Calciumionen geförderte Hitzekoagulation von Sojaquark (Tofu, cf. 16.3.1.2.3).

1.4.3.6 Emulgierende Wirkung

Emulsionen sind disperse Systeme von zwei oder mehreren miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Ihre Stabilisierung erfolgt durch Emulgatoren, Verbindungen, die Grenzflächenfilme ausbilden und damit das Zusammenfließen der dispersen Phase verhindern (cf. 8.15). Proteine können aufgrund ihrer amphipathischen Natur O/W-Emulsionen stabilisieren, z.B. Milch (cf. 10.1.2.3), was bei der Herstellung von Lebensmittelzubereitungen in großem Umfang genutzt wird.

Die Adsorption eines Proteins an die Grenzfläche eines Öltröpfchens ist thermodynamisch begünstigt, weil dadurch die hydrophoben Aminosäurereste dem H-Brückengeflecht der sie umgebenden Wassermoleküle entkommen können. Außerdem werden Wassermoleküle aus den hydrophoben Bereichen der Öl-Wasser Grenzschicht durch den Kontakt des Proteins mit dem Öltröpfchen verdrängt. Die Eignung eines Proteins als Emulgator hängt somit ab von der Geschwindigkeit, mit der es in die Grenzfläche diffundiert und von der Deformierbarkeit seiner Konformation unter Einwirkung der Grenzflächenspannung (Oberflächendenaturierung). Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur und vom Molekulargewicht ab, das hinwiederum vom pH-Wert und von der Ionenstärke beeinflußt sein kann. Die Adsorbierbarkeit hängt von der Exposition hydrophiler und hydrophober Gruppen und damit vom Aminosäureprofil ab, sowie ebenfalls vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Temperatur. Die konformative Stabilität schließlich wird u.a. bedingt durch das Aminosäureprofil, das Molekulargewicht und intramolekulare Disulfidbindungen. Ideale Emulgatoreigenschaften für eine O/W-Emulsion würde demnach ein Protein haben mit relativ niedrigem Molekulargewicht, ausgewogener Aminosäurezusammensetzung hinsichtlich geladener, polarer und unpolarer Reste, guter Löslichkeit in Wasser und ausgeprägter Oberflächenhydrophobität sowie relativ stabiler Konformation. Diesen Anforderungen entspricht das β-Caseinmolekül, da in ihm Sekundärstrukturen zurücktreten und mangels SH-Gruppen keine *crosslinks* vorkommen (cf.

10.1.2.1.1). Der apolare „Schwanz“ dieses flexiblen Moleküls wird von der Öl-Phase der Grenzschicht adsorbiert und der polare „Kopf“, der in das wäßrige Medium hineinragt, verhindert Koaleszens.
Durch eine begrenzte enzymatische Hydrolyse können die Löslichkeit mancher Proteine und ihre Emulgier-Kapazität verbessert werden.

1.4.4 Chemische Reaktionen

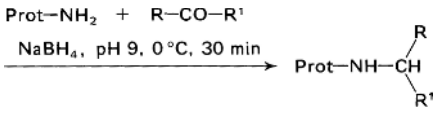
Die chemische Modifizierung von Proteinen ist aus verschiedenen Gründen von Bedeutung, z.B. zur Gewinnung von Derivaten für die Sequenzanalyse, zur Identifizierung von reaktionsfähigen Gruppen in katalytischen Zentren, zur Bindung an Träger und zur gezielten Veränderung von Eigenschaften. Im Gegensatz zu den Aminosäuren stehen bei den Proteinen, abgesehen von den terminalen Gruppen, nur die Seitenketten für Reaktionen zur Verfügung (cf. 1.2.4.3).

1.4.4.1 Lysinreste

Die Reaktionen lassen sich einteilen in Reaktionen, die unter Erhaltung der positiven Ladung, unter Verlust der positiven Ladung und unter Einführung einer negativen Ladung verlaufen. Besondere Bedeutung haben reversible Reaktionen.

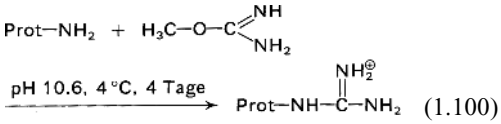
1.4.4.1.1 Reaktionen unter Erhaltung der positiven Ladung

Eine Alkylierung ist mit Aldehyden und Ketonen unter Reduktion möglich:



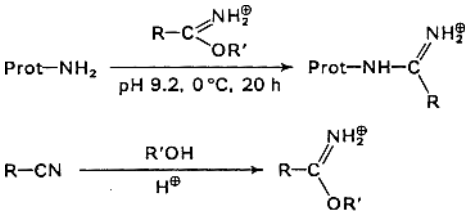
(1.99)

Mit Formaldehyd (R = R_1 = H) wird das Dimethylderivat Prot—N $(CH_3)_2$ erhalten (cf. 1.2.4.2.2).
Eine Guanidierung erfolgt mit O-Methylisoharnstoff. α-Aminogruppen reagieren viel langsamer als ε-Aminogruppen:



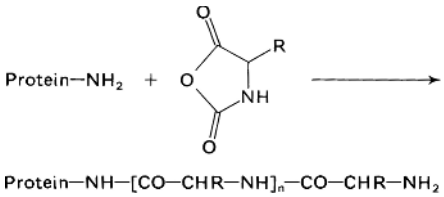
(1.100)

Die Reaktion hat für die Bestimmung biologisch verfügbarer ε-Aminogruppen und für die Messung der Proteinverdaulichkeit analytische Bedeutung.
Eine Amidinierung ist mit Imidoestern möglich, die aus den entsprechenden Nitrilen gut zugänglich sind:



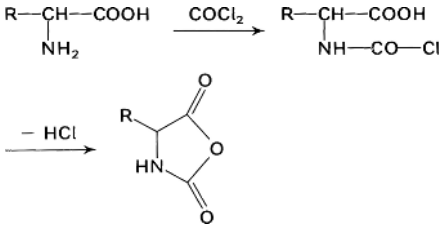
(1.101)

Die Verwendung bifunktioneller Imidoester erlaubt eine Quervernetzung (cf. 1.4.4.10).
Aminosäurereste können durch Reaktion mit Carboxyanhydriden ankondensiert werden:



(1.102)

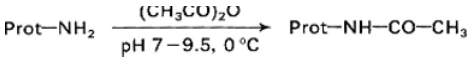
n hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Die Carboxyanhydride sind aus den Aminosäuren mit Phosgen leicht zugänglich:



(1.103)

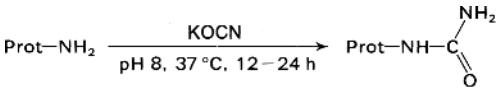
1.4.4.1.2 Reaktionen unter Verlust der positiven Ladung

Acetanhydrid reagiert auch mit Cystein-, Histidin-, Serin-, Threonin- und Tyrosinresten. Bei einer anschließenden Behandlung des Proteins mit Hydroxylamin (1 mol/l, 2 h, 0 °C, pH 9) bleiben jedoch nur die Acetylaminogruppen intakt:



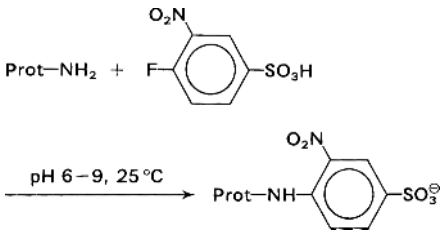
(1.104)

Bei der Carbamoylierung mit Cyanat werden neben α- und ε-Aminogruppen auch Cystein- und Tyrosinreste angegriffen, deren Derivatisierung aber im Alkalischen reversibel ist:



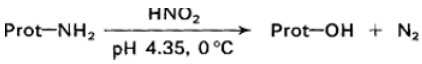
(1.105)

Die Arylierung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (FDNB) und mit Trinitrobenzolsulfonsäure wurde bereits erwähnt (cf. 1.2.4.2.2). FDNB reagiert auch mit Cystein, Histidin und Tyrosin. Für die Derivatisierung von Proteinen ist die gut wasserlösliche 4-Fluor-3-nitrobenzolsulfonsäure von Interesse:



(1.106)

Eine Desaminierung ist mit salpetriger Säure möglich:

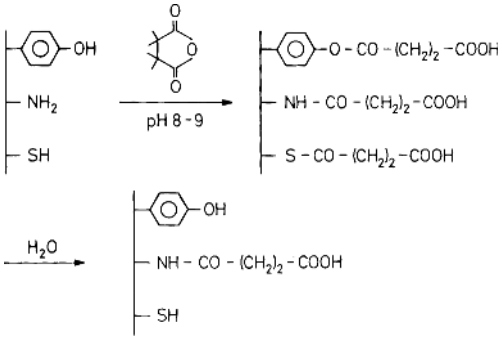


(1.107)

Neben α- und ε-Aminogruppen reagieren auch Tryptophan-, Tyrosin-, Cystein- und Methioninreste.

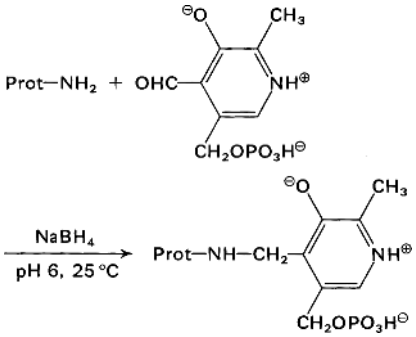
1.4.4.1.3 Reaktionen unter Einführung einer negativen Ladung

Die Acylierung mit Dicarbonsäureanhydriden, z.B. mit Bernsteinsäureanhydrid führt eine Carboxylgruppe in das Protein ein:



(1.108)

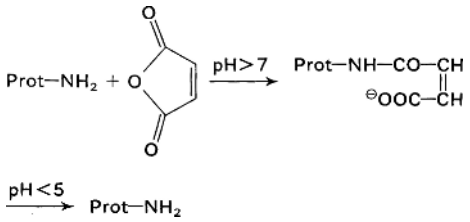
Die Einführung einer fluoreszierenden sauren Gruppe ist über die Reaktion mit Pyridoxalphosphat unter Reduktion der *Schiff*schen Base möglich:



(1.109)

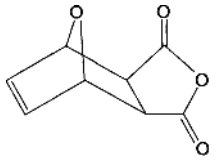
1.4.4.1.4 Reversible Reaktionen

N-Maleylderivate werden im Sauren durch Katalyse der undissoziierten Carboxylgruppe wieder gespalten:



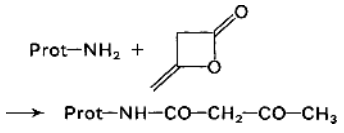
(1.110)

Die Halbwertszeit von ε-N-Maleyllysin ist $\tau = 11$ h (pH 3,5, 37 °C). Schneller gespalten werden das 2-Methylmaleylderivat ($\tau < 3$ min bei pH 3,5 und 20 °C) und das 2,2,3,3-Tetrafluorsuccinylderivat (τ sehr klein bei pH 9,5 und 0 °C). Cysteinreste addieren Maleinsäureanhydrid zum stabilen S-Succinylderivat. Diese Nebenreaktion kann vermieden werden mit exo-cis-3,6-Endoxo-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid:



(1.111)

Die Halbwertszeit für das ε-N-Acyllysin ist $\tau =$ 4–5 h (pH 3, 25 °C).
Mit Diketen werden Acetoacetylderivate erhalten:

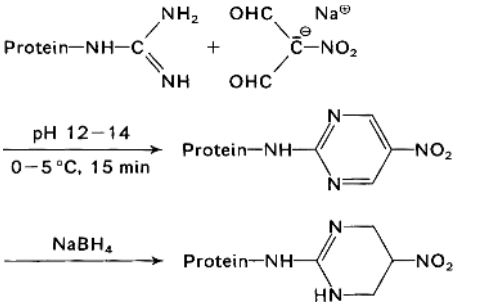


(1.112)

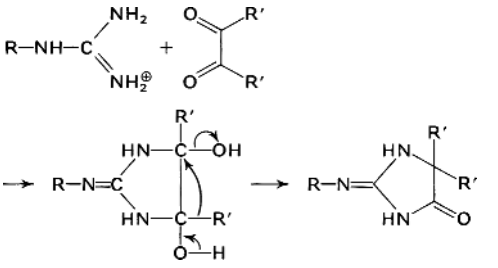
Eine Reaktion erfolgt auch mit Cystein- und Tyrosinresten. Die Acylgruppe ist vom Tyrosin bei pH 9,5 abspaltbar, die Rückspaltung der Aminoderivate ist mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin bei pH 7 möglich.

1.4.4.2 Argininreste

Die Guanidylgruppe reagiert mit α- oder β-Dicarbonylverbindungen zu cyclischen Derivaten:

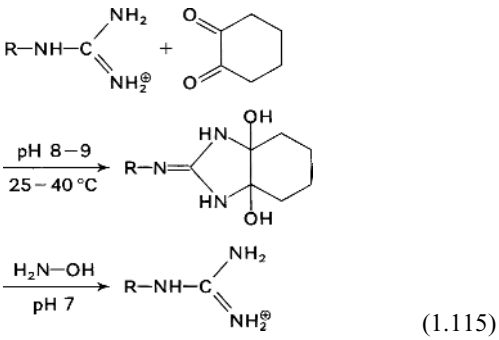


(1.113)



(1.114)

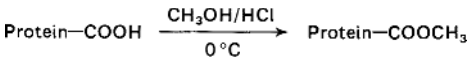
Das Nitropyrimidinderivat absorbiert bei 335 nm. Die Arginylbindung des Derivats wird durch Trypsin nicht gespalten, wohl aber die der durch Reduktion mit $NaBH_4$ zugänglichen Tetrahydroverbindung (cf. Formel 1.113). Mit Benzil resultiert unter Benzilsäureumlagerung ein Iminoimidazolidon (cf. Formel 1.114).
Sehr selektiv und unter milden Bedingungen verläuft die Reaktion mit 1,2- Cyclohexandion. Eine Regenerierung der Guanidylgruppe ist mit Hydroxylamin möglich:



(1.115)

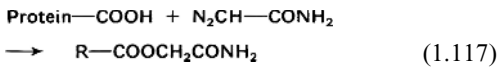
1.4.4.3 Glutaminsäure- und Asparaginsäurereste

Bei der Veresterung mit Methanol/HCl können als Nebenreaktionen Methanolyse von Amidbindungen sowie N,O-Acylwanderungen bei Seryl- und Threonylresten auftreten:



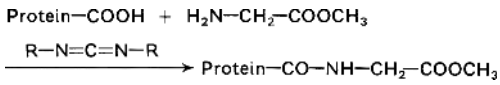
(1.116)

Diazoacetamid reagiert mit Carboxylgruppen, aber auch mit Cysteinresten:



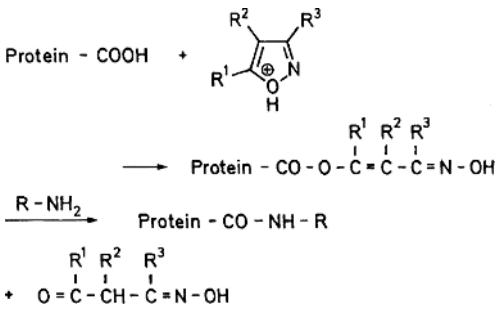
(1.117)

Aminosäureester oder andere nucleophile Verbindungen können mit Hilfe von Carbodiimiden ankondensiert werden:



(1.118)

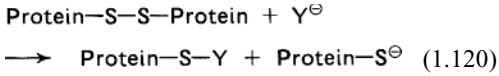
Eine Amidierung ist auch durch Aktivierung der Carboxylgruppe mit einem Isooxazoliumsalz (*Woodward*-Reagenz) zum Enolester und dessen Umsetzung mit einem Amin möglich:



(1.119)

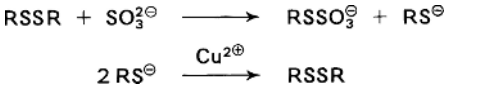
1.4.4.4 Cystinreste (cf. auch 1.2.4.3.5)

Eine Spaltung ist durch nucleophilen Angriff möglich:



(1.120)

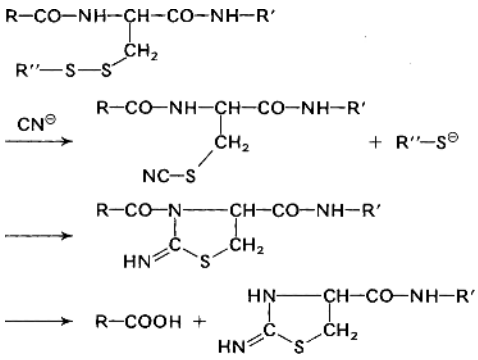
Hinsichtlich der Reaktivität der Reagentien gilt Hydrid > Arsenit und Phosphin > Alkanthiol > Aminoalkanthiol > Thiophenol und Cyanid > Sulfit > OH^- > p-Nitrophenol > Thiosulfat > Thiocyanat. Die Spaltung mit $NaBH_4$ und Thiolen wurde bereits erwähnt (cf. 1.2.4.3.5). Die vollständige Spaltung mit Sulfit setzt alkalische Lösungen und Gegenwart eines Oxidationsmittels (z.B. Cu^{2+}) voraus:



(1.121)

Die gebildeten S-Sulfoderivate sind in neutralen und sauren Medien stabil und relativ gut wasserlöslich. Durch einen Überschuß an Thiol kann die S-Sulfogruppe wieder entfernt werden.

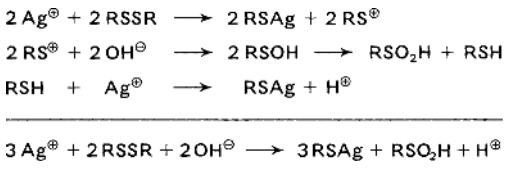
Die Spaltung mit Cyanid ist insofern besonders interessant, als das gebildete Thiocyanat unter Spaltung der N-Acylbindung zu einem 2-Iminothiazolidinderivat cyclisieren kann:



(1.122)

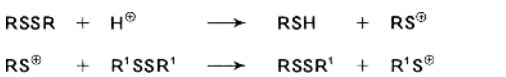
Die Reaktion kann zur selektiven Spaltung von Peptidketten ausgenutzt werden. Zunächst werden dabei alle Disulfidbindungen mit Dithiothreit reduziert und anschließend die durch Reaktion mit 5,5′-Dithiobis-(2-nitrobenzoesäure) gebildeten gemischten Disulfide bei pH 7 mit Cyanid umgesetzt.

Eine elektrophile Spaltung erfolgt mit Ag^+ und Hg^+ oder Hg^{2+}:



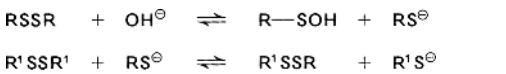
(1.123)

Mit H^+ erfolgt eine elektrophile Spaltung nur in starken Säuren (z.B. in 10 mol/l HCl). Das gebildete Sulfeniumion kann dann einen Disulfidaustausch katalysieren:



(1.124)

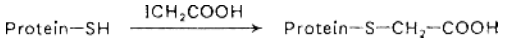
In neutralen und alkalischen Lösungen wird ein Disulfidaustausch durch Thiolationen katalysiert:



(1.125)

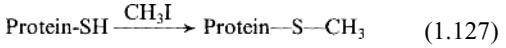
1.4.4.5 Cysteinreste (cf. auch 1.2.4.3.5)

Eine Reihe von Alkylierungsmitteln führt zu Derivaten, die bei der sauren Hydrolyse von Proteinen stabil sind. Die Umsetzung mit Ethylenimin, die S-Aminoethylderivate und damit in einem Protein zusätzliche für Trypsin angreifbare Bindungen ergibt, wurde bereits besprochen (cf. 1.4.1.3). Durch Jodacetat werden in Abhängigkeit vom pH-Wert auch Methionin, Lysin und Histidin angegriffen:

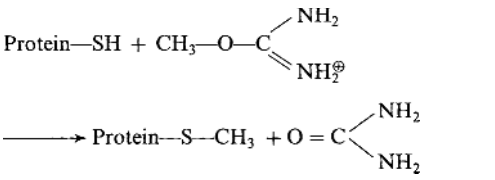


(1.126)

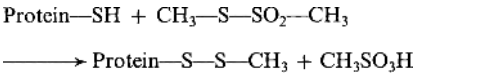
Die Einführung von Methylgruppen ist mit Methyljodid oder Methylisoharnstoff möglich, die von Methylthiogruppen mit Methylthiosulfonylmethan:



(1.127)

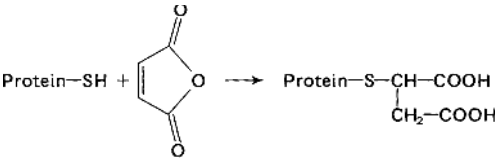


(1.128)

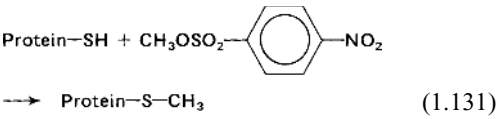


(1.129)

Weitere alkylierende Reagentien sind Maleinsäureanhydrid und Methyl-p-nitrobenzolsulfonat:

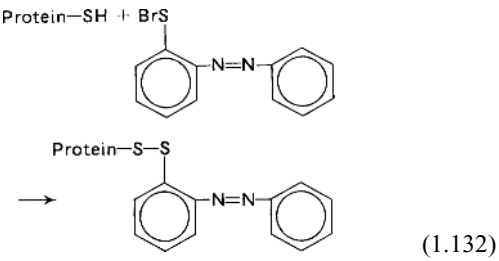


(1.130)

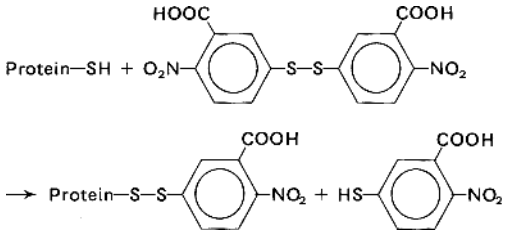


(1.131)

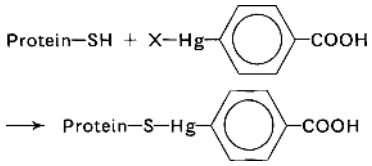
Eine Reihe von Reagentien erlaubt auch eine spektrofotometrische Bestimmung von Thiolgruppen, z.B. Azobenzol-2-sulfenylbromid ($\varepsilon_{353} = 16\,700\ M^{-1}\ cm^{-1}$ bei pH 1 für das Derivat), 5,5′-Dithiobis-(2-nitrobenzoesäure) ($\varepsilon_{412} = 13\,600$ bei pH 8 für das bei der Reaktion entstehende Thionitrobenzoatanion), p-Hydroxymercuribenzoat ($\varepsilon_{250} = 7\,500$ bei pH 7 für das Derivat) und N-Ethylmaleinsäureimid ($\varepsilon_{300} = 620$ bei pH 7 für das Derivat):



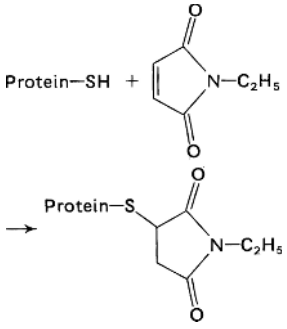
(1.132)



(1.133)

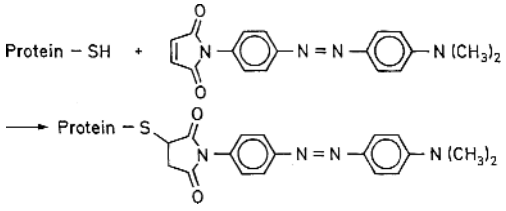


(1.134)



(1.135)

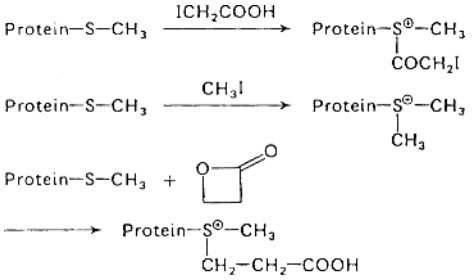
Für die spezifische Isolierung von cysteinhaltigen Peptiden mit großer Empfindlichkeit ist N-Dimethylaminoazobenzolmaleinsäureimid (DABMA) besonders geeignet:



(1.136)

1.4.4.6 Methioninreste

Wasserstoffperoxid oxidiert zum Sulfoxid. Eine Regeneration ist durch Thiole im Überschuß möglich (cf. 1.2.4.3.6). α-Halogencarbonsäuren, β-Propiolacton und Alkylhalogenide überführen in die Sulfoniumderivate, die mit Thiolen im Alkalischen regenerierbar sind:

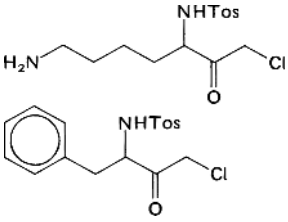


(1.137)

Die Reaktion mit BrCN, die unter Spaltung der Peptidbindung erfolgt, wurde bereits behandelt (cf. 1.4.1.3).

1.4.4.7 Histidinreste

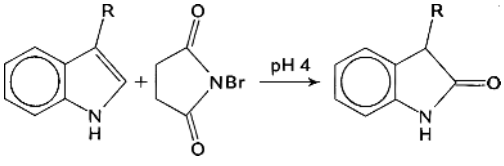
Eine selektive Modifizierung war bisher nur bei Histidinresten im aktiven Zentrum einiger Serinproteinasen möglich. Substratanaloge Halogenmethylketone inaktivieren z.B. Trypsin (1-Chlor-3-tosylamido-7-aminoheptan-2-on, TLCK) oder Chymotrypsin (1-Chlor-3-tosylamido-4-phenylbutan-2-on, TPCK) unter N-Alkylierung von Histidin (cf. 2.4.1.1):



(1.138)

1.4.4.8 Trypthophanreste

N-Bromsuccinimid oxidiert die Seitenkette von Tryptophan, greift aber gleichzeitig Tyrosin, Histidin und Cystein an:

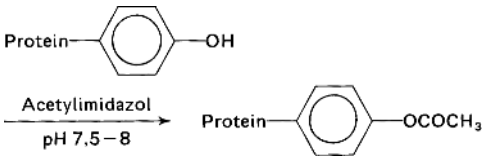


(1.139)

Die Reaktion wird zur selektiven Spaltung von Peptidketten und zur spektrofotometrischen Bestimmung von Tryptophan benutzt.

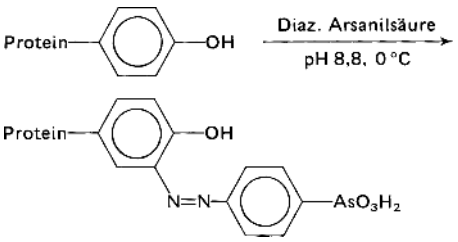
1.4.4.9 Tyrosinreste

Eine selektive Acylierung von Tyrosin ist mit Acetylimidazol möglich:



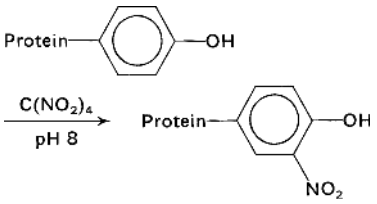
(1.140)

Diazotierte Arsanilsäure greift neben Tyrosin auch Histidin, Lysin, Tryptophan und Arginin an:



(1.141)

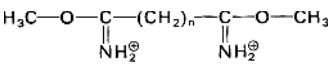
Tetranitromethan nitriert in o-Stellung:



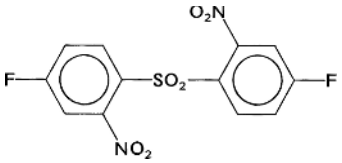
(1.142)

1.4.4.10 Bifunktionelle Reagentien

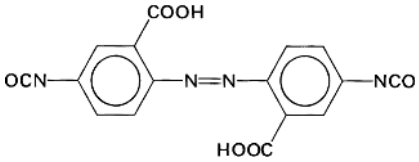
Bifunktionelle Reagentien ermöglichen intra- und intermolekulare Vernetzungen von Proteinen. Beispiele sind bifunktionelle Imidoester, Fluornitrobenzole, Isocyanate und Maleinsäureimide:



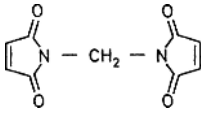
(1.143)



(1.144)



(1.145)



(1.146)

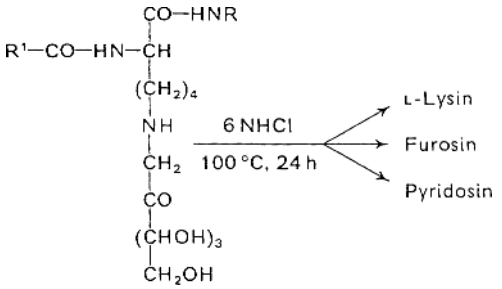
1.4.4.11 Reaktionen bei der Lebensmittelverarbeitung

Die Verarbeitung von Lebensmitteln kann chemische Veränderungen an Proteinen zur Folge haben, deren Art und Ausmaß von vielen Parametern abhängt, z.B. von der Zusammensetzung der Lebensmittel, von Prozeßbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Anwesenheit von Sauerstoff. Die Folge solcher Reaktionen kann eine Verminderung der biologischen Wertigkeit eines Proteins sein, z.B. durch

- Zerstörung essentieller Aminosäuren
- Überführung essentieller Aminosäuren in Derivate, die im Stoffwechsel nicht verwertbar sind
- Herabsetzung der Verdaulichkeit durch intra- oder interchenare Vernetzungen.

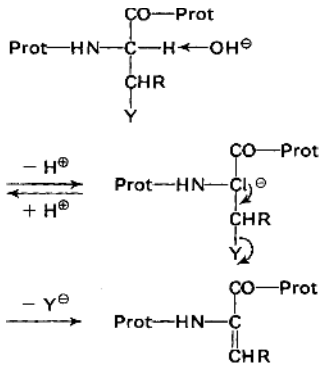
Auch die Entstehung toxischer Folgeprodukte ist nicht auszuschließen. Die ernährungsphysiologische und toxikologische Bewertung auftretender Veränderungen ist jedoch häufig noch umstritten. In Gegenwart reduzierender Zucker steht eine *Maillard*-Reaktion mit den ε-Aminogruppen der Lysinreste im Vordergrund, die z.B. mit Lactose oder Glucose zu proteingebundenem ε-N-Desoxylactulosyl-1-lysin oder ε-N-Desoxyfructosyl-l-lysin führt. Lysin ist in dieser Form biologisch nicht verfügbar. Bei der Säurehydrolyse dieser primären Reaktionsprodukte

entstehen neben Lysin die Folgeprodukte Furosin und Pyridosin (cf. 4.2.4.4) (Formel 1.147).



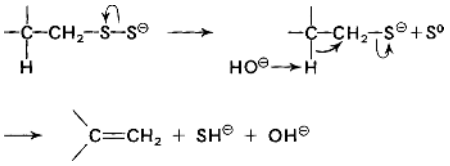
(1.147)

Auch nichtreduzierende Zucker (Saccharose) können Lysinverluste verursachen, wenn die Reaktionsbedingungen ihre Hydrolyse begünstigen. Bei höheren pH-Werten treten Verluste an Lysin, Cystin, Serin, Threonin, Arginin und anderen Aminosäuren auf. In Hydrolysaten entsprechend behandelter Proteine finden sich u.a. Ornithin, β-Aminoalanin, Lysinoalanin, Ornithinoalanin, Lanthionin, Methyllanthionin und D-Alloisoleucin neben anderen D-Aminosäuren. Folgende Reaktionen liegen ihrer Bildung zugrunde: 1,2-Eliminierung führt bei Hydroxy- und Thioaminosäuren zu 2-Aminoacrylsäure (Dehydroalanin) oder 2-Aminocrotonsäure (Dehydroaminobuttersäure):



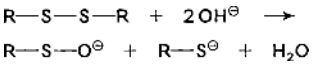
R = H, CH_3; Y = OH, OPO_3H_2, SH, SR^1, SSR^1 (1.148)

Im Fall von Cystin kann das eliminierte Thiolcystein zu einem zweiten Rest Dehydroalanin abreagieren:

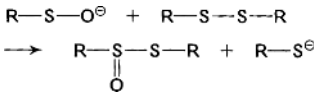


(1.149)

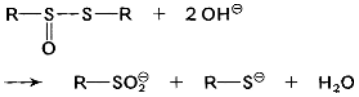
Alternativ ist bei Cystin auch eine Lösung der Disulfidbindung durch nucleophilen Angriff am Schwefel möglich, der über Thiol und Sulfinat ebenfalls wie oben zu Dehydroalanin führt:



(1.150)

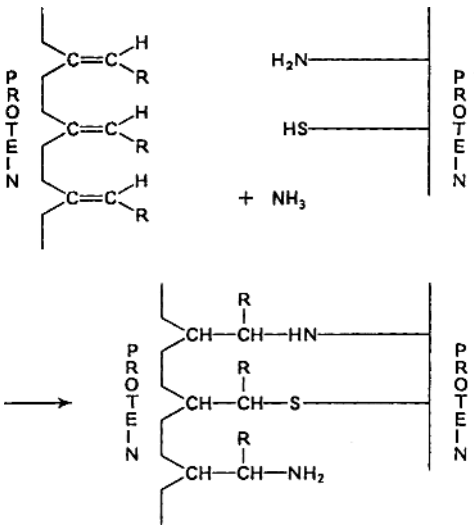


(1.151)



(1.152)

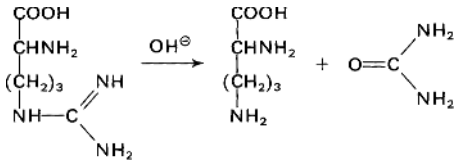
Durch Addition von Aminen und Thiolen bilden sich intra- und interchenare Vernetzungen aus. Auch Ammoniak kann addiert werden:



(1.153)

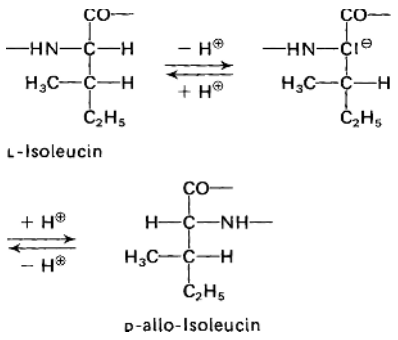
Bei der Säurehydrolyse solcher vernetzter Proteine resultieren die in Tab. 1.29 zusammengestell-

ten Aminosäuren. Ornithin entsteht durch Spaltung von Arginin:



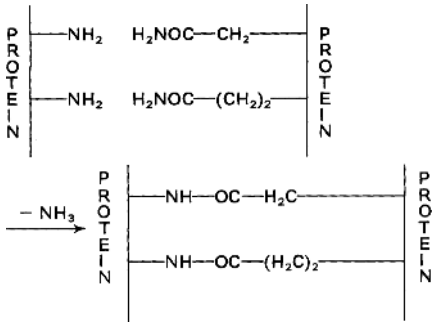
(1.154)

Die Bildung von D-Aminosäuren erfolgt über das durch Abstraktion eines Protons an C^2 gebildete Carbanion. Besonders auffallend ist die Reaktion beim L-Isoleucin, da hier D-allo-Isoleucin entsteht, das als Diastereomeres im Gegensatz zu anderen D-Aminosäuren auf Grund seiner von L-Isoleucin abweichenden Retentionszeit im Aminosäurechromatogramm direkt zu erkennen ist:



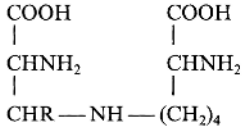
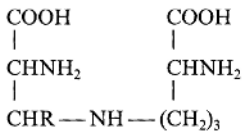
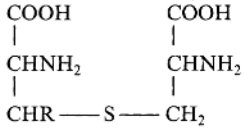
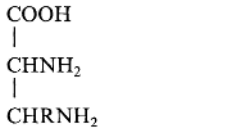
(1.155)

Beim trockenen Erhitzen von Proteinen im Neutralbereich entstehen Isopeptidbindungen zwischen den ε-Aminogruppen von Lysinresten und den β- bzw. γ-Carboxamidgruppen von Asparagin- und Glutaminresten:



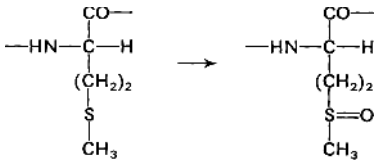
(1.156)

Tabelle 1.29. Ungewöhnliche Aminosäuren, die bei der Alkalibehandlung von Proteinen gebildet werden

Name	Formel
3-N^6-Lysinoalanin (R = H) 3-N^6-Lysino-3-methylalanin (R = CH_3)	
3-N^5-Ornithinoalanin (R = H) 3-N^5-Ornithino-3-methylalanin (R = CH_3)	
Lanthionin (R = H) 3-Methyllanthionin (R = CH_3)	
3-Aminoalanin (R = H) 2,3-Diaminobuttersäure (R = CH_3)	

Diese Isopeptidbindungen werden bei der Säurehydrolyse gespalten und führen auch nicht zum Auftreten ungewöhnlicher Aminosäuren. Beim stärkeren Erhitzen von Proteinen in Gegenwart von Wasser tritt ein weitergehender Abbau ein.

Oxidative Veränderungen an Proteinen betreffen vor allem Methionin, das relativ leicht Methioninsulfoxid bildet:



(1.157)

Die Bildung von Methioninsulfoxid wurde im Zusammenhang mit der Lipidperoxidation, der Phenoloxidation und bei Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff und Sensibilisatoren (z.B. Riboflavin) beobachtet.

Peptidgebundenes Methioninsulfoxid ist offensichtlich nach *in-vivo*-Reduktion zu Methionin teilweise biologisch verfügbar. So wurde mit Ratten für Casein, bei dem Methionin vollständig zum Sulfoxid oxidiert war, ein PER-Wert von

90% im Vergleich zum unbehandelten Protein ermittelt.

Abb. 1.37 zeigt die Folgen einer Alkalibehandlung am Beispiel eines Proteinisolats aus Sonnenblumenkernen. Serin, Threonin, Arginin und Isoleucin nehmen mit zunehmender Konzentration an NaOH stark ab, Ornithin und allo-Isoleucin treten als neue Aminosäuren auf. Lysin nimmt zunächst ab und bei höherer NaOH-Konzentration wieder zu, Lysinoalanin durchläuft ein Maximum.

Über das Ausmaß der Entstehung von D-Aminosäuren bei der Alkalibehandlung einiger Proteine orientiert Tab. 1.30.

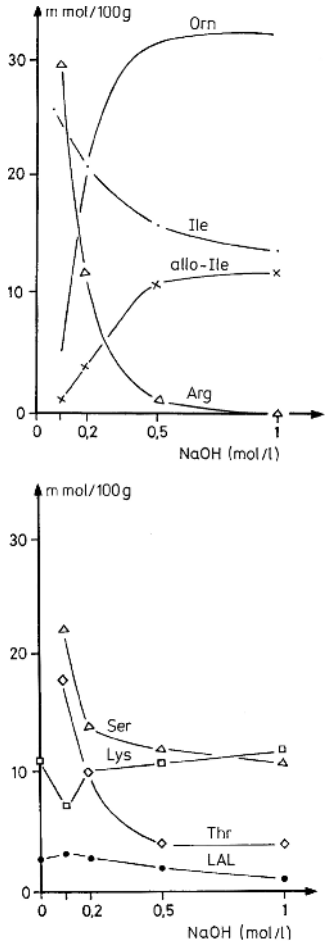


Abb. 1.37. Aminosäuregehalt von Sonnenblumenisolat nach Erhitzen (16 h, 80°) in Natronlauge (nach *Mauron*, 1975)

Aus Abb. 1.38 und 1.39 folgt, daß die Bildung von Lysinoalanin nicht nur vom pH-Wert, sondern auch vom vorliegenden Protein abhängt.

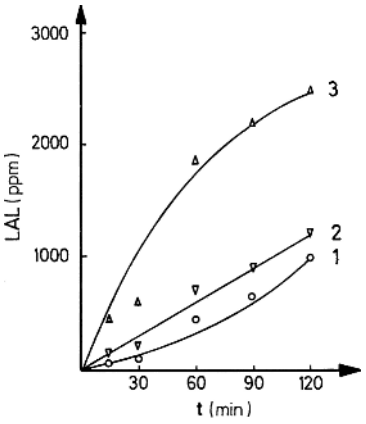


Abb. 1.38. Bildung von Lysinoalanin (LAL) beim Erhitzen von Casein (5%ige Lösung, 100 °C) (nach *Sternberg, Kim*, 1977). *1* pH 5,0, *2* pH 7,0, *3* pH 8,0

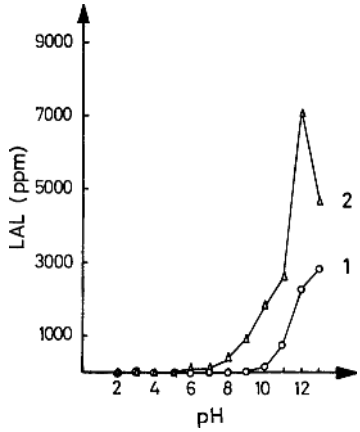


Abb. 1.39. Bildung von Lysinoalanin (LAL) in Weizen- (*2*) und Maiskleber (*1*). (Proteingehalt der Kleber: 70%, 6,6%ige Suspensionen, 4 h bei 100 °C) (nach *Sternberg, Kim*, 1977)

Bei Casein findet infolge der phosphorylierten Serinreste bereits bei pH 5 eine merkliche Reaktion statt, bei Gluten aus Weizen und Mais dagegen erst im Bereich von pH 8–11. Abb. 1.40 zeigt die Abhängigkeit der Reaktion von der Proteinkonzentration.

Tabelle 1.30. Bildung von D-Aminosäuren bei der Alkalibehandlung von Proteinen[a] (1%ige Lösung in 0,1 mol/l NaOH, pH ~ 12,5, 65 °C)

Protein	Erhitzungszeit (h)	D-Asp (%)	D-Ala	D-Val	D-Leu	D-Pro	D-Glu	D-Phe
Casein	0	2,2	2,3	2,1	2,3	3,2	1,8	2,8
	1	21,8	4,2	2,7	5,0	3,0	10,0	16,0
	3	30,2	13,3	6,1	7,0	5,3	17,4	22,2
	8	32,8	19,4	7,3	13,6	3,9	25,9	30,5
Weizenkleber	0	3,3	2,0	2,1	1,8	3,2	2,1	2,3
	3	29,0	13,5	3,9	5,6	3,2	25,9	23,3
Promin D (Sojaprotein)	0	2,3	2,3	2,6	3,3	3,2	1,8	2,3
	3	30,1	15,8	6,6	8,0	5,8	18,8	24,9
Lactalbumin	0	3,1	2,2	2,9	2,7	3,1	2,9	2,3
	3	22,7	9,2	4,8	5,8	3,6	12,2	16,5

[a] Werte in % bezogen auf D- + L-Aminosäure = 100%.

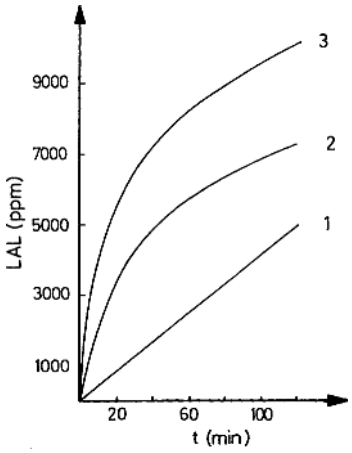


Abb. 1.40. Bildung von Lysinoalanin (LAL) in Abhängigkeit von der Caseinkonzentration ((*1*): 5%, (*2*): 15%, (*3*): 20%, pH 12,8) (nach *Sternberg, Kim*, 1977)

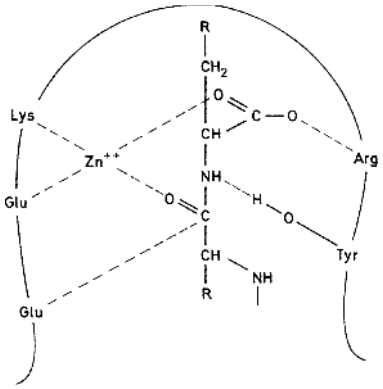


Abb. 1.41. Aktives Zentrum von Carboxypeptidase A (nach *Lowe, Ingraham,* 1974)

Tab. 1.31 zeigt, daß Lysinoalanin in den verschiedensten industriell verarbeiteten und haushaltsmäßig zubereiteten Lebensmitteln nachweisbar ist. Die Menge hängt offensichtlich von der Art und Intensität der Bearbeitung ab.

Bei der Bestrahlung von Lebensmitteln wird durch Reaktion von Phenylalanin mit OH-Radikalen das als o-Tyrosin bezeichnete o-Hydroxyphenylalanin gebildet. Die Verbindung kann in Hydrolysaten mit Hilfe der HPLC (Fluoreszenz-Detektion oder elektrochemische Detektion) erfaßt werden und wird als Indikator für Lebensmittelbestrahlungen diskutiert. Die gebildete Menge hängt von der eingestrahlten Dosis und von der Temperatur ab. In Proben von Hühner- und Schweinefleisch, Fisch und Shrimps wurden $< 0{,}1$ mg/kg (unbestrahlte Kontrollen), 0,5–0,8 mg/kg (5 kGy, -18 °C) und 0,8–1,2 mg/kg (5 kGy, 20 °C) gefunden.

Tabelle 1.31. Gehalt verschiedener Lebensmittel an Lysinoalanin

Lebensmittel		Herkunft/ Behandlung	Lysinoalanin (mg/kg Protein)
Frankfurter Würstchen	HP[a]	unzubereitet	0
		gekocht	50
		im Ofen gebacken	170
Hühnerkeule	HP	roh	0
		im Ofen gebacken	110
		im Mikrowellenofen gebacken	200
Eiklar, flüssig	HP		15
Eiklar		gekocht	
		(3 min)	140
		(10 min)	270
		(30 min)	370
		gebraten	
		(10 min/150 °C)	350
		(30 min/150 °C)	1 100
Trockeneiklar	HP		160–1 820[b]
Kondensmilch, gesüßt	HP		360–540
Kondensmilch, ungesüßt	HP		590–860
Milchpräparat für Säuglingsernährung	HP		150–640
Infant Food	HP		< 55–150
Sojaproteinisolat	HP		0–370
Hydrolyzed Vegetable Protein	HP		40–500
Kakaopulver	HP		130–190
Natriumcaseinat	HP		45–6 900
Calciumcaseinat	HP		250–4 320

[a] Handelsprodukt.
[b] Schwankungsbreite bei verschiedenen Produkten.

Tabelle 1.32. Beispiele für enzymatische Reaktionen bei Proteinen

Hydrolyse
– Endopeptidasen
– Exopeptidasen
Proteolytisch induzierte Aggregation
– Collagenbiosynthese
– Blutgerinnung
– Plastein-Reaktion
Quervernetzung
– Disulfidbindungen
Protein-Disulfid-Isomerase
Protein-Disulfid-Reduktase (NAD(P)H)
Protein-Disulfid-Reduktase (Glutathion)
Sulfhydryloxidase
Lipoxygenase
Peroxidase
– ε(γ-Glutamyl)lysin Transglutaminase
– Aldol-, Aldiminkondensation und Folgereaktionen (Bindegewebe) Lysyloxidase
Phosphorylierung, Dephosphorylierung
– Proteinkinase
– Phosphoproteinphosphatase
Hydroxylierungen
– Prolinhydroxylase
– Lysinhydroxylase
Glykosylierungen
– Glykoprotein-β-Galactosyl-Transferase
Methylierung, Demethylierung
– Protein(Arginin)-Methyl-Transferase
– Protein(Lysin)-Methyl-Transferase
– Protein-O-Methyl-Transferase
Acetylierung, Deacetylierung
– ε-N-Acetyllysin

1.4.5 Enzymkatalysierte Reaktionen

1.4.5.1 Allgemeines

Es ist eine große Zahl von verschiedenartigen enzymkatalysierten Reaktionen bei Proteinen bekannt. Dazu gehören hydrolytische Reaktionen (Spaltung von Peptidbindungen, Spaltung von anderen Bindungen, z.B. Esterbindungen bei Phosphoproteinen), Transferreaktionen (Einführung von Phosphorsäuregruppen, von Acylresten, von Zuckerresten, von Methylgruppen), Redoxreaktionen (Oxidation von Thiolen, Reduktion von Disulfiden, Oxidation von Aminogruppen, Einführung von Hydroxygruppen). Tabelle 1.32 faßt einige Beispiele zusammen. Auf eine Reihe der erwähnten Reaktionen wird in Abschnitt 1.4.6.3 bzw. bei einzelnen Lebensmitteln eingegangen. Hier sollen nur die Enzyme näher behandelt werden, die Peptidbindungen hydrolytisch angreifen (proteolytische Enzyme, Peptid-Hydrolasen).

Tabelle 1.33. Einteilung proteolytischer Enzyme (Peptidasen)

EC-Nr.[a]	Enzymgruppe	Bemerkungen	Beispiele
	Exopeptidasen	spalten Proteine/Peptide schrittweise vom N-Terminus oder C-Terminus her	
3.4.11.	α-Aminopeptidasen	spalten Aminosäuren vom N-Terminus ab	verschiedene Aminopeptidasen
3.4.13.	Dipeptidasen	spalten Dipeptide	verschiedene Dipeptidasen (Carnosinase, Anserinase)
3.4.14.	Dipeptidyl- u. Tripeptidylpeptidasen	spalten Di- u. Tripeptide vom N-Terminus ab	Cathepsin C
3.4.15.	Peptidyl-dipeptidasen	spalten Dipeptide vom C-Terminus ab	Carboxycathepsin
3.4.16.	Serin-Carboxypeptidasen	spalten Aminosäuren vom C-Terminus ab, Serin im aktiven Zentrum	Carboxypeptidase C, Cathepsin A
3.4.17.	Metall-Carboxypeptidasen	spalten Aminosäuren vom C-Terminus ab, Zn^{2+} oder Co^{2+} im aktiven Zentrum	Carboxypeptidasen A und B
3.4.18.	Cystein-Carboxypeptidasen	spalten Aminosäuren vom C-Terminus ab, Cystein im aktiven Zentrum	lysosomale Carboxypeptidase B
	Endopeptidasen	spalten Proteine/Peptide an nicht-terminalen Bindungen	
3.4.21.	Serin-Endopeptidase	Serin im aktiven Zentrum	Chymotrypsine A, B, C, α- und β-Trypsin, alkalische mikrobielle Proteinasen
3.4.22.	Cystein-Endopeptidase	Cystein im aktiven Zentrum	Papain, Ficin, Bromelain, Cathepsin B
3.4.23.	Asparaginsäure-Endopeptidase	Asparaginsäure im aktiven Zentrum	Pepsin, Cathepsin D, Rennin (Chymosin)
3.4.24.	Metall-Endopeptidase	Metallionen im aktiven Zentrum	Collagenase, neutrale mikrobielle Proteinasen

[a] cf. 2.2.6

1.4.5.2 Proteolytische Enzyme

Proteolytische Vorgänge spielen in vielen Lebensmitteln eine Rolle, sei es, daß wie bei Fleisch durch gewebseigene Proteinasen katalysierte autolytische Reaktionen ablaufen, sei es, daß wie bei Käse zugesetzte Mikroorganismen eine mehr oder weniger weitgehende Proteolyse bedingen.
Über die Einteilung dieser großen Gruppe von Enzymen orientiert Tab. 1.33. Es lassen sich zwei Untergruppen bilden, die der Peptidasen (Exopeptidasen), die Peptidketten unter schrittweiser Abspaltung von Aminosäuren oder Dipeptiden vom Ende her angreifen und die Endopeptidasen (Proteinasen), die Peptidketten an nichtterminalen Bindungen angreifen. Die weitere Unterteilung ergibt sich u.a. nach den Gruppen im aktiven Zentrum. Im folgenden sollen die wichtigsten Typen vorgestellt werden.

1.4.5.2.1 Serin-Endopeptidasen

Es handelt sich um eine Gruppe von Enzymen, deren Wirksamkeit im Bereich von pH 7–11 liegt und die auch als alkalische Proteinasen bezeichnet werden. Typische tierische Vertreter sind Trypsin, die Chymotrypsine, Elastase, Plasmin, Thrombin. Sehr viele Bakterien und Pilze produzieren Serinproteinasen, z.B. *Bacillus cereus, B. firmus, B. licheniformis, B. megaterium, B. subtilis, Serratia marcescens, Streptomyces fradiae, S. griseus, Tritirachium album, Aspergillus flavus, A. oryzae, A. sojae*. Gemeinsam ist diesen Enzymen ein Serinrest und ein Histidinrest im aktiven Zentrum (cf. Mechanismus in 2.4.2.5).

Eine Inaktivierung ist mit Reagentien wie Diisopropylfluorphosphat (DIFP) und Phenylmethansulfonylfluorid (PMSF) möglich, die den aktiven Serinrest irreversibel acylieren:

$$\text{E—CH}_2\text{OH} + \text{FY} \longrightarrow \text{E—CH}_2\text{OY} + \text{HF}$$
$$(\text{Y: —PO(iC}_3\text{H}_7\text{O})_2,\ \text{—SO}_2\text{—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) \qquad (1.158)$$

Eine irreversible Hemmung erfolgt auch durch substratanaloge Halogenmethylketone, die den aktiven Histidinrest alkylieren (cf. 2.4.1.1), und durch Proteinaseinhibitoren, die selbst Proteine sind, mit dem Enzym einen inaktiven Komplex bilden und in tierischen und pflanzlichen Organen verbreitet sind (Pankreas, Colostrum, Eiklar, Kartoffel, Samen vieler Leguminosen; cf. 16.2.3). Die Spezifität der Serin-Endopeptidasen ist sehr unterschiedlich (cf. Tab. 1.34). Während Trypsin ausschließlich Bindungen von Aminosäureresten mit basischen Seitenketten (Lysyl-, Arginylbindungen) und Chymotrypsin bevorzugt Bindungen von Aminosäureresten mit aromatischen Seitenketten (Phenylalanyl-, Tyrosyl-, Tryptophanylreste) löst, sind die mikrobiellen Enzyme im allgemeinen sehr wenig spezifisch.

1.4.5.2.2 Cystein-Endopeptidasen

Typische Vertreter dieser Gruppe sind Papain (aus dem Saft des tropischen Melonenbaumes *Carica papaya*), Bromelain (aus Saft und Stengeln von *Ananas comosus*), Ficin (aus *Ficus latex* und anderen *Ficus spp.*) sowie eine *Streptococcus*- Proteinase. Der Aktivitätsbereich dieser Enzyme ist sehr breit und liegt in Abhängigkeit vom Substrat bei pH 4,5–10 mit einem Maximum bei pH 6–7,5. Der Mechanismus scheint dem der Serin-Endopeptidasen analog zu sein: Im aktiven Zentrum befindet sich ein Cysteinrest. Als covalente Zwischenverbindung tritt ein Thioester auf. Die Enzyme sind sehr oxidationsempfindlich; sie werden im allgemeinen in Gegenwart von Reduktionsmitteln (z.B. Cystein) und Komplexbildnern (z.B. EDTA) eingesetzt.
Eine Inaktivierung ist durch Oxidationsmittel, Metallionen, Alkylierungsmittel möglich (cf. 1.2.4.3.5 und 1.4.4.5). Die Spezifität ist nicht sehr ausgeprägt (cf. Tab. 1.34).

1.4.5.2.3 Metallo-Peptidasen

Zu dieser Gruppe gehören sowohl Exopeptidasen, wie die Carboxypeptidasen A und B, Aminopeptidasen, Dipeptidasen, Prolidase und Prolinase, als auch Endopeptidasen aus Bakterien und Pilzen wie *Bacillus cereus, B. megaterium, B. subtilis, B. thermoproteolyticus* (Thermolysin), *Streptomyces griseus* (Pronase; enthält auch Carboxy- und Aminopeptidasen), *Aspergillus oryzae*.
Die Enzyme enthalten ein Mol Zn^{2+} pro Mol Protein, Prolidase und Prolinase ein Mol Mn^{2+}. Bei Carboxypeptidase A tritt das Metallion als *Lewis*-Säure mit der Carbonylgruppe der zu spaltenden Peptidbindung in Kontakt. Abb. 1.41 zeigt die Anordnung der anderen beteiligten Reste im aktiven Zentrum, die durch Röntgenstrukturanalyse von Enzym-Substrat-Komplexen bekannt ist.
Gehemmt wird die Gruppe durch Komplexbildner (EDTA) und durch Natriumdodecylsulfat.

1.4.5.2.4 Asparaginsäure-Endopeptidasen

Typische Vertreter dieser Gruppe sind die tierischen Enzyme Pepsin und Rennin (Lab-Enzym), die bei pH 2–4 wirken, sowie Kathepsin D, das je nach Substrat und Herkunft ein pH-Optimum zwischen 3 und 5 hat. Bei pH 6–7 spaltet Rennin mit großer Spezifität eine Bindung des κ-Caseins und löst damit die Milchgerinnung aus (cf. 10.1.2.1.1).
Saure Proteinasen aus Mikroorganismen lassen sich entsprechend in pepsinähnliche und renninähnliche Enzyme mit milchgerinnender Wirkung einteilen. Erstere werden z.B. von *Aspergillus awamori, A. niger, A. oryzae, Penicillium spp.* und *Trametes sanguinea* produziert, letztere z.B. von *Aspergillus usamii* und *Mucor spp.*, wie *M. pusillus*.
Im aktiven Zentrum dieser Enzyme sind zwei Carboxylgruppen vorhanden, von denen eine undissoziiert ist. Der postulierte Mechanismus ist aus Formel 1.159 zu ersehen: Der nucleophile Angriff eines Wassermoleküls auf das Carbonyl-C-Atom der Peptidbindung wird katalysiert durch die Seitenketten von Asp-32 (basischer Katalysator) und Asp-215 (saurer Katalysator). Die Numerierung der Aminosäurereste des aktiven Zen-

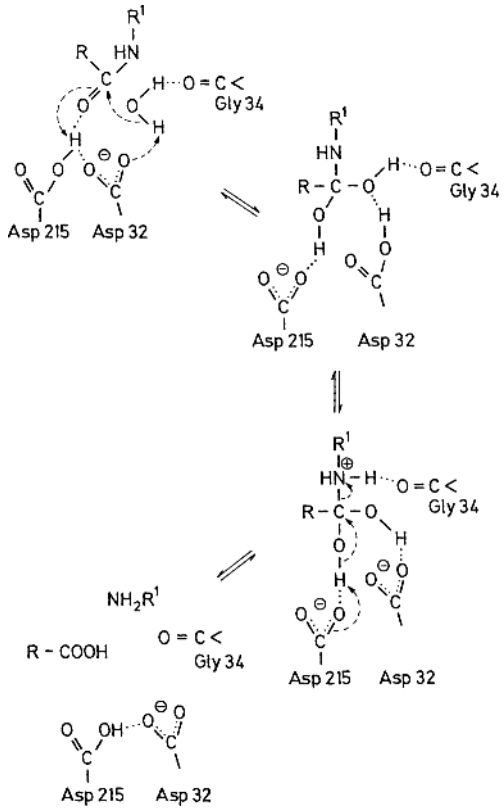
Tabelle 1.34. Spezifität proteolytischer Enzyme [Spaltung der oxidierten B-Kette des Insulins vom Rind; starke Spaltung: ↓, schwache Spaltung: (↓)]

Nr.[a]	Phe	Val	Asn	Gln	His	Leu	Cys	Gly	Ser	His	Leu	Val	Glu	Ala	Leu	Tyr	Leu	Val	Cys	Gly	Glu	Arg	Gly	Phe	Phe	Tyr	Thr	Pro	Lys	Ala
Serinproteinasen																														
1																							↓							↓
2																(↓)	↓									↓	↓			
3					↓		↓					↓				↓	(↓)	↓							↓	↓	(↓)			
4			↓	↓					↓				↓								↓									
5																							↓							↓
6				↓						↓						↓	↓									↓				
7					(↓)								(↓)			↓	↓			↓						↓	↓			↓
8				↓	↓			↓					(↓)	↓		↓	↓			↓					(↓)	↓				↓
Cysteinproteinasen																														
9				↓			(↓)	(↓)	(↓)					↓	(↓)			↓		↓						↓	↓			
10									↓	↓				↓			↓								↓	↓				
11				↓				(↓)						↓	↓		↓			↓		↓	↓		↓	(↓)	(↓)			
Metallhaltige (neutrale) Proteinasen																														
12	↓					↓					↓				↓	↓	↓	↓						↓	↓	↓				↓
13						↓					↓				↓		↓	↓						↓	↓					
14						↓					↓				↓		↓	↓						↓	↓	↓				↓
Asparaginsäureproteinasen																														
15	(↓)		(↓)	(↓)					(↓)		↓		(↓)	(↓)	(↓)	↓								(↓)	↓	↓				
16	(↓)										(↓)		↓		↓	(↓)		↓							↓	↓				
17		↓									↓	↓			↓				↓							↓				
18	↓															↓	↓								↓	↓	(↓)			
19	(↓)					(↓)					↓	↓	↓		(↓)	↓	↓				(↓)			↓	↓	↓				

[a] Enzyme.

1) Trypsin (Rind)
2) Chymotrypsin A (Rind)
3) Chymotrypsin C (Schwein)
4) Aspergillopeptidase C *(Aspergillus oryzae)*
5) Endopeptidase aus *Streptomyces griseus* (Trypsin-ähnlich)
6) Subtilisin BPN′
7) Endopeptidase aus *Aspergillus oryzae*
8) Endopeptidase aus *Aspergillus flavus*
9) Papain *(Papaya carica)*
10) Ficin III *(Ficus glabrata)*
11) Chymopapain *(Charica papaya)*
12) Endopeptidase II aus *Aspergillus oryzae*
13) Endopeptidase aus *Bacillus subtilis*
14) Thermolysin (*Bacillus thermoproteolyticus* Rokko)
15) Pepsin A (Schwein)
16) Rennin (Kalb)
17) Endopeptidase aus *Candida albicans*
18) Endopeptidase aus *Mucor miehei*
19) Endopeptidase aus *Rhizopus chinensis*

trums bezieht sich auf die Asparaginsäureproteinase aus *Rhizopus chinensis*.



(1.159)

Eine Hemmung erfolgt durch verschiedene Diazoacetylaminosäureester, die mit den Carboxylgruppen im aktiven Zentrum reagieren, sowie durch Pepstatin. Hierbei handelt es sich um ein Peptidgemisch aus verschiedenen Streptomyceten mit der allgemeinen Formel (R: i-Valeriansäure oder n-Capronsäure; AHMHA: 4-Amino-3-hydroxy-6-methyl-heptansäure):

R—Val—Val—AHMHA—Ala—AHMAH

(1.160)

Über die Spezifität von Asparaginsäure-Endopeptidasen informiert Tab. 1.34.

1.4.6 Lebensmitteltechnologisch interessante chemische und enzymatische Reaktionen

1.4.6.1 Allgemeines

Die Anforderungen an die Eigenschaften von Lebensmitteln aus ernährungsphysiologischer und toxikologischer, aber auch aus technologischer Sicht steigen ständig. Diese Entwicklung führt dazu, daß Lebensmittel zunehmend nach einem Baukastenprinzip aufgefaßt werden müssen: Auf der einen Seite steht das Lebensmittel mit der Summe der geforderten Eigenschaften, auf der anderen Seite stehen Bausteine, die jeweils einen Teil dieser Eigenschaften mitbringen. Diese Betrachtungsweise hat auch bei Lebensmitteln ein verstärktes Interesse an Zusammenhängen zwischen den makroskopischen physikalischen und chemischen Eigenschaften und den auf der molekularen Ebene zugrunde liegenden Strukturen und Reaktionen geweckt. Gute Kenntnisse dieser Zusammenhänge sind Voraussetzung für die Steuerung technischer Prozesse, sei es durch Optimierung der Verfahren oder durch Modifizierung von Bausteinen in Richtung auf erwünschte Eigenschaften.

Die Modifizierung von Proteinen ist noch keine übliche Methode der Lebensmittelverarbeitung. Sie gewinnt aber an Bedeutung, und zwar vorwiegend aus zwei Gründen: Einerseits haben Proteine sehr vielfältige Funktionen in Lebensmitteln, und eine Reihe dieser Funktionen wird von modifizierten Proteinen besser erfüllt als von nativen Proteinen. Andererseits zwingen die Welternährungsprobleme zu einem verstärkten Einsatz neuer Rohstoffe. Modifizierungsreaktionen erlauben es, solche neuen Rohstoffe (z.B. Proteine pflanzlicher oder mikrobieller Herkunft) den jeweiligen Erfordernissen anzupassen. Hier wird anhand von Beispielen ein Überblick gegeben über einige zur Zeit diskutierte oder auch bereits praktizierte Proteinmodifizierungen durch chemische und durch enzymatische Methoden bzw. deren Kombination. Die Beispiele sind unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, die Trends zu verdeutlichen.

In Tab. 1.35 sind einige Eigenschaften von Proteinen in Lebensmitteln zusammengestellt. Bestimmt werden diese Eigenschaften durch

Tabelle 1.35. Eigenschaften von Proteinen in Lebensmitteln

Eigenschaften mit	
ernährungsphysiologischer Relevanz	technologischer Relevanz
Aminosäurezusammensetzung Verfügbarkeit der Aminosäuren	Löslichkeit, Dispergierbarkeit, Koagulierbarkeit, Wasserbindung, Gelbildung, Teigbildung, Elastizität, Viskosität, Adhäsivität, Kohäsivität, Schaumbildung, Schaumstabilisierung, Emulsionsbildung, Emulsionsstabilisierung.

die Aminosäurezusammensetzung, die Aminosäuresequenz und die daraus folgende Konformation. Eine Änderung der Eigenschaften ist möglich durch Änderung der Aminosäurezusammensetzung, Änderung der Molekülgröße und durch die Abspaltung oder Einführung von Heterobausteinen. Zu solchen Änderungen führen chemische und/oder enzymatische Reaktionen.
Ziele einer Modifizierung im Rahmen der Lebensmittelverarbeitung können sein:

- Blockierung von Verderbsreaktionen (z.B. *Maillard*-Reaktion)
- Verbesserung physikalischer Eigenschaften (z.B. Textur, Schaumstabilität, Aufschlagvermögen, Löslichkeit)
- Verbesserung des Nährwerts (Erhöhung der Verdaulichkeit, Inaktivierung toxischer oder sonstiger störender Substanzen, Einführung essentieller Bestandteile, z.B. bestimmter Aminosäuren).

1.4.6.2 Chemische Modifizierung

Tab. 1.36 faßt aus der großen Zahl von bekannten chemischen Reaktionen von Proteinen diejenigen heraus, die im Zusammenhang mit Lebensmitteln von Bedeutung sein können.

Tabelle 1.36. Beispiele für lebensmitteltechnologisch interessante chemische Reaktionen an Proteinen

Reaktive Gruppe	Reaktion	Produkt
—NH_2	Acylierung	—NH—CO—R
—NH_2	Red. Alkylierung mit HCHO	—$N(CH_3)_2$
—$CONH_2$	Hydrolyse	—COOH
—COOH	Veresterung	—COOR
—OH	Veresterung	—O—CO—R
—SH	Oxidation	—S—S—
—S—S—	Reduktion	—SH
—CO—NH—	Hydrolyse	—COOH + H_2N—

1.4.6.2.1 Acylierung

Eine Succinylierung mit Bernsteinsäureanhydrid (cf. 1.4.4.1.3) verbessert im allgemeinen die Löslichkeit von Proteinen.
Succinylierter Weizenkleber ist z.B. bei pH 5 sehr gut löslich (Abb. 1.42). Ein Grund ist in der Desaggregierung der hochmolekularen Fraktion zu sehen (Abb. 1.43). Am Beispiel von succinyliertem Casein wird deutlich, daß der isoelektrische Punkt mit dem Löslichkeitsminimum in Richtung auf kleinere pH-Werte verschoben wird (Abb. 1.44). Succinylierung von Protein aus Blättern führt neben Löslichkeitsverbesserung auch zur Verbesserung des Geschmacks und des Emulgierverhaltens. Succinyliertes Hefeprotein zeigt neben der besseren Löslichkeit zwischen pH 4 und 6 größere Stabilität gegenüber Hitzepräzipitierung bei pH-Werten über 5, besseres

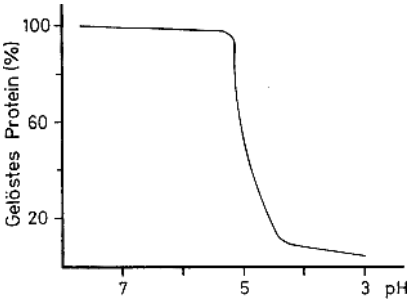


Abb. 1.42. Löslichkeit von succinyliertem Weizenprotein (0,5%ige Lösung in H_2O) in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach *Grant*, 1973)

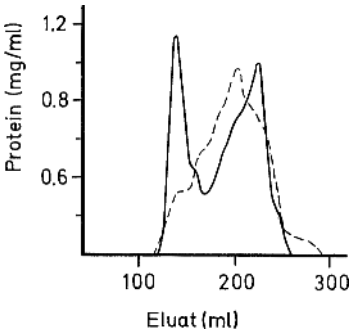


Abb. 1.43. Chromatographie eines Proteinextraktes (0,2 mol/l Essigsäure) aus Weizenmehl vor (——) und nach (– – – –) Succinylierung an Sephadex G 100 (nach *Grant*, 1973)

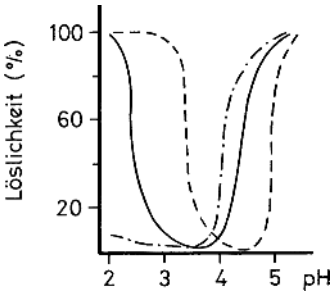


Abb. 1.44. Löslichkeit (%) von nativem (– – – –) und succinyliertem Casein (—— 50%; –·–·– 76%) in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach *Schwenke* et al., 1977)

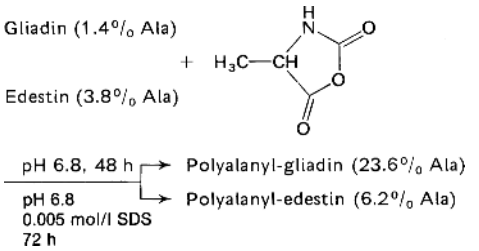


Abb. 1.45. Reaktion von Proteinen mit D,L-Alanin-carboxyanhydrid (nach *Sela* et al., 1962, *St. Angelo* et al., 1966)

Emulsionsbildungsvermögen, das sogar dem zahlreicher anderer Proteine überlegen ist (Tab. 1.37), und besseres Schaumbildungsvermögen.

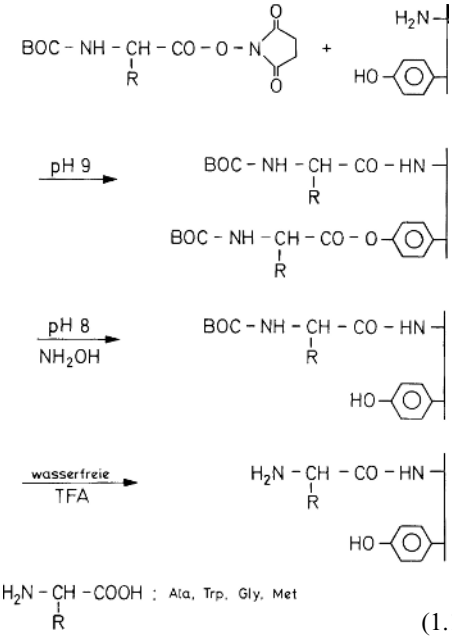
Aminoacylgruppen können eingeführt werden durch Reaktion mit Carboxyanhydriden von Aminosäuren (Abb. 1.45), Aminosäuren und

Tabelle 1.37. Emulgierende Wirkung einiger Proteine[a]

Protein	Emulsifying Activity Index ($m^2 \times g^{-1}$)	
	pH 6,5	pH 8,0
Hefeprotein (88% succinyliert)	322	341
Hefeprotein (62% succinyliert)	262	332
Natriumdodecylsulfat (0,1%)	251	212
Rinderserumalbumin	–	197
Natriumcaseinat	149	166
β-Lactoglobulin	–	153
Molkenproteinpulver A	119	142
Hefeprotein (24% succinyliert)	110	204
Molkenproteinpulver B	102	101
Sojaproteinisolat A	41	92
Hämoglobin	–	75
Sojaproteinisolat B	26	66
Hefeprotein (unmodifiziert)	8	59
Lysozym	–	50
Eieralbumin	–	49

[a] Protein-Konzentration 0,5% in Phosphat-Puffer pH 6,5.

Carbodiimiden (Abb. 1.46) oder BOC-Aminosäure-hydroxysuccinimiden und anschließender Abspaltung der Aminoschutzgruppe (cf. Formel 1.159):



(1.161)

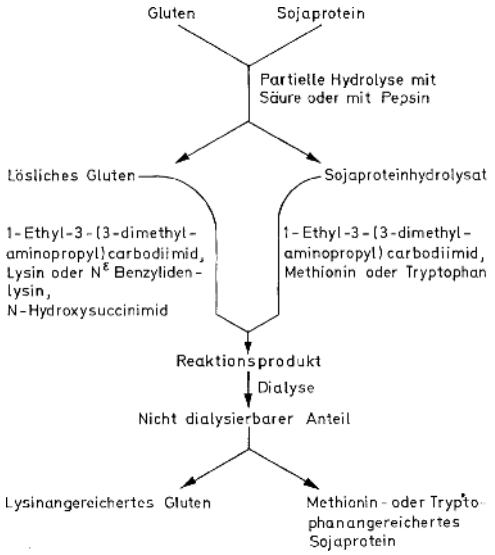


Abb. 1.46. Kovalente Bindung von Lysin an Gluten (nach *Li-Chan* et al., 1979) und von Methionin oder Tryptophan an Sojaprotein (nach *Voutsinas* und *Nakai*, 1979) durch die Carbodiimid-Methode

Fütterungsversuche mit Casein, an das nach der letztgenannten Methode Methionin angehängt wurde, zeigen, daß die Verfügbarkeit gut ist (Tab. 1.38). Durch eine solche kovalente Anbindung von essentiellen Aminosäuren an Proteine werden bereits erwähnte Probleme vermieden, die bei der Supplementierung mit freien Aminosäuren auftreten, wie Verluste bei der Verarbeitung, Aromafehler durch Methionalbildung etc.

Tabelle 1.38. Fütterungsversuch mit modifiziertem Casein (Ratte): Plasmakonzentration freier Aminosäuren und PER-Werte

Diät	µmol/100 ml Plasma				
	Lys	Thr	Ser	Gly	Met
Casein	101	19	34	32	5
Met-Casein[a]	96	17	33	27	39

	PER[b]
Casein (10%)	2,46
Casein (10%) + Met (0,2%)	3,15
Casein (5%) + Met-Casein[a] (5%)	2,92

[a] Kovalente Bindung von Met an ε-NH_2-Gruppen des Caseins.

[b] Protein Efficiency Ratio.

Tabelle 1.39. Assoziation von acyliertem β-Casein A

Protein	SG[a] (%)	Monomer (%)	Polymer (%)	$S^0_{20,w}$ ($S \cdot 10^{13}$)	$S^{1\%}_{20,w}$ ($S \cdot 10^{13}$)
β-Casein A(I)	–	11	89	12,6	6,3
Acetyl-I	96	41	59	4,8	4,7
Propionyl-I	97	24	76	10,5	5,4
n-Butyryl-I	80	8	92	8,9	8,3
n-Hexanoyl-I	85	0	100	7,6	11,6
n-Octanoyl-I	89	0	100	6,6	7,0
n-Decanoyl-I	83	0	100	5,0	6,5

[a] Substitutionsgrad.

Tab. 1.39 zeigt am Beispiel von β-Casein, wie gut das Assoziationsverhalten von Proteinen durch Acylierung mit Fettsäuren unterschiedlicher Kettenlänge zu steuern ist.

1.4.6.2.2 Alkylierung

Eine reduktive Methylierung von Aminogruppen mit Formaldehyd/$NaBH_4$ würde die *Maillard*-Reaktion zurückdrängen. Die erhaltenen Dimethylderivate sind allerdings in Abhängigkeit vom Derivatisierungsgrad der Proteolyse schlechter zugänglich (Abb. 1.47). Eine intensive Prüfung solcher Produkte unter ernährungsphysiologisch/toxikologischen Gesichtspunkten steht noch aus.

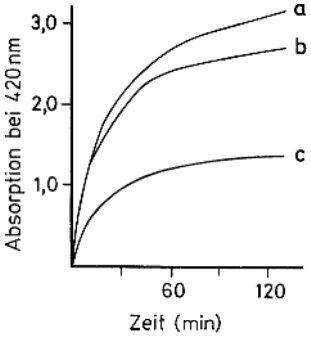


Abb. 1.47. Hydrolyse von reduktiv methyliertem Casein mit α-Chymotrypsin vom Rind
Modifizierungsgrade: *a* 0%, *b* 33%, *c* 52% (nach *Galembeck* et al., 1977)

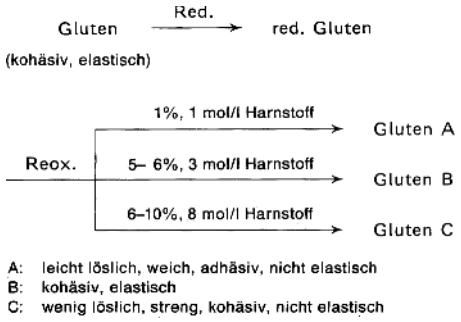


Abb. 1.48. Eigenschaften von modifiziertem Weizenkleber (nach *Lásztity*, 1975)

1.4.6.2.3 Redoxreaktionen an Cystein und Cystin

Disulfidbindungen haben einen starken Einfluß auf die Eigenschaften von Proteinen. Weizenkleber kann z.B. durch Reduktion der Disulfidbindungen und deren anschließende Reoxidation unter variierenden Bedingungen modifiziert werden (Abb. 1.48). Durch Reoxidation in verdünnter Lösung entsteht ein lösliches, weiches, adhäsives Produkt (Gluten A), durch Reoxidation in konzentrierter Lösung und in Gegenwart höherer Konzentrationen an Harnstoff entsteht ein unlösliches, strenges, kohäsives Produkt (Gluten C). Aus dem Viskositätsverlauf bei der nochmaligen Reduktion dieser Kleber folgt, daß Gluten A erwartungsgemäß vorwiegend intramolekulare, Gluten C vorwiegend intermolekulare SS-Brücken enthält (Abb. 1.49).

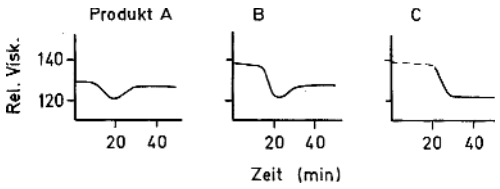


Abb. 1.49. Viskositätsverlauf bei der Reduktion verschiedener Weizenkleber (nach *Lásztity*, 1975); zur Bezeichnung der Proben A, B und C cf. Abb. 1.48

1.4.6.3 Enzymatische Modifizierung

Von den vielen bekannten enzymatischen Reaktionen an Proteinen (cf. 1.4.5) ist bisher nur ein kleiner Teil auf mögliche Anwendungen im Lebensmittelbereich geprüft worden.

1.4.6.3.1 Dephosphorylierung

Abb. 1.50 zeigt am Beispiel von β-Casein, daß die Löslichkeit eines solchen Phosphoproteins in Gegenwart von Calcium durch partielle enzymatische Dephosphorylierung sehr verbessert werden kann.

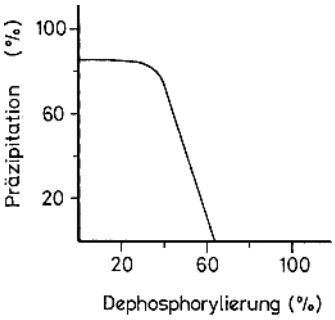
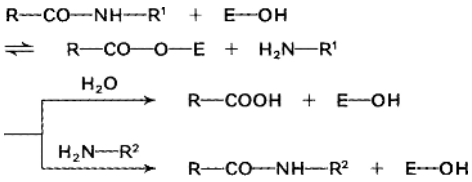


Abb. 1.50. Löslichkeitsverhalten von partiell dephosphoryliertem β-Casein (Phosphoproteinphosphatase) in Abhängigkeit vom Dephosphorylierungsgrad; Präzipitation: pH 7,1; 2,5 mg/ml Protein; 10 mmol/l $CaCl_2$; 35 °C; 1 h (nach *Yoshikawa* et al., 1974)

1.4.6.3.2 Plasteinreaktion

Die Plasteinreaktion erlaubt eine enzymatische Knüpfung von Peptidbindungen und damit den Aufbau von Polypeptiden mit einem Molekulargewicht im Bereich von $M_r \approx 3\,000$ aus Partialhydrolysaten:



(1.162)

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt u.a. von der Art der Aminosäure ab; hydrophobe Aminosäuren werden bevorzugt umgesetzt (Abb. 1.51). Durch eine Verlängerung der Alkylkette des

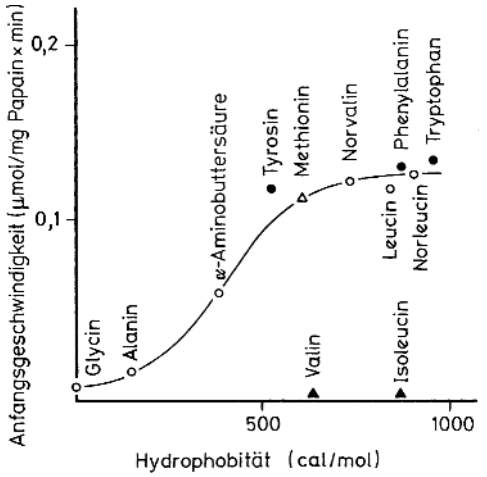


Abb. 1.51. Plasteinreaktion mit Papain: Einbaugeschwindigkeit v_0 von Aminosäureethylestern in Abhängigkeit von der Hydrophobität ihrer Seitenketten (nach *Arai* et al., 1978)

Esters kann allerdings die Einbaugeschwindigkeit auch bei kurzen Seitenketten (Alanin) stark beschleunigt werden (Tab. 1.40).

Mit Hilfe der Plasteinreaktion ist eine Verbesserung der biologischen Wertigkeit von Proteinen möglich: Abb. 1.52 zeigt das am Beispiel einer Anreicherung von Zein mit Tryptophan, Threonin und Lysin. Die Aminosäurezusammensetzung der auf diesem Wege erhaltenen Zein-Plasteine ist in Tab. 1.41 wiedergegeben.

Eine Anreicherung bestimmter Aminosäuren kann mit Hilfe der entsprechenden Aminosäure-

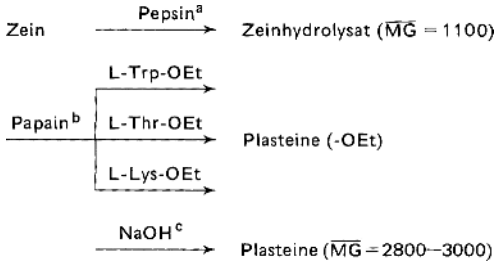


Abb. 1.52. Anreicherung von Zein mit Trp, Thr und Lys durch Plasteinreaktion (nach *Aso* et al., 1974)
[a] 1% Substrat, E/S = 1/50, pH 1,6, 37 °C, 72 h.
[b] 50% Substrat, Hydrolysat/AS-OEt = 10/1, E/S = 3/100, 37 °C, 48 h.
[c] 0,1 mol/l in 50% Ethanol, 25 °C, 5 h

Tabelle 1.40. Plasteinreaktion mit Papain: Einbaugeschwindigkeit[a] von Aminosäureestern

Aminoacylrest	OEt	OnBu	OnHex	OnOct
L-Ala	0,016	0,054	0,133	0,135
D-Ala	0,0	–	0,0	–
α-Methylala	0,0	–	0,0	–
L-Val	0,005	–	0,077	–
L-Norval	0,122	–	0,155	–
L-Leu	0,119	–	0,140	–
L-Norleu	0,125	–	0,149	–
L-Ile	0,005	–	0,048	–

[a] $\mu mol \times mg\ Papain^{-1} \times min^{-1}$.

Tabelle 1.41. Aminosäurezusammensetzung einiger Plasteine (Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6
Arg	1,56	1,33	1,07	1,06	1,35	1,74
His	1,07	0,95	0,81	0,75	0,81	1,06
Ile	4,39	6,39	6,58	5,49	6,23	5,67
Leu	20,18	23,70	23,05	23,75	25,28	23,49
Lys	0,20	0,20	0,24	2,14	3,24	0,19
Phe	6,63	7,26	6,82	7,34	7,22	6,98
Thr	2,40	2,18	9,23	2,36	2,46	2,13
Trp	0,38	9,71	0,25	0,40	0,42	0,33
Val	3,62	5,23	5,77	5,53	6,18	6,20
Met	1,58	1,87	1,67	1,89	2,06	2,04
Cys	1,00	0,58	0,88	0,81	0,78	0,92
Ala	7,56	7,51	8,05	7,97	7,93	8,77
Asp	4,61	3,38	3,42	3,71	3,60	3,91
Glu	21,70	12,48	14,03	14,77	12,95	13,02
Gly	1,48	1,15	1,23	1,29	1,27	1,52
Pro	10,93	8,42	9,10	9,73	9,14	9,37
Ser	4,42	3,40	3,89	3,93	3,74	4,28
Tyr	4,73	5,35	4,97	5,00	6,08	5,54

1) Zeinhydrolysat; 2) Trp-Plastein; 3) Thr-Plastein; 4) Lys-Plastein; 5) Ac-Lys-Plastein; 6) Kontrollansatz ohne Zugabe von Aminosäureethylestern.

ester, aber auch unter Verwendung geeigneter Partialhydrolysate erfolgen. Abb. 1.53 zeigt z.B. die Anreicherung von Sojaprotein mit schwefelhaltigen Aminosäuren durch „Verschnitt“ mit einem Partialhydrolysat aus Wollkeratin. Die PER-Werte des Plasteins sind in Tab. 1.42 wiedergegeben.

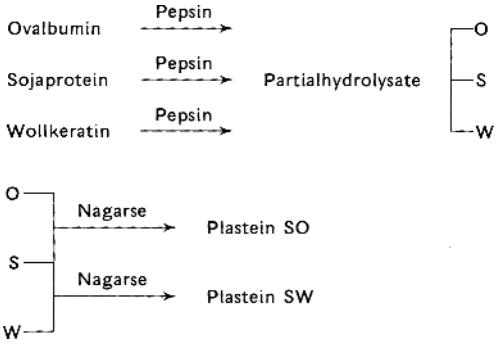


Abb. 1.53. Anreicherung schwefelhaltiger Aminosäuren durch Plasteinreaktion (nach *Yamashita* et al., 1971)

Tabelle 1.42. PER-Werte einiger Proteine und Plasteine

Protein	PER-Werte (Ratte)
Casein	2,40
Sojaprotein (I)	1,20
Plastein SW[a] + I (1:2)	2,86
Plastein-Met[b] + I (1:3)	3,38

[a] Aus I-Hydrolysat und Wollkeratinhydrolysat.
[b] Aus I-Hydrolysat und Met-OEt.

Abb. 1.54 zeigt, daß es auf diese Weise möglich ist, aus den verschiedensten Proteinen Plasteine zu erhalten, deren Aminosäurespektrum dem des FAO/WHO–Referenzproteins sehr nahe kommt.
Die Plasteinreaktion bietet weiterhin die Möglichkeit, die Löslichkeit eines Proteins zu verbessern, z.B. über eine Erhöhung des Gehaltes an Glutaminsäure (Abb. 1.55), der sich bei einem Plastein aus Sojaprotein von ca. 25% auf 42% steigern läßt. Sojaprotein hat ein ausgeprägtes Löslichkeitsminimum im Bereich von pH 3 bis 6, das bei dem unmodifizierten Plastein schon wesentlich weniger ausgeprägt ist, während das Glutaminsäure-Plastein über den gesamten pH-Bereich gleich gut löslich ist (Abb. 1.56). Das modifizierte Plastein ist auch thermisch nicht koagulierbar (Abb. 1.57).
Die Erhöhung des Gehaltes an Glutaminsäure hat auch noch einen interessanten sensorischen Effekt: Bei partieller Hydrolyse des modifizierten Plasteins tritt kein Bittergeschmack auf, dafür ist

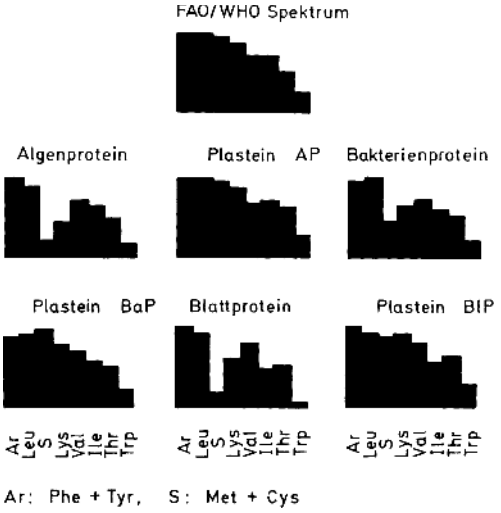


Abb. 1.54. Aminosäurespektren einiger Proteine und daraus erhaltener Plasteine (nach *Arai* et al., 1978)

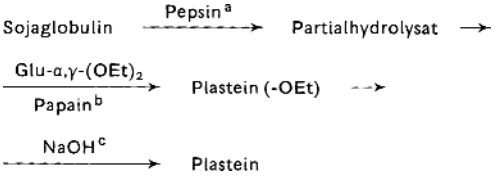


Abb. 1.55. Anreicherung von Sojaglobulin mit Glutaminsäure durch Plasteinreaktion (nach *Yamashita* et al., 1975)
[a] pH 1,6.
[b] Partialhydrolysat/Glu-α,γ-$(OEt)_2$ = 2 : 1, Substratkonzentration: 52,5%, E/S = 1/50, pH 5,5, 37 °C, 24 h, Ansatz 20%ig an Aceton.
[c] 0,2 mol/l, 2 h, 25 °C.

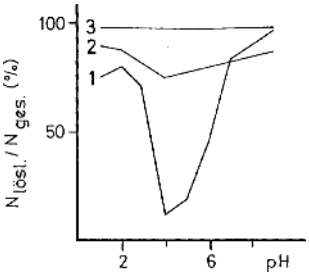


Abb. 1.56. Löslichkeitsverhalten von Sojaprotein und davon abgeleiteten Produkten (1 g/100 ml H_2O) in Abhängigkeit vom pH-Wert. *1* Sojaprotein, 24,1% Glu; *2* Plastein, 24,8% Glu; *3* Glu-Plastein, 41,9% Glu (nach *Yamashita* et al., 1975)

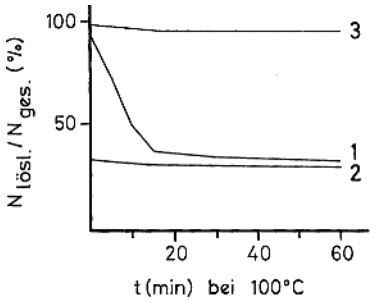


Abb. 1.57. Löslichkeitsverhalten von Sojaprotein und davon abgeleiteten Produkten (800 mg/10 ml H_2O) in Abhängigkeit von der Erhitzungszeit bei 100 °C. *1* Sojaprotein, 24,1% Glu; *2* Plastein, 24,8% Glu; *3* Glu-Plastein, 41,9% Glu (nach *Yamashita* et al., 1975)

Tabelle 1.43. Geschmack glutaminsäurereicher Plasteine

Enzym	pH	Substrat[a]	Hydrolyse[b]	Geschmack[c]	
				bitter	fleischbrühartig
Pepsin	1,5	G	67	1,0	1,3
		P	73	4,5	1,0
α-Chymotrypsin	8,0	G	48	1,0	1,0
		P	72	4,5	1,0
Molsin	3,0	G	66	1,0	5,0
		P	74	1,3	1,3
Pronase	8,0	G	66	1,0	4,3
		P	82	1,3	1,2

[a] G: Glu-Plastein, P: Plastein; 1 g/100 ml Ansatz.
[b] $N_{lösl}$ (10% TCE)/N_{ges}(%).
[c] 1: kein Geschmack, 5: sehr starker Geschmack.

ein ausgeprägter Geschmack nach Fleischbrühe vorhanden (Tab. 1.43).

Die Entbitterung von Proteinhydrolysaten ist auch ohne Einbau von hydrophilen Aminosäuren möglich: Bitterpeptide, wie z.B. Leu-Phe, die bei der partiellen Hydrolyse freigesetzt werden, reagieren bei der anschließenden Plasteinreaktion bevorzugt und werden in geschmacksneutrale höhermolekulare Peptide eingebaut.

Die Vielseitigkeit der Plasteinreaktion zeigt sich auch am Beispiel der Entfernung unerwünschter Aminosäuren: Für bestimmte Stoffwechseldefekte ist eine phenylalaninfreie Diät erforderlich, die mit Hilfe von Aminosäuregemischen zusammengestellt werden kann. Die Verwendung von phenylalaninfreien höhermolekularen Peptiden wäre in sensorischer und osmotischer Hinsicht günstiger. Solche Peptide sind zu erhalten, indem ein Protein zunächst mit Pepsin hydrolysiert wird, das bevorzugt an Resten mit großen hydrophoben Seitenketten spaltet, also u.a. an Phenylalaninresten. Pronase setzt unter geeigneten Bedingungen bevorzugt diese terminalen Aminosäuren mit langen hydrophoben Seitenketten frei. Die verbleibenden höhermolekularen Peptide enthalten demzufolge praktisch kein Phenylalanin mehr, werden durch Gelchromatographie abgetrennt und einer Plasteinreaktion unterworfen, unter Einführung von Tyrosin und Tryptophan (Abb. 1.58). Es resultieren Plasteine, die praktisch phenylalaninfrei sind, die anderen Aminosäuren einschließlich Tyrosin aber in ausgewogenem Verhältnis enthalten (Tab. 1.44).

Die Plasteinreaktion ist auch als Ein-Stufen-Prozeß durchführbar (Abb. 1.59). Damit sind die Voraussetzungen für eine Übertragung in größere Maßstäbe gegeben.

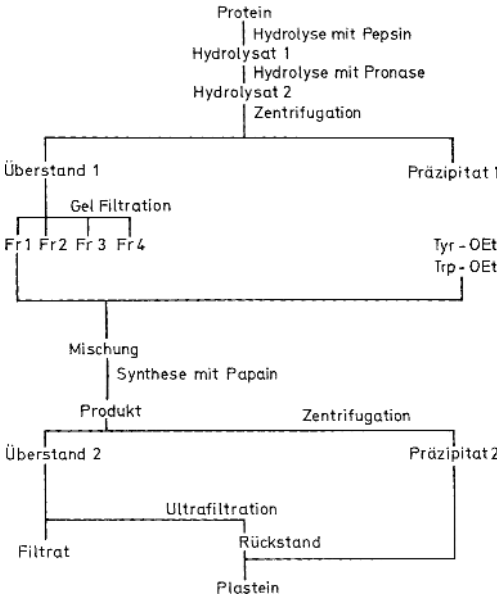


Abb. 1.58. Gewinnung von Plasteinen mit hohem Tyrosin- und niedrigem Phenylalaningehalt (nach *Yamashita* et al., 1976)

Tabelle 1.44. Aminosäurezusammensetzung (Gew.-%) von Plasteinen mit hohem Tyrosin- und niedrigem Phenylalaningehalt aus Fischproteinkonzentrat (FPC) und Sojaproteinisolat (SPI)

Aminosäure	FPC	FPC-Plastein	SPI	SPI-Plastein
Arg	7,05	4,22	7,45	4,21
His	2,31	1,76	2,66	1,41
Ile	5,44	2,81	5,20	3,83
Leu	8,79	3,69	6,73	2,43
Lys	10,68	10,11	5,81	3,83
Thr	4,94	4,20	3,58	4,39
Trp	1,01	2,98	1,34	2,80
Val	5,88	3,81	4,97	3,24
Met	2,80	1,90	1,25	0,94
Cys	0,91	1,41	1,78	1,82
Phe	4,30	0,05	4,29	0,23
Tyr	3,94	7,82	3,34	7,96
Ala	6,27	4,82	4,08	2,56
Asp	11,13	13,67	11,51	18,00
Glu	17,14	27,17	16,94	33,56
Gly	4,42	3,94	4,88	3,89
Pro	3,80	4,25	6,27	2,11
Ser	4,59	3,58	5,45	4,67

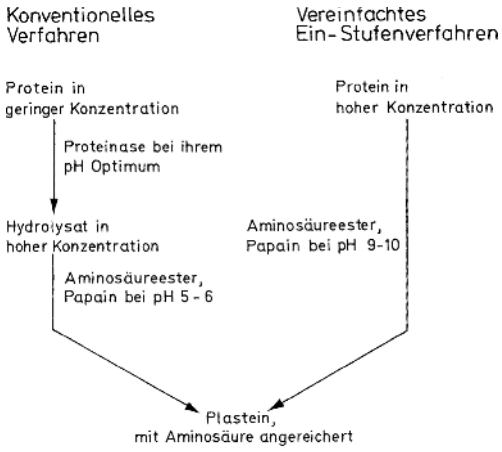
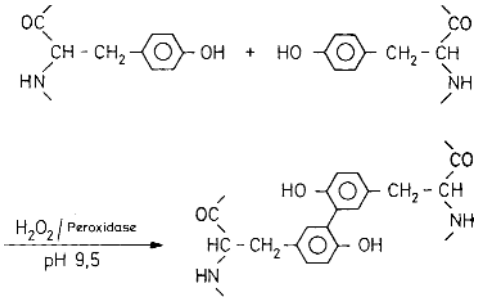


Abb. 1.59. Vergleich der zwei- und einstufigen Plastein-Reaktion (nach *Yamashita* et al., 1979)

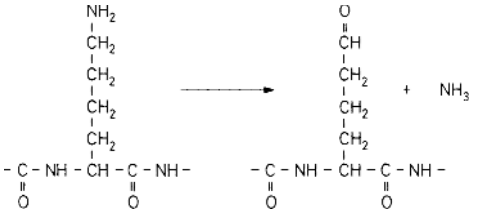
1.4.6.3.3 Quervernetzung

Eine Quervernetzung von Proteinen ist mit Transglutaminase (cf. 2.7.2.4) und mit Peroxidase (cf. 2.3.2.2) möglich. Diese Quervernetzung erfolgt bei Inkubation mit Peroxidase/H_2O_2 über Dityrosinreste:



(1.163)

Bei Inkubation mit Peroxidase/H_2O_2/Brenzcatechin erfolgen nach oxidativer Deaminierung der Lysylreste, Aldol- und Aldiminkondensationen, analog zu den durch Lysyloxidase im Bindegewebe bewirkten Reaktionen:



(1.164)

In Tab. 1.45 sind einige mit Peroxidase/H_2O_2 modifizierte Proteine aufgeführt, in denen Dityrosin nachgewiesen wurde.

Tabelle 1.45. Dityrosingehalt einiger Proteine nach Oxidation mit Meerrettich-Peroxidase/H_2O_2 (pH 9,5, 37 °C, 24 h, Substrat/Enzym = 20/1)

Protein	Tyrosingehalt vor Oxidation (g/100g Protein)	Abnahme des Tyrosins (%)	Dityrosingehalt (g/100g Protein)
Casein	6,3	21,8	1,37
Soyamin[a]	3,8	11,5	0,44
Rinderserumalbumin	4,56	30,7	1,40
Gliadin	3,2	5,4	0,17

[a] Proteinpräparat aus Sojabohnen.

1.4.7 Texturierte Proteine

1.4.7.1 Einführung

Von dem derzeit weltweit produzierten Protein sind ca. 20% tierischen und 80% pflanzlichen Ursprungs, wobei das pflanzliche Protein praktisch ausschließlich von Cerealien (57%) und Ölsaaten (16%) stammt. Möglicherweise werden auch unkonventionelle Proteinquellen (Mikroorganismen, Blätter) Bedeutung erlangen.
Proteine tragen bei einer Reihe von Lebensmitteln entscheidend zur physikalischen Struktur bei, z.B. zur Faserstruktur von Muskelfleisch, zur porösen Struktur von Brot, zur Gelstruktur von Milchprodukten oder Sojaprodukten.
Viele pflanzliche Proteine haben eine globuläre Struktur und sind, obwohl sie in großer Menge zur Verfügung stehen, im Lebensmittelbereich nur begrenzt einsetzbar. Im Rahmen von Versuchen zur Ausweitung der Verwendungsmöglichkeiten solcher Proteine sind seit Mitte der fünfziger Jahre eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, die globulären Proteinen eine Faserstruktur verleihen. Bei geeigneter Prozeßführung resultieren kochfeste Produkte mit fleischähnlicher Textur, die zur Streckung von Fleisch (meat extender), als Fleischsurrogat (meat analog) und generell überall da verwendet werden können, wo eine stückige Struktur erwünscht ist.

1.4.7.2 Ausgangsmaterial

Proteinquellen für die Herstellung texturierter Produkte sind z.B. Soja, Casein, Weizengluten, Baumwollsaat, Erdnuß, Sesam, Sonnenblume, Saflor, Zein, Raps, Hefe, Molkenprotein, Blutplasma, Schlachtabgänge wie Lungen- und Magengewebe.
Der für eine Texturierung erforderliche Proteingehalt des Ausgangsmaterials ist unterschiedlich und hängt vom Prozeß ab. Es werden auch Mischungen verschiedener Ausgangsmaterialien eingesetzt, z.B. Soja und Lactalbumin, oder Protein und saure Polysaccharide (Alginate, Carrageene, Pektine).
Die Eignung verschiedener Proteine für eine Texturierung ist unterschiedlich. Das Molekulargewicht sollte im Bereich von 10 000 bis 50 000 liegen. Bei Proteinen mit $M_r < 10\,000$ ist nur schwache Faserbildung zu erwarten, bei Proteinen mit $M_r > 50\,000$ sind hohe Viskosität und Gelbildung im alkalischen pH-Bereich nachteilig. Der Anteil von Aminosäureresten mit polaren Seitenketten sollte im Interesse der Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen groß sein, der Anteil von Aminosäureresten mit sperrigen Seitenketten, die solche Wechselwirkungen stören können, dagegen klein.

1.4.7.3 Texturierung

Bei der Texturierung erfolgt unter Lösung intramolekularer Wechselwirkungen eine Auffaltung der Peptidketten globulärer Proteine und eine Stabilisierung der gestreckten Peptidketten (β-Struktur) durch Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen. Diese Strukturänderung kann im allgemeinen auf zwei Wegen erreicht werden:

- Das Ausgangsprotein wird aufgelöst und durch eine Spinndüse in ein Fällbad gepreßt (Spinnprozeß).
- Das Ausgangsprotein wird in feuchtem Zustand bei hohem Druck und hoher Temperatur einer starken Scherbeanspruchung ausgesetzt (Extrusionsprozeß).

1.4.7.3.1 Spinnprozeß

Das Ausgangsmaterial (Proteingehalt > 90%, z.B. ein Sojaproteinisolat) wird in Wasser suspendiert und durch Zugabe von Alkali in Lösung gebracht. Die ca. 20%ige Lösung wird bei pH 11 unter Rühren gealtert. Die Viskosität nimmt dabei infolge Auffaltung des Proteins zu. Anschließend wird die Lösung durch eine Spinndüse (5 000–15 000 Löcher mit d = 0,01–0,08 mm) in ein Fällbad von pH 2–3 gepreßt. Das Fällbad enthält neben einer Säure (Phosphorsäure, Milchsäure, Essigsäure, Citronensäure, Salzsäure) meist ca. 10% NaCl, im Fall des Verspinnens von Lösungen aus Proteinen und sauren Polysacchariden auch Erdalkalisalze. Die Proteinfasern werden beim Aufwickeln gestreckt (z.B. auf das 2–4-fache der ursprünglichen Länge) und zu Bündeln von 10–20 mm Durchmesser zusammengefaßt.

Durch den Streckvorgang wird die Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen begünstigt und dadurch die mechanische Festigkeit der Faserbündel erhöht, die Dehnbarkeit allerdings herabgesetzt.
Die Fasern werden zur Entfernung anhaftender Flüssigkeit zwischen Rollen gepreßt, durch ein Neutralisationsbad ($NaHCO_3$ + NaCl) vom pH 5,5–6 und manchmal zusätzlich durch ein Härterbad (konz. NaCl-Lösung) geführt.
Mehrere Faserbündel können zu größeren Aggregaten mit 7–10 cm Durchmesser vereinigt werden.
Die Nachbehandlung erfolgt in einem Bad mit Bindemitteln (hitzekoagulierbares Protein, wie z.B. Eiprotein, modifizierte Stärke, andere Polysaccharide) zur Erhöhung der thermischen Stabilität, Aromastoffen und Fetten. Ein typisches Bad für Fasern, die als Fleischanaloge präpariert werden, enthält z.B. Wasser (51%), Ovalbumin (15%), Weizenkleber (10%), Sojamehl (8%), Zwiebelpulver (7%), Proteinhydrolysat (2%), Kochsalz (1%), Mononatriumglutamat (0,15%), Farbstoff (0,5%).
Abschließend werden die präparierten Faserbündel erhitzt und geschnitten.

1.4.7.3.2 Extrusionsprozeß

Das Ausgangsmaterial (Proteingehalt ca. 50%, z.B. Sojamehl) wird auf einen Wassergehalt von 30–40% gebracht und mit Zusätzen (Kochsalz, Puffersubstanzen, Aromastoffe, Farbstoffe) versehen. Aromastoffe werden in Fett als Träger gegebenenfalls erst nach dem Extrusionsprozeß zugesetzt, um Verluste zu vermeiden. Die Masse wird in den Extruder, ein beheizbares zylindrisches oder konisches Gefäß mit einer rotierenden Schraube eingebracht, wo sich bei Temperaturen von 120–180 °C Drucke bis zu 30–40 bar aufbauen. Die Masse wird dadurch in einen plastischen, viskosen Zustand überführt, in dem festes Material neben flüssigem, geschmolzenem Protein vorliegt. Es erfolgt Hydratation, partielle Auffaltung und Streckung der globulären Proteine und Anordnung der Proteinstränge in Fließrichtung.
Der Prozeßablauf wird u.a. beeinflußt durch Schraubengeschwindigkeit und -geometrie, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität des Materials, Verweilzeit im Extruder.
Die geschmolzene Masse verläßt den Extruder, Wasserdampf entweicht bei der Druckentlastung und hinterläßt Vakuolen zwischen den verzweigten Proteinsträngen.
Der Extrusionsprozeß ist billiger als der Spinnprozeß. Er führt aber nicht wie dieser zu gut definierten Fasern, sondern lediglich zu faserartigen Partikeln.
Es sind die verschiedensten Extrudertypen im Gebrauch. Beim Extrudieren ist wie bei anderen Prozessen eine Tendenz zum Hochtemperatur-Kurzzeit-Extrudieren festzustellen (high-temperature/short-time extrusion cooker).

1.5 Literatur

Aeschbach, R., Amado, R., Neukom, H.: Formation of dityrosine cross-links in proteins by oxidation of tyrosine residues. Biochim. Biophys. Acta *439*, 292 (1976)

Arai, S., Yamashita, M., Fujimaki, M.: Nutritional improvement of food proteins by means of the plastein reaction and its novel modification. Adv. Exp. Med. Biol. *105*, 663 (1978)

Aso, K., Yamashita, M., Arai, S., Suzuki, J., Fujimaki, M.: Specificity for incorporation of α-amino acid esters during the plastein reaction by papain. J. Agric. Food Chem. *25*, 1138 (1977)

Belitz, H.-D., Wieser, H.: Zur Konfigurationsabhängigkeit des süßen oder bitteren Geschmacks von Aminosäuren und Peptiden. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *160*, 251 (1976)

Biochemistry, 5th edition, Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L., W.H. Freeman and Company, New York, 2002

Bodanszky, M.: Peptide Chemistry. Springer-Verlag: Berlin, 1988

Boggs, R.W.: Biovailability of acetylated derivatives of methionine, threonine and lysine. Adv. Exp. Med. Biol. *105*, 571 (1978)

Bosin, T.R., Krogh, S., Mais, D.: Identification and quantitation of 1,2,3,4-Tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid and 1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid

in beer and wine. J. Agric. Food Chem. *34*, 843 (1986)

Bott, R.R., Davies, D.R.: Pepstatin binding to *Rhizopus chinensis* aspartyl proteinase. In: Peptides: Structure and function (Eds.: Hruby, V.J., Rich, D.H.), p. 531. Pierce Chemical Co.: Rockford, Ill. 1983

Brückner, H., Päzold, R.: Sind D-Aminosäuren gute molekulare Marker in Lebensmitteln? Pro und Kontra. Lebensmittelchemie *60*, 141 (2006)

Chen, C., Pearson, A.M., Gray, J.I.: Meat Mutagens. Adv. Food Nutr. Res. *34*, 387 (1990)

Cherry, J.P. (Ed.): Protein functionality in foods. ACS Symposium Series 147, American Chemical Society: Washington, D.C. 1981

Creighton, T.E.: Proteins: structures and molecular properties. W.H. Freeman and Co.: New York. 1983

Croft, L.R.: Introduction to protein sequence analysis, 2nd edn., John Wiley and Sons, Inc.: Chichester. 1980

Dagleish, D.G.: Adsorptions of protein and the stability of emulsions. Trends Food Sci. Technol. *8*, 1 (1997)

Dickinson, E.: Towards more natural emulsifiers. Trends Food Sci. Technol. *4*, 330 (1993)

Einsele, A.: Biomass from higher n-alkanes. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 43, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Faust, U., Präve, P.: Biomass from methane and methanol. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 83, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Felton, J.S., Pais, P., Salmon, C.P., Knize, M.G.: Chemical analysis and significance of heterocyclic aromatic amines. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *207*, 434 (1998)

Finot, P.-A., Mottu, F., Bujard, E., Mauron, J.: N-Substituted lysines as sources of lysine in nutrition. Adv. Exp. Med. Biol. *105*, 549 (1978)

Friedman, M., Granvogl, M., Schieberle, P.: Thermally generated 3-aminopropionamide as a transient intermediate in the formation of acrylamide. J. Agric. Food Chem. *54*, 5933–6938 (2006)

Galembeck, F., Ryan, D.S., Whitaker, J.R., Feeney, R.E.: Reactions of proteins with formaldehyde in the presence and absence of sodium borohydride. J. Agric. Food Chem. *25*, 238 (1977)

Glazer, A.N.: The chemical modification of proteins by group-specific and site-specific reagents. In: The proteins (Eds.: Neurath, H., Hill, R.L., Boeder, C.-L.), 3rd edn., Vol. II, p. 1, Academic Press: New York, 1976

Grant, D.R.: The modification of wheat fluor proteins with succinic anhydride. Cereal Chem. *50*, 417 (1973)

Gross, E., Morell, J.L.: Structure of nisin. J. Am. Chem. Soc. *93*, 4634 (1971)

Herderich, M., Gutsche, B.: Tryptophan-derived bioactive compounds in food. Food Rev. Int. *13*, 103 (1997)

Hudson, B.J.F. (Ed.): Developments in food proteins-1 ff, Applied Science Publ.: London. 1982 ff

Ikenaka, T., Odani, S., Koide, T.: Chemical structure and inhibitory activities of soybean proteinase inhibitors. Bayer-Symposium V „Proteinase inhibitors", p. 325, Springer-Verlag: Berlin. 1974

Jägerstad, M., Skog, K., Arvidson, P., Solyakov, A.: Chemistry, formation and occurrence of genotoxic heterocyclic amines identified in model systems and cooked foods. Z. Lebensm. Unters. Forsch A *207*, 419 (1998)

Kasai, H., Yamaizumi, Z., Shiomi, T., Yokoyama, S., Miyazawa, T., Wakabayashi, K., Nagao, M., Sugimura, T., Nishimura, S.: Structure of a potent mutagen isolated from fried beef. Chem. Lett. *1981*, 485

Kasai, H., Yamaizumi, Z., Wakabayashi, K., Nagao, M., Sugimura, T., Yokoyama, S., Miyazawa, T., Spingarn, N.E., Weisburger, J.H., Nishimura, S.: Potent novel mutagens produced by broiling fish under normal conditions. Proc. Jpn. Acad. Ser. B *56*, 278 (1980)

Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik; Molkereitechnologie. 3. Auflage. Verlag A. Kessler: Freising, 1988

Kinsella, J.E.: Functional properties of proteins in foods: A survey. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *7*, 219 (1976)

Kinsella, J.E.: Texturized proteins: Fabrication, flavoring, and nutrition. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *10*, 147 (1978)

Kleemann, A., Leuchtenberger, W., Hoppe, B., Tanner, H.: Amino acids. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A2, p. 57, Verlag VCA, Weinheim, 1986

Klostermeier, H., et al.: Proteins. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A22, p. 289, Verlag VCH, Weinheim, 1993

Kostka, V. (Ed.): Aspartic proteinases and their inhibitors. Walter de Gruyter: Berlin. 1985

Lásztity, R.: Rheologische Eigenschaften von Weizenkleber und ihre Beziehungen zu molekularen Parametern. Nahrung *19*, 749 (1975)

Lottspeich, F., Henschen, A., Hupe, K.-P. (Eds.): High performance liquid chromatography in protein and peptide chemistry. Walter de Gruyter: Berlin. 1981

Masters, P.M., Friedman, M.: Racemization of amino acids in alkali-treated food proteins. J. Agric. Food Chem. *27*, 507 (1979)

Mauron, J.: Ernährungsphysiologische Beurteilung bearbeiteter Eiweißstoffe. Dtsch. Lebensm. Rundsch. *71*, 27 (1975)

Mazur, R.H., Goldkamp, A.H., James, P.A., Schlatter, J.M.: Structure-taste relationships of aspartic acid amides. J. Med. Chem. *13*, 1217 (1970)

Mazur, R.H., Reuter, J.A., Swiatek, K.A., Schlatter, J.M.: Synthetic sweeteners 3. Aspartyl dipeptide esters from L- and D-alkylglycines. J. Med. Chem. *16*, 1284 (1973)

Meister, A.: Biochemistry of the amino acid. 2nd edn., Vol. I, Academic Press: New York. 1965

Morrissay, P.A., Mulvihill, D.M., O'Neill, E.M.: Functional properties of muscle proteins. In: Development in Food Proteins – 5; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 195, Elsevier Applied Science: London. 1987

Mottram, D.S., Wedzicha, B.L., Dodson, A.T.: Acrylamide is formed in the Maillard reaction. Nature *419*, 448 (2002)

Nagao, M., Yahagi, T., Kawachi, T., Seino, Y., Honda, M., Matsukura, N., Sugimura, T., Wakabayshi, K., Tsuji, K., Kosuge, T.: Mutagens in foods, and especially pyrolysis products of protein. Dev. Toxicol. Environ. Sci. 2nd (Prog. Genet. Toxicol.), p. 259 (1977)

Nakai, S., Modler, H.W.: Food proteins. Properties and characterization. Verlag Chemie, Weinheim, 1996.

Oura, E.: Biomass from carbohydrates. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 3, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Pence, J.W., Mohammad, A., Mecham, D.K.: Heat denaturation of gluten. Cereal Chem. *30*, 115 (1953)

Perutz, M.F.: Proteins and nucleic acids. Elsevier Publ. Co.: Amsterdam, 1962

Phillips, E.G., Whitehead, D.M., Kinsella, J.: Structure-function properties of food proteins. Academic Press, London, 1994.

Poindexter, E.H., Jr., Carpenter, R.D.: Isolation of harmane and norharmane from cigarette smoke. Chem. Ind. *1962*, 176

Puigserver, A.J., Sen, L.C., Clifford, A.J., Feeney, R.E., Whitaker, J.R.: A method for improving the nutritional value of food proteins: Covalent attachment of amino acids. Adv. Exp. Med. Biol. *105*, 587 (1978)

Repley, J.A., Careri, G.: Protein hydration and function. Adv. Protein Chem. *41*, 38 (1991)

Richmond, A.: Phototrophic microalgae. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 109, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Schulz, G.E., Schirmer, R.H.: Principle of protein structure. Springer-Verlag: Berlin. 1979

Schmitz, M.: Möglichkeiten und Grenzen der Homoarginin-Markierungsmethode zur Messung der Proteinverdaulichkeit beim Schwein. Dissertation, Universität Kiel. 1988

Schwenke, K.D.: Beeinflussung funktioneller Eigenschaften von Proteinen durch chemische Modifizierung. Nahrung *22*, 101 (1978)

Seki, T., Kawasaki, Y., Tamura, M., Tada, M., Okai, H.: Further study on the salty peptide ornithyl-β-alanine. Some effects of pH and additive ions on saltiness. J. Agric. Food Chem. *38*, 25 (1990)

Severin, Th., Ledl, F.: Thermische Zersetzung von Cystein in Tributyrin. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. *1*, 135 (1972)

Shinoda, I., Tada, M., Okai, H.: A new salty peptide, ornithyl-β-alanine hydrochloride. Pept. Chem., 21st. Proceeding of the Symposium on Peptide Chemistry 1983, p. 43 (1984)

Soda, K., Tanaka, H., Esaki, N.: Amino acids. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 479, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Stadler, R.H., Robert, F., Riediker, S., Varga, N., Davidek, T., Devaud, S., Goldmann, T., Hau, J., Blank I.: In-depth mechanistic study on the formation of acrylamide and other vinylogous compounds in the Maillard reaction. J. Agric. Food Chem. *52*, 5550 (2004)

Sternberg, M., Kim, C.Y.: Lysinoalanine formation in protein food ingredients. Adv. Exp. Med. Biol. *86 B*, 73 (1977)

Sugimura, T., Kawachi, T., Nagao, M., Yahagi, T., Seino, Y., Okamoto, T., Shudo, K., Kosuge, T., Tsuji, K. et al.: Mutagenic principle(s) in tryptophan and phenylalanine pyrolysis products. Proc. Jpn. Acad. *53*, 58 (1977)

Sulser, H.: Die Extraktstoffe des Fleisches. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart. 1978

Traub, W., Piez, K.A.: The chemistry and structure of collagen. Adv. Protein Chem. *25*, 267 (1971)

Treleano, R., Belitz, H.-D., Jugel, H., Wieser, H.: Beziehungen zwischen Struktur und Geschmack bei Aminosäuren mit cyclischen Seitenketten. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *167*, 320 (1978)

Tschesche, H. (Ed.): Modern Methods in Protein Chemistry, Vol. 2, Walter de Gruyter: Berlin, 1985

Voutsinas, L.P., Nakai, S.: Covalent binding of methionine and tryptophan to soy protein. J. Food Sci. *44*, 1205 (1979)

Walton, A.G.: Polypeptides and protein structure, Elsevier North Holland, Inc., New York. 1981

Watanabe, M., Arai, S.: The plastein reaction and its applications. In: Developments in Food Proteins – 6; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 179, Elsevier Applied Science: London. 1988

Whitaker, J.F., Fujimaki, M. (Eds.): Chemical deterioration of proteins, ACS Symposium Series 123, American Chemical Society: Washington, D.C. 1980

Wieser, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Bittergeschmack bei Aminosäuren und Peptiden. I. Aminosäuren und verwandte Verbindungen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *159*, 65 (1975)

Wieser, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Bittergeschmack bei Aminosäuren und Peptiden. II. Peptide und Peptidderivate. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *160*, 383 (1976)

Wieser, H., Jugel, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Süßgeschmack bei Aminosäuren. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *164*, 277 (1977)

Wild, D., Kerdar, R.S.: The inherent genotoxic potency of food mutagens and other heterocyclic and carboxylic aromatic amines and corresponding azides. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *207*, 428 (1998)

Wittmann-Liebold, B., Salnikow, J., Erdmann, V.A. (Eds.): Advanced Methods in Protein Microsequence Analysis. Springer-Verlag: Berlin. 1986

Yamashita, M., Arai, S., Fujimaki, M.: A low-phenylalanine, high-tyrosine plastein as an acceptable dietetic food. J. Food Sci. *41*, 1029 (1976)

Yamashita, M., Arai, S., Amano, Y., Fujimaki, M.: A novel one-step process for enzymatic incorporation of amino acids into proteins: Application to soy protein and flour for enhancing their methionine levels. Agric. Biol. Chem. *43*, 1065 (1979)

Yamashita, M., Arai, S., Tsai, S.-J., Fujimaki, M.: Plastein reaction as a method for enhancing the sulfur-containing amino acid level of soybean protein. J. Agric. Food Chem. *19*, 1151 (1971)

Yamashita, M., Arai, S., Kokubo, S., Aso, K., Fujimaki, M.: Synthesis and characterization of a glutamic acid enriched plastein with greater solubility. J. Agric. Food Chem. *23*, 27 (1975)

Yoshikawa, M., Tamaki, M., Sugimoto, E., Chiba, H.: Effect of dephosphorylation on the self-association and the precipitation of β-Casein. Agric. Biol. Chem. *38*, 2051 (1974)

2 Enzyme

2.1 Einführung

Enzyme sind Proteine mit katalytischer Aktivität. Sie werden von biologischen Zellen synthetisiert und bewirken die Gesamtheit der chemischen Reaktionen eines Organismus, die als Stoffwechsel in Erscheinung tritt. Enzymkatalysierte Reaktionen laufen deshalb auch in vielen Lebensmitteln ab und beeinflussen die Qualität positiv oder negativ. Hervorzuheben sind die Reifung von Obst- und Gemüsefrüchten, aber auch von Fleisch- und Milchprodukten, die Vorgänge bei der Herstellung von Teigen aus Weizen- oder Roggenmehl und das Brauen alkoholischer Getränke.

Bei der Lagerung oder thermischen Behandlung von Lebensmitteln kann sowohl eine Inaktivierung von Enzymen als auch eine Veränderung ihrer Verteilung auf die subzellulären Strukturen der Gewebe eintreten. Da sich diese Veränderungen im allgemeinen analytisch gut erfassen lassen, sind Enzyme als Indikatoren einer solchen Behandlung von Lebensmitteln besonders geeignet. Beispiele sind der Nachweis der Pasteurisierung von Milch, Bier oder Bienenhonig sowie die Unterscheidung zwischen frischem und gefrorenem Fleisch oder Fisch.

Die Eigenschaften von Enzymen sind für den Lebensmittelchemiker aber auch von Interesse, weil in steigendem Umfang Enzympräparate zur Verfügung stehen, die zur Analytik von Lebensmittelbestandteilen oder bei der industriellen Herstellung von Lebensmitteln verwendet werden können. Beispiele werden in diesem Kapitel unter 2.6.4 (Analytik) und 2.7 (Lebensmitteltechnologie) dargestellt.

Einzelheiten über Enzyme, die in Lebensmitteln eine Rolle spielen, sind in diesem Kapitel auf die exemplarische Hervorhebung solcher Eigenschaften beschränkt, die einen Einblick in den Aufbau und die Wirkungsweise von Enzymen gestatten oder zum Verständnis ihrer Anwendung in der Lebensmittelanalytik oder in der Lebensmitteltechnologie beitragen.

2.2 Allgemeine Merkmale, Isolierung und Nomenklatur

2.2.1 Wirkung von Katalysatoren

Betrachten wir zum Verständnis der Katalyse die exergonische Reaktion

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} P \qquad (2.1)$$

wobei wir den überwiegend auftretenden Fall annehmen, daß sie nicht spontan abläuft. Der Reaktand A ist metastabil, weil die erforderliche Aktivierungsenergie E_A zur Erreichung des Übergangszustandes, in dem chemische Bindungen gelöst oder geknüpft werden und das Produkt P entsteht, sehr hoch ist (Abb. 2.1).

Beschleunigt wird die Reaktion durch die Zugabe eines geeigneten Katalysators. Er überführt den

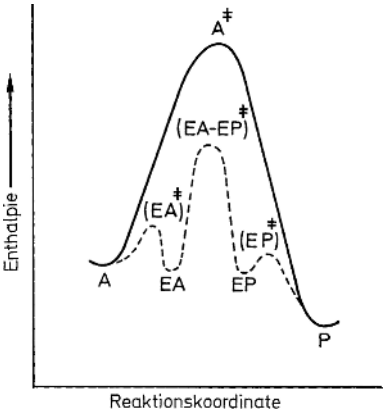


Abb. 2.1. Enthalpieprofil der exergonischen Reaktion A → P
—— ohne Katalysator; – – – mit Katalysator E

Reaktanden A in Zwischenverbindungen (EA und EP in Abb. 2.1), deren Übergangszustände auf einem niedrigeren Energieniveau liegen als der Übergangszustand ($A^{\ddagger}$ in Abb. 2.1) der unkatalysierten Reaktion. Eine genügend große Anzahl von Molekülen der Spezies A ist so energiereich, daß laufend die Zwischenverbindungen mit dem Katalysator entstehen können, aus denen das Produkt und der unveränderte Katalysator hervorgehen. Durch den Katalysator erhöhen sich demnach die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1}, es ändert sich aber nicht die Gleichgewichtskonstante der Reaktion, d.h. das Verhältnis $K = k_1/k_{-1}$.
In Tab. 2.1 ist für einige Beispiele die Höhe der Aktivierungsenergie, ihre Herabsetzung durch chemische Katalysatoren oder Enzyme sowie die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zusammengestellt. Im Unterschied zu den Reaktionen 1 und 5 in Tab. 2.1, die auch ohne Katalysator mit meßbarer Geschwindigkeit ablaufen, finden die Hydrolysen 2, 3 und 4 nur in Gegenwart von Protonen als Katalysator statt. Geeignete Enzyme steigern aber in allen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen im Vergleich zu den anorganischen Katalysatoren. Auf Grund der enormen Wirksamkeit genügen 10^{-8} bis 10^{-6} mol/l Enzym für in vitro Experimente; die Enzymkonzentrationen in der lebenden Zelle sind jedoch häufig wesentlich höher.

Tabelle 2.1. Beispiele für die Wirkung von Katalysatoren

Nr. Reaktion	Katalysator	Aktivierungsenergie ($kJ \cdot mol^{-1}$)	k_{rel} (25 °C)
1. $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$	ohne	75	1,0
	$I^{\ominus}$	56,5	$\sim 2{,}1 \cdot 10^3$
	Katalase	26,8	$\sim 3{,}5 \cdot 10^8$
2. Casein + $nH_2O \rightarrow$ (n + 1) Peptide	$H^{\oplus}$	86	1,0
	Trypsin	50	$\sim 2{,}1 \cdot 10^6$
3. Buttersäureethylester + $H_2O \rightarrow$ Buttersäure + Ethanol	$H^{\oplus}$	55	1.0
	Lipase	17,6	$\sim 4{,}2 \cdot 10^6$
4. Saccharose + $H_2O \rightarrow$ Glucose + Fructose	$H^{\oplus}$	107	1,0
	Invertase	46	$\sim 5{,}6 \cdot 10^{10}$
5. Linolsäure + $O_2 \rightarrow$ Linolsäurehydroperoxid	ohne	150–270	1,0
	$Cu^{2\oplus}$	30–50	$\sim 10^2$
	Lipoxygenase	16,7	$\sim 10^7$

2.2.2 Spezifität

Zu den hervorstechenden Eigenschaften eines Enzyms gehört außer der Fähigkeit die Geschwindigkeit einer Reaktion enorm zu steigern, noch die Spezifität im Hinblick auf die Verbindung, die umgesetzt wird (*Substratspezifität*) und auf die Reaktion, die katalysiert wird (*Reaktionsspezifität*).
Bei allosterischen Enzymen (cf. 2.5.1.3) ist die Aktivität von bestimmten Effektoren abhängig. Solche Enzyme zeigen zusätzlich *Regulationsspezifität*.

2.2.2.1 Substratspezifität

Die Substratspezifität der Enzyme ist unterschiedlich scharf ausgeprägt. Bei einer Reihe von Hydrolasen genügt die Anwesenheit einer bestimmten funktionellen Gruppe im Substrat. Beispiele sind unspezifische Lipasen (cf. Tab. 3.21) und Proteinasen (cf. 1.4.5.2.1), die allgemein auf Ester- bzw. Peptidbindungen ansprechen.
Enger begrenzt ist die Spezifität bei Enzymen, deren Aktivität davon abhängt, daß die funktionelle Gruppe mit einem weiteren Strukturmerkmal verknüpft ist. Beispiele sind die Proteinasen Trypsin und Chymotrypsin, die nur Ester- oder Peptidbindungen hydrolysieren, deren Carbonyl-Gruppe von einem Lysyl- oder Arginyl-(Trypsin) bzw. Tyrosyl-, Phenylalanyl- oder Tryptophanylrest (Chymotrypsin) ausgeht.
Viele Enzyme aktivieren nur ein einziges Substrat oder setzen zumindest ein Substrat bevorzugt und andere mit deutlich verminderter Geschwindigkeit um (cf. Beispiele in Tab. 2.2 und 3.24). Ein sicheres Urteil über den Grad der Spezifität ist bei solchen Enzymen nur möglich, wenn sie in reiner Form vorliegen, d.h. die Begleitenzyme mit ihren „Fremdaktivitäten“ vollständig abgetrennt worden sind.
Auffallend ist die strenge Spezifität der Enzyme gegenüber Stereoisomeren. Bei Substraten, in denen die zu aktivierende Gruppe selbst ein chirales Zentrum darstellt, wird ausschließlich ein Enantiomeres umgesetzt. Verbreitet ist auch die Spezifität gegenüber Diastereomeren, insbesondere cis-trans-Isomeren.

Tabelle 2.2. Substratspezifität einer α-Glucosidase aus Leguminosen

Substrat	Relative Aktivität (%)	Substrat	Relative Aktivität (%)
Maltose	100	Cellobiose	0
Isomaltose	4,0	Saccharose	0
Maltotriose	41,5	Phenyl-α-	
Panose	3,5	glucosid	3,1
Amylose	30,9	Phenyl-α-	
Amylopektin	4,4	maltosid	29,7

Enzyme mit hoher Substratspezifität sind für die Lebensmittelanalytik von besonderem Interesse, da mit ihnen selektiv einzelne Bestandteile eines Lebensmittels ohne zeitraubende und oft verlustreiche Trennungsoperationen qualitativ und quantitativ analysiert werden können.

2.2.2.2 Reaktionsspezifität

Ein Enzym aktiviert sein Substrat hochspezifisch, so daß nur eine von den thermodynamisch möglichen Reaktionen stattfindet. Betrachten wir folgendes Beispiel:
Die L(+)-Milchsäure wird von den vier in Abb. 2.2 angegebenen Enzymen als Substrat erkannt, doch nur die Lactat-2-Monooxygenase decarboxyliert sie oxidativ zur Essigsäure. Die Lactat-Dehydrogenase und die Lactat-Malat-Transhydrogenase bilden ein anderes Reaktionsprodukt, das Pyruvat, doch auf verschiedenen Wegen (Abb. 2.2). Daraus könnte der Schluß gezogen werden, daß die Reaktionsspezifität auf den unterschiedlichen Cosubstraten NAD^+ bzw. Oxalacetat beruht. Das ist aber nicht der Fall, denn ein Tausch der Cosubstrate führt zum Stillstand der Reaktionen. Tatsächlich ist sowohl die Reaktions- als auch die Substratspezifität durch den Proteinteil eines Enzyms vorgegeben.
Von den vier betrachteten Enzymen reagiert nur die Racemase mit beiden Enantiomeren der Milchsäure und beschleunigt die Bildung des Racemates.
Die Reaktionsspezifität ist die Grundlage für die Klassifizierung und Nomenklatur der Enzyme (cf. 2.2.6).

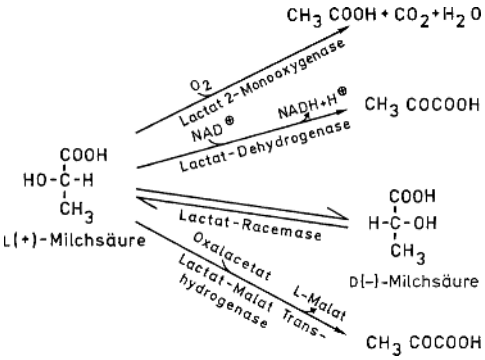


Abb. 2.2. Beispiele für die Reaktionsspezifität von Enzymen

2.2.3 Struktur

Enzyme sind globuläre Proteine von sehr unterschiedlicher Größe (cf. Tab. 1.26). Wie in 1.4.2 näher ausgeführt, wird die Struktur der Proteine durch die Aminosäuresequenz und die daraus resultierende Konformation (Sekundär- und Tertiärstruktur) bestimmt. Größere Enzymmoleküle bestehen häufig aus zwei oder mehr Peptidketten (Untereinheiten bzw. Protomere, cf. Tab. 1.26), die sich zu einer bestimmten Quartärstruktur (cf. 1.4.2.3) anordnen. Wie unter 2.4.1 näher erläutert wird, ist die räumliche Gestalt der Enzymmoleküle für ihre Spezifität und Effektivität als Katalysatoren verantwortlich. Die Proteinnatur bedingt aber auch, daß die Enzyme meist nur in einem relativ engen pH-Bereich aktiv sind (pH-Optimum cf. 2.5.3) und leicht unter Verlust der Aktivität denaturieren (cf. 1.4.2.4), z.B. bei Erhöhung der Temperatur (cf. 2.5.4.4).
Eine Reihe von Enzymen sind Komplexe, die aus dem Protein und einer damit fest verknüpften nichtproteinartigen Komponente bestehen, die als „prosthetische“ Gruppe an der Katalyse beteiligt ist (cf. 2.3.2). Andere Enzyme bedürfen eines Cosubstrates, das reversibel gebunden wird (cf. 2.3.1).

2.2.4 Isolierung und Reinigung

Die meisten Eigenschaften eines Enzyms können nur an der reinen Substanz klar erkannt werden. Wie die folgenden Bemerkungen zur Isolierung zeigen, bedient man sich bei der Reinigung prote-

Tabelle 2.3. Isolierung einer α-Glucosidase aus einer Bohnenart *(Phaseolus vidissimus)*

Nr. Aufarbeitungsschritt	Protein (mg)	α-Glucosidase			
		Aktivität (μcat)	spezifische Aktivität (μcat/mg)	Anreicherung (-fach)	Ausbeute (%)
1. Extraktion mit 0,01 mol/l Acetat-Puffer pH 5,3					
2. 90% Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ und lösen in Puffer Nr. 1	44 200	3 840	0,087	1	100
3. Fällung mit Polyethylenglykol (20%). Niederschlag in 0,025 mol/l Tris-HCl-Puffer pH 7,4 lösen	7 610	3 590	0,47	5,4	93
4. Chromatographie an DEAE-Cellulose (Anionen-Austauscher)	1 980	1 650	0,83	9,5	43
5. Chromatographie an SP-Sephadex C-50 (Kationen-Austauscher)	130	845	6,5	75	22
6. Präparative Isoelektrische Fokussierung	30	565	18,8	216	15

inchemischer Trennoperationen, die, da Enzyme temperaturlabil sind, in der Regel bei 0 bis 4 °C ausgeführt werden müssen.

Zerkleinerung des Gewebes und Extraktion: Die Zerkleinerung des biologischen Materials beansprucht besondere Aufmerksamkeit, damit ein möglichst vollständiger Zellaufschluß erzielt wird. Homogenisiert wird das Gewebe in Gegenwart des Extraktionspuffers, der häufig geeignete Zusätze zum Schutz des Enzyms vor Oxidation oder vor Schwermetallspuren enthält. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Extraktion von Enzymen, die so fest mit Membranen verbunden sind, daß sie nicht ohne weiteres in Lösung gehen. Zusätze bestimmter Tenside helfen in manchen Fällen. In der Regel müssen größere Mengen an Ausgangsmaterial aufgearbeitet werden, weil normalerweise der Anteil des Enzyms an der extrahierten Proteinfraktion gering ist und bei der Reinigung größere Verluste auftreten (Beispiel in Tab. 2.3).

Anreicherung: Die Abtrennung der Begleitproteine, die stufenweise erfolgt, steht bei der Reinigung des Enzyms im Vordergrund. Als erste Operation wird häufig eine fraktionierte Fällung, z.B. mit Ammoniumsulfat, oder eine Auftrennung der extrahierten Proteine nach Molekulargewichtsbereichen durch Gelchromatographie gewählt, da hierbei größere Probevolumina bewältigt werden können. Die Fraktion, die das gesuchte Enzym enthält, wird gesammelt und z.B. durch Ionenaustauschchromatographie weiter aufgetrennt. Andere oder zusätzliche Möglichkeiten bietet die präparative Elektrophorese, die in verschiedenen Varianten (Disk-Elektrophorese; Isoelektrische Fokussierung) ausgeführt werden kann. Durch Affinitätschromatographie kann das oft sehr aufwendige Reinigungsverfahren erheblich verkürzt werden. An die in einer Säule befindliche stationäre Phase ist dabei ein Substrat oder ein spezifisch wirkender Inhibitor fixiert, so daß das Enzym reversibel und selektiv gebunden und gegenüber den Begleitproteinen mit Verzögerung eluiert wird.

Kontrolle der Reinheit: Die vollständige Abtrennung der Begleitproteine wurde früher durch Kristallisation des Enzyms bewiesen. Dieses Verfahren ist umständlich und angreifbar. Heute bedient man sich in erster Linie der oben bereits genannten elektrophoretischen Verfahren, die im analytischen Maßstab mit hoher Trennleistung ausgeführt werden können oder der HPLC.

Einen weiteren Hinweis ergibt das Verhalten bei der Chromatographie: Ein reines Enzym erscheint mit einem symmetrischen Protein-Peak, dessen spezifische Aktivität (Aktivität des Enzyms bezogen auf die Proteinmenge) während der Elution konstant bleibt.
Die bei der Anreicherung gemessenen Werte werden meist in einer Übersicht zusammengestellt (Beispiel in Tab. 2.3). Sie gibt Auskunft über den Grad der Anreicherung, der bei jedem Aufarbeitungsschritt erzielt worden ist, und die Ausbeute an Enzym. Die Übersicht läßt auch die Trennoperationen leicht erkennen, die mit besonders hohem Verlust an Enzymaktivität verbunden sind und, wenn erforderlich, verbessert werden sollten.

2.2.5 Multiple Formen von Enzymen

Die Chromatographie oder Elektrophorese eines Enzyms führt mitunter zu einer Trennung in „*Isoenzyme*“, d.h. in Enzyme, welche die gleiche Reaktion katalysieren, sich aber in der Proteinstruktur unterscheiden. Das Auftreten multipler Formen eines Enzyms kann folgende Ursachen haben:

- In verschiedenen Kompartimenten der Zelle entstehen genetisch unabhängig Enzyme mit derselben Substrat- und Reaktionsspezifität, die sich aber in der Primärstruktur unterscheiden. Ein Beispiel ist die Glutamat-Oxalacetat-Transaminase, die sowohl in den Mitochondrien als auch im Sarkoplasma vorkommt und zur Unterscheidung von Frisch- und Gefrierfleisch benutzt wird (cf. 12.10.1.2).
- Ein Protomer assoziiert zu Polymeren unterschiedlicher Größe. Ein Beispiel ist die Glutamat-Dehydrogenase, die im Gleichgewicht Moleküle mit $M_r = 2{,}5 \cdot 10^5 - 10^6$ ausbildet.
- Unterschiedliche Protomere treten in wechselnder Kombination zu dem aus einer größeren Anzahl von Untereinheiten aufgebauten Enzymmolekül zusammen. So existieren z.B. von der Lactat-Dehydrogenase, deren Reaktion in Abb. 2.2 aufgeführt ist, fünf Formen (A_4, A_3B, A_2B_2, AB_3 und B_4), die auf zwei Protomere A und B zurückgehen.

2.2.6 Nomenklatur

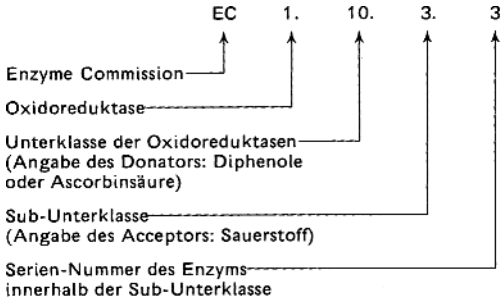
Basierend auf der Reaktionsspezifität hat eine Kommission aus Mitgliedern der „International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C.)“ und der „International Union of Biochemistry (I.U.B.)“ zuletzt 1992 Regeln für die Klassifizierung und Bezeichnung von Enzymen veröffentlicht.
Nach den katalysierten Reaktionstypen werden die Enzyme in sechs Klassen eingeteilt:

1. Oxidoreduktasen
2. Transferasen (Gruppenübertragende Enzyme)
3. Hydrolasen
4. Lyasen (Enzyme, die unter Bildung von Doppelbindungen von ihrem Substrat Gruppen nichthydrolytisch abspalten, oder Enzyme, die Gruppen an Doppelbindungen anlagern)
5. Isomerasen (Enzyme, die Umlagerungen innerhalb eines Moleküls katalysieren)
6. Ligasen (Enzyme, die Verbindungen unter gleichzeitiger Spaltung von ATP synthetisieren)

Jede Klasse enthält Unterklassen, welche die Art der Reaktion näher beschreiben, z.B. durch Angabe des Elektronen-Donators in Oxidations-Reduktions-Reaktionen oder durch die Angabe der funktionellen Gruppe, die von Transferasen übertragen oder von Hydrolasen gespalten wird. Jede Unterklasse ist in weitere Sub-Unterklassen aufgeteilt. Bei den Oxido-Reduktasen geben beispielsweise die Sub-Unterklassen die Acceptoren an, welche die Elektronen vom jeweiligen Donator aufnehmen.
In diese Hierarchie wird jedes Enzym eingeordnet. Betrachten wir dazu ein Beispiel. Das Enzym Ascorbinsäureoxidase katalysiert die Reaktion:

$$\text{L-Ascorbinsäure} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons \text{L-Dehydroascorbinsäure} + H_2O \quad (2.2)$$

Der System-Name ist deshalb L-Ascorbinsäure: Sauerstoff Oxidoreduktase und die System-Nummer lautet EC 1.10.3.3:



(2.3)

Zur Kennzeichnung eines Enzyms genügt der Trivialname, der im allgemeinen kürzer ist als der System-Name, mit dem Zusatz der System-Nummer. Da Enzyme aus verschiedenen biologischen Materialien sich häufig in ihren Eigenschaften unterscheiden, ist bei Enzympräparaten auch die Herkunft, z.B. „Ascorbinsäureoxidase (EC 1.10.3.3) aus Gurken“ und, wenn bekannt, die subzelluläre Fraktion (Cytosol, Mitochondrien, Peroxisomen usw.) anzugeben.
In Tab. 2.4 sind eine Reihe von Enzymen, die für die Lebensmittelchemie von Interesse sind, mit den Fundstellen in diesem Buch zusammengestellt.

2.2.7 Meßgrößen und Einheiten

Die katalytische Aktivität eines Enzyms tritt nur unter ganz bestimmten Bedingungen (pH, Ionenstärke und Art des Puffers, Cofaktoren, Temperatur) zutage. Die zu beobachtende Wirkung eines Enzyms wird deshalb in einem definierten Test-System als Geschwindigkeit des Substrat-Umsatzes oder der Produkt-Bildung gemessen. Die Einheit im SI-System ist mol $\cdot$ s^{-1}, für die die Bezeichnung „Katal“ (kat) empfohlen wird*. Dezimale Teile davon werden in üblicher Weise gebildet; z.B.:

$$\mu\text{kat} = 10^{-6}\ \text{kat} = \mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \qquad (2.4)$$

Konzentrationen enzymatischer Aktivität in Lösung werden angegeben als kat $\cdot 1^{-1}$.

* In der Literatur wird auch noch die ältere Definition angewandt:
1 Enzym-Einheit (U) $\hat{=}$ 1 μmol $\times$ min^{-1}
(1 U $\hat{=}$ 1,667 $\cdot$ 10^{-8} kat)

Weitere abgeleitete Meßgrößen sind:

- Die *spezifische katalytische Aktivität*, d.h. die Aktivität eines Enzympräparates bezogen auf die Proteinmasse. Ihre Einheit ist „Katal pro kg Protein“ (kat $\cdot$ kg^{-1}).
- Die *molare katalytische Aktivität*. Sie kann bestimmt werden, wenn das Enzym rein vorliegt und sein Molekulargewicht bekannt ist. Sie wird in „Katal pro Mol Enzym“ (kat $\cdot$ mol^{-1}) angegeben. Enthält das Enzym nur ein aktives Zentrum pro Molekül, so ist die molare katalytische Aktivität gleich der „Wechselzahl“, die als Anzahl der Substratmoleküle definiert ist, welche pro Zeiteinheit durch jedes aktive Zentrum im Enzymmolekül umgesetzt wird.

2.3 Cofaktoren

Analysen haben gezeigt, daß viele Enzyme keine reinen Proteine sind, sondern Metallionen und/oder niedermolekulare Substanzen aus anderen Stoffklassen enthalten. Diese Heterobestandteile, die als Cofaktoren bezeichnet werden, sind für die Aktivität des Enzyms unentbehrlich. Entsprechend der Systematik (Abb. 2.3) wird das cofaktorfreie, inaktive Protein als Apoenzym bezeichnet. Zu den Cofaktoren gehören an der Enzymfunktion beteiligte Metallionen und Coenzyme, die in Prosthetische Gruppen und Cosubstrate unterteilt werden.
Die prosthetische Gruppe ist fest mit dem Enzym verbunden. Sie kann z.B. durch eine Dialyse nicht

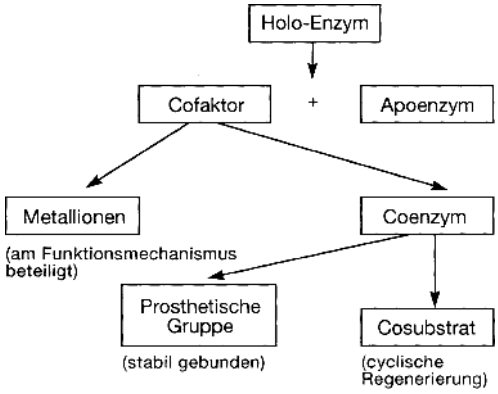


Abb. 2.3. Systematik cofaktorhaltiger Enzyme (nach *A. Schellenberger*, 1989)

Tabelle 2.4. Systematische Zusammenstellung einiger Enzyme, die für die Lebensmittelchemie von Bedeutung sind

Hauptklasse und Unterklassen		Enzym	EC-Nr.	Im Text unter
1.	*Oxidoreduktasen*			
1.1	CH – OH als Donator			
1.1.1	Mit $NAD^{\oplus}$ oder $NADP^{\oplus}$ als Acceptor	Alkohol-Dehydrogenase	1.1.1.1	2.6.1
		Butandiol-Dehydrogenase	1.1.1.4	2.7.2.1.5
		Sorbit-Dehydrogenase	1.1.1.14	2.6.1
		Lactat-Dehydrogenase	1.1.1.27	2.6.1
		3-Hydroxyacyl-CoA Dehydrogenase	1.1.1.35	12.10.1.2
		Malat-Dehydrogenase	1.1.1.37	2.6.1
		Galactose-Dehydrogenase	1.1.1.48	2.6.1
		Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase	1.1.1.49	2.6.1
1.1.3	Mit Sauerstoff als Acceptor	Glucoseoxidase	1.1.3.4	2.6.1 und 2.7.2.1.1
1.2	Aldehydgruppe als Donator	Xanthinoxidase	1.1.3.22	2.3.3.2
1.2.1	Mit $NAD^{\oplus}$ oder $NADP^{\oplus}$ als Acceptor	Aldehyd-Dehydrogenase	1.2.1.3	2.7.2.1.4
1.8	S-Verb. als Donator			
1.8.5	Mit Chinon oder entsprechender Verb. als Acceptor	Glutathion-Dehydrogenase	1.8.5.1	15.2.2.7
1.10	Diphenol od. Endiol als Donator			
1.10.3	Mit Sauerstoff als Acceptor	Ascorbinsäureoxidase	1.10.3.3	2.2.6
1.11	Hydroperoxid als Acceptor	Katalase	1.11.1.6	2.7.2.1.2
		Peroxidase	1.11.1.7	2.3.2.2 und 2.5.4.4
1.13	Auf einzelne Verbindungen wirkend			
1.13.11	Einbau von 2 Sauerstoffatomen	Lipoxygenase	1.13.11.12	2.5.4.4 und 3.7.2.2
1.14	Zwei Verbindungen als Donatoren			
1.14.18	Einbau von einem Sauerstoffatom	Monophenol-Monooxygenase (Polyphenoloxidase)	1.14.18.1	2.3.3.2
2.	*Transferasen*			
2.3	Acyl-Gruppen übertragend			
2.3.2	Aminoacyltransferasen	Transglutaminase	2.3.2.13	2.7.2.4
2.7	Phosphat-Gruppen übertragend			
2.7.1	OH-Gruppe als Acceptor	Hexokinase	2.7.1.1	2.6.1
		Glycerokinase	2.7.1.30	2.6.1
		Pyruvatkinase	2.7.1.40	2.6.1
2.7.3	N-Gruppe als Acceptor	Creatinkinase	2.7.3.2	2.6.1
3.	*Hydrolasen*			
3.1	Esterbindungen spaltend			
3.1.1	Carboxylesterhydrolasen	Carboxylesterase	3.1.1.1	3.7.1.1
		Triacylglycerid-Lipase	3.1.1.3	2.5.4.4 und 3.7.1.1
		Phospholipase A_2	3.1.1.4	3.7.1.2
		Acetylcholinesterase	3.1.1.7	2.4.2.5
		Pektinesterase	3.1.1.11	4.4.5.2
		Phospholipase A_1	3.1.1.32	3.7.1.2

Tabelle 2.4. (Fortsetzung)

Hauptklasse und Unterklassen		Enzym	EC-Nr.	Im Text unter
3.1.3	Phosphorsäuremonoester-hydrolasen	Alkalische Phosphatase	3.1.3.1	2.5.4.4
3.1.4	Phosphorsäurediester-hydrolasen	Phospholipase C	3.1.4.3	3.7.1.2
		Phospholipase D	3.1.4.4	3.7.1.2
3.2	Glycoside spaltend			
3.2.1	Glycosidasen	α-Amylase	3.2.1.1	4.4.5.1.1
		β-Amylase	3.2.1.2	4.4.5.1.2
		Exo-1,4-α-D-Glucosidase (Glucoamylase)	3.2.1.3	4.4.5.1.3
		Cellulase	3.2.1.4	4.4.5.3
		Polygalacturonase	3.2.1.15	2.5.4.4 und 4.4.5.2
		Lysozym	3.2.1.17	2.7.2.2.11 und 11.2.3.1.4
		α-D-Glucosidase (Maltase)	3.2.1.20	2.6.1
		β-D-Glucosidase	3.2.1.21	2.6.1
		α-D-Galactosidase	3.2.1.22	
		β-D-Galactosidase (Lactase)	3.2.1.23	2.7.2.2.7
		β-D-Fructofuranosidase (Invertase)	3.2.1.26	2.7.2.2.8
		1,3-β-D-Xylanase	3.2.1.32	2.7.2.2.10
		α-Rhamnosidase	3.2.1.40	2.7.2.2.9
		Pullulanase	3.2.1.41	4.4.5.1.4
		Exopolygalacturonase	3.2.1.67	4.4.5.2
3.2.3	S-Glycosidasen	Thioglucosidase (Myrosinase)	3.2.3.1	2.7.2.2.12
3.4	Peptidbindungen spaltend[a]			
3.4.21	Serin-Endopeptidasen[a]	Mikrobielle Serin-Endopeptidasen z.B. Subtilisin	3.4.21.14	1.4.5.2.1
3.4.22	Cystein-Endopeptidasen[a]	Papain	3.4.22.1	1.4.5.2.2
		Ficin	3.4.22.3	1.4.5.2.2
		Bromelain	3.4.22.5	1.4.5.2.2
3.4.23	Asparaginsäure-Endopeptidasen[a]	Chymosin (Labenzym)	3.4.23.4	1.4.5.2.4
3.4.24	Metall-Endopeptidasen[a]	Thermolysin	3.4.24.27	1.4.5.2.3
3.5	C – N-Bindungen spaltend (ohne Peptidhydrolasen)			
3.5.2	In cyclischen Amiden	Creatininase	3.5.2.10	2.6.1
4.	*Lyasen*			
4.2	C – O-Lyasen			
4.2.2	Auf Polysaccharide wirkend	Pektatlyase	4.2.2.2	4.4.5.2
		Exopolygalacturonatlyase	4.2.2.9	4.4.5.2
		Pektinlyase	4.2.2.10	4.4.5.2
5.	*Isomerasen*			
5.3	Intramolekulare Oxidoreduktasen			
5.3.1	Aldosen-Ketosen umwandelnd	Xylose-Isomerase	5.3.1.5	2.7.2.3
		Glucose-6-phosphat-Isomerase	5.3.1.9	2.6.1
5.3.99	Andere intramolekulare Oxidoreduktasen	Hydroperoxidisomerase	5.3.99.1	3.7.2.3

[a] cf. Tabellen 1.33 u. 1.34.

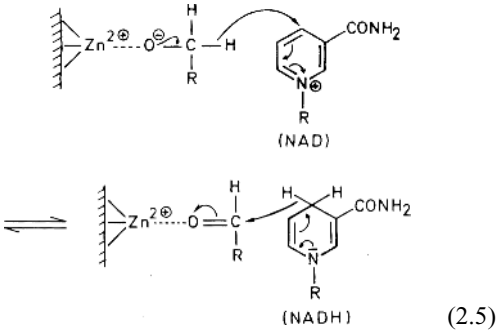
abgetrennt werden und verbleibt während der Katalyse an demselben Enzym. Häufig werden zwei Substrate nacheinander umgesetzt, damit die prosthetische Gruppe wieder den Ausgangszustand erreicht. Cosubstrate reagieren dagegen im Stoffwechsel mit mindestens zwei Enzymen. Sie übertragen dabei Wasserstoff oder eine funktionelle Gruppe, und sie werden deshalb auch als „Transportmetabolite" oder „Zwischensubstrate" bezeichnet. Sie unterscheiden sich von einem Substrat dadurch, daß sie durch eine Folgereaktion wieder regeneriert werden und daher nur in sehr kleinen Mengen verfügbar sein müssen. In der Lebensmittelanalytik werden die Cosubstrate häufig nur in einer Richtung angewandt.

Von den bekannten Cofaktoren sind im folgenden nur diejenigen zusammengestellt, die für Enzyme von Bedeutung sind, deren Aktivitäten in der Lebensmittelanalytik und -technologie eine Rolle spielen. Einige Cofaktoren stehen in Beziehung zu den wasserlöslichen Vitaminen (cf. 6.3). Die Metallionen werden im Abschnitt 2.3.3 gesondert behandelt.

2.3.1 Cosubstrate

2.3.1.1 Nicotinamid-adenin-dinucleotid

Transhydrogenasen (z.B. Lactat-Dehydrogenase, Alkohol-Dehydrogenase) dehydrieren oder hydrieren ihre Substrate mit Hilfe von Pyridin-Cosubstraten (Abb. 2.4), deren Nicotinsäureamid-Rest dabei in 4-Stellung ein Hydrid-Ion aufnimmt oder abgibt:



(2.5)

Die Reaktion verläuft stereospezifisch (cf. 2.4.1.2.1), denn durch Fixierung der $CONH_2$-und der Ribose-Phosphat-Gruppe wird der Pyridinring des Cosubstrates planar auf der Oberfläche des Enzyms angeordnet. Die Rolle des Zn-Ions bei der Katalyse wird unter 2.3.3.1 besprochen.

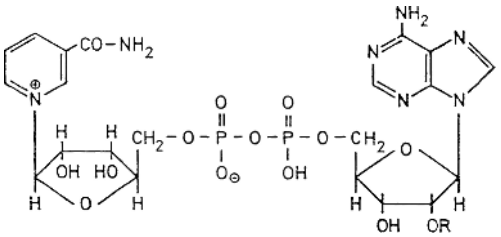


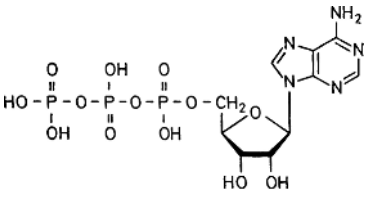
Abb. 2.4. Nicotinamid-adenin-dinucleotid (NAD) und Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat (NADP); R = H : NAD; R = PO_3H_2 : NADP

Die Transhydrogenasen unterscheiden sich darin, welche der beiden Seiten des Pyridinrings für den Wasserstoff-Transfer zugänglich ist. Beispielsweise transferieren die Alkohol- und die Lactat-Dehydrogenase den pro-R-Wasserstoff von der A-Seite*, die Glutamat- und die Glucose-Dehydrogenase den pro-S-Wasserstoff von der B-Seite* des Pyridinrings.

Die oxidierte und die reduzierte Form der Pyridin-Cosubstrate lassen sich leicht durch eine fotometrische Bestimmung der Absorption bei 340 nm unterscheiden (Abb. 2.5). In der Lebensmittelanalytik werden deshalb enzymatische Reaktionen, deren direkte Messung schwierig ist, wenn möglich mit einer NAD(P)-abhängigen Indikator-Reaktion gekoppelt (cf. 2.6.1.1).

2.3.1.2 Adenosintriphosphat

Das Nucleotid Adenosintriphosphat (ATP) ist eine energiereiche Verbindung:



(2.6)

* Vor der Bestimmung der absoluten Konfiguration des prochiralen Zentrums wurden die beiden Seiten des Pyridinrings mit A und B unterschieden.

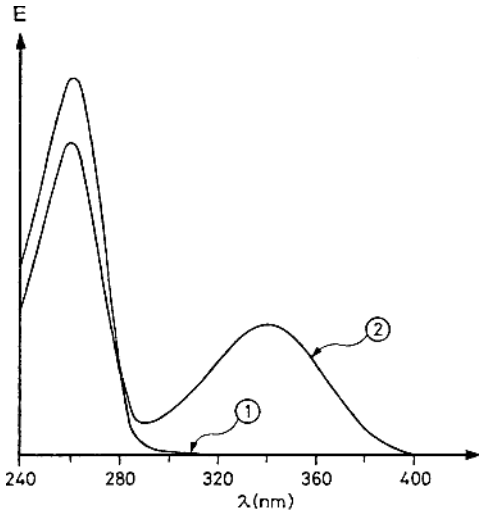


Abb. 2.5. Elektronenanregungsspektren von NAD (*1*) und NADH (*2*)

$$\mathrm{ATP} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{ADP} + \mathrm{H_3PO_4}$$
$$(\Delta G^0 \text{bei pH } 7 = -50 \text{ kJ mol}^{-1}) \qquad (2.7)$$

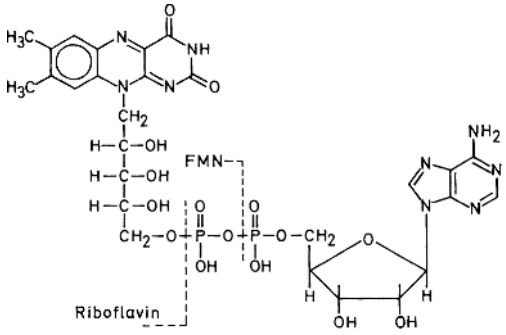
Aus ihr werden im Stoffwechsel verschiedene Gruppen abgelöst und auf bestimmte Substrate übertragen. Von den bestehenden Möglichkeiten wird in der Lebensmittelanalytik die Übertragung des Orthophosphatrestes durch Kinasen genutzt (cf. Tab. 2.16).

2.3.2 Prosthetische Gruppen

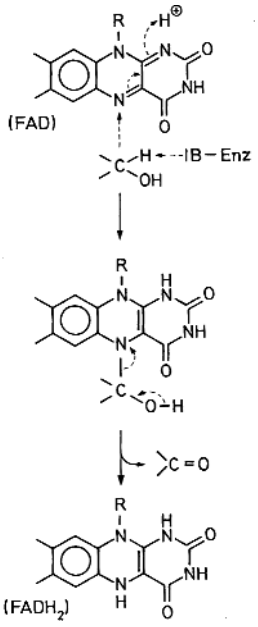
2.3.2.1 Flavine

Das 6,7-Dimethyl-9-ribityl-isoalloxazin (Riboflavin), bekannt auch als Vitamin B_2 (cf. 6.3.2), ist Bestandteil des Flavin-mononucleotids (FMN) und des Flavin-adenin-dinucleotids (FAD), die in einer Reihe von Oxidoreduktasen als prosthetische Gruppen den Elektronen-Transfer vollziehen.

Im Unterschied zu den Nicotinamiden, die nur an Zwei-Elektronenübergängen mitwirken, ist das Riboflavin an der Katalyse von Ein- und Zwei-Elektronenübergängen beteiligt, da das Redoxpotential von Flavinenzymen wesentlich breiter ist. Gefunden wurden Werte zwischen +0,19 V (stärker oxidierend als $NAD^{\oplus}$) und −0,49 V (stärker reduzierend als NADH).



Flavin-adenin-dinucleotid (FAD) (2.8)



(2.9)

Ein Beispiel für ein Flavinenzym ist die in der Lebensmitteltechnologie als Sauerstoff-Fänger häufig angewandte Glucoseoxidase (cf. 2.7.2.1.1). Das Enzym aus *Aspergillus niger* ist ein Dimer (M_r = 168 000) mit zwei nichtkovalent gebundenen Molekülen FAD. Es enthält im Unterschied z.B. zur Xanthinoxidase (cf. 2.3.3.2) keine Schwermetallionen. Bei der Oxidation eines Substrates, z.B. von β-D-Glucose zum δ-D-Gluconolacton, wird das Flavochinon durch einen Zwei-Elektronenübergang reduziert (cf. Formel 2.9).

Wie die Glucoseoxidase, so übertragen viele Flavinenzyme die Elektronen auf molekularen Sauerstoff unter Bildung von H_2O_2 und des

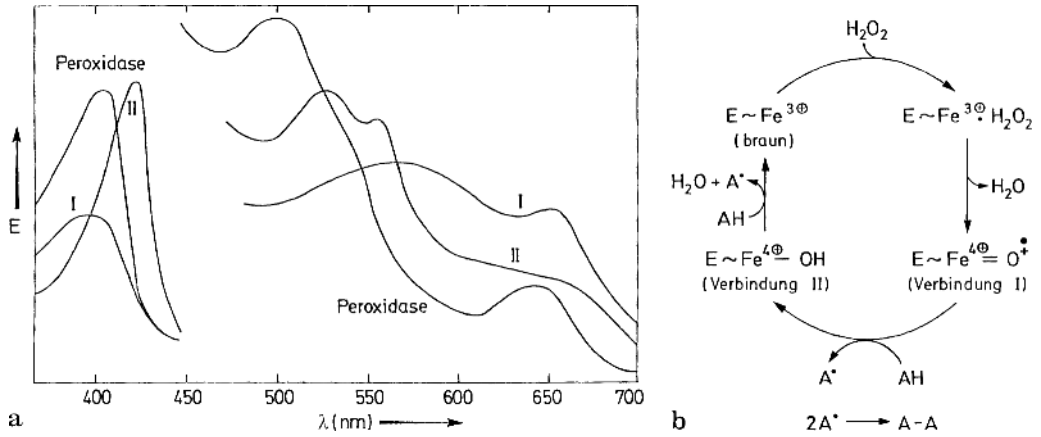
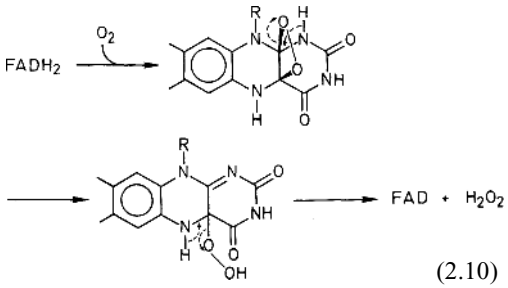


Abb. 2.6. Reaktion der Peroxidase mit H_2O_2 und einem Wasserstoff-Donator (AH). **a** Elektronenanregungsspektren der Peroxidase und der Intermediate *I* und *II*; **b** Mechanismus der Katalyse

Flavochinons; dabei treten folgende Intermediate auf:

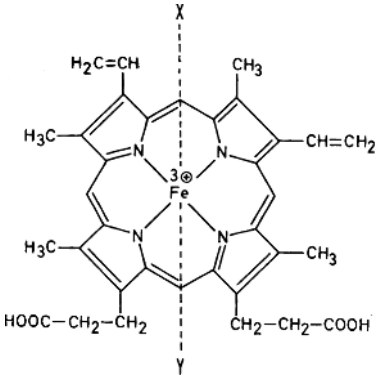


(2.10)

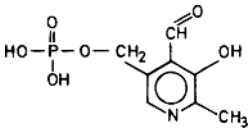
2.3.2.2 Hämin

Peroxidasen aus pflanzlichen Lebensmitteln und einige Katalasen enthalten Ferri-Protoporphyrin IX (Hämin; cf. Formel 2.11) als prosthetische Gruppe, das als Chromophor die braune Farbe dieser Enzyme verursacht.

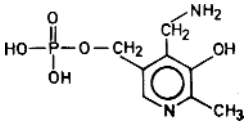
Bei der Katalyse ändert sich das Elektronenanregungsspektrum der Peroxidasen (Abb. 2.6, a), bedingt durch einen Valenzwechsel des Zentralatoms (Abb. 2.6, b), wobei durch die Reaktionen mit H_2O_2 und dem Reduktionsmittel AH intermediär die Verbindungen I (grün) und II (blaßrot) auftreten. Ein weiterer Ein-Elektronenübergang schließt dann den Reaktionscyclus. Die, wie dem Namen schon zu entnehmen, grün gefärbten Verdoperoxidasen aus tierischen Lebensmitteln, z.B. der Milch, enthalten ein anderes, bisher nicht identifiziertes Fe-Protoporphyrin als prosthetische Gruppe.



(2.11)



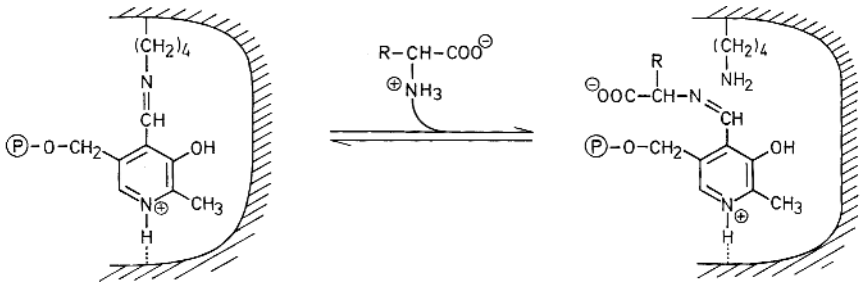
(2.12)



(2.13)

2.3.2.3 Pyridoxalphosphat

Unter der Bezeichnung Vitamin B_6 (cf. 6.3.3) gehören das Pyridoxalphosphat (cf. Formel 2.12) und das davon sich ableitende Pyridoxamin (cf. Formel 2.13) zu den essentiellen Nährstoffen.



(2.14)

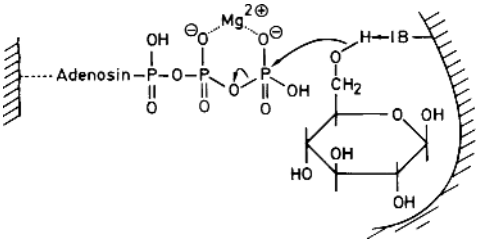
Mit dem Enzym u.a. über einen Lysyl-Rest verknüpft, wirken sie als prosthetische Gruppen bei der Umwandlung von Aminosäuren mit. Im ersten Schritt der Katalyse verdrängt die Substrataminosäure den Lysyl-Rest des Enzyms aus der Aldimin-Bindung (cf. Formel 2.14).
Auf das α-C-Atom der Aminosäure übt die positive Ladung des Pyridinrings einen starken Elektronenzug aus, dem durch Eliminierung eines Substituenten nachgegeben wird. Von den verschiedenen Folgereaktionen sind in Abb. 2.7 die Transaminierung unter Bildung einer α-Ketosäure und die Decarboxylierung zum Amin dargestellt. Welcher der möglichen Reaktionswege tatsächlich eingeschlagen wird, entscheidet die Struktur des jeweiligen Enzymproteins.

2.3.3 Metallionen

Metallionen sind für viele Enzyme als Cofaktoren und Stabilisatoren der Konformation unentbehrlich. Als Cofaktoren sind sie insbesondere bei Enzymen wirksam, die kleine Moleküle umsetzen. Sie nehmen Einfluß auf die Bindung des Substrates und sind als *Lewis*-Säuren oder als Elektronen-Überträger an der Katalyse beteiligt. Betrachten wir die wichtigsten Ionen.

2.3.3.1 Magnesium, Calcium und Zink

$Mg^{2\oplus}$-Ionen aktivieren einige Enzyme, die Phosphorsäureester hydrolysieren (Phosphatasen, Beispiele in Tab. 2.4) oder Phosphatreste von ATP auf einen geeigneten Acceptor transferieren (Kinasen, cf. Tab. 2.4). In beiden Fällen polarisieren die $Mg^{2\oplus}$-Ionen als elektrophile *Lewis*-Säuren die P—O-Bindung im Phosphat-Rest des Substrates oder Cosubstrates und erleichtern dadurch den Angriff des Nucleophils (H_2O bei den Hydrolasen; ROH bei den Kinasen). Ein Beispiel ist die Hexokinase (cf. Tab. 2.16), die bei der Glykolyse die Phosphorylierung von Glucose zum Glucose-6-phosphat mit ATP als Cosubstrat katalysiert. Die Wirkung des $Mg^{2\oplus}$-Ions im Enzym-Substrat-Komplex wird durch folgende Formulierung deutlich:



(2.15)

$Ca^{2\oplus}$-Ionen sind schwächere *Lewis*-Säuren als $Mg^{2\oplus}$ -Ionen. Bei den hier genannten Enzymen führt deshalb ein Tausch $Mg^{2\oplus} \rightarrow Ca^{2\oplus}$ zu einer Hemmung der Katalyse.
Die aktivierende Wirkung von $Ca^{2\oplus}$-Ionen bei einigen anderen Enzymen beruht darauf, daß sie durch eine Ionenbeziehung mit negativ geladenen Aminosäureresten die Konformation des Enzyms (z.B. α-Amylase, cf. 4.4.5.1.1) stabilisieren, oder daß sie an der Substrat-Bindung beteiligt sind (z.B. Lipase, cf. 3.7.1.1).
Das $Zn^{2\oplus}$-Ion gehört zu den Cofaktoren aus der Reihe der Übergangsmetalle, die unter physiologischen Bedingungen keine Redox-Reaktionen eingehen. Als *Lewis*-Säure von ähnlicher Stärke wie das $Mg^{2\oplus}$-Ion übernimmt es ähnliche Auf-

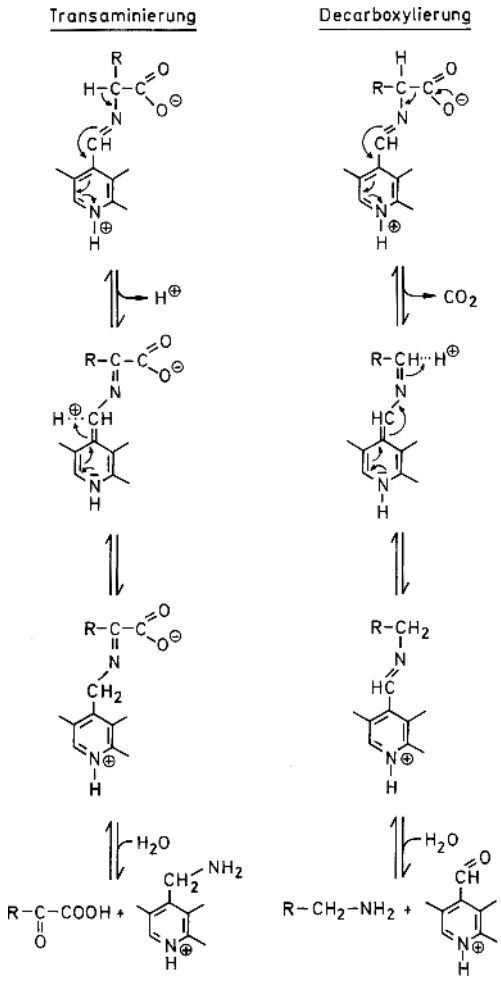


Abb. 2.7. Wirkung des Pyridoxalphosphates bei der Transaminierung und Decarboxylierung von Aminosäuren

gaben. Einen Tausch $Mg^{2\oplus} \rightarrow Zn^{2\oplus}$ überstehen deshalb einige Enzyme ohne Aktivitätsverlust.
Die beiden möglichen Funktionen von Metallionen, nämlich Stabilisierung der Konformation und Beteiligung an der Katalyse, sind an der Alkohol-Dehydrogenase besonders deutlich zu erkennen. Das Enzym aus der Leber (Pferd) besteht aus zwei identischen Polypeptidketten mit je einem aktiven Zentrum. Von den vier $Zn^{2\oplus}$-Ionen, die das Enzym enthält, dissoziieren zwei leicht ab, wobei ohne Veränderung der Quartärstruktur die Aktivität verloren geht. Wie unter 2.3.1.1 bereits dargestellt, ist jedes dieser $Zn^{2\oplus}$-Ionen Bestandteil eines aktiven Zentrums und polarisiert bei der Katalyse die C—O-Bindung des Substrates und begünstigt so den Transfer des Hydridions zum oder vom Cosubstrat. Die Abtrennung der beiden restlichen $Zn^{2\oplus}$-Ionen gelingt nur unter drastischen Bedingungen durch Zerstörung der Quartärstruktur, an deren Zusammenhalt sie beteiligt sind.

2.3.3.2 Eisen, Kupfer und Molybdän

Das Redox-System $Fe^{3\oplus}/Fe^{2\oplus}$ überstreicht in Abhängigkeit von den Liganden einen breiten Potentialbereich (Tab. 2.5). Es ist deshalb zur Überbrückung größerer Potential-Differenzen durch gestuften Elektronentransport besonders geeignet. Auf Beispiele treffen wir bei den Cytochromen in der Atmungskette (cf. Lehrbücher der Biochemie), bei der Biosynthese ungesättigter Fettsäuren (cf. 3.2.4) und bei einzelnen Enzymen. Die Fe-haltigen Enzyme werden den Häm- (Beispiele 2.3.2.2) oder den Nicht-Häm-Eisen-Proteinen zugeordnet. Beispiele für die zuletzt genannte Gruppe sind die Lipoxygenase, deren Mechanismus unter 3.7.2.2 dargestellt ist und die Xanthinoxidase.

Tabelle 2.5. Redox-Potentiale bei pH 7 (25 °C) von $Fe^{3\oplus}/Fe^{2\oplus}$-Systemen in Abhängigkeit von den Liganden

Redox-System	E'_0 (Volt)
$(Fe^{III}(o\text{-phen}^a)_3)^{3\oplus}/(Fe^{II}(o\text{-phen})_3)^{2\oplus}$	+1,10
$(Fe^{III}(OH_2)_6)^{3\oplus}/(Fe^{II}(OH_2)_6)^{2\oplus}$	+0,77
$(Fe^{III}(CN)_6)^{3\ominus}/(Fe^{II}(CN)_6)^{4\ominus}$	+0,36
Cytochrom a $(Fe^{3\oplus})$/Cytochrom a $(Fe^{2\oplus})$	+0,29
Cytochrom c $(Fe^{3\oplus})$/Cytochrom c $(Fe^{2\oplus})$	+0,26
Hämoglobin $(Fe^{3\oplus})$/Hämoglobin $(Fe^{2\oplus})$	+0,17
Cytochrom b $(Fe^{3\oplus})$/Cytochrom b $(Fe^{2\oplus})$	+0,04
Myoglobin $(Fe^{3\oplus})$/Myoglobin$(Fe^{2\oplus})$	0,00
$(Fe^{III}EDTA)^{1\ominus}/(Fe^{II}EDTA)^{2\ominus}$	–0,12
$(Fe^{III}(oxin^b)_3)/(Fe^{II}(oxin)_3)^{1\ominus}$	–0,20
Ferredoxin$(Fe^{3\oplus})$/Ferredoxin$(Fe^{2\oplus})$	–0,40

[a] o-phen: o-Phenanthrolin.

[b] oxin: 8-Hydroxychinolin.

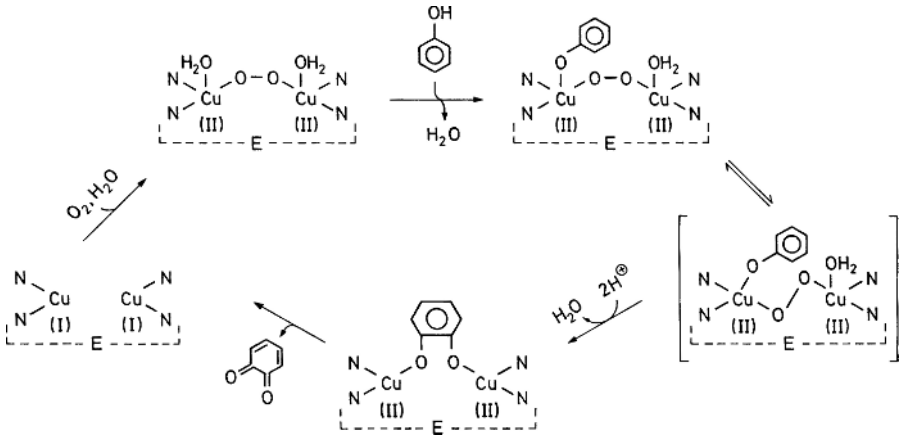
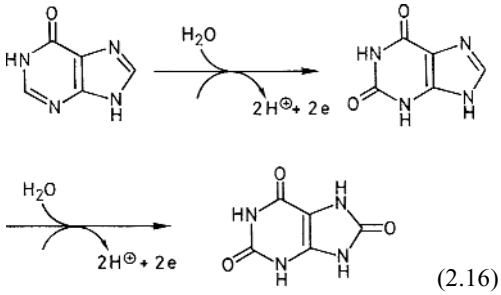


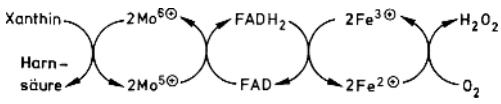
Abb. 2.8. Mechanismus der Polyphenoloxidase

Die Xanthinoxidase aus der Milch ($M_r = 275\,000$) reagiert mit vielen Elektronendonatoren und -acceptoren; am aktivsten ist sie gegenüber Xanthin und Hypoxanthin auf der einen und Sauerstoff auf der anderen Seite. Das Enzym besitzt wahrscheinlich zwei aktive Zentren pro Molekül mit je 1 FAD, 4 Fe und 1 Mo. Bei der Oxidation des Hypoxanthins bzw. des Xanthins zur Harnsäure:



(2.16)

reduziert es den Luftsauerstoff über zwei Ein-Elektronen-Schritte zum H_2O_2, wobei der Elektronentransport mit folgenden Valenzwechseln verbunden ist:



(2.17)

Unter bestimmten Bedingungen entläßt das Enzym einen Teil des Sauerstoffs schon nach Aufnahme nur eines Elektrons als $O_2^{\ominus}$. Diese aktivierte Spezies kann über Folgereaktionen eine Lipidperoxidation auslösen (cf. 3.7.2.1.8).

Bekannte Oxidasen in Lebensmitteln, die nur das Redoxsystem $Cu^{2\oplus}/Cu^{1\oplus}$ als prosthetische Gruppe enthalten, sind die Polyphenoloxidase und die Ascorbinsäureoxidase.

Polyphenoloxidasen sind für die Qualität pflanzlicher Lebensmittel von Bedeutung, da sie die *enzymatische Bräunung* u.a. bei Kartoffeln, Äpfeln und Pilzen verursachen. Die Enzyme, die mit Sauerstoff und einem breiten Spektrum von Mono- und Diphenolen reagieren, werden auch Tyrosinasen, Catecholasen, Phenolasen oder Cresolasen genannt.

Von der Polyphenoloxidase werden zwei Reaktionsschritte katalysiert: die Hydroxylierung eines Monophenols zum o-Diphenol (EC 1.14.18.1, Monophenol Monooxygenase) und dessen weitere Oxidation zum o-Chinon (EC 1.10.3.1, o-Diphenol: Sauerstoff Oxidoreduktase). Die beiden Aktivitäten werden auch als Cresolase- und Catecholase-Aktivität bezeichnet.

Im aktiven Zentrum enthält die Polyphenoloxidase zwei $Cu^{1\oplus}$-Ionen, deren Ligandenfeld jeweils aus zwei Histidinresten besteht. Nach einem „ordered mechanism“ (cf. 2.5.1.2.1) bindet das Enzym zunächst Sauerstoff und dann das Monophenol unter Beteiligung der in Abb. 2.8 angegebenen Intermediate. Ein Valenzwechsel der Cu-Ionen ($Cu^{1\oplus} \rightarrow Cu^{2\oplus}$) findet statt, und es entsteht ein Komplex ([ ] in Abb. 2.8), in

dem die O—O = Bindung so stark polarisiert ist, daß die Hydroxylierung zum o-Diphenol erfolgen kann. Die Oxidation des o-Diphenols zum o-Chinon beendet den Cyclus.

2.4 Theorie der Enzymkatalyse

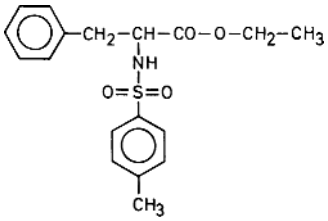
An einigen Beispielen (Tab. 2.1) wurde gezeigt, daß Enzyme wesentlich wirksamere Katalysatoren sind als Protonen und andere Spezies, die bei nicht-enzymatischen Reaktionen eingesetzt werden. Auch in bezug auf die Substrat- und Reaktionsspezifität sind die Enzyme den chemischen Katalysatoren überlegen.
Zur Erklärung der besonderen Leistungen der Enzyme sind Theorien entwickelt worden. Sie basieren auf Ergebnissen, die nur indirekt einen Einblick in den Ablauf der Katalyse geben, z.B. auf der Identifizierung an der Katalyse beteiligter funktioneller Gruppen des Enzyms, dem Auffinden ihrer Anordnung in der Tertiärstruktur und dem Nachweis von Konformationsänderungen während der Anlagerung des Substrates. Ergänzend untersucht man niedermolekulare Modelle, an deren Reaktivität die Zusammenarbeit der katalytisch wirksamen Gruppen und andere Effekte, die zur Erklärung der Enzym-Katalyse in Betracht kommen, verdeutlicht werden können.

2.4.1 Das aktive Zentrum

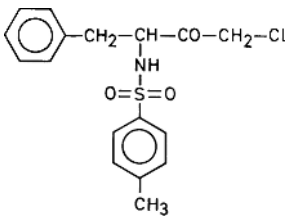
Enzymmoleküle sind häufig um einige Zehnerpotenzen größer als ihre Substrate, z.B. Glucose-oxidase ($M_r = 1{,}5 \cdot 10^5$) und Glucose ($M_r = 180$). Bei der Katalyse tritt demnach nur ein relativ kleiner Bezirk des Enzyms mit dem Substrat in direkten Kontakt, der als das *„aktive Zentrum“* bezeichnet wird. Das aktive Zentrum umfaßt die Teile der Proteinstruktur, die von der Substratanlagerung bis zur Freisetzung des Produktes am Katalyseprozeß mitwirken. Es gehören dazu die Aminosäurereste des Enzyms, die an der Bindung des Substrates und gegebenenfalls des Cofaktors beteiligt sind und diejenigen, die an der Umwandlung des Substrates in das Produkt mitwirken. Untersuchungen über den Aufbau und die Funktion des aktiven Zentrums befassen sich mit der Identifizierung der an der Katalyse beteiligten Aminosäurereste, ihrer sterischen Anordnung und Mobilität, mit dem sie umgebenden Mikromilieu sowie mit dem Mechanismus der Katalyse.

2.4.1.1 Lokalisierung

Zur Identifizierung der Aminosäurereste im aktiven Zentrum des Enzyms werden in der Regel mehrere Methoden angewandt, da die Ergebnisse häufig nicht eindeutig sind und mit großer Vorsicht interpretiert werden müssen.
Die Bestimmung der Aktivität in Abhängigkeit vom pH (cf. 2.5.3) gibt einen ersten Einblick in die Beteiligung dissoziabler Seitenketten, da in vielen Fällen entweder die geladene oder die ungeladene Form an der Katalyse mitwirkt. Bei der Deutung der Ergebnisse muß aber beachtet werden, daß eine benachbarte geladene Gruppe, eine Wasserstoffbrücke oder eine hydrophobe Umgebung die Dissoziation des Aminosäurerestes beeinflussen und seinen pK-Wert verschieben kann (cf. 1.4.3.1).
Die selektive Markierung von Seitenketten des aktiven Zentrums durch chemische Modifizierung ist eine andere Möglichkeit. Führt die Inkubation mit Reagentien wie z.B. Jodessigsäure (cf. 1.2.4.3.5) oder Dinitrofluorbenzol (cf. 1.2.4.2.2) zu einer Abnahme der Aktivität und ergibt die Analyse des modifizierten Enzyms, daß nur eine von mehreren gleichartigen funktionellen Gruppen (z.B. eine von mehreren SH-Gruppen) reagiert hat, so gehört diese Gruppe wahrscheinlich zum aktiven Zentrum.
Eindeutiger wird das Ergebnis der Markierung, wenn ein substratanaloger Inhibitor zur Verfügung steht. Auf Grund der Ähnlichkeit mit der chemischen Struktur des Substrates wird ein solches Reagenz vom Enzym zwar gebunden, aber nicht in das Produkt überführt. Betrachten wir die folgenden Beispiele:
Der N-Toluolsulfonyl-L-phenylalaninethylester (Formel 2.18) ist ein gutes Substrat für die Proteinase Chymotrypsin, die die Hydrolyse der Esterbindung katalysiert. Wird die Ethoxydurch die Chloromethyl-Gruppe ersetzt, so entsteht ein substratähnlicher Inhibitor (N_α-Tosyl-L-phenylalanin-chlormethylketon, TPCK):

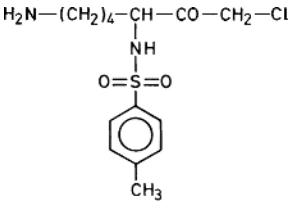


(2.18)



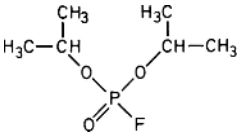
(2.19)

der vom aktiven Zentrum des Chymotrypsins irreversibel gebunden wird. Die Analyse des Enzym-Inhibitor-Komplexes ergab, daß von den zwei Histidinresten, die im Chymotrypsin vorkommen, nur das His^{57} alkyliert wird. Der modifizierte His-Rest gehört somit zum aktiven Zentrum (cf. Mechanismus der Chymotrypsin-Katalyse in Abb. 2.17). Das TPCK reagiert ganz spezifisch, z.B. wird die Proteinase Trypsin nicht gehemmt. Der entsprechend aufgebaute substratanaloge Inhibitor, der ausschließlich mit Trypsin reagiert, ist das N_α-Tosyl-L-lysin-chlormethylketon (TLCK):



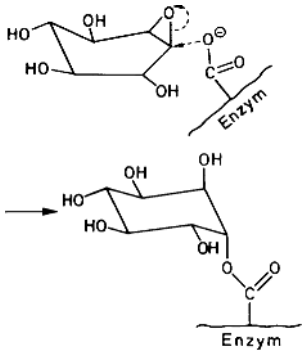
(2.20)

Mit Diisopropylfluorphosphat (DIFP):



(2.21)

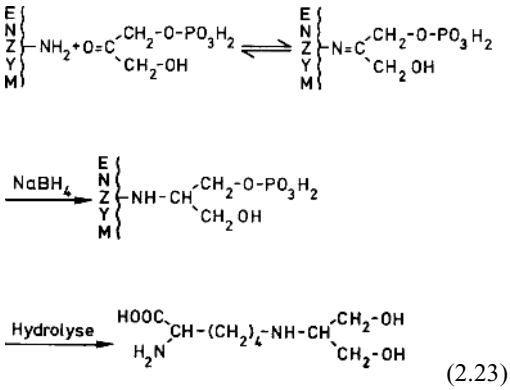
kann bei einer Reihe von Proteinasen und Esterasen ein Serinrest im aktiven Zentrum markiert werden. So wird z.B. von den 27 im Chymotrypsin vorkommenden Ser-Resten nur das Ser^{195} alkyliert, da es durch Wechselwirkung mit His^{57} für die Reaktion mit DIFP genügend aktiviert ist (cf. Mechanismus der Katalyse in Abb. 2.17). Im aktiven Zentrum der β-Glucosidase konnte mit Hilfe des substratanalogen Inhibitors Conduritol B-epoxid die Beteiligung einer Carboxygruppe an der Katalyse nachgewiesen werden:



(2.22)

Ein Lysinrest ist bei einer Reihe von Lyasen und bei Enzymen, die Pyridoxalphosphat als Cosubstrat benötigen, an der Katalyse beteiligt. Es entsteht intermediär eine *Schiffsche*-Base zwischen einer ε-Amino-Gruppe des Enzyms und dem Substrat bzw. dem Pyridoxalphosphat (cf. 2.3.2.3), die durch Reduktion mit $NaBH_4$ nachgewiesen werden kann.

Ein Beispiel für eine „Lysin"-Lyase ist die Aldolase aus Kaninchenmuskel, bei der das Intermediat mit Dihydroxyacetonphosphat (cf. Mechanismus in Abb. 2.19) wie folgt abgefangen wurde:



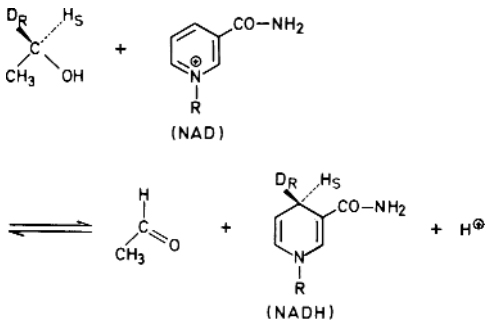
(2.23)

2.4.1.2 Substratbindung

2.4.1.2.1 Stereospezifität

Enzyme reagieren stereospezifisch. Sie können sowohl zwischen cis-trans-Isomeren als auch zwischen optischen Antipoden bei der Substrat-Bindung unterscheiden. Die in Abb. 2.2 angeführten Reaktionen der L(+)-Milchsäure sind Beispiele für den zuletzt genannten Fall.

Auch die Katalyse verläuft stereospezifisch. Besonders eindrucksvoll zeigen das Reaktionen, in denen das Enzym zwischen den gleichartigen Substituenten am prochiralen Zentrum des Substrates eine Unterscheidung trifft. In Versuchen mit stereospezifisch deuterierten Substraten konnte nachgewiesen werden, daß z.B. bei der Dehydrierung von Ethanol durch die Alkohol-Dehydrogenase aus Hefe das pro-R-Wasserstoffatom vom C-1 des Ethanols zum C-4 des Nicotinsäureamidrings vom NAD transferiert wird:



(2.24)

Zur Erklärung der Stereospezifität wird angenommen: Das Substrat kann an das relativ zu ihm große Enzymmolekül nur von einer Seite herantreten. Werden zwei Substituenten (z.B. die CH_3- und OH-Gruppe des Ethanols in Abb. 2.9) des prochiralen Zentrums durch die Bindungsstellen A und B des Enzyms fixiert, dann ist das Substrat so festgelegt, daß immer derselbe Substituent mit dem reaktiven Ort C in Kontakt kommt, d.h., durch die asymmetrische Bindung am Enzym werden gleichartige Gruppen in einem symmetrischen Substratmolekül unterschieden.

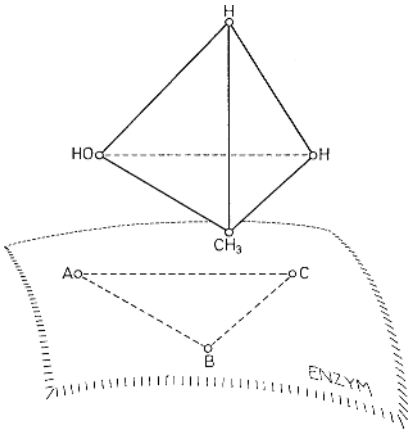


Abb. 2.9. Modell für die Bindung eines prochiralen Substrates (z.B. Ethanol) durch ein Enzym

2.4.1.2.2 Schlüssel-Schloß-Hypothese

Zur Erklärung der Substratspezifität hat *Emil Fischer* schon um die Jahrhundertwende eine Hypothese aufgestellt, in der er das Enzym mit einem Schloß und das Substrat mit dem dazu gehörenden Schlüssel verglichen hat. Das aktive Zentrum weist danach eine bestimmte Geometrie auf, in die nur das Substrat so hineinpaßt, daß es mit den katalytisch wirksamen Seitenketten des Enzyms in Kontakt treten kann (Abb. 2.10).

Für „schlechte" Substrate gibt es demgegenüber mehrere Möglichkeiten der Bindung, aber nur ein Enzym-Substrat-Komplex in unserem Beispiel (Abb. 2.10) ist produktiv, da in ihm die reaktive Gruppe des Substrates optimal zu den die Katalyse vollziehenden Aminosäureresten des Enzyms orientiert ist.

Die Proteinasen Chymotrypsin und Trypsin, die zu den Enzymen gehören, deren Raumstruktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt worden ist, zeigen eine gewisse Übereinstimmung mit der Schlüssel-Schloß-Theorie.

Beim Chymotrypsin und Trypsin ist der Bindungsort eine hydrophobe Tasche (Abb. 2.11), in der große Aminosäurereste des Substrates, wie die aromatischen Aminosäuren (Chymotrypsin, Abb. 2.11, a) bzw. der Lysyl- oder Arginylrest (Trypsin, Abb. 2.11, b) Platz haben. Anstelle von Ser^{189} enthält die Peptidkette des Trypsins Asp^{189}, das, wenn es als Carboxylat-Anion vorliegt, den positiv geladenen Lysyl- oder

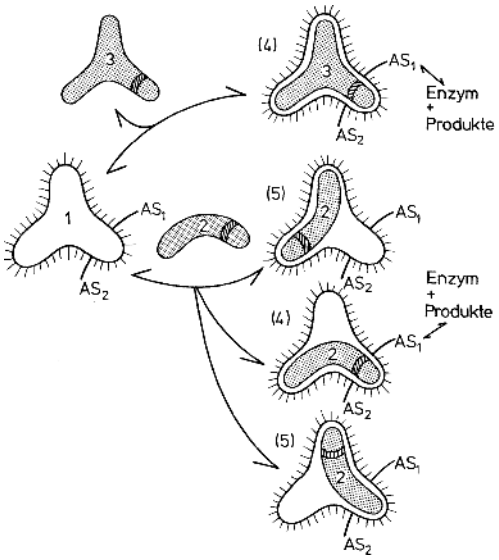


Abb. 2.10. Bindung eines guten (*3*) und eines schlechten Substrates (*2*) durch das aktive Zentrum (*1*) eines Enzyms (nach *Jencks*, 1969). Produktive (*4*) und unproduktive (*5*) Enzym-Substrat-Komplexe; AS_1 und AS_2: Reaktive Aminosäurereste des Enzyms, die an der Umwandlung Substrat → Produkt mitwirken

Arginylrest des Substrates anzieht und damit dessen Peptidbindung auf das an der Hydrolyse beteiligte Ser^{195} ausrichtet.
Bei Elastase, die Peptide nach demselben Mechanismus wie das Chymotrypsin hydrolysiert, ist die „Tasche" durch die Seitenketten der Aminosäuren Val^{216} und Thr^{226} so weit geschlossen, daß nur noch die Methylgruppe des Alanins hineinpaßt (Abb. 2.11, c). Die Spezifität der Elastase ist deshalb auf Alanylpeptide oder -ester ausgerichtet.

2.4.1.2.3 Induzierte Paßform

Bei einer Reihe von Enzymen verändert sich die Konformation als Folge der Substrat-Anlagerung. Ein Beispiel ist die Carboxypeptidase A, bei der sich die Seitenkette von Tyr^{248} um ungefähr 12 Å auf das Substrat Glycyl-L-phenylalanin zu bewegt, um mit ihm in Kontakt zu treten. Diese und andere Beobachtungen stützen das von *Koshland* (1964) entwickelte „Modell der induzierten Paßform" („induced fit"), wonach nur das Substrat (Fall I in Abb. 2.12) eine

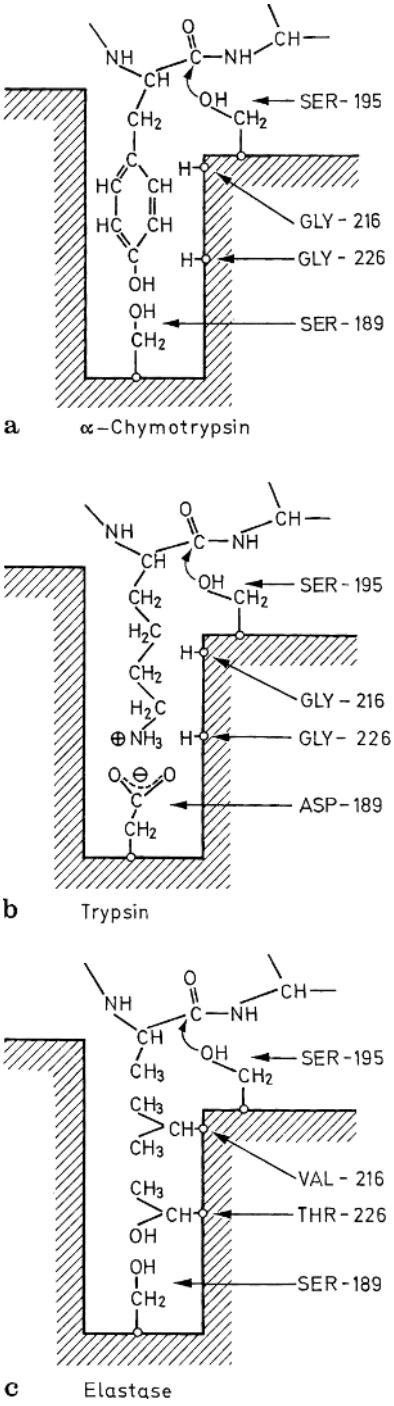


Abb. 2.11. Hypothese über die Substratbindung durch α-Chymotrypsin, Trypsin und Elastase (nach *Shotton*, 1971)

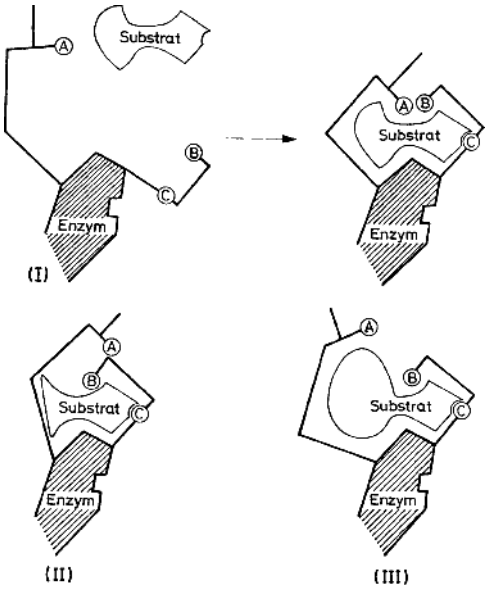


Abb. 2.12. Modell zur Erklärung der „induzierten Paßform" des aktiven Zentrums (nach *Koshland*, 1964)
—— Polypeptidkette des Enzyms mit den katalytisch aktiven Aminosäureresten A und B; der Aminosäurerest C bindet das Substrat

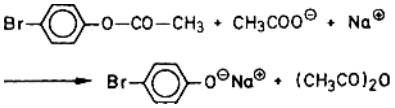
Änderung der Tertiärstruktur induziert, die zur „aktiven Konformation" des Enzyms führt, bei der sich die Aminosäurereste A und B in der für die Reaktion mit dem Substrat notwendigen Position befinden.
In den Fällen II und III (Abb. 2.12) werden zwar die Substanzen durch die Kontakt-Aminosäure C gebunden, doch handelt es sich nicht um Substrate, da die Aminosäurereste A und B bei der Konformationsänderung nicht in die „aktive" Position gelangen.
Insgesamt kann man davon ausgehen, daß die Ursache für die Substratspezifität bei manchen Enzymen mit der Schlüssel-Schloß-Hypothese und bei anderen mit dem „induced-fit"-Modell befriedigend erklärt werden kann.
Die hier dargestellten Beziehungen zwischen Enzymkonformation und katalytischer Aktivität erklären auch die Empfindlichkeit der Enzyme. Geringe Störungen der Tertiärstruktur, die zu einem Auseinanderrücken an der Katalyse beteiligter funktioneller Gruppen führen, haben schon einen Verlust der Enzymaktivität zur Folge.

2.4.2 Ursachen für die katalytische Wirksamkeit

Die Reaktionsbeschleunigung durch Enzyme ist zwar unterschiedlich, doch im Vergleich zur Wirkung chemischer Katalysatoren (Beispiele in Tab. 2.2) sehr hoch. Verantwortlich für die enorme Steigerung der Geschwindigkeit sind Beiträge der folgenden Faktoren, die bei verschiedenen Enzymen jeweils unterschiedliche Bedeutung haben.

2.4.2.1 Sterische Effekte – Orientierungseffekte

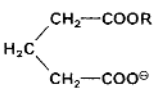
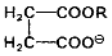
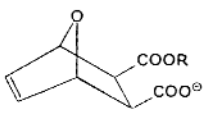
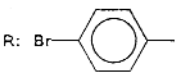
Die Spezifität der Substrat-Bindung leistet einen sehr wesentlichen Beitrag zur Geschwindigkeit der Enzym-Katalyse.
Bei der Bindung am aktiven Zentrum werden die Reaktionspartner gegenüber der verdünnten Substrat-Lösung angereichert. Zusätzlich wird eine Reaktion aber noch dadurch begünstigt, daß die Bindung zu einer starken Annäherung der reaktiven Gruppe des Substrates an die katalytisch wirksamen Gruppen des Enzyms führt.
Der Gewinn, der sich aus der Bindung der Substrate für die Geschwindigkeit der Reaktion ergibt, resultiert somit zu einem Teil aus einer Änderung in der Molekularität der Reaktion, denn die intermolekulare Reaktion zweier Substrate wird im Enzym-Substrat-Komplex zu einer intramolekularen Reaktion. Die Auswirkungen kann man an Modellverbindungen verdeutlichen, die dadurch, daß sie die reaktiven Gruppen in einem Molekül vereint enthalten, intramolekular reagieren. Ihre Reaktivität wird mit der des entsprechenden bimolekularen Systems verglichen und das Ergebnis als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der intramolekularen (k_1) und der intermolekularen Reaktion (k_2) ausgedrückt und auf Grund der Dimension als „effektive Molarität" bezeichnet.
Betrachten wir als Beispiel die Spaltung von p-Bromphenylacetat durch Acetat-Ionen unter Bildung von Essigsäureanhydrid:



(2.25)

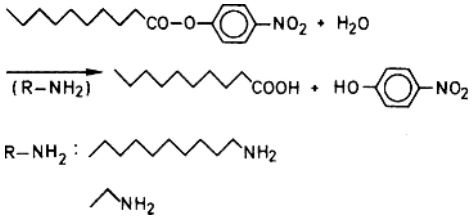
Intramolekular verläuft die Reaktion wesentlich schneller als intermolekular (Tab. 2.6). Die effektive Molarität steigt stark an, wenn das reaktive Carboxylat-Anion sich in unmittelbarer Nachbarschaft zur Carbonyl-Gruppe des Esters befindet und durch weitgehende Aufhebung der Bewegungsfreiheit einer Reaktion nicht mehr ausweichen kann. So geht die Zunahme der effektiven Molarität (Tab. 2.6) parallel mit einer Abnahme in der Beweglichkeit der C—C-Bindungen. Im Glutarsäureester können noch zwei, im Bernsteinsäureester kann noch eine Bindung rotieren, wodurch die beiden reaktiven Gruppen sowohl zu-, aber auch auseinander rücken. Aufgehoben ist die freie Drehbarkeit im bicyclischen System; die Reaktionsgeschwindigkeit steigt hier stark an, da die starre sterische Anordnung des Carboxylat-Ions und der Estergruppe zu einer Konfiguration führt, die der des Übergangszustandes ähnelt.

Tabelle 2.6. Relative Geschwindigkeit der Bildung von Säureanhydriden

Modell		k_1/k_2 (mol/l)
I.	$CH_3—COOR + CH_3—COO^{\ominus}$	
II.		$9{,}5 \cdot 10^2$
III.		$2{,}2 \cdot 10^5$
IV.	 	$5 \cdot 10^7$

Gegen die Beispiele in Tab. 2.6 kann angeführt werden, daß häufig das Substrat vom Enzym nicht kovalent gebunden wird. Das folgende Modell zeigt, daß auch andere Wechselwirkungen die Annäherung zweier Reaktionspartner fördern.

Alkylamine katalysieren die Hydrolyse des p-Nitrophenyldecansäureesters:



(2.26)

Decylamin reagiert um den Faktor 700 schneller als Ethylamin, da die reaktive Aminogruppe durch eine maximale Ausbildung hydrophober Kontakte ganz nahe zur Carbonyl-Gruppe des Esters orientiert wird. Dementsprechend nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab, wenn der Alkylrest des Amins noch weiter verlängert wird.

2.4.2.2 Strukturelle Komplementarität zum Übergangszustand

Es wird angenommen, daß die aktive Konformation des Enzyms dem Übergangszustand der Reaktion angepaßt ist. Die Annahme stützt sich auf Affinitätsstudien, die zeigen, daß eine Verbindung, deren Struktur dem Übergangszustand einer Reaktion analog ist *(„transition state analogs")*, besser gebunden wird als das Substrat.

Ein Beispiel ist die in Abb. 2.13 dargestellte Hydroxamsäure, die als übergangszustandsanaloger Inhibitor die Reaktion der Triosephosphat-Isomerase (Abb. 2.13) hemmt. Aus dem Vergleich der *Michaelis*- mit der Inhibitor-Konstante folgt, daß der Inhibitor eine um das ca. 30fache höhere Affinität zum aktiven Zentrum aufweist als das Substrat.

Die Annahme, daß das aktive Zentrum strukturell dem Übergangszustand der zu katalysierenden Reaktion komplementär ist, wird auch durch eine Umkehr des Konzeptes gestützt. Es ist gelungen, monoklonale Antikörper herzustellen, die gegen übergangszustandsanaloge Verbindungen gerichtet sind und katalytische Aktivität besitzen. Sie beschleunigen die Reaktion, deren Übergangszustand vom Analogen angenähert wird. Die katalytische Wirkung ist allerdings weit geringer als die des Enzyms, weil der Antikörper ausschließlich durch seine dem

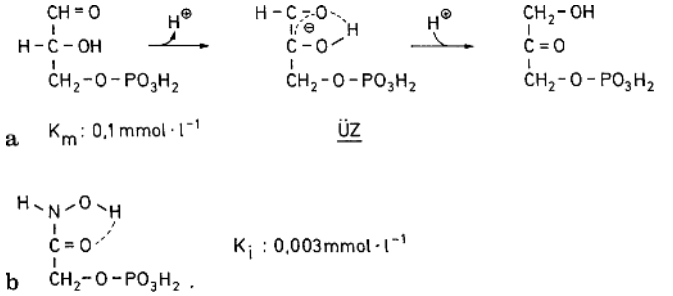


Abb. 2.13. Beispiel für einen übergangszustandsanalogen Inhibitor. **a** Reaktion der Triosephosphat-Isomerase, ÜZ: postulierter Übergangszustand; **b** Inhibitor

Übergangszustand komplementäre Umgebung die Reaktion beschleunigt.

Mit Hilfe geeigneter übergangszustandsanaloger Inhibitoren konnte auch gezeigt werden, daß das Enzym bei der Bindung die Hydrathüllen der Substrate verdrängt. Durch die Entfernung der Hydrathülle zwischen zwei Reaktanden kann sich die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöhen.

Eine Deformation von Bindungen und eine Umverteilung von Ladungen im Substrat kann bei der Katalyse eine wichtige Rolle spielen. Insbesondere durch die genaue Positionierung einer Säure- oder Basengruppe oder eines Metallions (Lewis-Säure, cf. 2.3.3.1) werden Bindungen im Substrat durch das Enzym stark polarisiert (Beispiel in Formel 2.15) und damit sehr reaktiv. Auch diese Hypothesen können sich auf Untersuchungen mit geeigneten übergangszustandsanalogen Inhibitoren stützen.

2.4.2.3 Entropie-Effekt

Bei der thermodynamischen Betrachtung der Katalyse stellt man in Rechnung, daß die diskutierten sterischen Effekte zu einem Verlust an Translations- und Rotationsfreiheitsgraden führen. Bei der Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes ist der damit verbundene Entropieverlust wahrscheinlich besonders groß. Beträgt die Abnahme der Entropie bei einer Reaktion, die bei 27 °C abläuft, z.B. 140 J · K^{-1} · mol^{-1}, so verringert sich nach einer Berechnung, die in der Literatur angestellt worden ist, die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\#}$ um 43 kJ. Dieser Wert liegt im Bereich des Betrages, um den die Aktivierungsenergie durch ein Enzym gesenkt wird (cf. Tab. 2.1) und der eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10^8 zur Folge haben kann.

Wie stark sich der Entropie-Effekt im konkreten Fall auswirken kann, zeigt als Beispiel die Chymotrypsin-Katalyse. Unter 2.4.2.5 werden wir sehen, daß die Katalyse zweistufig unter intermediärer Bildung des Acylenzyms verläuft. Hier wollen wir zunächst nur die zweite Stufe, die Deacylierung betrachten (cf. Abb. 2.17) und dabei die Fälle

a) N-Acetyl-L-tyrosyl-chymotrypsin
b) Acetyl-chymotrypsin

unterscheiden.

Im Fall a) erfolgt die Deacylierung um den Faktor 3 540 schneller, da die Carbonyl-Gruppe durch das Eintauchen der aromatischen Seitenkette des Tyrosins in eine Tasche des Enzyms (Abb. 2.14, a) im richtigen Abstand zu dem aus dem Wasser entstehenden und nucleophil angreifenden $OH^{\ominus}$-Ion (cf. 2.4.2.5) fixiert ist. Im Fall b) ist diese Fixierung nicht möglich (Abb. 2.14, b), so daß hier der Unterschied zwischen dem Grund- und dem Übergangszustand viel größer ist. Je mehr sich aber Grund- und Übergangszustand entsprechen, um so positiver wird die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\#}$ sein, was zu einer erheblichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen kann. Die thermodynamischen Daten in Tab. 2.7 zeigen, daß der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten tatsächlich in erster Linie auf einem Entropie-Effekt beruht; die Aktivierungsenthalpien ($\Delta H^{\#}$) differieren kaum.

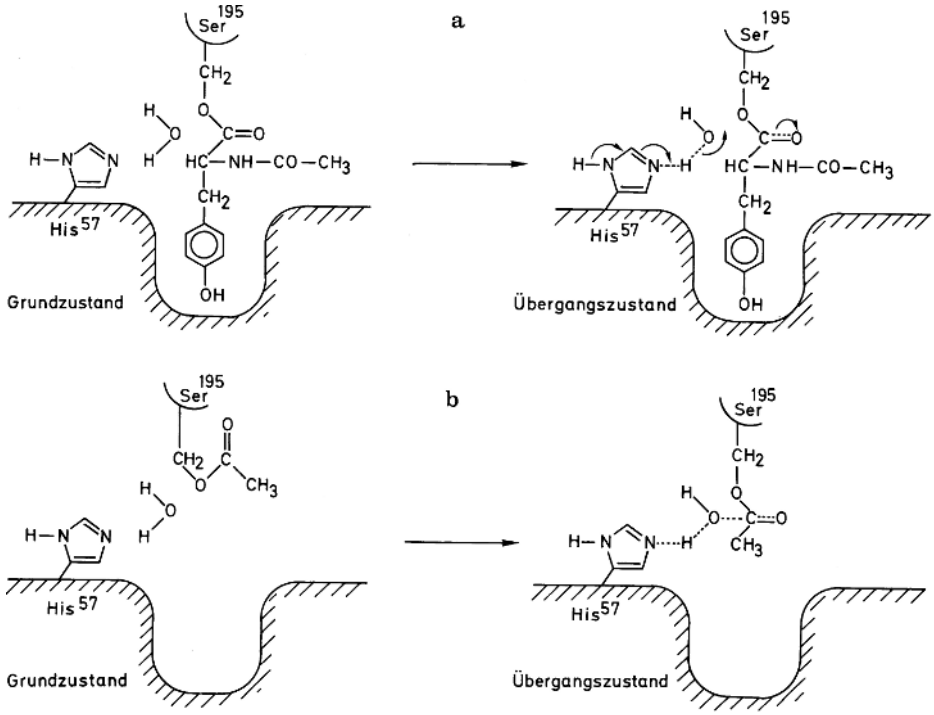


Abb. 2.14. Sterische Effekte bei der Deacylierung von zwei Acylchymotrypsinen (nach *Bender* et al., 1964)
a N-Acetyl-L-tyrosyl-chymotrypsin; **b** Acetyl-chymotrypsin

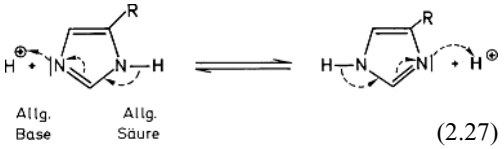
Tabelle 2.7. Thermodynamische Daten für den Übergangszustand von zwei Acyl-Chymotrypsinen

Acyl-Rest im Chymotrypsin	$\Delta G^{\#}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta H^{\#}$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S^{\#}$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
N-Acetyl-L-tyrosyl	59,6	43,0	−55,9
Acetyl	85,1	40,5	−149,7

2.4.2.4 Allgemeine Säure-Basen-Katalyse

Im Unterschied zur speziellen Säure-Basen-Katalyse, bei der die Geschwindigkeit der Reaktion von der Konzentration an $H_3O^{\oplus}$- und oder $OH^{\ominus}$-Ionen abhängt, umfaßt die allgemeine Säure-Basen-Katalyse den Einfluß anderer im Reaktions-System vorhandener Protonendonatoren (allgemeine Säuren) und/oder Protonenacceptoren (allgemeine Basen) auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In Enzymen fungieren Aminosäurereste mit prototropen Gruppen als allgemeine Säuren und Basen. Unter ihnen beansprucht der Imidazolring des Histidins besonderes Interesse, da er beide Funktionen gleichzeitig ausüben kann:



(2.27)

Mit $pK_2 = 6{,}1$ liegt die Dissoziation des Imidazolrings im Bereich des pH-Optimums vieler Enzyme.
Zwei Histidinreste sind bei der Ribonuclease, einer Phosphodiesterase, die u.a. cyclische Pyrimidin-2′,3′-phosphate hydrolysiert, an der Katalyse beteiligt. Wie in Abb. 2.15 dargestellt, wirkt His^{12} als allgemeine Base, in dem sie von einem Wassermolekül das Proton übernimmt. Der Angriff des intermediär entstehenden $OH^{\ominus}$-Ions auf die Phosphat-Gruppe wird durch His^{119} unterstützt.

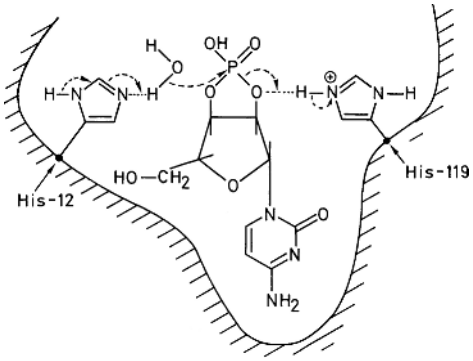
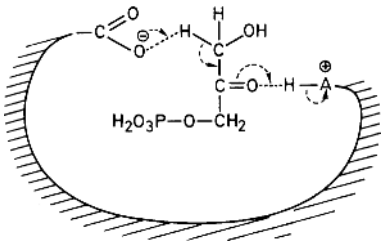


Abb. 2.15. Hydrolyse von Cytidin-2′,3′-phosphat durch Ribonuclease (Reaktionsmechanismus nach *D. Findlay*, 1962)

Ein weiteres Beispiel ist die Triosephosphat-Isomerase, ein Enzym, das an der Glykolyse beteiligt ist. Ihr Mechanismus wird als Zusammenspiel von einem Carboxylat-Anion (Glutaminsäurerest) als allgemeine Base mit einer bisher noch nicht identifizierten allgemeinen Säure gedeutet:



(2.28)

Das aus dem Dihydroxyaceton-3-phosphat entstehende Endiol isomerisiert unter Beteiligung des Enzyms zum Glycerinaldehyd-3-phosphat. Aus den beiden Beispielen werden die entscheidenden Unterschiede zur Chemie in Lösung deutlich.

Die enzymatische Säure-Basen-Katalyse findet selektiv an einer Stelle im aktiven Zentrum statt, wobei die lokale Konzentration des Aminosäurerestes, der als Säure oder Base fungiert, durch die perfekte Positionierung zu der anzugreifenden Gruppe im Substrat sehr hoch ist. Bei der Chemie in Lösung werden dagegen entsprechende Konzentrationen nur unter extremen Bedingungen erreicht. Außerdem werden alle reaktiven Gruppen des Substrates mehr oder weniger unspezifisch angegriffen.

2.4.2.5 Kovalente Katalyse

Versuche zur Identifizierung des aktiven Zentrums haben gezeigt (cf. 2.4.1.1), daß eine Reihe von Enzymen das Substrat oder Teile davon bei der Katalyse kovalent binden. Aus derartigen kovalent gebundenen Enzym-Substrat-Komplexen werden in der sich anschließenden Reaktion die entsprechenden Produkte sehr viel schneller gebildet als in einer unkatalysierten Reaktion.

In Tab. 2.8 sind Beispiele für funktionelle Gruppen von Enzymen, die an kovalenten Bindungen beteiligt sind, und für entstehende Enzym-Substrat-Komplexe angegeben. Es dominiert die nucleophile Katalyse (Beispiele Nr. 1–6 in Tab. 2.8), da in Enzymen nur Aminosäurereste vorkommen, die nucleophil mit dem Substrat reagieren. Elektrophile Reaktionen werden mit Hilfe von Carbonylverbindungen (Beispiel Nr. 7 in Tab. 2.8) oder Metallionen ausgeführt.

Tabelle 2.8. Beispiele für kovalent verknüpfte Enzym-Substrat-Intermediate

Enzym	Reakt. funktionelle Gruppe	Intermediat
1. Chymotrypsin	HO-(Serin)	Acylenzym
2. Papain	HS-(Cystein)	Acylenzym
3. β -Amylase	HS-(Cystein)	Maltosylenzym
4. Aldolase	ε-H_2N-(Lysin)	*Schiffsche*-Base
5. Alkalische Phosphatase	HO-(Serin)	Phosphoenzym
6. Glucose-6-phosphatase	Imidazol-(Histidin)	Phosphoenzym
7. Histidin-Decarboxylase	O=C< (Pyruvat)	*Schiffsche-Base*

Eine Reihe von Proteinasen und Esterasen reagieren kovalent in zwei nacheinander ablaufenden nucleophilen Substitutionsreaktionen, die zur Acylierung und Deacylierung des Enzyms führen. Betrachten wir als Beispiel das Chymotrypsin. Seine Aktivität hängt u.a. von His^{57} und Ser^{195} ab, die durch die Faltung der Peptidkette nahe benachbart im aktiven Zentrum vorkommen (Abb. 2.16).

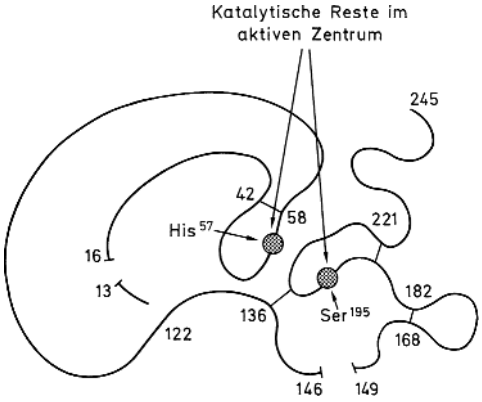


Abb. 2.16. Anordnung der Polypeptidketten im Chymotrypsinmolekül (nach *Lehninger*, 1977)

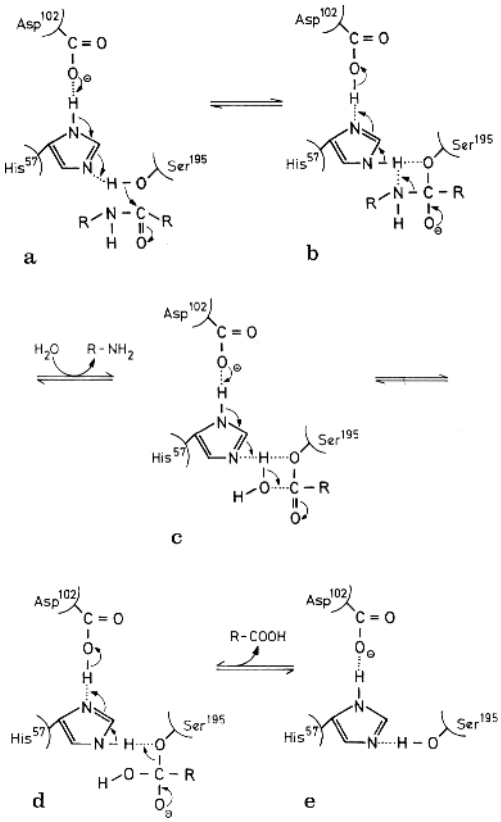


Abb. 2.17. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für das Chymotrypsin (nach *Blow* et al., 1969)

Durch die Unterstützung von Asp^{102}, das sich in einer hydrophoben Umgebung befindet und deshalb besonders wirksam andere funktionelle Gruppen polarisieren kann, wird His^{57} zu einer starken allgemeinen Base, die aus der HO-Gruppe eines Serinrestes (Ser^{195}) ein Proton abstrahieren kann (a in Abb. 2.17). Das entstehende Nucleophil greift die Carbonyl-Gruppe des Substrates an; das Amin wird freigesetzt (b). Das Acyl-Enzym ist notwendigerweise ein äußerst labiles Zwischenprodukt, da sonst die Katalyse nicht so schnell verlaufen würde. His^{57} leitet unter Mitwirkung von Asp^{102} die Deacylierung des Enzyms ein, in dem es ein Wassermolekül deprotoniert (c). Das gebildete $OH^{\ominus}$-Ion reagiert nucleophil mit der Carbonyl-Gruppe des Acyl-Enzyms (c) und substituiert Ser^{195} (d).

Ein besonders reaktiver Serinrest konnte in einer ganzen Reihe von Hydrolasen nachgewiesen werden, z.B. in Trypsin, Subtilisin, Elastase, Acetylcholinesterase, Lipase. Diese Enzyme hydrolysieren wahrscheinlich ihre Substrate nach einem Mechanismus, der dem des Chymotrypsins analog ist. Andere Hydrolasen, wie z.B. die in Pflanzen vorkommenden Proteinasen Papain, Ficin und Bromelain, besitzen an Stelle des aktiven Serinrestes einen Cysteinrest, so daß es intermediär zur Bildung eines Thioesters kommt. Auch Enzyme, die Kohlenhydrate spalten, können nach dem hier genannten Prinzip arbeiten. Abb. 2.18 zeigt, daß bei der Hydrolyse von Amylose durch β-Amylase im ersten Übergangszustand der Katalyse ein Carboxylat-Anion als allgemeine Base und ein Imidazolring als allgemeine Säure den nucleophilen Angriff der SH-Gruppe auf die α-glykosidische Bindung des Substrates erleichtern. Im zweiten Übergangszustand unterstützt der Imidazolring als allgemeine Base die Hydrolyse des Maltosylenzyms.

Als weiteren Aminosäurerest, der an einer kovalenten Katalyse mitwirken kann, haben wir bereits das „aktive“ Lysin kennengelernt (cf. 2.4.1.1). Viele Lyasen reagieren so mit Substraten, die eine Carbonyl-Gruppe enthalten. Sie katalysieren z.B. eine Aldol- oder Retroaldolkondensation, die insbesondere bei der Umwandlung und Spaltung von Monosacchariden eine große Rolle spielt, oder die Decarboxylierung von β-Ketosäuren.

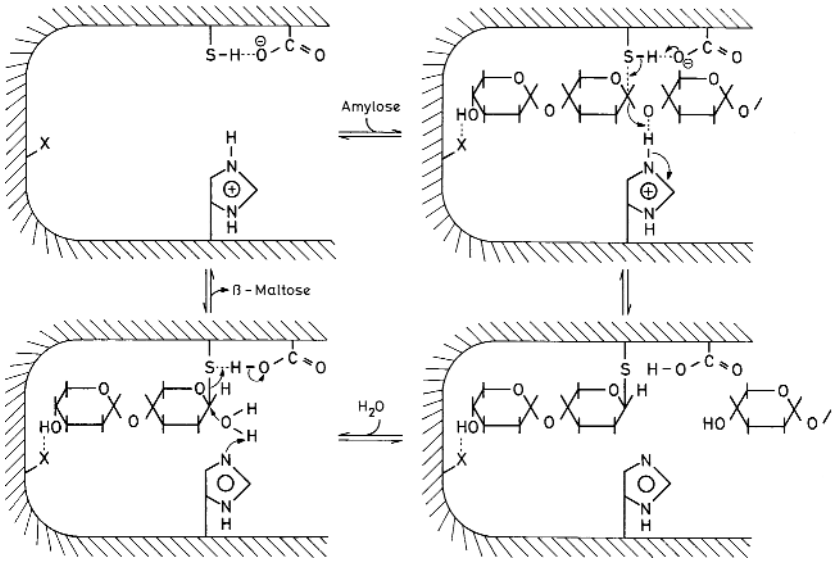


Abb. 2.18. Vorgeschlagener Mechanismus für die Hydrolyse von Amylose durch β-Amylase

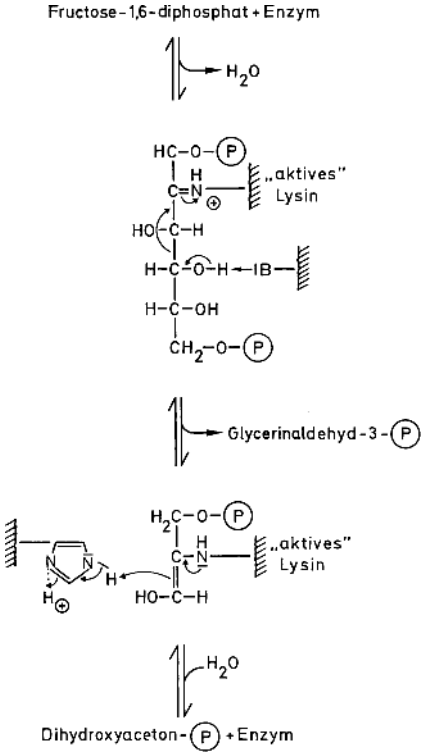
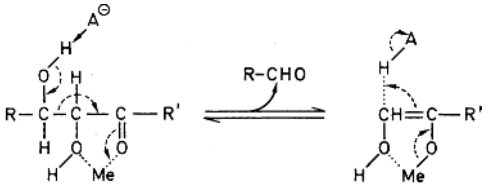


Abb. 2.19. Aldolase aus Kaninchenmuskel–Modell zur Erklärung der Reaktion; Ⓟ: —PO_3H_2

Betrachten wir einige Details des Reaktionsverlaufes am Beispiel der Aldolase (Abb. 2.19). Im Enzym-Substrat-Komplex, der durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Phosphatresten des Substrates und positiv geladenen Gruppen des Enzyms stabilisiert wird, entsteht durch den nucleophilen Angriff der ε-Aminogruppe des „aktiven" Lysins auf die Carbonyl-Gruppe eine *Schiffsche*-Base. Als Kation vorliegend erleichtert sie die Retroaldolspaltung des Substrates, wobei eine negativ geladene Gruppe des Enzyms (z.B. ein Thiolat- oder Carboxylat-Anion) das freiwerdende Proton übernimmt. Glycerinaldehyd-3-phosphat wird freigesetzt. Die Hydrolyse der Dihydroxyacetonphosphat-Gruppe erfolgt vom Enzym nach Umlagerung der Enamin- in die Ketimin-Struktur.

Nach diesem Mechanismus reagieren Aldolasen, die in Tieren und Pflanzen vorkommen („Lysin"-Aldolasen bzw. Aldolasen Klasse I). Eine zweite Gruppe, die häufig von Mikroorganismen produziert wird, enthält ein Metallion (Metallo-Aldolase), das über eine elektrophile Reaktion mit der Carbonyl-Gruppe die Retroaldolkondensation beschleunigt:



(2.29)

Weitere Beispiele für die elektrophile Metall-Katalyse sind unter 2.3.3.1 angegeben.

Eine andere Möglichkeit elektrophil zu reagieren zeigen Enzyme mit einer α-Ketosäure (Pyruvat oder α-Ketobuttersäure) als katalytisch wirksamer Gruppe. Ein Beispiel ist die Histidin-Decarboxylase, deren N-terminaler Aminosäurerest mit Pyruvat verknüpft ist. Die Decarboxylierung des Histidins beginnt mit der Bindung der *Schiffschen*-Base, die weiteren Schritte sind in Abb. 2.20 dargestellt.

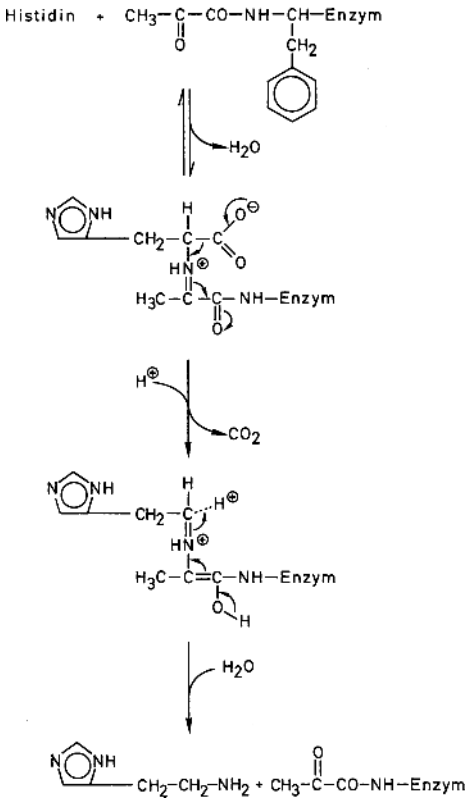


Abb. 2.20. Für die Reaktion der Histidin-Decarboxylase vorgeschlagener Mechanismus

2.4.3 Schlußbemerkung

Insgesamt bietet die Theorie Ansätze für ein Verständnis der Ursachen, die bei Enzymen die katalytische Wirkung bedingen. Unsere Kenntnisse sind aber für quantitative Angaben über die Beiträge, die die einzelnen Effekte zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit leisten, noch völlig unzureichend.

2.5 Kinetik enzymatischer Reaktionen

Ein Enzym kann nur auf indirektem Weg durch die Messung seiner katalytischen Aktivität in Lebensmitteln nachgewiesen und von anderen Enzymen unterschieden werden. Aus diesem Grund ist eine eingehende Auseinandersetzung mit den Parametern notwendig, die die Geschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion beeinflussen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt ab von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer (Enzym, Substrat, Wasserstoffionen, Aktivatoren, Inhibitoren), von der Ionenstärke und Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels (in der Regel Wasser) und von der Temperatur.

2.5.1 Einfluß der Substratkonzentration

2.5.1.1 Ein-Substrat-Reaktion

2.5.1.1.1 Geschwindigkeitsgesetz nach Michaelis und Menten

Betrachten wir eine Ein-Substrat-Reaktion. Das Enzym E reagiert intermediär mit dem Substrat A zu einem Enzym-Substrat-Komplex EA, der nach vollzogener Reaktion in das Enzym und das Reaktionsprodukt P zerfällt:



(2.30)

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität des Enzyms wird die Abnahme der Substratkonzentration oder die Zunahme der Produktkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die erhaltene Aktivitätskurve (Abb. 2.21) zeigt folgende Bereiche:

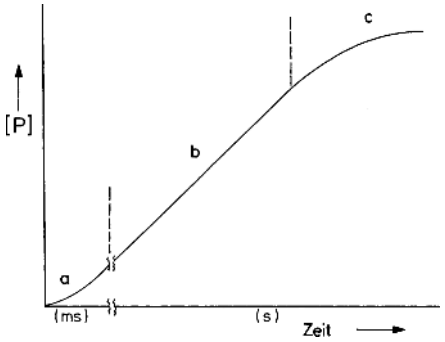


Abb. 2.21. Ablauf einer enzymkatalysierten Reaktion

a) Maximal vergehen einige ms bis sich ein Gleichgewicht zwischen den Geschwindigkeiten einstellt, mit denen der Enzym-Substrat-Komplex entsteht und zerfällt. Messungen im *pre-steady state* Bereich, die einen Einblick in die Teilschritte und den Mechanismus der Katalyse geben, sind sehr aufwendig. Sie werden hier nicht weiter erörtert.
b) Die üblichen Verfahren, die zur Messung von Enzymaktivitäten angewandt werden, setzen erst ein, wenn der stationäre Zustand (*steady state*) erreicht ist. Für ihn gilt:

$$\frac{dEA}{dt} = -\frac{dEA}{dt} \tag{2.31}$$

c) Die Geschwindigkeit der Reaktion sinkt fortlaufend. Abgesehen von einem zunehmenden Mangel an Substrat kann diese Erscheinung auch noch auf einer der folgenden Ursachen beruhen:
Das Enzym denaturiert leicht, so daß seine Konzentration laufend abnimmt.
Das gebildete Produkt hemmt zunehmend das Enzym oder durch den Anstieg in der Produktkonzentration macht sich abweichend von Gl. (2.30) die Rückreaktion mehr und mehr bemerkbar.

Da solche undurchschaubaren Einflüsse bei der Analyse von Enzymaktivitäten vermieden werden müssen, bestimmt man in der Regel die Anfangsgeschwindigkeit v_0 kurz nach dem Start der Reaktion.

Grundlage für die Kinetik des steady state ist eine von *Briggs* und *Haldane* (1925) entwickelte Theorie, die auf den Vorstellungen von *Michaelis* und *Menten* (1913) aufbaut.
In Bezug auf die in Gl. (2.30) angegebene Reaktion werden folgende Annahmen getroffen:

(E_0) = Enzymkonzentration zu Beginn der Katalyse

(E) = Konzentration an freiem, d.h. nicht im Enzym-Substrat-Komplex (EA) gebunden vorliegenden Enzym:

$$(E) = (E_0) - (EA)$$

(A_0) = Substratkonzentration zu Beginn der Katalyse; dabei gilt die Bedingung $(A_0) \gg (E_0)$. Da während der Katalyse nur ein kleiner Teil von (A_0) reagiert, ist (A) praktisch gleich (A_0).

Betrachtet wird die Anfangsgeschwindigkeit v_0, d.h. für die Produktkonzentration gilt (P) = 0. Für die in Gl. (2.30) angegebene Reaktion folgt:

$$\frac{dP}{dt} = v_0 = k_2 (EA) \tag{2.32}$$

Unbekannt und experimentell nicht bestimmbar ist in Gl. (2.32) die Konzentration an Enzym-Substrat-Komplex (EA). Sie wird wie folgt berechnet: Die Geschwindigkeiten, mit denen EA nach Gl. (2.30) gebildet wird

$$\frac{dEA}{dt} = k_1 (E)(A_0) \tag{2.33}$$

und wieder zerfällt,

$$-\frac{dEA}{dt} = k_{-1} (EA) + k_2 (EA) \tag{2.34}$$

stehen im *steady state* im Gleichgewicht (cf. Gl. (2.31)).

$$k_1 (E)(A_0) = (k_{-1} + k_2)(EA) \tag{2.35}$$

Die Konzentration an freiem Enzym (E) ist experimentell nicht so ohne weiteres zugänglich; sie wird in Gl. (2.35) durch die oben angegebene Beziehung substituiert.

$$k_1 [(E_0) - (EA)](A_0) = (k_{-1} + k_2)(EA) \tag{2.36}$$

Auflösung von Gl. (2.36) nach (EA) ergibt

$$(EA) = \frac{(E_0)(A_0)}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + (A_0)} \tag{2.37}$$

Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten in Gl. (2.37) wird als *Michaelis*-Konstante K_m bezeichnet:

$$(EA) = \frac{(E_0)(A_0)}{K_m + (A_0)} \tag{2.38}$$

Durch Ersatz von (EA) in Gl. (2.32) durch Gl. (2.38) erhält man das Geschwindigkeitsgesetz nach *Michaelis* und *Menten*, das für die Mehrzahl enzym-katalysierter Ein-Substrat-Reaktionen gilt:

$$v_0 = \frac{k_2 (E_0)(A_0)}{K_m + (A_0)} \tag{2.39}$$

Gl. (2.39) enthält mit (E_0) eine Größe, die erst bestimmt werden kann, wenn das Enzym gereinigt vorliegt. Damit kinetische Messungen auch mit Rohpräparaten durchgeführt werden können, haben *Michaelis* und *Menten* das Geschwindigkeitsgesetz Gl. (2.39) durch eine Grenzbetrachtung relativiert.

Bei Substratüberschuß $[(A_0) \gg K_m]$ kann man im Nenner von Gl. (2.39) K_m gegen (A_0) vernachlässigen:

$$v_0 = \frac{k_2 (E_0) \cancel{(A_0)}}{\cancel{(A_0)}} = V \tag{2.40}$$

Man erhält eine Reaktion 0. Ordnung hinsichtlich der Substratkonzentration, deren Geschwindigkeit V allein von der während einer Messung konstanten Enzymkonzentration abhängt. Die Geschwindigkeit V wird auch als maximale Geschwindigkeit bezeichnet.

Aus Gl. (2.40) ist ersichtlich, daß bei der Bestimmung der katalytischen Aktivität von Enzymen mit hohem Substratüberschuß gearbeitet werden muß.

Zur Eliminierung von (E_0) wird V in Gl. (2.39) eingeführt:

$$v_0 = \frac{V(A_0)}{K_m + (A_0)} \tag{2.41}$$

Ist $(A_0) = K_m$, so wird aus Gl. (2.41)

$$v_0 = \frac{V}{2} \tag{2.42}$$

Die *Michaelis*-Konstante K_m gibt demnach die Substratkonzentration an, bei der die Enzymreaktion mit halbmaximaler Geschwindigkeit abläuft; K_m ist unabhängig von der Enzymkonzentration. Je niedriger der Wert für K_m, um so größer ist die Affinität eines Substrats zum Enzym, d.h. um so bevorzugter wird es gebunden und meist auch umgesetzt. In der Regel bewegen sich die K_m-Werte im Bereich zwischen 10^{-2} und 10^{-5} mol/l.

Aus der Definition für K_m

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \tag{2.43}$$

folgt, daß K_m nur für den Fall $k_2 \ll k_1$ mit der Dissoziationskonstanten K_S des Enzym-Substrat-Komplexes identisch ist.

$$k_2 << k_{-1} \frown K_m \approx \frac{k_{-1}}{k_1} = K_S \tag{2.44}$$

In Tab. 2.9 sind einige Werte für die Konstanten k_1, k_{-1} und k_0 angegeben. k_0 ist anstelle von k_2 gesetzt, da die experimentell bestimmte Konstante in den Fällen, in denen die Katalyse über mehr Teilschritte verläuft, als in Gl. (2.30) angenommen, nicht die definierte Konstante darstellt. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes hat die Größenordnung 10^6–10^8; sie nähert sich in einigen Fällen der maximalen Geschwindigkeit ($\sim 10^9 \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), mit der ein kleines Molekül aus der Lösung zum aktiven Zentrum eines Enzyms diffundieren kann. k_{-1} ist meist wesentlich kleiner ($10 - 10^4\ \text{s}^{-1}$) und k_0 liegt im Bereich $10 - 10^6\ \text{s}^{-1}$.

Als weiteren Sonderfall wollen wir die Situation betrachten $(A_0) \ll K_m$, die etwa ab $(A_0) < 0{,}05\, K_m$ gegeben ist. Im Nenner von Gl. (2.39) kann man dann (A_0) vernachlässigen:

$$v_0 = \frac{k_2 (E_0)(A_0)}{K_m} \tag{2.45}$$

und mit $k_2(E_0) = V$ folgt:

$$v_0 = \frac{V}{K_m} (A_0) \tag{2.46}$$

Tabelle 2.9. Geschwindigkeitskonstanten einiger Enzyme

Enzym	Substrat	k_1 ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	k_{-1} (s^{-1})	k_0 (s^{-1})
Fumarase	Fumarat	$> 10^9$	$4{,}5 \cdot 10^4$	10^3
Acetylcholinesterase	Acetylcholin	10^9		10^3
Alkohol-Dehydrogenase (Leber)	NAD	$5{,}3 \cdot 10^5$	74	
	NADH	$1{,}1 \cdot 10^7$	3,1	
	Ethanol	$> 1{,}2 \cdot 10^4$	> 74	10^3
Katalase	H_2O_2	$5 \cdot 10^6$		10^7
Peroxidase	H_2O_2	$9 \cdot 10^6$	< 1,4	10^6
Hexokinase	Glucose	$3{,}7 \cdot 10^6$	$1{,}5 \cdot 10^3$	10^3
Urease	Harnstoff	$> 5 \cdot 10^6$		10^4

Die Gleichung von *Michaelis* und *Menten* geht in ein Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung hinsichtlich der Substratkonzentration über. Bei der Anwendung kinetischer Verfahren zur Bestimmung von Substratkonzentrationen (cf. 2.6.1.3) müssen die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß Gl. (2.46) gilt.

2.5.1.1.2 Bestimmung von K_m und V

Zur Bestimmung von K_m und V wird die katalytische Aktivität eines Enzympräparates in Abhängigkeit von der Substratkonzentration gemessen. Sehr gute Ergebnisse werden erzielt, wenn (A_0) im Bereich von 0,1 K_m bis 10 K_m liegt.
Eine graphische Auswertung durch Einsetzen der Meßwerte in Gl. (2.41), bei der es sich um die Gleichung einer Hyperbel handelt (Abb. 2.22), führt nur dann zu einem genauen Wert für K_m, wenn V exakt bestimmt werden kann.

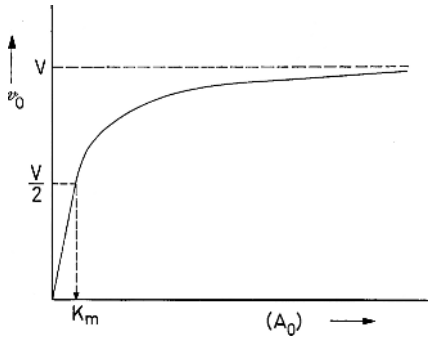


Abb. 2.22. Bestimmung von K_m nach Gl. (2.41)

Zur sicheren Extrapolation von V wird Gl. (2.41) in die Gleichung einer Geraden umgeformt. Am häufigsten kommt dabei das Verfahren von *Lineweaver* und *Burk* zur Anwendung, das von der reziproken Form der Gl. (2.41) ausgeht:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)} + \frac{1}{V} \qquad (2.47)$$

und bei dem $1/v_0$ gegen $1/(A_0)$ aufgetragen wird (Abb. 2.23). Aus dem Ordinatenabschnitt (1/V) und dem Abszissenabschnitt $(-1/K_m)$ werden V und K_m ermittelt. Ergeben die Meßwerte keine Gerade, so liegen Abweichungen von der hier formulierten steady state Kinetik vor, z.B. Hemmung durch Substratüberschuß oder allosterische Effekte (cf. 2.5.1.3).

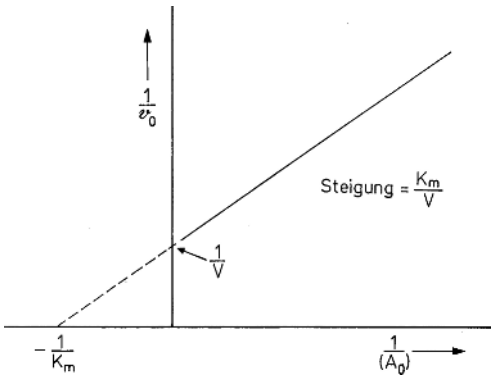


Abb. 2.23. Bestimmung von K_m und V (nach *Lineweaver* und *Burk*)

Sehr nachteilig an dem Verfahren von *Lineweaver* und *Burk* ist die Häufung der Meßpunkte im Sättigungsbereich und die Dehnung bei den schwerer zugänglichen niederen Substratkonzentrationen, die dadurch bei der Festlegung der Geraden leicht überbewertet werden.
Ein Verfahren, bei dem die Meßpunkte gleichmäßiger auf der Geraden verteilt sind, hat u.a. *Hofstee* vorgeschlagen. Aus Gl. (2.41) folgt:

$$v_0 (A_0) + v_0 K_m = V \cdot (A_0) \quad \text{(a)}$$
$$v_0 + \frac{v_0}{(A_0)} \cdot K_m = V \quad \text{(b)}$$
$$v_0 = -K_m \frac{v_0}{(A_0)} + V \quad \text{(c)} \qquad (2.48)$$

Gl. (2.48) ist die Gleichung einer fallenden Geraden (Abb. 2.24); die Bestimmung von K_m und V ist der Abbildung zu entnehmen.
Ein-Substrat-Reaktionen, für die die hier abgeleitete Kinetik, abgesehen von Sonderfällen (cf. 2.5.1.3), zutrifft, werden insbesondere von Lyasen und bestimmten Isomerasen katalysiert. Als Ein-Substrat-Reaktion kann aber auch die Katalyse der Hydrolasen behandelt werden, wenn das Wasser, dessen hohe Konzentration (55,6 mol/l) sich bei der Reaktion praktisch nicht verändert, als Reaktant unberücksichtigt bleibt.
Die Charakterisierung von Enzym/Substratsystemen durch die Bestimmung von K_m und V ist von Bedeutung für die enzymatische Analyse (cf. 2.6.4), für die Bewertung enzymatischer Reaktionen in Lebensmitteln (z.B. enzymatische Bräunung in Kartoffeln, cf. 2.5.1.2.1) und für die Anwendung von Enzymen in der Lebensmitteltechnik (z.B. Aldehyd-Dehydrogenase, cf. 2.7.2.1.4).

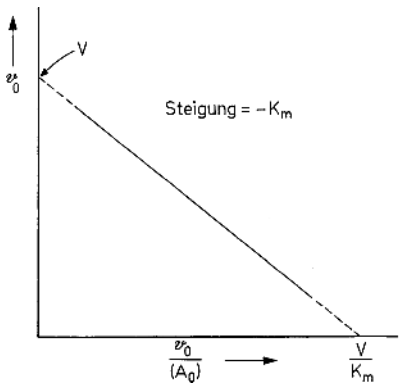


Abb. 2.24. Bestimmung von K_m und V (nach *Hofstee*)

2.5.1.2 Zwei-Substrat-Reaktion

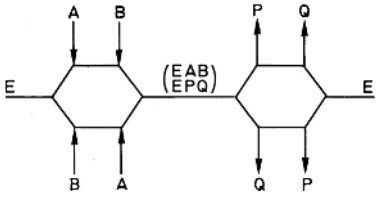
Bei vielen Enzymen, wie z.B. den Oxidoreduktasen und Ligasen, sind zwei oder mehr Substrate bzw. Cosubstrate an der Reaktion beteiligt.

2.5.1.2.1 Reihenfolge bei der Substratbindung

Bei Enzymreaktionen mit zwei Substraten kann die Bindung der Substrate an das Enzym in verschiedener Reihenfolge geschehen. Dabei ist zunächst zu unterscheiden, ob die Katalyse im ternären Komplex (Enzym + 2 Substrate) oder in einem binären Komplex, der immer nur eines der beiden Substrate enthält, vollzogen wird.
Ternäre Enzym-Substrat-Komplexe können auf zweierlei Weise entstehen. Die Substrate lagern sich entweder in wahlloser („random mechanism") oder in definierter Reihenfolge („ordered mechanism") an das Enzym an. Betrachten wir dazu die Reaktion:

$$A + B \overset{E}{\rightleftharpoons} P + Q \qquad (2.49)$$

Reagiert das Enzym nach dem „random mechanism", so werden die Substrate in zufälliger Reihenfolge zu einem ternären Enzym-Substrat-Komplex EAB gebunden und die Produkte dissoziieren entsprechend aus dem ternären Enzym-Produkt-Komplex EPQ:

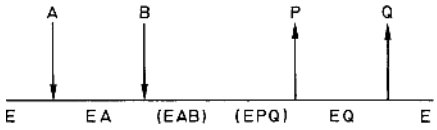


(2.50)

Ein Beispiel für ein Enzym, das nach diesem Mechanismus reagiert, ist die Kreatinkinase im Fleisch (cf. 12.3.6):

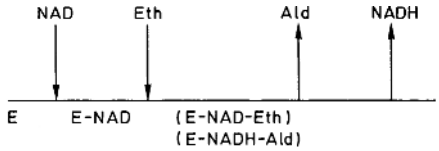
$$\text{Kreatin} + \text{ATP} \rightleftharpoons \text{Kreatinphosphat} + \text{ADP} \qquad (2.51)$$

Bei einem „ordered mechanism" nimmt die Reaktion Gl. (2.49) folgenden Verlauf:



(2.52)

Nach einem „*ordered mechanism*“ reagiert die Alkohol-Dehydrogenase, doch hängt die Reihenfolge der Bindung der Substrate $NAD^{\oplus}$ und Ethanol von der Ethanolkonzentration ab. Bei niedrigen Konzentrationen (< 4 mmol/l) gilt:



Eth : Ethanol
Ald : Acetaldehyd

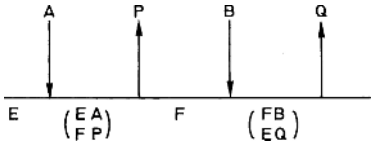
(2.53)

Steigt die Ethanolkonzentration auf 7–8 mmol/l, so bindet das Enzym zuerst den Alkohol und dann das Cosubstrat; die Dissoziation der Produkte bleibt unberührt.

Auch die Polyphenoloxidase aus Kartoffeln soll nach einem „*ordered mechanism*“ reagieren. Zuerst wird Sauerstoff und anschließend das phenolische Substrat gebunden, wobei in der Kartoffel Chlorogensäure und Tyrosin in Frage kommen. Gegenüber dem zuerst genannten Substrat hat das Enzym die größere Affinität und auch V liegt höher, d.h. es wird bevorzugt umgesetzt. Der Quotient Chlorogensäure/Tyrosin beeinflußt somit die enzymatische Bräunung, die sich bei der Kartoffelverarbeitung sehr störend bemerkbar macht, da tiefbraun gefärbte Melanoidine in schneller Reaktion nur aus dem Tyrosin nicht aber aus Chlorogensäure hervorgehen. Bei der Bewertung von Kartoffelsorten unter dem Gesichtspunkt der „enzymatischen Bräunung“ müssen außerdem noch die Unterschiede in der Phenoloxidaseaktivität und im Ascorbinsäuregehalt in Rechnung gestellt werden. Die zuletzt genannte Verbindung verzögert durch Reduktion primär gebildeter o-Chinone (cf. 18.1.2.5.7) deren Weiterreaktion zu den Melanoidinen.

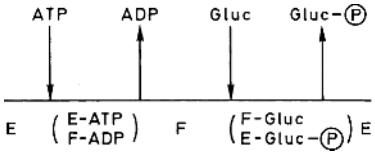
Bei enzymatischen Reaktionen, in denen funktionelle Gruppen übertragen werden, entstehen im allgemeinen nur binäre Enzym-Substrat-Komplexe nach dem sogenannten *Ping-Pong-Mechanismus*.

Ein Substrat wird an das Enzym E gebunden, reagiert unter Veränderung des Enzyms, das nun als F bezeichnet wird. F unterscheidet sich von E z.B. im Oxidationszustand der prosthetischen Gruppe oder in der kovalenten Bindung einer funktionellen Gruppe. Das veränderte Enzym F bindet das zweite Substrat, eine zweite Reaktion findet statt, die zur Rückbildung der Enzymform E und zu dem zweiten Produkt führt:



(2.54)

Das an der Glykolyse beteiligte Enzym Hexokinase reagiert nach einem Ping-Pong-Mechanismus:



(2.55)

2.5.1.2.2 Geschwindigkeitsgesetze

Die Geschwindigkeitsgesetze für die Zwei-Substrat-Reaktionen kann man mit einem Verfahren ableiten, das dem bei der Ein-Substrat-Katalyse angewandten analog ist. Wir wollen hier nur die Ergebnisse betrachten.

Verläuft die Katalyse über einen ternären Enzym-Substrat-Komplex, so lautet die Beziehung:

$$v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)} + \frac{K_b}{(B_0)} + \frac{K_{ia} \cdot K_b}{(A_0)(B_0)}} \qquad (2.56)$$

Die Veränderung gegenüber dem Geschwindigkeitsgesetz für die Ein-Substrat-Reaktion Gl. (2.41) wird deutlich, wenn man ihm folgende Form gibt:

$$v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)}} \qquad (2.57)$$

Die Konstanten K_a und K_b sind in Gl. (2.56) wie K_m definiert, d.h. sie geben die Konzentration

von A bzw. B an, für die $v_0 = V/2$ ist, unter der Voraussetzung, daß das Enzym jeweils mit dem anderen Substrat (B bzw. A) gesättigt ist. Jede dieser Konstanten setzt sich wie K_m (cf. Gl. (2.43)) aus mehreren Geschwindigkeitskonstanten zusammen. K_{ia} ist eine Inhibitorkonstante für A.

Wenn die Bindung eines Substrates die des anderen nicht beeinflußt, jedes Substrat am Enzym nur seinen Bindungsort besetzt und die Substrate den ternären Enzym-Substrat-Komplex in definierter Reihenfolge (*ordered mechanism*) bilden, dann wird:

$$K_{ia} \cdot K_b = K_a \cdot K_b \tag{2.58}$$

bzw. aus Gl. (2.56) wird:

$$v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)} + \frac{K_b}{(B_0)} + \frac{K_a \cdot K_b}{(A_0)(B_0)}} \tag{2.59}$$

Entsteht nur ein binärer Enzym-Substrat-Komplex („Ping-Pong-Mechanismus"), so fehlt das Glied $K_{ia} \cdot K_b$, d.h. Gl. (2.56) vereinfacht sich zu:

$$v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)} + \frac{K_b}{(B_0)}} \tag{2.60}$$

Zur Bestimmung der Konstanten wird die Anfangsgeschwindigkeit der Katalyse in Abhängigkeit von der Konzentration an Substrat B (oder A) für einige Konzentrationen von A (oder B) gemessen. Die Auswertung kann nach *Lineweaver* und *Burk* erfolgen. Aus der Gl. (2.56) für den „*random mechanism*" wird nach Umformung:

$$\frac{1}{v_0} = \left[\frac{K_b}{V} + \frac{K_{ia} \cdot K_b}{(A_0)V}\right]\frac{1}{(B_0)} + \left[1 + \frac{K_a}{(A_0)}\right]\frac{1}{V} \tag{2.61}$$

Aufgetragen wird zunächst $1/v_0$ gegen $1/(B_0)$. Aus dem erhaltenen Diagramm (Abb. 2.25) werden dann die für verschiedene (A_0)-Werte sich ergebenden Steigungen und Ordinatenabschnitte entnommen

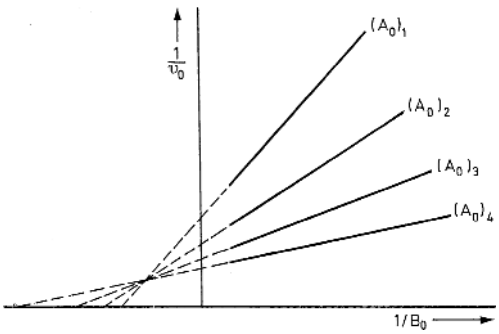


Abb. 2.25. Auswertung einer Zwei-Substrat-Reaktion, die über einen ternären Enzym-Substrat-Komplex verläuft (nach *Lineweaver* und *Burk*) $(A_0)_4 > (A_0)_3 > (A_0)_2 > (A_0)_1$

$$\text{Steigung} = \frac{K_b}{V} + \frac{K_{ia} \cdot K_b}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)}$$

$$\text{Ordinatenabschnitt} = \frac{1}{V} + \frac{K_a}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)} \tag{2.62}$$

und gegen $1/(A_0)$ aufgetragen. Man erhält zwei Geraden (Abb. 2.26, a und b), aus deren Steigun-

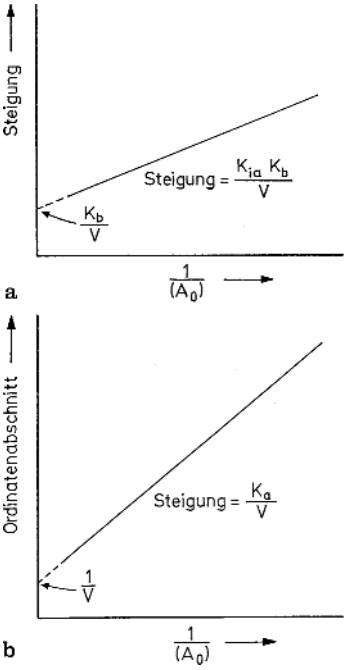


Abb. 2.26. Auftrag der Steigungen **a** und der Ordinatenabschnitte **b** aus Abb. 2.25 gegen $1/(A_0)$

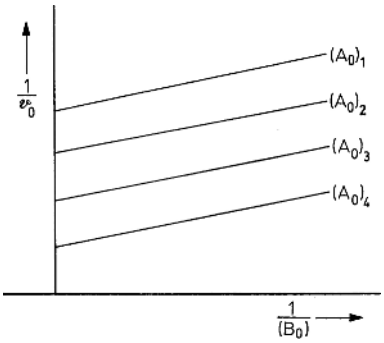


Abb. 2.27. Auswertung einer Zwei-Substrat-Reaktion, die über einen binären Enzym-Substrat-Komplex verläuft (nach *Lineweaver* und *Burk*) $(A_0)_4 > (A_0)_3 > (A_0)_2 > (A_0)_1$

gen und Ordinatenabschnitten die Konstanten K_a, K_b, K_{ia} und die maximale Geschwindigkeit V berechnet werden können. Verläuft die Katalyse über den Ping-Pong-Mechanismus, so ergibt der Auftrag $1/v_0$ gegen $1/(B_0)$ eine Schar paralleler Geraden (Abb. 2.27), die wie oben beschrieben weiter ausgewertet werden.

Aus einem Vergleich der Abb. 2.25 und 2.27 folgt, daß die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration eine Unterscheidung zwischen ternärem und binärem Enzym-Substrat-Komplex gestattet. Nicht möglich ist dagegen auf diesem Wege die Unterscheidung zwischen einem „ordered" und einem „random" Mechanismus.

2.5.1.3 Allosterisch regulierte Enzyme

Wir haben schon einige Enzyme kennengelernt, die aus mehreren Protomeren bestehen (cf. Tab. 1.26). Arbeiten die Protomeren bei der Katalyse unabhängig voneinander, so gilt die unter 2.5.1.1 und 2.5.1.2 dargestellte *Michaelis-Menten*-Kinetik. Enzyme, deren Untereinheiten kooperieren, weichen davon ab. Insbesondere bei positiver Kooperation, wenn das Enzym z.B. durch das Substrat aktiviert wird, führt die Auftragung von v_0 gegen (A_0) nicht zu einer Hyperbel, sondern zu einer Sättigungskurve mit sigmoidem Verlauf (Abb. 2.28).

Zu den Enzymen, deren Kinetik nicht der Beziehung nach *Michaelis* und *Menten* folgt, gehören die allosterisch regulierten Enzyme. Sie besitzen neben dem aktiven Zentrum einen Ort, an dem der allosterische Effektor (Substrat, Cosubstrat oder eine andere niedermolekulare Substanz) reversibel gebunden wird. Allosterisch regulierte Enzyme sind in der Regel an Kontrollstellen des Stoffwechsels wirksam. Ein Beispiel ist die Phosphofructokinase, die bei der Glykolyse und alkoholischen Gärung die Phosphorylierung von Fructose-6-phosphat katalysiert und in Gegenwart von ATP durch ihr Substrat aktiviert wird (positive Kooperation).

Zur sicheren experimentellen Unterscheidung eines nicht der Regulation unterliegenden Enzyms von einem allosterisch regulierten Enzym werden die Substratkonzentrationen, für die $v_0 = 0{,}1$ V und $v_0 = 0{,}9$ V gilt, ins Verhältnis gesetzt:

$$R_S = \frac{(A_0)_{0,9\,V}}{(A_0)_{0,1\,V}} \tag{2.63}$$

Für alle Enzyme, die der Gleichung nach *Michaelis–Menten* gehorchen, beträgt das so definierte Substratverhältnis $R_s = 81$. Bei allosterisch regulierten Enzymen liegt der R_s-Wert entweder deutlich darunter oder darüber. $R_s < 81$ bedeutet positive Kooperation: Jedes gebundene Effektormolekül beschleunigt die Bindung des Substrates und fördert damit die katalytische Aktivität (Fall b in Abb. 2.28). $R_s > 81$ bedeutet negative Kooperation: Der Effektor (allosterischer Inhibitor) verzögert die Bindung weiterer Substratmoleküle (Fall c in Abb. 2.28).

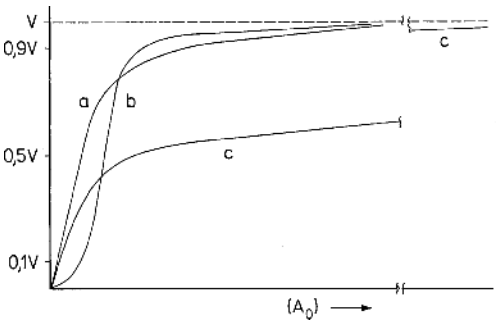
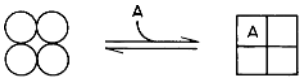


Abb. 2.28. Einfluß der Substratkonzentration auf die Geschwindigkeit der Katalyse. *a* Enzym, das der *Michaelis-Menten*-Kinetik gehorcht, *b* Allosterisch reguliertes Enzym mit positiver Kooperativität, *c* Allosterisch reguliertes Enzym mit negativer Kooperativität

Zur Erklärung der allosterischen Effekte sind verschiedene Modelle entwickelt worden, von denen hier nur das von *Monod, Wyman* und *Changeux* (1965) beschriebene Symmetrie-Modell in vereinfachter Form erläutert werden soll und zwar für den Fall des Substrates als positiv wirkendem allosterischen Effektor.

Die Protomeren eines allosterisch regulierten Enzyms existieren danach in zwei Konformationen, von denen die eine mit hoher (R-Form) und die andere mit geringer Affinität (T-Form) das Substrat bindet. Zwischen den Protomeren des Enzymmoleküls bestehen Wechselwirkungen. Sie bewirken, daß die Bindung des allosterischen Effektors durch ein Protomeres eine Umfaltung sämtlicher Untereinheiten in die aktivere Konformation induziert.

Nehmen wir an, die R- und T-Formen eines aus vier Protomeren bestehenden Enzyms befinden sich in einem Gleichgewicht, das ganz auf der Seite der T-Form liegt:



(2.64)

Eine Zugabe des Substrates, das hier gleichzeitig als allosterischer Effektor wirken soll, hat zur Folge, daß die Gleichgewichtslage von der T- zur katalytisch wesentlich aktiveren R-Form verschoben wird. Da ein Substratmolekül vier katalytische Zentren aktiviert, wird der starke Anstieg in der Aktivität des Enzyms bei nur geringer Zunahme der Substratkonzentration verständlich.

Eine Gleichung, die *Hill* schon 1913 für die sigmoid verlaufende Sauerstoffbindung des Hämoglobins gefunden hat, ist auch zur quantitativen Beschreibung der sigmoiden Sättigungskurve allosterischer Enzyme geeignet:

$$v_0 = \frac{V\,(A_0)^n}{K' + (A_0)^n} \tag{2.65}$$

Die Gleichung sagt, daß die Geschwindigkeit der Katalyse in der n-ten Potenz der Substratkonzentration steigt, wenn (A_0) klein gegenüber K ist. Der *Hill*- Koeffizient n ist ein Maß für die Sigmoidität der Kurve und damit für die Cooperativität des Enzyms. Für n = 1, geht Gl. (2.65) in das Geschwindigkeitsgesetz nach *Michaelis* und *Menten* über.

Zur Auswertung von Meßdaten wird Gl. (2.65) in die Gleichung einer Geraden umgeformt:

$$\log \frac{v_0}{V - v_0} = n \log (A_0) - \log K' \tag{2.66}$$

Die Steigung der Geraden (Abb. 2.29) ergibt den *Hill*-Koeffizienten n. Die Konstante K ist nicht äquivalent mit der Substratkonzentration, die zur Erzielung einer Geschwindigkeit $v_0 = 0{,}5\,V$ aufgewendet werden muß (cf. 2.5.1.1.1), denn aus Gl. (2.66) folgt für diese Bedingung:

$$\log \frac{0.5\,V}{0.5\,V} = 0 = n \cdot \log(A_0)_{0.5\,V} - \log K'$$

$$K' = (A_0)^n_{0.5\,V} \tag{2.67}$$

2.5.2 Einfluß von Inhibitoren

Die katalytische Aktivität eines Enzyms wird neben der Substratkonzentration auch durch die Art und Konzentration von *Effektoren* beeinflußt. Unter diesem Oberbegriff werden *Inhibitoren*, d.h. Stoffe, welche die Geschwindigkeit der Katalyse reduzieren, und *Aktivatoren*, d.h. Stoffe, die den entgegengesetzten Effekt ausüben, zusammengefaßt. Zu den Aktivatoren gehören u.a. Verbindungen und Metallionen, die als prosthetische Gruppen wirksam sind oder die Konformation des Enzyms bzw. den Enzym-Substrat-Komplex stabilisieren (cf. 2.3.2 und 2.3.3). Hier soll näher der Einfluß der Inhibitoren diskutiert werden.

Inhibitoren sind als Bestandteile von Lebensmitteln identifiziert worden. Gefunden wurden

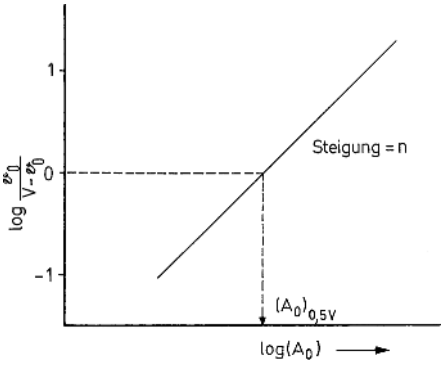


Abb. 2.29. Lineare Darstellung der *Hill*-Gleichung

z.B. bestimmte Proteine, die spezifisch Proteinasen (cf. 16.2.3), Amylasen oder β-Fructofuranosidasen hemmen. Weiterhin enthalten Lebensmittel Substanzen, die unspezifisch ein breites Spektrum von Enzymen hemmen können. Dazu gehören die phenolischen Inhaltsstoffe (cf. 18.1.2.5) und die Senföle (cf. 17.1.2.6.5). Darüber hinaus kann ein Lebensmittel mit Bioziden, Schwermetallen und anderen Umweltchemikalien kontaminiert (cf. Kap. 9) sein, die unter Umständen als Inhibitoren wirksam sein können. Insbesondere muß bei der enzymatischen Analyse von Lebensmittelbestandteilen diese Möglichkeit beachtet werden.

Zur Unterdrückung unerwünschter enzymatischer Reaktionen werden Lebensmittel in der Regel erhitzt (cf. 2.5.4). Inhibitoren werden bei der Lebensmittelherstellung in der Regel nicht angewandt. Eine der wenigen Ausnahmen ist der Zusatz von SO_2 (z.B. als Inhibitor der Phenoloxidase, cf. 8.12.6).

Das umfangreiche Material, das über die Wirkungsweise von Inhibitoren bekannt geworden ist, wurde von der biochemischen Forschung erarbeitet, da Versuche mit Inhibitoren wichtige Informationen über die Art der funktionellen Gruppe des aktiven Zentrums und über den Mechanismus der Katalyse ergeben (cf. 2.4.1.1). Basierend auf der Kinetik werden die Inhibitoren zunächst in zwei Gruppen eingeteilt, je nachdem, ob sie *irreversibel* oder *reversibel* mit dem Enzym reagieren.

2.5.2.1 Irreversible Hemmung

Irreversible Inhibitoren reagieren mit dem Enzym meist kovalent; die entstehende Verbindung EI dissoziiert nicht:

$$E + I \xrightarrow{k_1} EI \qquad (2.68)$$

Die Geschwindigkeit der Hemmung hängt von der Geschwindigkeitskonstanten k_1 in Gl. (2.68), von der Enzymkonzentration (E) und von der Inhibitorkonzentration (I) ab. Die irreversible Hemmung ist somit eine Funktion der Reaktionszeit und sie kann durch die Verdünnung des Reaktionsmediums auch nicht zum Teil wieder rückgängig gemacht werden. Diese beiden Kriterien dienen zur Unterscheidung von der reversiblen Hemmung. Beispiele für irreversible Hemmungen sind die Reaktion von SH-Gruppen eines Enzyms mit Jodessigsäure:

$$\text{Enz-SH} + \text{ICH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{Enz-S-CH}_2\text{-COOH} + \text{HI} \qquad (2.69)$$

und die Reaktionen der unter 2.4.1.1 beschriebenen Inhibitoren.

2.5.2.2 Reversible Hemmung

Die reversible Hemmung ist charakterisiert durch ein Gleichgewicht zwischen Enzym und Inhibitor:

$$E + I \rightleftharpoons EI \quad (a)$$

$$\frac{(E) \cdot (I)}{(EI)} = K_i \quad (b) \qquad (2.70)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_i, auch Inhibitorkonstante genannt, ist das Maß für den Hemmeffekt: Je kleiner der Wert für K_i, um so größer ist die Affinität des Inhibitors zum Enzym.

Auf Grund der Kinetik lassen sich drei Formen der reversiblen Enzym-Hemmung unterscheiden, die kompetitive, die nichtkompetitive und die unkompetitive Inhibierung (Beispiele in Tab. 2.10). Weitere Fälle, wie allosterische Hemmung, teilweise kompetitive oder teilweise nichtkompetitive Hemmung werden hier nicht behandelt.

2.5.2.2.1 Kompetitive Hemmung

Der Inhibitor reagiert nur mit dem freien Enzym und tritt dabei in Konkurrenz zum Substrat:

$$E + I \rightleftharpoons EI \qquad E + A \rightleftharpoons EA \qquad (2.71)$$

Nach der steady state Theorie folgt für die Ein-Substrat-Reaktion:

$$v_0 = \frac{V(A_0)}{K_m\left(1 + \frac{(I)}{K_i}\right) + (A_0)} \qquad (2.72)$$

Die Anwesenheit des Inhibitors wirkt sich in einer scheinbaren Vergrößerung der *Michaelis*-Konstanten um den Faktor

Tabelle 2.10. Beispiele reversibler Enzym-Hemmung

Enzym	EC-Nr.	Substrat	Inhibitor	Typ der Hemmung[a]	K_i (mol/l)
Glucose-Dehydrogenase	1.1.1.47	Glucose/NAD	Glucose-6-phosphat	K	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$
Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase	1.1.1.49	Glucose-6-ph./NADP	Phosphat	K	$1 \cdot 10^{-1}$
Succinat-Dehydrogenase	1.3.99.1	Succinat	Fumarat	K	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$
Kreatinkinase	2.7.3.2	Creatin/ATP	ADP	NK	$2 \cdot 10^{-3}$
Glucokinase	2.7.1.2	Glucose/ATP	D-Mannose,	K	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
			2-Deoxyglucose,	K	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
			D-Galactose	K	$6{,}7 \cdot 10^{-1}$
Hexosediphosphatase	3.1.3.11	D-Fructose-1,6-diphosph.	AMP	NK	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
α-Glucosidase	3.2.1.20	p-Nitrophenyl-α-D-glucopyranosid	Saccharose,	K	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$
			Turanose	K	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Cytochromoxidase	1.9.3.1	Ferrocytochrom c	Azid	UK	

[a] K: kompetitiv, NK: nichtkompetitiv, UK: unkompetitiv.

$$1 + \frac{(I)}{K_i} \tag{2.73}$$

aus. Ein solcher Effekt kann bei der enzymatischen Substrat-Bestimmung von Nutzen sein (cf. 2.6.1.3). Für (I) = 0 geht Gl. (2.72) in die *Michaelis-Menten*-Gleichung Gl. (2.41) über.

Die graphische Auswertung nach *Lineweaver* und *Burk* (Abb. 2.30 a) zeigt, daß V durch einen kompetitiven Inhibitor nicht verändert wird, da er durch eine entsprechende hohe Substratkonzentration vom Enzym vollständig verdrängt werden kann (cf. Anwendung in Abb. 2.49). Bei Kenntnis von K_m läßt sich K_i aus dem Abszissenabschnitt in Abb. 2.30 a berechnen.

2.5.2.2.2 Nichtkompetitive Hemmung

Der nichtkompetitive Inhibitor wird nicht vom aktiven Zentrum, sondern von einer anderen Stelle des Enzyms gebunden; er reagiert demzufolge nicht nur mit dem freien Enzym, sondern auch mit dem Enzym-Substrat-Komplex, so daß drei Vorgänge parallel ablaufen:

$$E + A \rightleftharpoons EA \qquad E + I \rightleftharpoons EI$$
$$EA + I \rightleftharpoons EAI \tag{2.74}$$

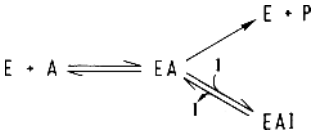
Unter der Annahme, daß EAI und EI katalytisch inaktiv und die Dissoziationskonstanten K_i und K_{EAi} numerisch gleich sind, wird nach Umformung in die reziproke Form folgende Gleichung erhalten:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V}\left(1 + \frac{(I)}{K_i}\right)\frac{1}{(A_0)} + \frac{1}{V}\left(1 + \frac{(I)}{K_i}\right) \tag{2.75}$$

Der graphischen Auswertung (Abb. 2.30 b) ist zu entnehmen, daß nicht K_m, sondern nur V durch den Inhibitor beeinflußt wird, da er die Konzentration an verfügbarem Enzym herabsetzt.

2.5.2.2.3 Unkompetitive Hemmung

Hier reagiert der Inhibitor nur mit dem Enzym-Substrat-Komplex:



(2.76)

Umgeformt zur Gleichung einer Geraden lautet das Geschwindigkeitsgesetz für diesen Fall:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V}\frac{1}{(A_0)} + \frac{1}{V}\left(1 + \frac{(I)}{K_i}\right) \tag{2.77}$$

Die graphische Auswertung (Abb. 2.30 c) zeigt, daß der unkompetitive Inhibitor sowohl V als auch K_m, nicht aber das Verhältnis K_m/V verändert. Die unkompetitive Hemmung tritt bei Ein-Substrat-Reaktionen sehr selten und bei Zwei-Substrat-Reaktionen häufiger auf.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die drei Typen von reversiblen Inhibitoren durch Auftragung der Meßwerte nach *Lineweaver* und *Burk* (Abb. 2.30) erkannt werden können.

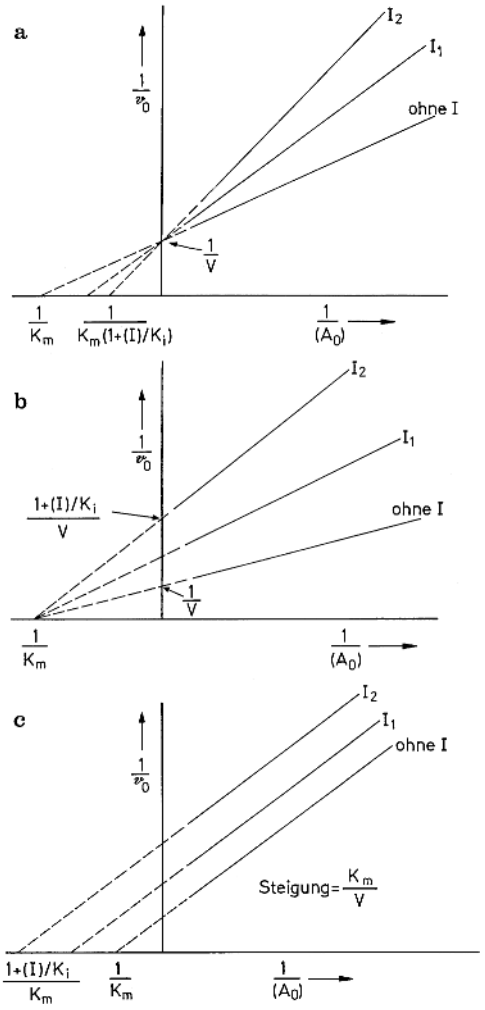


Abb. 2.30. Auswertung inhibierter Enzymreaktionen nach *Lineweaver* und *Burk* (I_1) < (I_2). **a** Kompetitive Hemmung; **b** Nichtkompetitive Hemmung; **c** Unkompetitive Hemmung

2.5.3 Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration (pH)

Jedes Enzym ist nur in einem beschränkten pH-Bereich katalytisch aktiv; es hat in der Regel ein mehr oder minder scharf ausgeprägtes pH-Optimum, das häufig um pH 5,5–7,5 liegt (Tab. 2.11). Die Lage des Optimums wird mitunter von der Art und der Ionenstärke des zur Messung verwendeten Puffers beeinflußt. Die Empfindlichkeit, mit der Enzyme auf Veränderungen des pH reagieren, hat zwei Ursachen:

a) Veränderungen in der Proteinstruktur bis hin zur irreversiblen Denaturierung.
b) Die katalytische Aktivität hängt davon ab, daß die prototropen Gruppen des aktiven Zentrums sich in einem bestimmten Ladungszustand befinden (cf. 2.4.2.4).

Bei einem dissoziablen Substrat kann zusätzlich noch der Einfluß des pH auf dessen Ionisierung für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung sein; dieser Effekt muß gesondert bestimmt werden. Hier wollen wir nur die unter b) genannten Einflüsse betrachten, wobei Vereinfachungen gemacht werden.

Ein Enzym E und der mit dem Substrat A entstehende Enzym-Substrat-Komplex EA bilden in Abhängigkeit vom pH folgende Gleichgewichte:

$$E^{n+1} \underset{}{\overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} E^{n} \overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} E^{n-1}$$

$$E^{n+1}A \overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} E^{n}A \overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons} E^{n-1}A \qquad (2.78)$$

Welche dieser Ladungszustände von E und von EA an der Katalyse beteiligt sind, folgt aus der pH-Abhängigkeit von V und K_m:

a) Aus der Auftragung von K_m gegen den pH ergeben sich die prototropen Gruppen des Enzyms, die an der Bindung des Substrates und/oder an der Aufrechterhaltung seiner aktiven Konformation mitwirken. Das Ergebnis ist in der Regel einer der folgenden vier in Abb. 2.31 zusammengestellten Fälle:
   Abb. 2.31 a: K_m ist unabhängig vom pH im Bereich pH 4–9, d.h. die Formen E^{n+1}, E^n und E^{n-1} können das Substrat binden.
   Abb. 2.31 b und c: K_m hängt von einer prototropen Gruppe ab, deren pK-Wert (Wendepunkt der Kurve) unterhalb (Abb. 2.31 b) bzw. oberhalb des Neutralpunktes (Abb. 2.31 c) liegt. Im ersten Fall sind E^n und E^{n-1} und im zweiten Fall E^{n+1} und E^n die aktiven Formen bei der Substratbindung.
   Abb. 2.31 d: K_m hängt von zwei prototropen Gruppen ab; die aktive Form bei der Substratbindung ist E^n.
b) Die Beteiligung prototroper Gruppen an der Umwandlung des Enzym-Substrat-Kom-

Tabelle 2.11. pH-Optimum einiger Enzyme

Enzym	Herkunft	Substrat	pH-Optimum
Pepsin	Magen	Proteine	2
Chymotrypsin	Pankreas	Proteine	7,8
Papain	Tropische Pflanze	Proteine	7–8
Lipase	Mikroorganismen	Olivenöl	5–8
α-Glucosidase (Maltase)	Mikroorganismen	Maltose	6,6
β-Amylase	Malz	Stärke	5,2
β-Fructofuranosidase (Invertase)	Tomaten	Saccharose	4,5
Pektin-Lyase	Mikroorganismen	Pektinsäure	9,0–9,2
Xanthinoxidase	Milch	Xanthin	8,3
Lipoxygenase, Typ I[a]	Soja	Linolsäure	9,0
Lipoxygenase, Typ II[a]	Soja	Linolsäure	6,5

[a] vgl. 3.7.2.2.

plexes in das Produkt tritt hervor, wenn das Enzym mit dem Substrat gesättigt ist, d.h. wenn Gl. (2.40) gilt, durch die V definiert ist. Die Auftragung von V gegen den pH ergibt grundsätzlich dieselben vier Fälle wie in Abb. 2.31 dargestellt, doch beziehen sich die Aussagen nun auf die prototropen Gruppen von EA bei der Weiterreaktion zum Produkt. Zur Verdeutlichung soll abschließend die Auswertung und Interpretation von Meßdaten an einem hypothetischen Fall erläutert werden. Wir gehen davon aus, daß bei verschiedenen pH-Werten Daten für v_0 in Abhängigkeit von der Substratkonzentration vorliegen, die z.B. nach *Lineweaver* und *Burk* ausgewertet werden können. Aus der Schar der resultierenden Geraden (Abb. 2.32) werden die Werte für K_m und V ermittelt und gegen den pH aufgetragen. Das Diagramm $K_m^{-1} = f(pH)$ (Abb. 2.33, a) entspricht Abb. 2.31 c, d.h. E^{n+1} und E^n sind aktiv bei der Bindung des Substrates.

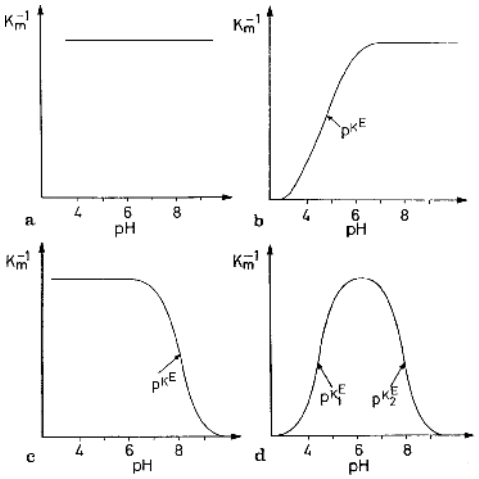


Abb. 2.31. Mögliche Wirkungen des pH auf die *Michaelis*-Konstante K_m

Aus Abb. 2.33 b folgt, daß V von einer prototropen Gruppe abhängt, deren pK-Wert unterhalb des Neutralpunktes liegt. Von den beiden im Gleichgewicht stehenden Enzym-Substrat-Komplexen $E^{n+1}A$ und E^nA ist demnach nur der zuletzt Genannte zur Umwandlung von A in das Produkt befähigt.

Damit ergibt sich in diesem Beispiel insgesamt folgende Wirkung des pH auf die Katalyse des

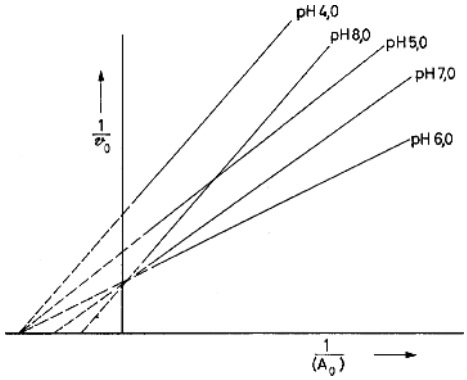


Abb. 2.32. Bestimmung von V und K_m bei verschiedenen pH-Werten

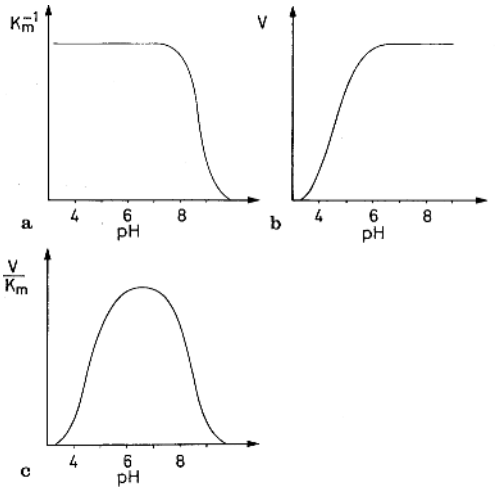
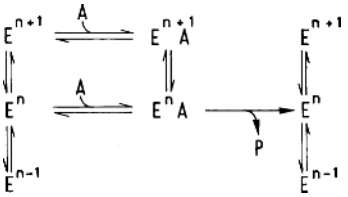


Abb. 2.33. Auswertung von K_m und V in Abhängigkeit vom pH für einen hypothetischen Fall

Enzyms:



(2.79)

Das Schema ist auch im Einklang mit dem Diagramm $V/K_m = f(pH)$ (Abb. 2.33, c), dem zu entnehmen ist, daß insgesamt zwei prototrope Gruppen des Enzyms an der Katalyse beteiligt sind.

Eine genaue Bestimmung der pK-Werte an enzymatischen Reaktionen beteiligter prototroper Gruppen ist durch andere Formen der Auswertung möglich. Eine Identifizierung der Gruppen auf Grund des pK-Wertes ist jedoch sehr problematisch, da der pK-Wert häufig stark von der Umgebung im Proteinmolekül beeinflußt wird. In diesem Zusammenhang braucht man nur daran zu denken, daß der pK-Wert der Essigsäure in Wasser 4,75 und in 80%igem Aceton etwa 7 beträgt. Aus der pH-Abhängigkeit der Enzymaktivität abgeleitete Ergebnisse geben deshalb nur erste Hinweise, die durch weitere Untersuchungen abgesichert werden müssen.

2.5.4 Einfluß der Temperatur

Thermische Prozesse spielen bei der Verarbeitung und Lagerung von Lebensmitteln eine große Rolle, da sie eine Steuerung chemischer, enzymatischer und mikrobieller Veränderungen gestatten. Durch Kühlen oder Gefrieren können unerwünschte Veränderungen verlangsamt oder sistiert werden. Durch Erhitzen können einerseits erwünschte chemische oder enzymatische Reaktionen beschleunigt, andererseits unerwünschte Veränderungen unter Inaktivierung von Enzymen oder Abtötung von Mikroorganismen verhindert werden. Tab. 2.12 informiert über Qualitätsverluste durch einige Enzyme, die z.B. durch thermische Inaktivierung ausgeschaltet werden können.

Tabelle 2.12. Thermische Inaktivierung von Enzymen zur Vermeidung von Qualitätsverlusten

Lebensmittel	Enzym	Qualitätsverlust
Produkte aus Kartoffeln, Äpfeln	Phenoloxidase	Enzymatische Bräunung
Halbreife Erbsen	Lipoxygenase, Peroxidase	Aromafehler; Bleichung
Fischprodukte	Proteinasen,	Textur (Verflüssigung)
	Thiaminasen	Vitamin B_1-Verluste
Tomatenpüree	Polygalacturonase	Textur (Verflüssigung)
Produkte aus Aprikosen	β-Glucosidase	Farbfehler
Haferflocken	Lipase, Lipoxygenase	Geschmacksfehler (bitter)
Broccoli, Blumenkohl	Cystathionin-β-Lyase (Cystin-Lyase)	Aromafehler

Die durch thermische Verfahren erzielbaren Effekte hängen von der Temperatur und von der Zeit ab, die nach Möglichkeit so gewählt werden, daß notwendige Veränderungen, also z.B. die Abtötung pathogener Mikroorganismen, gewährleistet, unerwünschte Veränderungen, also z.B. der Abbau von Vitaminen, aber so gering wie möglich sind.

2.5.4.1 Zeitabhängigkeit der Effekte

Die Geschwindigkeitsgesetze für verschiedene Typen enzymatischer Reaktionen wurden bereits in Abschnitt 2.5.1 behandelt. Die Inaktivierung von Enzymen und die Abtötung von Mikroorganismen läßt sich als Reaktion erster Ordnung darstellen:

$$c_t = c_o e^{-kt} \tag{2.80}$$

wobei c_o und c_t die Konzentrationen (Aktivitäten, Keimzahlen) zu den Zeiten 0 und t und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion sind. Für c_t und t folgen aus Gleichung 2.80:

$$\log c_t = -\frac{k}{2{,}3} \cdot t + \log c_o \tag{2.81}$$

$$t = \frac{2{,}3}{k} \log \frac{c_o}{c_t} \tag{2.82}$$

Für $c_o/c_t = 10$ gilt:

$$t = \frac{2{,}3}{k} = D \tag{2.83}$$

Der in der Praxis häufig benutzte D-Wert gibt die Zeit an, in der sich die Anfangskonzentration (-aktivität, -keimzahl) um eine Zehnerpotenz verringert hat. Er bezieht sich jeweils auf eine bestimmte Temperatur, die anzugeben ist. Für *Bacillus cereus* gilt z.B. $D_{121\,^\circ C} = 2{,}3$ s und für *Clostridium botulinum* $D_{121\,^\circ C} = 12{,}25$ s. Der D-Wert gestattet eine sehr einfache Ermittlung der für eine angestrebte Keimzahlverringerung notwendige Heißhaltezeit. Soll in einem Lebensmittel z.B. die Keimzahl von *B. cereus* bzw. *Cl. botulinum* um 7 Zehnerpotenzen herabgesetzt werden, dann sind dafür bei 121 °C Heißhaltezeiten von $2{,}3 \times 7 = 16{,}1$ s bzw. $12{,}25 \times 7 = 85{,}8$ s erforderlich.

2.5.4.2 Temperaturabhängigkeit der Effekte

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die *Arrhenius-Gleichung* beschrieben:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \tag{2.84}$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante, E_a die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und A der *Arrhenius*-Faktor sind. Die *Arrhenius*-Gleichung gibt den Zusammenhang von k und T nur angenähert wieder. Nach der Theorie des Übergangszustandes (cf. 2.2.1) wird A über einen aktiven Zustand $A^{\ddagger}$ in P überführt, der mit A im Gleichgewicht steht:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^{\ddagger} \longrightarrow P \tag{2.85}$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

$$k = M \cdot \frac{A}{A^{\ddagger}} = M \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} = M \cdot K^{\ddagger} \tag{2.86}$$

mit

$$M = \frac{k_B \cdot T}{h} = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h} \tag{2.87}$$

($K^{\ddagger}$: Gleichgewichtskonstante, k_B: *Boltzmann*-Konstante, h: *Planck*-Konstante, N_A: *Avogadro*-Zahl)
Für die Gleichgewichtskonstante gilt:

$$K^{\ddagger} = e^{-\triangle G^{\ddagger}/RT} \tag{2.88}$$

und für die Geschwindigkeitskonstante folgt daraus:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\triangle G^{\ddagger}/RT} \tag{2.89}$$

und für die freie Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} \tag{2.90}$$

Ist k für eine beliebige Temperatur bekannt, dann läßt sich $\triangle G^{\ddagger}$ nach Gleichung 2.90 berechnen. Es gilt weiterhin:

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \tag{2.91}$$

Durch Kombination mit Gleichung 2.90 ergibt sich

$$-RT \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \tag{2.92}$$

und

$$\log \frac{k}{T} = -\log \frac{h}{k_B} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{2{,}3\,RT} + \frac{T\Delta S^{\ddagger}}{2{,}3\,R} \tag{2.93}$$

Aufgrund dieser Gleichung kann $\Delta H^{\ddagger}$ graphisch ermittelt werden, wenn k für mehrere Temperaturen bekannt ist und log k/T über 1/T aufgetragen wird. $\Delta S^{\ddagger}$ ergibt sich bei bekannten $\Delta G^{\ddagger}$ und $\Delta H^{\ddagger}$ aus Gleichung 2.91.

Ein Vergleich der empirischen *Arrhenius*-Gleichung 2.84 mit der aus der Annahme eines Übergangszustandes folgenden Gleichung 2.89 zeigt, daß die Aktivierungsentropie im *Arrhenius*-Faktor A enthalten ist:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \tag{2.94 a}$$

$$k = \frac{k_B}{h} \cdot e^{-\Delta S^{\ddagger}/R} \cdot T \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \tag{2.94 b}$$

Aktivierungsenergie E_a und Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ sind auf folgende Weise miteinander verknüpft:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{2.95}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^{\ddagger}}{RT^2} \tag{2.96}$$

$$E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT \tag{2.97}$$

Die Aktivierungsenergie der *Arrhenius*-Gleichung kann aus Diagrammen, in denen log k über 1/T aufgetragen ist, ermittelt werden. Für enzymkatalysierte Reaktionen liegt E_a bei 10–60, für chemische Reaktionen bei 50–150 und für die Inaktivierung von Enzymen, die Auffaltung von Proteinen und die Abtötung von Mikroorganismen bei 250–350 kJ/mol.

Bei Enzymen, die nicht nur eine Verbindung umsetzen, kann die Aktivierungsenergie vom Substrat abhängen. Ein Beispiel ist die Alkoholdehydrogenase, die für die Aromabildung in halbreifen Erbsen Bedeutung hat (Tab. 2.13). Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion wird in diesem Fall nur wenig vom Substrat beeinflußt.

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k in Gleichung 2.80 durch Einführung des in der *Arrhenius*-Gleichung 2.84 gegebenen Ausdrucks, dann ergibt sich:

$$c_t = c_o \cdot e^{-k_o \cdot t \cdot e^{-E_a/RT}} \tag{2.98}$$

Für einen konstanten Effekt gilt:

Tabelle 2.13. Alkohol-Dehydrogenase aus Erbsen: Aktivierungsenergien für die Dehydrierung von Alkoholen und die Hydrierung von Aldehyden

Alkohol	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Aldehyd	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Ethanol	20		
n-Propanol	37	Propanal	20
2-Propenol	18		
n-Butanol	40	n-Butanal	21
n-Hexanol	35	n-Hexanal	18
2tr-Hexenol	15	2tr-Hexenal	19
		2tr-Heptenal	18

$$\frac{c_t}{c_o} = \text{const.} = e^{-k_o \cdot t \cdot e^{-E_a/RT}} \tag{2.99}$$

und

$$\ln t = +\frac{E_a}{RT} + \text{const.} \tag{2.100}$$

Trägt man in einem Diagramm ln t über 1/T auf, dann ergeben sich für verschiedene Aktivierungsenergien E_a jeweils Scharen paralleler Geraden, wobei jede Gerade einer Schar einem konstanten Effekt c_t/c_o (cf. Gleichung 2.99) entspricht (Abb. 2.34).

Für enge Temperaturbereiche wird gelegentlich eine Darstellung von log t über der Temperatur ϑ (in °C) gewählt, entsprechend

$$\log \frac{t}{t_B} = -\frac{E_a}{2{,}3\,R \cdot T_B \cdot T}(\vartheta - \vartheta_B) = \frac{1}{z}(\vartheta - \vartheta_B) \tag{2.101}$$

mit t_B als Bezugszeit und T_B bzw. ϑ_B als Bezugstemperatur in K bzw. °C. Für $\log t/t_B = 1$ gilt:

$$z = \frac{2{,}3\,R \cdot T_B \cdot T}{E_a} \tag{2.102}$$

Der in der Praxis verwendete z-Wert gibt die Temperaturerhöhung in °C an, bei der ein bestimmter Effekt in einem Zehntel der bei der Bezugstemperatur benötigten Zeit erreicht wird. Wegen der aus Gleichung 2.101 ersichtlichen Temperaturabhängigkeit des z-Wertes ist Linearität aber nur in einem sehr engen Temperaturbereich zu erwarten, so daß eine Darstellung nach Gleichung 2.100 zu bevorzugen ist.

Häufig ist in der Literatur zur Beschreibung thermischer Prozesse auch der Q_{10}-Wert anzutreffen,

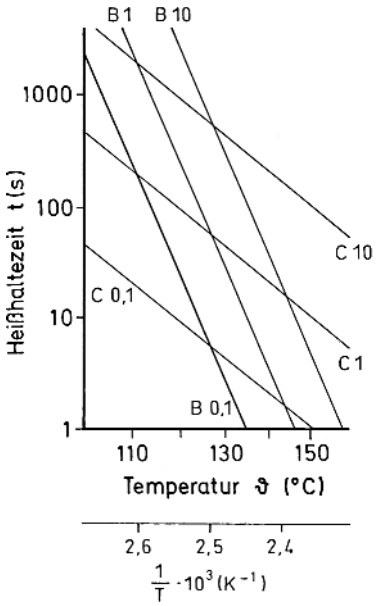


Abb. 2.34. Geraden gleicher bakteriologischer und chemischer Effekte am Beispiel der Milcherhitzung. (Die Geraden B10, B1 und B0,1 entsprechen einer Absenkung der Zahl thermophiler Sporen um 90, 9 und 1 Zehnerpotenzen gegenüber der Ausgangskonzentration; die Geraden C10, C1 und C0,1 entsprechen einem Thiaminabbau von 30%, 3% und 0,3%; nach *Kessler*, 1988)

der das Verhältnis der Geschwindigkeiten einer Reaktion bei der Temperatur $\vartheta + 10$ (°C) und ϑ (°C) angibt:

$$Q_{10} = \frac{k_{\vartheta+10}}{k_{\vartheta}} = \frac{t_{\vartheta}}{t_{\vartheta+10}} \qquad (2.103)$$

Aus Gleichung 2.101 ergibt sich in Kombination mit Gleichung 2.103 der Zusammenhang des Q_{10}-Wertes mit dem z-Wert:

$$\frac{\log Q_{10}}{10} = \frac{E_a}{2{,}3\ RT^2} = \frac{1}{z} \qquad (2.104)$$

2.5.4.3 Temperatur-Optimum

Die Geschwindigkeit enzymkatalysierter Reaktionen und das Wachstum von Mikroorganismen durchlaufen, im Gegensatz zu normalen chemischen Reaktionen, in Abhängigkeit von der Temperatur ein als „Temperatur-Optimum" bezeichnetes Maximum, das aus der Überlagerung von zwei gegenläufigen Effekten resultiert

- der Zunahme der Reaktions- bzw. Wachstumsgeschwindigkeit,
- der Zunahme der Inaktivierungs- bzw. Abtötungsgeschwindigkeit,

deren Aktivierungsenergien sich beträchtlich unterscheiden (cf. 2.5.4.2). Für die Hydrolyse von Stärke durch eine mikrobielle α-Amylase wurden z.B. aus dem *Arrhenius*-Diagramm (Abb. 2.35) folgende Aktivierungsenergien abgeleitet:

- E_a (Hydrolyse) = 20 kJ · mol^{-1}
- E_a (Inaktivierung) = 295 kJ · mol^{-1}

die innerhalb der in Abschnitt 2.5.4.2 angegebenen Grenzen liegen.
Der Unterschied in den Aktivierungsenergien hat zur Folge, daß mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Inaktivierung wesentlich stärker zunimmt als die der Katalyse. Für das gewählte Beispiel ergeben sich aus den Aktivierungsenergien die in Tab. 2.14 aufgeführten relativen Geschwindigkeiten: Steigt ϑ von 0 auf 60 °C, so verläuft die Hydrolyse nur um den Faktor 5 schneller, die Inaktivierung wird dagegen um mehr als 10 Zehnerpotenzen beschleunigt.

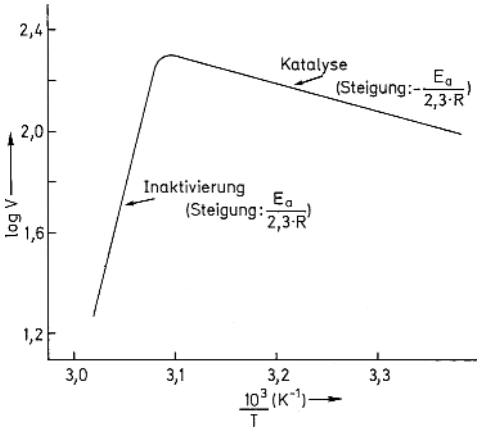


Abb. 2.35. α-Amylase aus Schimmelpilzen. Hydrolyse von Amylose in Abhängigkeit von der Temperatur. *Arrhenius*-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Enzym-Katalyse und -Inaktivierung; V = Geschwindigkeit der Gesamtreaktion

Tabelle 2.14. Einfluß der Temperatur auf die α-Amylase: Relative Geschwindigkeiten der Hydrolyse und Inaktivierung

Temperatur (°C)	Relative Geschwindigkeit[a]	
	Hydrolyse	Inaktivierung
0	1,0	1,0
10	1,35	$1{,}0 \cdot 10^2$
20	1,8	$0{,}7 \cdot 10^4$
40	3,0	$1{,}7 \cdot 10^7$
60	4,8	$1{,}5 \cdot 10^{10}$

[a] Die Werte wurden aus den Aktivierungsenergien 20 kJ · mol^{-1} (Hydrolyse) bzw. 295 kJ · mol^{-1} (Inaktivierung) berechnet.

Das Wachstum von Mikroorganismen zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit und läßt sich nach der *Arrhenius*-Gleichung darstellen (Abb. 2.36), wenn k durch die Wachstumsgeschwindigkeit ersetzt und E_a als Temperaturkenngröße μ für das Wachstum aufgefaßt wird.
Detaillierte Kenntnisse über den Zusammenhang von Wachstumsgeschwindigkeit und Temperatur bei Mikroorganismen sind für die optimale Führung thermischer Prozesse (Erhitzen, Kühlen, Gefrieren) zur Erhaltung der Lebensmittelqualität von großer Bedeutung.
Der große Unterschied in den Aktivierungsenergien für die Abtötung von Mikroorganismen und für normale chemische Reaktionen hat in der Lebensmitteltechnologie einen Trend zu Hochtemperatur-Kurzzeit-Prozessen (High-temperature short-time, HTST) ausgelöst, da bei höheren Temperaturen die Geschwindigkeit der erwünschten Abtötung von Mikroorganismen größer ist als die unerwünschter chemischer Reaktionen.

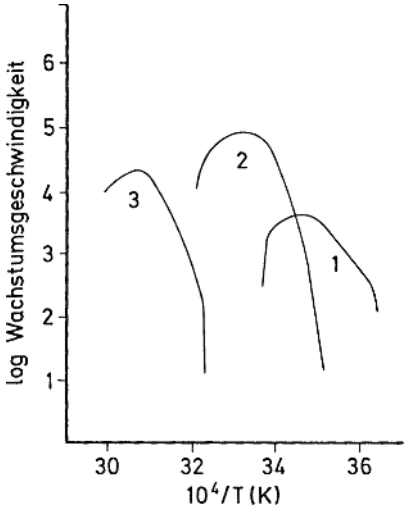


Abb. 2.36. Wachstumsgeschwindigkeit und Temperatur bei *1*) psychrophilen (*Vibrio AF-1*), *2*) mesophilen (*E. coli K-12*) und *3*) thermophilen (*Bacillus cereus*) Mikroorganismen (nach *Herbert*, 1989)

2.5.4.4 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität von Enzymen ist sehr unterschiedlich. Manche verlieren schon bei tiefen Temperaturen ihre katalytische Aktivität; andere vertragen – zumindest kurzfristig – eine höhere thermische Belastung. In einigen seltenen Fällen ist die Stabilität bei niedrigen Temperaturen sogar geringer als bei mittleren.

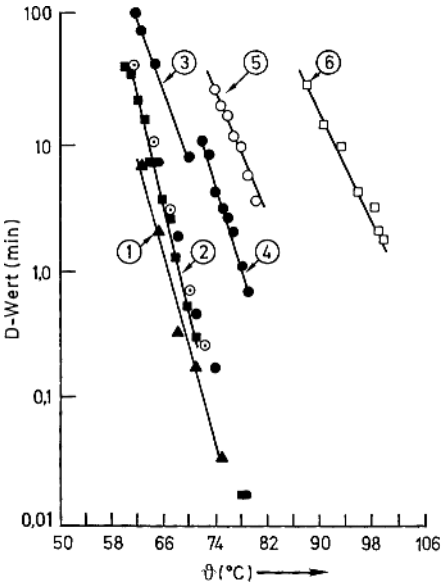


Abb. 2.37. Thermische Inaktivierung von Enzymen in der Milch: (*1*) Lipase (Inaktivierung 90%), (*2*) alkalische Phosphatase (90%), (*3*) Katalase (80%), (*4*) Xanthinoxidase (90%), (*5*) Peroxidase (90%), (*6*) saure Phosphatase (99%)

In der Milch (Abb. 2.37) sind die Lipase und die alkalische Phosphatase thermolabil, die saure Phosphatase ist dagegen relativ stabil. Die alkalische Phosphatase, deren Aktivität einfacher bestimmt werden kann als die der Lipase, wird deshalb zur Unterscheidung von roher und pasteurisierter Milch herangezogen. Von den in Abb. 2.38 aufgeführten Enzymen der Kartoffel fällt beim Erhitzen zuletzt die Peroxidase aus. Bei Gemüsen ist dieses Erscheinungsbild häufiger anzutreffen. In diesen Fällen ist die Peroxidase als Indikator für eine vollständige Inaktivierung aller Enzyme, z.B. im Blanchierprozeß, geeignet. Neuere Entwicklungen gehen aber dahin, die Inaktivierung auf die Enzyme zu beschränken, die bei der Lagerung des Produktes einen Qualitätsabfall verursachen können. Ein Beispiel sind halbreife Erbsen, bei denen die Lipoxygenase den Verderb verursacht. Da die Lipoxygenase labiler ist als die Peroxidase, werden halbreife Erbsen ausreichend, aber schonender blanchiert, wenn man den Prozeß auf die Inaktivierung der Lipoxygenase und nicht der Peroxidase ausrichtet.

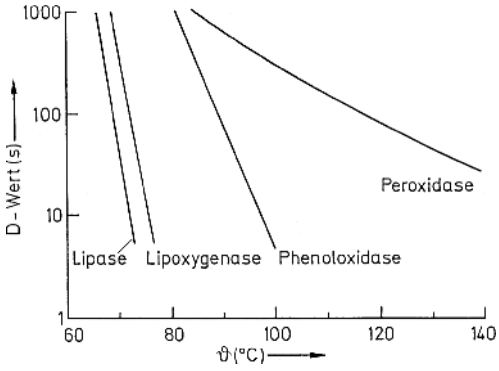


Abb. 2.38. Thermische Inaktivierung (90%) von Enzymen in Kartoffeln

Bei thermischer Belastung erleidet das Enzymprotein die unter 1.4.2.4 für Proteine allgemein dargestellten Veränderungen. Bei Enzymen sind die Auswirkungen mit besonders großer Empfindlichkeit nachzuweisen, da schon geringe Konformationsveränderungen des aktiven Zentrums den Verlust der katalytischen Aktivität zur Folge haben können.

Die Inaktivierungs- bzw. Abtötungsgeschwindigkeit von Enzymen und Mikroorganismen hängt von mehreren Faktoren ab. Hervorzuheben ist der Einfluß des pH-Wertes. Die aus Erbsen isolierte Lipoxygenase denaturiert wie viele andere Enzyme am pH ihres isoelektrischen Punktes (pH 5,9) am langsamsten (Abb. 2.39).

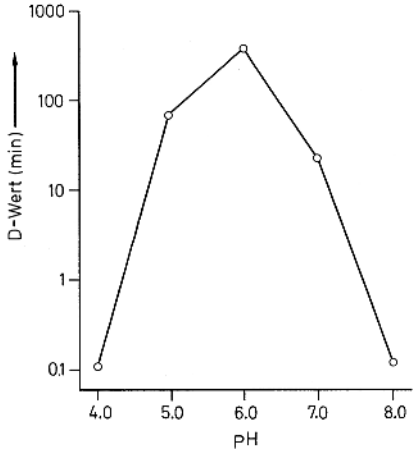


Abb. 2.39. Lipoxygenase isoliert aus Erbsen – Inaktivierung bei 65 °C in Abhängigkeit vom pH

Für technisch interessante Proteinasen sind in Tab. 2.21 Angaben über die thermische Stabilität zusammengestellt. Die am isolierten Enzym gewonnenen Daten können nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse im Lebensmittelrohstoff übertragen werden, denn in seiner natürlichen Umgebung ist ein Enzym in der Regel wesentlich stabiler. Durch weitere Untersuchungen, insbesondere über den Wärmeübergang im Lebensmittel, ist es in Einzelfällen gelungen, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem der Grad der Inaktivierung im Lebensmittel aus Daten über die thermische Stabilität des isolierten Enzyms berechnet werden kann. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden zeigt Abb. 2.40.

In Gemüsen, deren Enzyme durch Blanchieren inaktiviert sind, kann bei der Lagerung Peroxidaseaktivität wieder auftreten. Die Ursachen der Reaktivierung, die auch bei der alkalischen Phosphatase der Milch beobachtet worden ist, sind noch unbekannt.

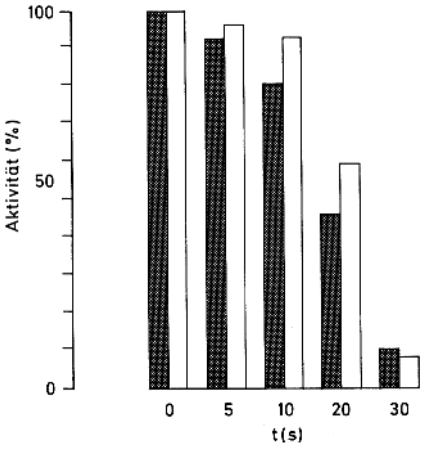


Abb. 2.40. Blanchieren halbreifer Erbsen bei 95 °C – Inaktivierung der Lipoxygenase (nach *Svensson*, 1977). ■ Experimentell gefunden, □ berechnet

Beim Unterschreiten des Gefrierpunktes verhalten sich Enzyme unterschiedlich. Änderungen der Aktivität hängen von der Art des Enzyms und von einer Reihe, zum Teil gegenläufiger Faktoren ab. So wird die Aktivität positiv beeinflußt durch Erhöhung der Konzentrationen an Enzym und Substrat infolge Eiskristallbildung, positiv oder negativ durch pH-Verschiebungen, und negativ durch den Viskositätsanstieg des Mediums, der zunehmend die Diffusion des Substrates behindert. Im völlig durchgefrorenen Lebensmittel ($T <$ Phasenumwandlungstemperatur T'_g, cf. 0.3.3 u. Tab. 0.8), ein Zustand, der häufig erst bei sehr tiefen Temperaturen erreicht wird, ruht die katalytische Aktivität; nur relativ wenige Enzyme werden durch Einfrieren irreversibel geschädigt.

2.5.5 Einfluß des Druckes

Das Wachstum von Mikroorganismen und die Aktivität von Enzymen können durch die Anwendung hoher Drücke gehemmt werden. Dies ermöglicht die Konservierung von Lebensmitteln unter weitgehendem Erhalt empfindlicher Nähr- und Aromastoffe. Einige Produkte, die auf diese schonende Weise haltbar gemacht worden sind, haben inzwischen Marktreife erlangt. Mikroorganismen sind relativ empfindlich gegenüber hohem Druck, da ihr Wachstum schon bei Anwendung von 300–600 MPa gehemmt wird, wobei ein niedriger pH-Wert die Wirkung verstärkt. Bakteriensporen halten dagegen Drücke von > 1 200 MPa aus.

Im Unterschied zu einer thermischen Belastung wird die Primärstruktur von Proteinen unter hohem Druck bei Raumtemperatur nicht angegriffen, sondern es werden nur H-Brücken, Ionenbeziehungen und hydrophobe Wechselwirkungen aufgebrochen. Vergleichsweise niedrige Drücke (< 150 MPa) reichen aus, Quartärstrukturen in Untereinheiten zu dissoziieren. Höhere Drücke (> 1 200 MPa) verändern die Tertiärstruktur und sehr hohe Drücke lösen H-Brücken, die die Sekundärstruktur stabilisieren. Hoher Druck verändert auch die Hydratation der Proteine, da Wassermoleküle in Hohlräume gedrückt werden, die sich im hydrophoben Innern des Proteinmoleküls befinden können. Verallgemeinernd kann man sagen, daß Proteine bei Raumtemperatur durch Drücke oberhalb 300 MPa irreversibel denaturiert werden, während darunter liegender Druck nur reversible Veränderungen der Proteinstruktur verursacht.

Bei Enzymen können schon geringe Veränderungen in der sterischen Anordnung und Mobilität der Aminosäurereste, die an der Katalyse mitwirken, zum Verlust der Aktivität führen. Dennoch ist oft relativ hoher Druck zur Hemmung von Enzymen erforderlich. Der Aufwand kann aber durch Erhöhung der Temperatur gesenkt werden wie das Beispiel α-Amylase in Abb. 2.41 zeigt. Während 550 MPa bei 25 °C erforderlich sind, damit das Enzym mit einer Geschwindigkeitskonstanten (Reaktion 1. Ordnung) von $k = 0{,}01\ min^{-1}$ inaktiviert wird, sind es bei 50 °C nur 340 MPa.

Zu beachten ist aber, daß Änderungen in der Konformation der Polypeptidkette, die insbesondere von niedrigen Drücken um 100 MPa ausgelöst werden, Enzyme auch aktivieren können. Da bei der Anwendung der Drucktechnik zur Herstellung stabiler Lebensmittel nicht isolierte Enzyme sondern intakte Gewebe hohen Drücken ausgesetzt werden, kann die Enzymaktivität ansteigen statt abnehmen, wenn Zellen oder Membranen unter Freisetzung von Enzym und/oder Substrat desintegriert werden.

Einige Beispiele sollen zeigen, welche Drücke angewandt werden müssen, um Enzyme zu hem-

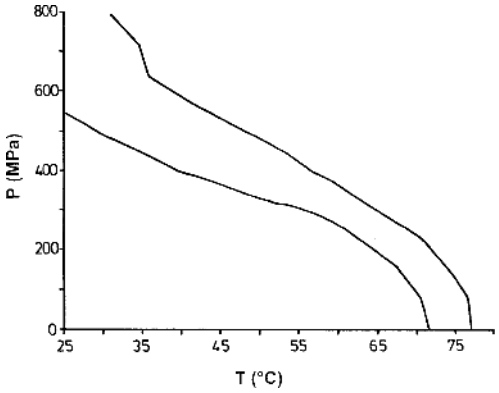


Abb. 2.41. Druck-Temperatur-Diagramm für die Inaktivierungskinetik der α-Amylase aus *Bacillus subtilis* bei pH 8,6 (nach *Ludikhuyze* et al., 1997). Bereich der Geschwindigkeitskonstanten: k = 0,01 min^{-1} (untere Linie) bis k = 0,07 min^{-1} (obere Linie)

men, deren Aktivitäten sich negativ auf die Qualität von Lebensmitteln auswirken können.

- Pektinmethylesterase (EC 3.1.1.11) verursacht bei Orangensäften eine Ausflockung von Pektinsäure (cf. 2.7.2.2.13) und senkt die Konsistenz von Tomatenprodukten. Im Orangensaft wird das Enzym durch einen Druck von 600 MPa irreversibel zu 90 % inaktiviert. Das Enzym in Tomaten ist stabiler, jedoch durch Erhöhung der Temperatur auf 59–60 °C gelingt die Inaktivierung mit 400 MPa, bei Entfernung der Ca^{2+}-Ionen sogar mit 100 MPa.
- Peroxidasen (EC 1.11.1.3) induzieren in pflanzlichen Lebensmitteln unerwünschte Aromaveränderungen. In grünen Bohnen wurde das Enzym durch eine Behandlung mit einem Druck von 900 MPa in 10 min zu 88% inaktiviert. Die Aktivität des Enzyms in Orangen sank bei Drücken über 400 MPa (32 °C) kontinuierlich auf 50% ab. Sehr hohe Drücke bei 32–60 °C steigerten dagegen die Aktivität. Möglicherweise wird die Peroxidase durch den Druck zu einem Häm(in)-Katalysator denaturiert (cf. 3.7.2.1.7).
- Lipoxygenase aus Sojabohnen (cf. 3.7.2.2): Mit Drücken bis 750 MPa und Temperaturen im Bereich 0–75 °C wurde das Enzym bei pH 8,3 in 5 min inaktiviert. Begasung mit CO_2 und Absenkung des pH auf 5,4 erniedrigten die Druckstabilität.
- Polyphenoloxydasen (cf. 2.3.3.2) in Pilzen und Kartoffeln erfordern für eine Inaktivierung Drücke von 800–900 MPa. Ein Zusatz von Glutathion (5 mmol/l) erhöht die Druckempfindlichkeit des Pilzenzyms. Offensichtlich wird in diesem Fall die Inaktivierung durch eine Reduktion von Disulfidbindungen unterstützt.

2.5.6 Einfluß des Wassergehalts

Enzyme müssen bis zu einem bestimmten Grad hydratisiert vorliegen, um aktiv zu sein. IR- und NMR-spektroskopisch wurde die Hydratation z.B. des Lysozyms verfolgt. Wie in Tab. 2.15 angegeben, hydratisieren zunächst die geladenen

Tabelle 2.15. Hydratation von Lysozym

g Wasser / g Protein	Abfolge der Hydratation	Veränderungen des Moleküls
0,0	Geladene Gruppen	Protonenumverteilung
	Ungeladene polare Gruppen (Bildung von Clustern)	Umorientierung von Disulfidbrücken
0,1	COOH-Gruppen sättigen sich	Änderungen der Konformation
	Polare Gruppen in Seitenketten sättigen sich	
0,2	Peptid-NH	Enzymatische Aktivität beginnt
0,3	Peptid-CO	
	Polare Gruppen monomolekular mit Wasser belegt	
	Apolare Seitenketten	
0,4	Enzym vollständig monomolekular mit Wasser belegt	

und dann die ungeladenen polaren Gruppen der Seitenketten. Noch bevor die polaren Gruppen monomolekular mit Wasser belegt sind, tritt enzymatische Aktivität bei einem Wassergehalt von 0,2 g/g Protein auf. Eine weiter zunehmende Hydratation, die bei 0,4 g/g Protein zu einer monomolekularen Belegung der gesamten zugänglichen Enzymoberfläche führt, steigert die Aktivität bis zu einem Grenzwert, der bei einem Wassergehalt von 0,9 g/g Protein erreicht wird und bei dem die Diffusion des Substrates zum aktiven Zentrum des Enzyms voll gewährleistet zu sein scheint.

Für die Haltbarmachung von Lebensmitteln ist es wichtig, daß die Aktivität von Enzymen vollständig gehemmt ist, wenn die Lagertemperatur unter der Phasenumwandlungstemperatur T_g bzw. T'_g liegt (cf. 0.3.3). Entsprechend wurde in einem Modellsystem, das neben Glucoseoxidase, Glucose und Wasser noch Saccharose und Maltodextrin (10 DE) zur Einstellung von T'_g-Werten von $-9{,}5$ bis $-32\,^{\circ}C$ enthielt, Glucose nur in den Proben, die oberhalb, und nicht in denen, die unterhalb T'_g zwei Monate gelagert worden waren, enzymatisch oxidiert.

2.6 Enzymatische Analyse

Die enzymatische Analyse kann bei Lebensmitteln sowohl die Bestimmung von Bestandteilen, die als Substrate oder Inhibitoren von Enzymen in Frage kommen, als auch die Bestimmung von Enzymaktivitäten zum Gegenstand haben.

Außerdem werden bestimmte Enzyme als Indikatoren in Immunoassays für Lebensmittelkomponenten eingesetzt (Enzymimmunoassay).

2.6.1 Substratbestimmungen

2.6.1.1 Prinzip

Bestandteile von Lebensmitteln können mit Hilfe von Enzymen schnell, sehr empfindlich und äußerst spezifisch qualitativ und quantitativ analysiert werden (Beispiele in Tab. 2.16); langwierige Reinigungs- und Trennoperationen entfallen in der Regel.

Im enzymatischen Test wird eine fotometrische oder elektrochemische Bestimmung der

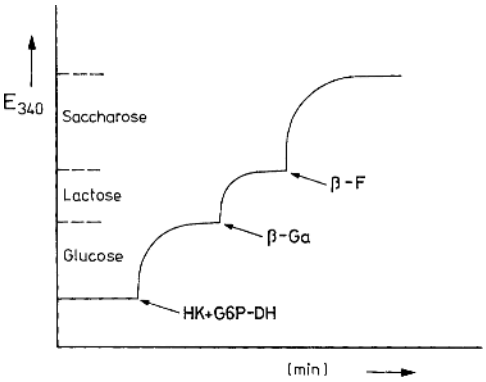


Abb. 2.42. Enzymatische Bestimmung von Glucose, Saccharose und Lactose in einem Ansatz. Nach den Cosubstraten ATP und NADP werden die Enzyme in der Reihenfolge Hexokinase (HK), Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH), β-Galactosidase (β-Ga) und β-Fructosidase (β-F) zugegeben

Reaktionspartner oder -produkte bevorzugt. Kommen sie dafür nicht in Frage, so erfolgt ihre Bestimmung im gekoppelten Test. Er wird in einem Ansatz ausgeführt und umfaßt die *Hilfsreaktion*, in der die zu analysierende Substanz umgesetzt wird, und die *Indikator-Reaktion*, die zur Messung herangezogen wird. In den meisten Fällen ist die Indikator-Reaktion der Hilfsreaktion nachgeschaltet:

$$\begin{aligned} A + B &\xrightleftharpoons{\text{Hilfs-Enzym}} P + Q \\ P + C &\xrightleftharpoons{\text{Indikator-Enzym}} R + S \end{aligned} \qquad (2.106)$$

A ist der Bestandteil eines Lebensmittels, der analysiert werden soll; gemessen wird C, R oder S. Die Gleichgewichtslage der nachgeschalteten Indikator-Reaktion ist bei einer gekoppelten Enzym-Reaktion maßgebend. Sie muß – eventuell durch Kunstgriffe – so eingestellt werden, daß in unserem Fall das Produkt P aus dem Gleichgewicht der Hilfsreaktion abgezogen wird, bevor es die Gleichgewichtskonzentration dieser Reaktion erreicht.

Durch Aneinanderreihung von Hilfsreaktionen kann man mit einer Indikator-Reaktion mehrere Inhaltsstoffe in einem Ansatz bestimmen. Ein Beispiel ist die Analyse von Glucose, Lactose und Saccharose (s. Formel 2.105).

Tabelle 2.16. Enzymatische Analyse von Lebensmittelinhaltsstoffen[a]

Inhaltsstoff	Hilfs-Reaktion	Indikator-Reaktion
Glucose	β-D-Glucose[b] + O_2 $\xrightleftharpoons[\text{oxidase}]{\text{Glucose-}}$ δ-D-Gluconolacton + H_2O_2 (a_H)	o-Dianisidin + H_2O_2 $\xrightleftharpoons{\text{Peroxidase}}$ Oxid. o-Dianisidin (a_I)
	Glucose + ATP $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Hexo-}}$ Glucose-6P (b_H)	Glucose-6P + $NADP^{\oplus}$ $\xrightleftharpoons[\text{Dehydrogenase}]{\text{Glucose-6P-}}$ Gluconat-6P + $NADPH + H^{\oplus}$ (b_I)
Fructose	Fructose + ATP $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Hexo-}}$ Fructose-6P	Fructose-6P $\xrightleftharpoons[\text{Isomerase}]{\text{Glucosephosphat-}}$ Glucose-6P
Sorbit	D-Sorbit + NAD $\xrightleftharpoons[\text{drogenase}]{\text{Sorbit-Dehy-}}$ Fructose + $NADH + H^{\oplus}$	
Maltose	Maltose + H_2O $\xrightleftharpoons{\alpha\text{-Glucosidase}}$ 2 Glucose	Wie Glucose ($b_H + b_I$)
Stärke	Stärke + (n − 1) H_2O $\xrightleftharpoons[\text{glucosidase}]{\text{Amylo-}}$ n-Glucose	Wie Glucose ($b_H + b_I$)
Galactose	β-D-Galactose + $NAD^{\oplus}$ $\xrightleftharpoons[\text{Dehydrogenase}]{\text{Galactose-}}$ Galactonsäure + $NADH + H^{\oplus}$	
Ethanol	Ethanol + $NAD^{\oplus}$ $\xrightleftharpoons[\text{Dehydrogenase}]{\text{Alkohol-}}$ Acetaldehyd + $NADH + H^{\oplus}$	
Glycerin[c]	Glycerin + ATP $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Glycerin-}}$ Glycerin-1P + ADP	ADP + Phosphoenolpyruvat $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Pyruvat-}}$ ATP + Pyruvat (c)
		Pyruvat + NADH + $H^{\oplus}$ $\xrightleftharpoons[\text{Dehydrogenase}]{\text{Lactat-}}$ Lactat + $NAD^{\oplus}$ (d)
Lactat	L-Lactat über die Rückreaktion von d); D-Lactat mit Dehydrogenase entspr. Spezifität	
Kreatinin und Kreatin	Kreatinin + H_2O $\xrightleftharpoons{\text{Kreatininase}}$ Kreatin	
	Kreatin + ATP $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Kreatin-}}$ Kreatin-P + ADP; ADP wird über c) und d) bestimmt	
Einzelne Aminosäuren	$R-CH(NH_2)COOH$ $\xrightleftharpoons[\text{Decarboxylase}^{d}]{\text{Aminosäure-}}$ $R-CH_2-NH_2 + CO_2$	
L-Malat	L-Malat + $NAD^{\oplus}$ $\xrightleftharpoons[\text{Dehydrogenase}]{\text{Malat-}}$ Oxalacetat + $NADH + H^{\oplus}$	

[a] Saccharose, Lactose vgl. Abb. 2.42.
[b] Über Mutarotation wird auch das α-Anomere erfaßt.
[c] Nach Hydrolyse können mit dieser Methode auch Acylglyceride erfaßt werden.
[d] Spezifisch reagierende Decarboxylasen sind verfügbar u.a. für L-Tyrosin, L-Lysin, L-Glutaminsäure, L-Asparaginsäure, L-Arginin.

$$\begin{aligned}
&\text{Glucose} + \text{ATP} \xrightarrow{\text{HK}} \text{Glucose-6P} && \text{(a)}\\
&\text{Glucose-6P} + \text{NADP}^{\oplus} \xrightarrow{\text{G 6P-DH}} \text{6-Phosphogluconate} + \text{NADPH} + \text{H}^{\oplus} && \text{(b)}\\
&\text{Lactose} \xrightarrow{\beta\text{-Ga}} \text{Glucose} + \text{Galactose} && \text{(c)}\\
&\text{Saccharose} \xrightarrow{\beta\text{-F}} \text{Glucose} + \text{Fructose} && \text{(d)}
\end{aligned} \qquad (2.105)$$

Zuerst wird Glucose in der Hilfsreaktion (a) mit ATP phosphoryliert. Das entstehende Glucose-6-phosphat ist Substrat in der NADP-abhängigen Indikator-Reaktion (b). Zugabe von β-Galactosidase startet die Analyse der Lactose, denn die in Reaktion (c) freigesetzte Glucose wird nach Phosphorylierung durch die Indikator-Reaktion (b) erfaßt (Abb. 2.42). Schließlich wird durch den Zusatz von β-Fructosidase die Saccharose gespalten (d) und die Glucose über (a) und (b) bestimmt (Abb. 2.42).

2.6.1.2 Endwert-Methode

Das Verfahren ist unproblematisch bei enzymatischen Reaktionen, deren Gleichgewicht entweder ganz auf der Produktseite liegt oder durch geeignete experimentelle Maßnahmen zugunsten des

Tabelle 2.17. Praktikable Enzymkonzentrationen für Endwertmethoden

Substrat	Enzym	K_m (mol/l)	Enzym-Konzentration (μkat/l)
Glucose	Hexokinase	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$ (30 °C)	1,67
Glycerin	Glycerokinase	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)	0,83
Harnsäure	Uratoxidase	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$ (20 °C)	0,28
Fumarsäure	Fumarase	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$ (21 °C)	0,03

Produktes verschoben werden kann. Ist dies nicht gegeben, so müssen Eichkurven aufgestellt werden.

Im Unterschied zur kinetischen Methode (cf. 2.6.1.3) muß die Konzentration des Substrates, das im Lebensmittel analysiert werden soll, nicht schon zu Beginn der Reaktion unterhalb der *Michaelis*-Konstanten des die Hilfsreaktion katalysierenden Enzyms liegen. Die Reaktionszeit ist einfach zu berechnen, wenn für den größten Teil der Reaktion das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion 1. Ordnung gültig ist.

Bei Zwei-Substrat-Reaktionen wird das Enzym mit dem zweiten Substrat gesättigt. Da unter diesen Bedingungen Gl. (2.41) gültig ist, kann sowohl für Ein- als auch für Zwei-Substrat-Reaktionen die für den Test erforderliche katalytische Aktivität des Enzyms ermittelt werden. Den Beispielen in Tab. 2.17 ist zu entnehmen, daß für Endwertmethoden aufgrund des größeren Spielraums in der Substratkonzentration, Enzyme mit niedrigen K_m-Werten erwünscht sind. Zur Berechnung der Reaktionszeit, die so gewählt werden sollte, daß bei Reaktionen, deren Gleichgewicht praktisch ganz auf der Produktseite liegt, ein 99%-Umsatz gewährleistet ist, sind Daten für K_m und V erforderlich.

2.6.1.3 Kinetische Methode

Bei der kinetischen Methode wird die Substratkonzentration über eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt. Auf einen quantitativen Umsatz wird verzichtet, so daß sich der Zeitbedarf pro Analyse reduziert. Da die kinetische Methode im allgemeinen auch noch weniger gegen Störungen (z.B. Trübungen, Eigenfarbe der Lösungen) anfällig ist als die Endwert-Methode, verdient sie bei der Automatisierung enzymatischer Analysen den Vorzug.

Die kinetische Bestimmung von Substraten ist nur möglich, solange Gl. (2.46) gültig ist. Für die Versuchsführung ergibt sich daraus:

a) Bei Zwei-Substrat-Reaktionen muß die Konzentration des 2. Substrates so hoch angesetzt werden, daß die Geschwindigkeit der Reaktion nur noch von der Konzentration der Substanz abhängt, die analysiert werden soll.
b) Enzyme mit hohen *Michaelis*-Konstanten sind erforderlich, damit relativ hohe Substratkonzentrationen gemessen werden können.
c) Stehen Enzyme mit der unter b) genannten Eigenschaft nicht zur Verfügung, so versucht man gegebenenfalls den K_m-Wert durch Zusatz eines kompetitiven Inhibitors zu erhöhen.

Zur Erläuterung von Punkt c) wollen wir als Beispiel die in Tab. 2.16 angegebene Glycerinbestimmung betrachten. Sie gestattet im kinetischen Test nur die Analyse sehr niedriger Glycerinkonzentrationen, da die K_m-Werte der beteiligten Enzyme klein sind: 6×10^{-5} bis 3×10^{-4} mol/l.

In der Reaktionskette kann durch Zugabe von ATP das Enzym Pyruvat-Kinase kompetitiv in bezug auf ADP gehemmt werden. Der K_m-Wert für ADP (3×10^{-4} mol/l) erhöht sich scheinbar (cf. 2.5.2.2.1) und die Reaktion verhält sich über einen entsprechend größeren Konzentrationsbereich von ADP wie eine Reaktion 1. Ordnung. Da durch den Zusatz des kompetitiven Inhibitors die Reaktion c (Tab. 2.16) zum geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Gesamtreaktion wird, ist somit auch eine kinetische Bestimmung höherer Glycerinkonzentrationen möglich.

2.6.2 Enzymaktivitätsbestimmungen

In der Einleitung zum 2. Kapitel wurde darauf hingewiesen, daß Enzyme zum Nachweis einer thermischen Behandlung von Lebensmitteln geeignet sind. Die Analyse von Enzymaktivitäten ist aber auch deshalb von Bedeutung, weil sie in steigendem Umfang zur Charakterisierung von Rohstoffen und zur Optimierung lebensmitteltechnologischer Verfahren eingesetzt wird. Außerdem müssen die Aktivitäten von Enzympräparaten kontrolliert werden, die bei der Verarbeitung oder Analyse von Lebensmitteln, angewandt werden.
Die Meßgröße für die katalytische Aktivität eines Enzyms ist die Geschwindigkeit der von ihm beschleunigten Reaktion. Bei der Messung sind optimale Bedingungen für das Enzym in Bezug auf Art und Ionenstärke des verwendeten Puffers, pH-Wert, die Konzentrationen an Substraten, Cosubstraten und Aktivatoren einzustellen. Die exakte Einhaltung der Meßbedingungen einschließlich der Reaktionstemperatur ist bei Aktivitätsbestimmungen besonders kritisch, da im Unterschied zur Substratanalyse eine Kontrolle der Meßwerte über einen eingewogenen Standard häufig nicht möglich ist.
Ein besonders wichtiger Parameter, der die Messung stark beeinflußt, ist die Temperatur. Schwankungen wirken sich stark auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (cf. 2.5.4); z.B. mißt man bei um 1 °C erhöhter Temperatur die Aktivität des Enzyms um etwa 10% zu hoch. Wenn möglich, sollte die Inkubation bei 25 °C durchgeführt werden.
Die ideale Substratkonzentration ist im Test so einzustellen, daß Gl. (2.40) gilt, d.h. $(A_0) \gg K_m$. Die Realisierung dieser Forderung stößt aber häufig auf Schwierigkeiten: Das Substrat ist nur begrenzt löslich, oder es hindert durch eine starke Lichtabsorption den fotometrischen Test, oder es hemmt in höheren Konzentrationen das Enzym. Für solche Fälle sind Verfahren entwickelt worden, mit denen die optimale Substratkonzentration bestimmt werden kann.

2.6.3 Enzymimmunoassay

Mit Hilfe immunologischer Verfahren können Bestandteile von Lebensmitteln spezifisch und sehr empfindlich quantitativ bestimmt werden.

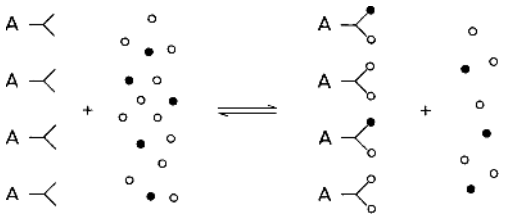


Abb. 2.43. Prinzip eines kompetitiven Immunoassays. Markierte Antigene (●) und unmarkierte Antigene (○) konkurrieren um die Bindungsstellen der Antikörper A

Erforderlich ist ein Antiserum, das Antikörper enthält, die spezifisch mit der zu bestimmenden Substanz, dem Antigen, reagieren. Das Antiserum wird durch Immunisierung u.a. von Kaninchen erzeugt. Da nur hochmolekulare Verbindungen ($M_r > 5\,000$) immunogen wirken, bedarf es bei niedermolekularen Verbindungen (Haptene) der kovalenten Kopplung an ein Protein. Das mit dem „Konjugat" erzeugte Antiserum enthält dann sowohl Antikörper gegen das Protein wie auch solche gegen das Hapten.
Vor der Anwendung wird das Antiserum auf Spezifität gegen alle Proteine geprüft, die in dem zu analysierenden Lebensmittel vorkommen können. Unspezifitäten werden soweit wie möglich entfernt, z.B. kann ein Antiserum zum Nachweis von Erdnußproteinen durch Behandlung mit Proteinen aus anderen Nußarten so spezifisch eingestellt werden, daß es nur noch mit Erdnußproteinen reagiert. Es sind aber auch Fälle bekannt, in denen die Spezifität nicht erhöht werden kann, weil die Proteine immunchemisch sehr stark miteinander verwandt sind, z.B. Proteine aus Mandeln, Pfirsich- und Aprikosenkernen.
Im kompetitiven Immunoassay, dessen Prinzip Abb. 2.43 zeigt, konkurrieren markierte und unmarkierte Antigene um die im Unterschuß vorliegenden Antikörper. Werden im Test sowohl die Konzentrationen des markierten Antigens wie auch die der Antikörper konstant gehalten, so ist die Konzentration des zu bestimmenden unmarkierten Antigens die einzige Testvariable. Entsprechend dem Massenwirkungsgesetz kann folglich die unbekannte Antigenkonzentration indirekt über den Anteil an freiem markiertem

Antigen bestimmt werden. Im Unterschied zu älteren Techniken bedarf es nicht der Bildung eines Präzipitates zum Nachweis der Antigen-Antikörper-Reaktion (cf. 12.10.2.3.2). Immunoassays können deshalb wesentlich schneller und empfindlicher ausgeführt werden.
Zur Markierung der Antigene werden Radioisotope (^3H, ^{14}C) und Enzyme angewandt; außerdem spielen Fluoreszenz- und Lumineszenzfarbstoffe sowie stabile Radikale eine Rolle. Als Indikatorenzyme werden häufig die Peroxidase aus Meerrettich, die alkalische Phosphatase aus Kälbermagen und die β-D-Galactosidase aus *E. coli* angewandt, da sie in hoher Reinheit zur Verfügung stehen, relativ stabil sind und ihre Aktivität empfindlich und genau gemessen werden kann. Die Enzyme werden mit den Antigenen oder Haptenen kovalent verbunden, z.B. durch Reaktion mit Glutaraldehyd oder Carbodiimid.
Enzymimmunoassays werden in der Lebensmittelanalytik zunehmend angewandt (Beispiele in Tab. 2.18). Im Unterschied zum Radioimmunoassay (RIA) bedarf es nicht speziell ausgerüsteter Laboratorien. Außerdem ist beim Radioimmunoassay immer eine Trennung der freien von den antikörpergebundenen Antigenen erforderlich (heterogener Immunoassay), während beim Enzymimmunoassay homogene Tests möglich sind, wenn die Aktivität des Indikatorenzyms durch Bildung des Antigen-Antikörper-Komplexes gehemmt wird.

Tabelle 2.18. Beispiele für die Anwendung von Enzymimmunoassays in der Lebensmittelanalytik

Nachweis und Quantifizierung
Tierart bei Fleisch
Fremdeiweiß in Fleischprodukten
Myosin im Muskel
Cerealienproteine (Rohfruchtzusatz) sowie Papain bei Bier; Gliadin (Glutenfreiheit)
Tierarzneimittel und Masthilfsmittel, z.B. Penicillin in der Milch;
natürliche und synthetische Östrogene im Fleisch
Toxine (Aflatoxine, Enterotoxine, Ochratoxine) in Lebensmitteln
Pestizide (Atrazin, Aldicarb, Carbofuran)
Glykoalkaloide in Kartoffeln

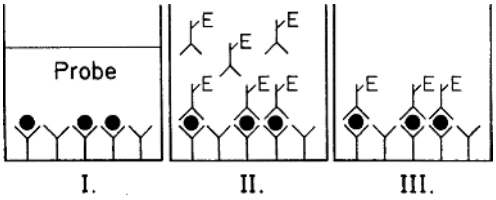


Abb. 2.44. Prinzip des nichtkompetitiven ELISA (Sandwich-ELISA)
Y Immobilisierter Antikörper, • Antigen, E enzymmarkierter Antikörper

In der Lebensmittelanalytik ist die ELISA-Technik (*„enzyme-linked immunosorbent assay"*) die wichtigste immunchemische Methode, wobei zwei Versuchsführungen angewandt werden: der kompetitive ELISA, dessen Prinzip schon im Zusammenhang mit Abb. 2.43 erörtert worden ist, und der Sandwich-ELISA.
Während der kompetitive ELISA auf den Nachweis niedermolekularer Substanzen zielt, ist der Sandwich-ELISA nur für Analyten (Antigene) oberhalb einer bestimmten Mindestgröße geeignet. Es müssen wenigstens zwei Antikörperbindungsstellen (Epitope) im Molekül vorkommen, die räumlich soweit getrennt sind, daß das Antigen zwei unterschiedliche Antikörper binden kann. Abb. 2.44 zeigt das Prinzip des Sandwich-ELISA. An einem Träger aus Kunststoff sind Antikörper z.B. gegen ein Toxin adsorbiert. Bei der Zugabe der Probe reagiert das Toxin (Antigen) mit den im Überschuß vorhandenen Antikörpern (I in Abb. 2.44). Der mit einem Enzym (z.B. alkalische Phosphatase, Peroxidase, Glucoseoxidase oder Luciferase) markierte zweite Antikörper mit Spezifität gegen das Antigen bildet dann einen Sandwich-Komplex (II). Die nicht gebundenen enzymmarkierten Antikörper werden herausgewaschen. Die verbleibende Enzymaktivität wird gemessen (III). Sie ist direkt proportional der Antigenkonzentration in der Probe, die mit Hilfe mitgeführter Standards und einer Eichkurve ermittelt werden kann.

2.6.4 Polymerasekettenreaktion

Mit der *Polymerase Chain Reaction* (PCR) gelingt es in kürzester Zeit wenige Moleküle einer beliebigen DNA-Sequenz um Faktoren

Tabelle 2.19. Beispiele zugelassener gentechnisch modifizierter Erntegüter (Stand 2003)[a]

Erntegut	Eigenschaft
Blumenkohl	Herbizidtoleranz
Broccoli	Herbizidtoleranz
Chicoree	Herbizidtoleranz
Gurke	Pilzresistenz
Kartoffel	Insekten- und Virusresistenz
Kürbis	Virusresistenz
Mais	Herbizidtoleranz, Insektenresistenz
Melone	Virusresistenz, verzögerte Reife
Papaya	Virusresistenz
Paprika	Virusresistenz
Raps	Höhere Gehalte an 12:0 und 14:0, Herbizidresistenz
Reis	Virusresistenz
Rote Bohne	Insektenresistenz
Sojabohne	Verändertes Fettsäurespektrum (cf. 14.3.2.2.5), Herbizidtoleranz
Tomate	Verzögerte Reife, erhöhter Pektingehalt
Weizen	Herbizidtoleranz
Zuckerrübe	Herbizidtoleranz

[a] Das Erntegut ist mindestens in einem Land zugelassen.

von 10^6 bis 10^8 zu vervielfältigen. Die Sequenz wird hochspezifisch soweit angereichert, daß sie elektrophoretisch sichtbar gemacht werden kann. Auf der Grundlage der PCR sind analytische Verfahren zur Identifizierung der Spezies bei tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln und bei Mikroorganismen entwickelt worden. Von besonderem Interesse ist, daß die PCR den Nachweis gentechnisch modifizierter Lebensmittel (*genetically modified organism*, GMO) erlaubt. Die Einhaltung von Vorschriften des Gesetzgebers zur Kennzeichnung von GMO, deren Anteil an den Erntegütern zunimmt (cf. Tab. 2.19), kann damit kontrolliert werden; cf. Übersicht von Anklam et al. (2002).

2.6.4.1 Prinzip der PCR

Der Ablauf der ersten Schritte einer PCR ist in Abb. 2.45 schematisch dargestellt. Zunächst wird der Extrakt, der u.a. das DNA-Fragment (Analyt) enthält, das identifiziert werden soll,

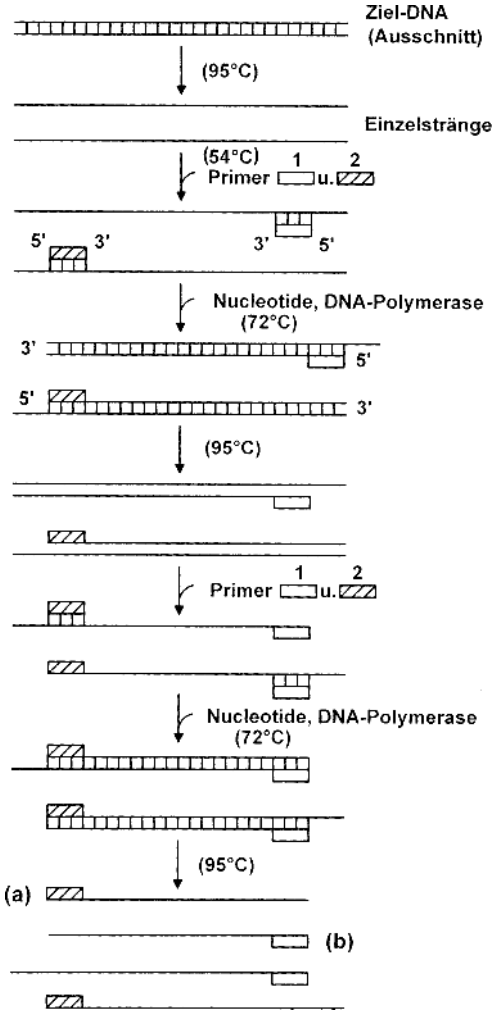
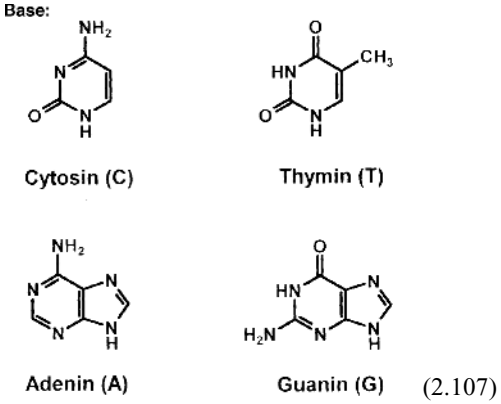


Abb. 2.45. Prinzip der PCR

kurz auf 95 °C erhitzt. Die DNA denaturiert und zerfällt in Einzelstränge. Nach Kühlung auf 54 °C werden zwei Oligodesoxynucleotide (Primer 1 und 2 mit zur Ziel-DNA komplementären Basensequenz), die den zu multiplizierenden DNA-Abschnitt flankieren, im Überschuß zugesetzt. Die Primer, die aus 15–30 Nucleotiden mit einem Synthesizer hergestellt werden, hybridisieren an die komplementären Abschnitte der Einzelstränge. Nach Erhöhung der Temperatur auf 72 °C setzt man ein Gemisch der vier Desoxynucleosid-5'-triphosphate (dATP, dCTP, dGTP, dTTP; Strukturen der Basen

cf. Formel 2.107) und eine thermostabile DNA-Polymerase zu, z.B. *Taq-Polymerase* aus *Thermus aquaticus*. Die Polymerase synthetisiert ausgehend von den Primern in Richtung von 5‘ nach 3‘ neue komplementäre Stränge unter Verwendung der Desoxynucleotide. Bei der nachfolgenden Erhitzung werden diese Stränge neben der denaturierten Ziel-DNA freigelegt, die in Abb. 2.45 bei der Darstellung der weiteren PCR-Schritte weggelassen ist. Im 2. Cyclus hybridisieren die Primer mit den Einzelsträngen, die mit der Nucleotidsequenz des jeweils anderen Primers enden. Die PCR liefert dann zwei DNA-Segmente (a und b in Abb. 2.45), die von den Nucleotidsequenzen der Primer begrenzt werden. Durch 20–30 malige Wiederholung der Schritte Denaturierung – Primeranlagerung – PCR wird das DNA-Segment amplifiziert, das dann elektrophoretisch analysiert wird.



(2.107)

Im Vergleich zur Proteinanalytik ist die DNA-Analytik um mehrere Größenordnungen empfindlicher. Dies gilt insbesondere für erhitzte Lebensmittel, da die DNA wesentlich stabiler ist als Proteine. Auch können GMO entdeckt werden, die kein verändertes oder zusätzliches Protein enthalten, das mit proteinchemischen Methoden erfaßt werden kann. Schwierigkeiten können saure Lebensmittel bereiten, wenn sie im Prozeß stark erhitzt werden, z.B. Produkte aus Tomaten. Die DNA wird dabei soweit hydrolysiert, daß die charakteristischen Sequenzen verlorengehen. Auch kann die außerordentliche Empfindlichkeit der Methode dazu führen, daß falsch positive Ergebnisse erhalten werden. Insbesondere zur Kontrolle von Grenzwerten ist deshalb eine quantitative Auswertung der PCR erforderlich. Dazu wird der Probe eine bekannte Menge einer synthetischen DNA zugesetzt, die in Konkurrenz zum Analyten amplifiziert wird. Zur Eichung werden Mischungen von Ziel- und Konkurrenz-DNA mit der PCR analysiert.

2.6.4.2 Beispiele

2.6.4.2.1 Sojazusatz

Ein Zusatz von Sojaprotein zu Fleisch und anderen Lebensmitteln kann mit Hilfe der Primer GMO3 (5‘-GCCCTCTACTCCACCCCCATCC-3‘) und GMO4 (5‘-GCCCATCTGCAAGCC-TTTTTGTG-3‘) nachgewiesen werden. Sie markieren einen kleinen aber noch ausreichend spezifischen Sequenzabschnitt von 118 Basenpaaren (bp) aus dem Gen für ein in der Sojabohne vorkommendes Lectin (cf. 16.2.4). Da die DNA beim Erhitzen von Fleischzubereitungen partiell fragmentiert, ist ein kleines Amplikon von Vorteil.

2.6.4.2.2 Genetisch modifizierte Soja

Durch genetische Modifizierung sind Sojabohnen gegen das Herbicid Glyphosphat (cf. 9.4.3) resistent, das in Pflanzen das Schlüsselenzym im Stoffwechsel aromatischer Aminosäuren, die 5-Enolpyruvylshikimi-3-phosphat-Synthase (EPSPS), hemmt.
Glyphosphat ist aber inaktiv gegenüber der EPSPS von Bakterien. Entsprechend enthalten transgene Sojabohnen ein genetisches Konstrukt, das eine EPSPS aus einer *Agrobactericum sp.* und ein Peptid für den Transport des Enzyms codiert. Zum Nachweis dieses Konstruktes und damit genmodifizierter Sojabohnen dienen Primer, die in der PCR die Amplifikation eines Segments von 172 bp induzieren.

2.6.4.2.3 Genetisch modifizierte Tomaten

Während der Reife und Lagerung erweichen Tomaten infolge der Aktivität einer endogenen Polygalacturonase (PG). In einer Tomatensorte ist die Expression des Gens für die PG gezielt gehemmt worden, was die Haltbarkeit verlängert und sich positiv auf das Aroma auswirkt. PCR-Methoden

für den Nachweis dieser transgenen Tomaten sind entwickelt worden. Bei erhitzten Tomatenprodukten kann der Nachweis versagen, weil die DNA zu stark hydrolysiert vorliegt.

2.6.4.2.4 Artendifferenzierung

Wenn spezifische Primer fehlen, kann in bestimmten Fällen eine PCR mit universellen Primern angewandt werden, woran sich zur Artendifferenzierung eine RFLP-Analyse (RFLP, *restriction fragment length polymorphism*) anschließt. Die DNA einer Fleischprobe wird zunächst mit einem Primerpaar bestimmt, dessen Bindungsstellen zur DNA vieler Tierarten ein hohes Maß an Übereinstimmung aufweist. Bei verschiedenen Tierarten liefert dann die PCR gleich lange Produkte, die möglichst relativ groß sein sollen (ca. 300–500 bp.) Das Amplikon wird in der anschließenden RFLP-Analyse mit verschiedenen Restriktionsendonucleasen gespalten. Nach elektrophoretischer Trennung kann dann das Muster der entstandenen DNA-Fragmente einzelnen Tierarten zugeordnet werden. Die Methode ist für Proben einer Fleischsorte geeignet. Zubereitungen, die Fleisch mehrerer Tierarten enthalten, oder deren DNA beim Erhitzen stärker fragmentiert worden ist, können nur mit tierartspezifischen Primern zuverlässig analysiert werden.

2.7 Verwendung von Enzymen in der Lebensmitteltechnik

Enzymkatalysierte Reaktionen werden bei der Lebensmittelverarbeitung seit alters her ausgenutzt. Die Enzyme sind dabei entweder von vornherein Bestandteil des Lebensmittels oder sie kommen durch Mikroorganismen ins Spiel. Jüngeren Datums ist dagegen der Zusatz von mehr oder weniger angereicherten und gereinigten Enzympräparaten tierischen, pflanzlichen und insbesondere mikrobiellen Ursprungs. Dabei stammen die meisten Enzyme von Mikroorganismen, die im Hinblick auf eine wirtschaftliche Produktion gentechnisch verändert worden sind. Tab. 2.20 gibt einen Überblick über Enzyme mikrobieller Herkunft und deren Anwendungen in der Lebensmitteltechnik.

Der gezielte Einsatz von Enzymen bietet eine Reihe von Vorteilen: Die ausgeprägte Substrat- und Reaktionsspezifität (cf. 2.2.2) und die hohe Reaktionsgeschwindigkeit unter milden Bedingungen (Temperatur; pH-Wert) gestatten eine gelenkte, schnelle und kontinuierliche Reaktionsführung bei einem im allgemeinen geringen technischen Aufwand.

2.7.1 Technische Enzympräparate

2.7.1.1 Gewinnung

Bei der Isolierung der Enzyme aus den oben genannten Materialien bedient man sich im Prinzip der unter 2.2.4 genannten Methoden. Im Unterschied zu den weitgehend gereinigten Enzymen für die Analytik zielt die Aufarbeitung bei den Enzymen für technische Zwecke aus ökonomischen Gründen nur darauf ab, jene Fremdaktivitäten zu reduzieren oder vollständig zu beseitigen, die die Anwendung stören. Im Vordergrund der Fraktionierung stehen dabei selektive Fällungsoperationen (durch Änderung der Ionenstärke und/oder des pH), die Adsorption an anorganischen Gelen (z.B. Calciumphosphatgel oder Hydroxylapatit), die Chromatographie an porösen Gelen und die Ultrafiltration durch Membranen. Ionenaustausch-Chromatographie, Affinitätschromatographie (cf. 2.2.4) und Elektrophorese sind relativ teure Verfahren; sie werden deshalb seltener angewandt. Bei temperaturstabilen Enzymen können störende Fremdaktivitäten auch durch Erhitzen ausgeschaltet werden.
In den Handel gelangen die Präparate mit definierter katalytischer Aktivität, die durch Zusatz geeigneter Verdünnungsmittel wie Salze und Kohlenhydrate eingestellt wird. Der Gehalt an aktivem Enzym ist relativ gering; z.B. enthalten Proteinasepräparate 5–10% Proteinasen und die zur Mehlbehandlung verwendeten Amylasepräparate sogar nur ca. 0,1% reine Pilz-α-Amylase.

2.7.1.2 Immobilisierte Enzyme

Enzyme in löslicher Form können im allgemeinen nur ein einziges Mal eingesetzt werden. Ökonomischer sind an einen Träger fixierte Enzyme, die mehrfach verwendet werden können, wobei

Tabelle 2.20. Beispiele für die Anwendung von Enzymen mikrobieller Herkunft in der Lebensmitteltechnik

EC-Nr.	Enzym[a]	Biologische Herkunft	Anwendung[b]
Oxidoreductasen			
1.1.1.39	Malat-Dehydrogenase (decarboxylierend)	*Leuconostoc oenos*	10
1.1.3.4	Glucoseoxidase	*Aspergillus niger*	7, 10, 16
1.11.1.6	Katalase	*Micrococcus lysodeicticus*	
		Aspergillus niger	1, 2, 7, 10, 16
Transferasen			
2.7.2.4	Transglutaminase	*Streptoverticillium*	5,8
Hydrolasen			
3.1.1.1	Carboxylesterase	*Mucor miehei*	2, 3
3.1.1.3	Triacylglycerid-Lipase	*Aspergillus niger, A. oryzae, Candida lipolytica, Mucor javanicus, M. miehei, Rhizopus arrhizus, R. niveus*	2, 3
3.1.1.11	Pektinesterase	*Aspergillus niger*	9, 10, 17
3.1.1.20	Tannase	*Aspergillus niger, A. oryzae*	10
3.2.1.1	α-Amylase	*Bacillus licheniformis, B. subtilis, Aspergillus oryzae*	3, 8, 9, 10, 12, 14, 15
		Aspergillus niger, Rhizopus delemar, R. oryzae	8, 9, 10, 12, 14, 15
3.2.1.2	β-Amylase	*Bacillus cereus, B. megatherium, B. subtilis*	8, 10
3.2.1.3	Exo-1,4-α-D-Glucosidase	*Aspergillus oryzae*	3, 9, 10, 12, 14, 15, 18
		Aspergillus niger, Rhizopus arrhizus, R. delemar, R. niveus, R. oryzae, Trichoderma reesei	9, 10, 12, 14, 15, 18
3.2.1.4	Cellulase	*Aspergillus niger, A. oryzae, Rhizopus delemar, R. oryzae, Sporotrichum dimorphosporum, Thielavia terrestris, Trichoderma reesei*	9, 10, 18
3.2.1.6	Endo-1,3(4)-β-D-Glucanase (Laminarinase)	*Bacillus circulans, B. subtilis, Aspergillus niger, A. oryzae, Penicillium emersonii, Rhizopus delemar, R. oryzae*	10
3.2.1.7	Inulinase	*Kluyveromyces fragilis*	12
3.2.1.11	Dextranase	*Klebsiella aerogenes, Penicillium funicolosum, P. lilacinum*	12
3.2.1.15	Polygalacturonase	*Aspergillus niger, Penicillium simplicissimum, Trichoderma reesei*	3, 9, 10, 17
		A. oryzae, Rhizopus oryzae	3, 9, 10
		Aspergillus niger	9, 10, 17
3.2.1.20	α-D-Glucosidase	*Aspergillus niger, A. oryzae, Rhizopus oryzae*	8
3.2.1.21	β-D-Glucosidase	*Aspergillus niger, Trichoderma reesei*	9
3.2.1.22	α-D-Galactosidase	*Aspergillus niger, Mortierella vinacea sp., Saccharomyces carlsbergensis*	12

Tabelle 2.20. Fortsetzung

EC-Nr.	Enzym[a]	Biologische Herkunft	Anwendung[b]
3.2.1.23	β-D-Galactosidase	*Aspergillus niger, A. oryzae, Kluyveromyces fragilis, K. lactis*	1, 2, 4, 18
3.2.1.26	β-D-Fructofuranosidase (Invertase)	*Aspergillus niger, Saccharomyces carlsbergensis, S. cerevisiae*	14
3.2.1.32	Endo-1,3-β-D-Xylanase	*Streptomyces sp., Aspergillus niger, Sporotrichum dimorphosporum*	8, 10, 13
3.2.1.41	Pullulanase	*Bacillus acidopullulyticus*	8, 10, 12, 14, 15
		Klebsiella aerogenes	8, 10, 12
3.2.1.55	α-L-Arabinofuranosidase	*Aspergillus niger*	9, 10, 17
3.2.1.58	Exo-1,3-β-D-Glucosidase	*Trichoderma harzianum*	10
3.2.1.68	Isoamylase	*Bacillus cereus*	8, 10
3.2.1.78	Endo-1,4-β-D-Mannanase	*Bacillus subtilis, Aspergillus oryzae, Rhizopus delemar, R. oryzae, Sporotrichum dimorphosporum, Trichoderma reesei*	13
		Aspergillus niger	13, 17
3.5.1.2	Glutaminase	*Bacillus subtilis*	5
3.4.21.14	Serin-Endopeptidase[c]	*Bacillus licheniformis*	5, 6, 10, 11
3.4.23.6	Asparaginsäure-Endopeptidase	*Aspergillus melleus, Endothia parasitica, Mucor miehei, M. pusillus*	2
		Aspergillus oryzae	2, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 15, 18
3.4.24.4	Metall-Endopeptidase	*Bacillus cereus, B. subtilis*	10, 15
Lyasen			
4.2.2.10	Pektinlyase	*Aspergillus niger*	9, 10, 17
Isomerasen			
5.3.1.5	Xylose-Isomerase[d]	*Streptomyces murinus, S. olivaceus, S. olivochromogenes, S. rubiginosus*	8, 9, 10, 12

[a] Dominierende Aktivität.

[b] 1) Milch, 2) Käse, 3) Fette u. Öle, 4) Speiseeis, 5) Fleisch, 6) Fisch, 7) Eier, 8) Cerealien u. Stärke, 9) Obst u. Gemüse, 10) Getränke (Fruchtsäfte, Bier, Wein), 11) Suppen, 12) Zucker u. Honig, 13) Kakao, Schokolade, Tee, 14) Konfekt, 15) Gebäck, 16) Salate, 17) Gewürze u. Aromen, 18) Diätetische Lebensmittel.

[c] Ähnlich wie Subtilisin.

[d] Anwendung als Glucose-Fructose-Isomerase, cf. 2.7.2.3.

im kontinuierlichen Verfahren (z.B. das immobilisierte Enzym als stationäre Phase einer Säule) die Reaktion über die Fließgeschwindigkeit sehr einfach kontrolliert werden kann. Immobilisierte Enzyme werden auf verschiedenen Wegen hergestellt (Abb. 2.46).

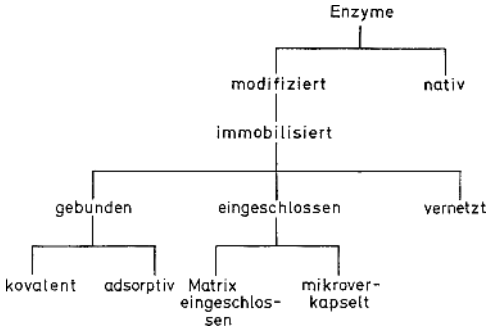


Abb. 2.46. Arten immobilistierter Enzyme

2.7.1.2.1 Gebundene Enzyme

Enzyme können kovalent oder in einzelnen Fällen adsorptiv über Ionenbeziehungen, H-Brücken und/oder hydrophobe Wechselwirkungen mit dem Träger verbunden werden. Die kovalente Bindung an eine aktivierte Matrix wird häufig mit Methoden aus der Peptid- und Proteinchemie hergestellt; ein Beispiel zeigt Abb. 2.47. Eine andere Möglichkeit ist die Copolymerisation mit geeigneten Monomeren. Durch die kovalente Bindung wird ein „Ausbluten" des Enzyms verhindert.

2.7.1.2.2 Eingeschlossene Enzyme

Bei der Herstellung von Polymeren, z.B. aus Acrylamid und N,N′-Methylen-bis-acrylamid, können Enzyme in Hohlräume eingeschlossen werden, die über Poren zugänglich sind. Mit geeigneten Techniken gelingt die Produktion semipermeabler Mikrokapseln oder Fäden.

2.7.1.2.3 Vernetzte Enzyme

Durch Umsetzung mit einem bifunktionellen Reagenz, z.B. Glutardialdehyd, können Enzyme zu unlöslichen Komplexen vernetzt werden, die noch katalytisch aktiv sind. Da solche Präparate mechanisch relativ instabil sind, werden sie bisher nur in der Analytik angewandt.

2.7.1.2.4 Eigenschaften

Die Eigenschaften immobilisierter Enzyme werden häufig von der Matrix und von der Art der Immobilisierung beeinflußt.

Kinetik: Zur Sättigung bedarf es beim eingeschlossenen Enzym in der Regel höherer

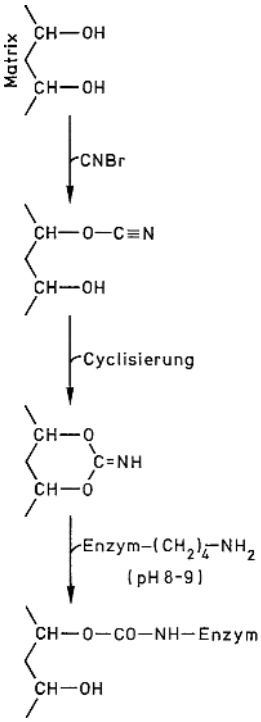


Abb. 2.47. Immobilisierung eines Enzyms durch kovalente Bindung an eine Matrix

Konzentrationen an Substrat als beim nativen Enzym, da in den Poren ein Konzentrationsgefälle zum Enzym entsteht. Auch bei kovalent mit einem geladenen Träger verbundenem Enzym erhöht sich die „scheinbare" *Michaelis*-Konstante, wenn das Substrat und die funktionellen Gruppen der Matrix die gleiche Ladung tragen. Entgegengesetzte Ladungen führen dagegen zu einer Anreicherung des Substrates aus der Lösung und damit zu einem erniedrigten apparenten K_m-Wert.

pH-Optimum: Negativ geladene Gruppen des Trägers verschieben bei kovalent gebundenen Enzymen das pH-Optimum in den alkalischen Bereich, positiv geladene Gruppen verschieben entsprechend in den sauren Bereich. Die Veränderungen gegenüber dem nativen Enzym können ein bis zwei Einheiten betragen.

Thermische Inaktivierung: Im Gegensatz zu den nativen Enzymen besitzen immobilisierte Enzyme oft eine höhere Temperaturstabilität

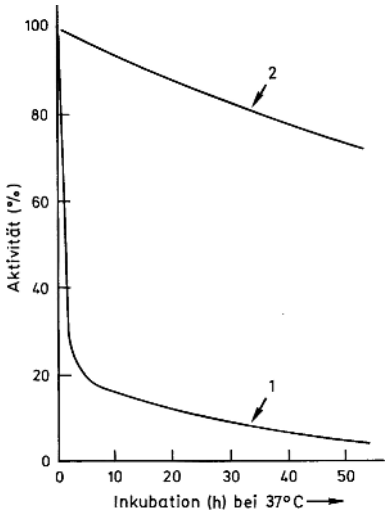


Abb. 2.48. Vergleich der thermischen Stabilität (nach *O.R. Zaborsky*, 1973). *1* β-D-Glucosidase, *2* β-D-Glucosidase, immobilisiert

(Beispiel in Abb. 2.48). Die bei der Modifizierung eines Enzyms gegebenen Möglichkeiten zur gezielten Veränderung, insbesondere des pH-Optimums und der Temperaturstabilität, sind für die Anwendung von großem Interesse.

2.7.2 Einzelne Enzyme

2.7.2.1 Oxidoreduktasen

Von den zahlreichen Enzymen dieser Gruppe werden bisher neben der Glucoseoxidase vor allem die Katalase und Lipoxygenase in der Lebensmitteltechnik angewandt. Insbesondere zur Verbesserung des Aromas sind eine Reihe von Oxidoreduktasen vorgeschlagen worden bzw. stehen bereits in der Erprobung (Beispiele in 2.7.2.1.4 und 2.7.2.1.5).

2.7.2.1.1 Glucoseoxidase

Das Enzym, das von Pilzstämmen produziert wird (Tab. 2.20), katalysiert, wie in Tab. 2.16 angegeben, die Oxidation von Glucose unter Verbrauch von Sauerstoff; es kann sowohl zur Beseitigung von Glucose als auch von Sauerstoff dienen. Das bei der Reaktion entstehende H_2O_2 wird in einigen Fällen als Oxidationsmittel genutzt (cf. 10.1.2.7.2), meist wird es aber durch Katalase abgebaut.

Anwendungen: Durch die Beseitigung von Glucose bei der Herstellung von Eitrockenprodukten (cf. 11.4.3) wird die *Maillard*-Reaktion, die zu Verfärbungen und zu einer Verschlechterung im Aufschlagverhalten führen kann, unterbunden. Ähnliche Anwendungen sind auch bei bestimmten Fleisch- und Kartoffelerzeugnissen möglich. Die Beseitigung von Sauerstoff in geschlossenen Packungssystemen führt zur Unterdrückung der Fettoxidation oder des oxidativen Abbaus von Farbstoffen. So wird bei Krabben der Farbumschlag rosa → gelb durch Tauchen in eine Lösung von Glucoseoxidase/Katalase verhindert. Mit dieser Enzymkombination kann auch die Haltbarkeit von Citrussäften, Bier und Wein verlängert werden, da Oxidationsreaktionen, die sich negativ auf das Aroma auswirken, gehemmt werden.

2.7.2.1.2 Katalase

Das Enzym, das aus Mikroorganismen gewonnen wird (Tab. 2.21), hat Bedeutung als Hilfsenzym zur Zerstörung von H_2O_2:

$$2\,H_2O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + O_2 \qquad (2.108)$$

H_2O_2 tritt als Produkt bei der Behandlung von Lebensmitteln mit Glucoseoxidaseauf oder es wird bei bestimmten Konservierungsverfahren zugesetzt. Ein Beispiel ist die Pasteurisation von Milch mit H_2O_2, die dort von Bedeutung sein kann, wo

Tabelle 2.21. *Michaelis* Konstanten für Aldehyd-Dehydrogenasen (ALD) verschiedener Herkunft

Substrat	K_m (μmol/l)			
	ALD (Rinderleber)			ALD
	Mitochondrien	Cytosol	Mikrosomen	Hefe
Ethanal	0,05	440	1 500	30
n-Propanal	–	110	1 400	–
n-Butanal	0,1	< 1	–	–
n-Hexanal	0,075	< 1	< 1	6
n-Octanal	0,06	< 1	< 1	–
n-Decanal	0,05	–	–	–

thermische Verfahren auf technische Schwierigkeiten stoßen. So haltbar gemachte Milch ist auch für die Käserei sehr gut geeignet, da das empfindliche Caseinsystem thermisch nicht geschädigt ist. Überschüssiges H_2O_2 wird mit Katalase abgebaut.

2.7.2.1.3 Lipoxygenase

Die Eigenschaften des Enzyms sind unter 3.7.2.2, seine Anwendung bei der Mehlbleichung und zur Verbesserung der Teigrheologie unter 15.4.1.4.3 beschrieben.

2.7.2.1.4 Aldehyd-Dehydrogenase

Bei der Gewinnung von Sojaprodukten entsteht durch enzymatisch-oxidativ gebildete flüchtige Abbauprodukte (Hexanal u.a.) aus ungesättigten Fettsäuren ein „bohniger" Aromafehler. Er kann durch enzymatische Oxidation der Aldehyde zu den Carbonsäuren, die auf Grund ihrer hohen Geschmacksschwelle hier nicht stören, beseitigt werden:

$$\text{n-Hexanal} + NAD^{\oplus} \rightleftharpoons \text{Capronsäure} + NADH + H^{\oplus} \quad (2.109)$$

Von verschiedenen Aldehyd-Dehydrogenasen besitzt das Enzym aus Rinderleber-Mitochondrien eine besonders hohe Affinität zum n-Hexanal (Tab. 2.21); seine Anwendung bei der Herstellung von „Soja-Milch" wird empfohlen.

2.7.2.1.5 Butandiol-Dehydrogenase

Im Bier kann bei der Fermentation entstandenes Diacetyl einen Fehlgeschmack verursachen. Das Enzym, z.B. aus *Aerobacter aerogenes*, kann diesen Fehler korrigieren, indem es das Diketon zum geschmacklosen 2,3-Butandiol hydriert:

$$CH_3-CO-CO-CH_3 + NADH + H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3 + NAD^{\oplus} \quad (2.110)$$

Eine Verbesserung des Verfahrens ist die Verwendung von Hefezellen, die neben dem Enzym und NADH noch ein das Cosubstrat regenerierendes System enthalten. Zum Schutz vor Bestandteilen der Hefe, die im Bier unerwünscht sind, werden die Zellen in Gelatine eingekapselt.

2.7.2.2 Hydrolasen

Die meisten Enzyme, die in der Lebensmitteltechnik eingesetzt werden, stammen aus der Hauptgruppe der Hydrolasen.

2.7.2.2.1 Peptidasen

Die in der Technik verwendeten Gemische von proteolytischen Enzymen enthalten vorzugsweise Endopeptidasen (Spezifität und Einteilung unter 1.4.5.2), die aus tierischen Organen, höheren Pflanzen oder Mikroorganismen bzw. aus deren Fermentationslösungen gewonnen werden (Tab. 2.22). Beispiele für die Anwendung sind: Bei der Herstellung von bestimmten Gebäcken werden dem Mehl Proteinasen zugesetzt, damit beim Anteigen ein fester Kleber partiell hydrolysiert und dadurch weicher wird (cf. 15.4.1.4.5). In der Milchtechnik erfolgt die Caseinfällung mit Chymosin oder Lab (Tab. 2.20) über eine Reaktion, die unter 10.1.2.1.1 beschrieben ist. Die Fällung des Caseins wird auch durch andere Proteinasen ausgelöst, doch verringern dabei sekundäre proteolytische Vorgänge die Ausbeute und Festigkeit des Bruches. Während Lab bisher nur aus den Mägen saugender Kälber gewonnen werden konnte, was zu einer Verknappung führte, wird das Enzym heute auch gentechnisch mit Hilfe verschiedener Mikroorganismen produziert. Als Labersatz sind Proteinasen aus *Mucor miehei, M. pusillus* und *Endothia parasitica* geeignet.

Proteinasenaus Pflanzen (Tab. 2.22) und daneben auch aus Mikroorganismen werden zur Beschleunigung der Fleischreifung und Verbesserung der Zartheit angewendet. Das Problem ist die gleichmäßige Verteilung im Muskel. Als Methode der Wahl scheint sich eine Injektion in den Blutkreislauf der Tiere kurz vor der Schlachtung herauszustellen bzw. bei gefriergetrocknetem Fleisch eine Rehydratisierung mit Enzymlösungen.

Kältetrübungen bei Bier, die auf eine Proteinausscheidung zurückgehen, können durch eine Hydrolyse der Proteine mit pflanzlichen Proteinasen (Tab. 2.22) verhindert werden. Die Anwendung des Papains für diesen Zweck wurde bereits 1911 von *Wallerstein* empfohlen. Die Herstellung von Total- oder Partialhydrolysaten von Proteinen auf enzymatischem Weg ist

Tabelle 2.22. Peptidasen (Proteinasen) in der Lebensmitteltechnik

Name	Herkunft	pH-Optimum	pH-Bereich optimaler Stabilität
	A. Tierische Peptidasen (Proteinasen)		
Pankreas-proteinase[a]	Pankreas	9,0[b]	3–5
Pepsin	Schweine- und Rinder-magenschleimhaut	2	
Chymosin	Kälbermagenschleim-haut, gentechnisch aus Mikroorganismen	6–7	5,5–6,0
	B. Pflanzliche Peptidasen (Proteinasen)		
Papain	Tropischer Melonenbaum *(Carica papaya)*	7–8	4,5–6,5
Bromelain	Ananas (Frucht; Strünke) *(Ananas comosus)*	7–8	
Ficin	Feige *(Ficus carica)*	7–8	
	C. Bakterienpeptidasen		
Alkalische Proteinasen z.B. Subtilisin	*Bac. subtilis*	7–11	7,5–9,5
Neutrale Proteinasen z.B. Thermo-lysin	*Bac. thermoproteolyticus*	6–9	6–8
Pronase[c]	*Streptom. griseus*		
	D. Pilzpeptidasen		
Carboxyl-Proteinase	*Asp. oryzae*	3,0–4,0[d]	5
Neutrale Proteinase	*Asp. oryzae*	5,5–7,5[d]	7.0
Alkalische Proteinase	*Asp. oryzae*	6,0–9,5[d]	7–8
Proteinase	*Mucor pusillus*	3,5–4,5[d]	3–6
Proteinase	*Rhiz. chinensis*	5,0	3,8–6,5

[a] Gemische von Trypsin, Chymotrypsin und verschiedenen Peptidasen mit Amylase und Lipase als Begleitenzyme.
[b] Casein als Substrat.
[c] Gemisch verschiedener Endo- u. Exopeptidasen, darunter Amino- und Carboxypeptidase.
[d] Hämoglobin als Substrat.

ebenfalls ein Beispiel für den Einsatz von Proteinasen. Auf diesem Wege ist z.B. die Verflüssigung von Fischprotein zu Produkten mit guten Geschmackseigenschaften möglich.
Bei der enzymatischen Hydrolyse von Proteinen muß generell darauf geachtet werden, daß nicht Peptide und/oder Aminosäuren entstehen, die bitter schmecken (cf. 1.2.6 u. 1.3.3). Mit ihrem Auftreten muß bei der Mehrzahl aller Proteine (Ausnahme z.B. Collagen) gerechnet werden, wenn das Molekulargewicht der Peptidbruchstücke unter 6 000 sinkt. Bitter schmeckende Peptide, die z.B. bei der Käsereifung entstehen, können durch Zusatz eines Gemisches von Endo- und Exo-Peptidasen, die von Lactobazillen stammen, in ein nicht mehr bitteres Hydrolysat überführt werden.

2.7.2.2.2 α- und β-Amylasen

Die Amylasen werden aus Kulturen von Bakterien und Schimmelpilzen (Tab. 2.20) gewonnen oder gehören zu den Bestandteilen von Malzpräparaten. Für den Abbau von Maisstärke (Verkleisterung bei 105–110 °C) ist die hohe Temperaturstabilität der Bakterien-Amylasen, insbesondere aus *Bac. licheniformis* (Abb. 2.49) interessant, die sich bei Zugabe von Ca^{2+} Ionen noch erhöht. Zusätze insbesondere von α-Amylasen beschleunigen den Stärkeabbau bei der Bierwürzebereitung und werden bei der Herstellung von Gebäck (cf. 15.4.1.4.8) angewandt.

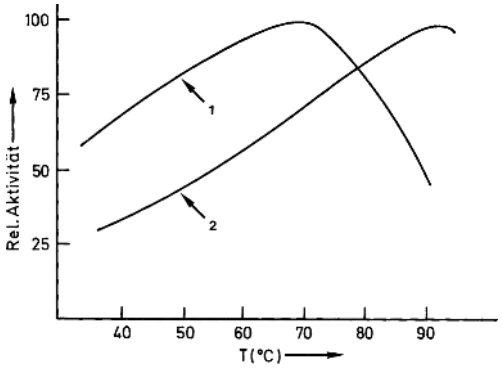


Abb. 2.49. Einfluß der Temperatur auf die Aktivität der α-Amylasen aus *Bac. subtilis* (*1*) und *Bac. licheniformis* (*2*)

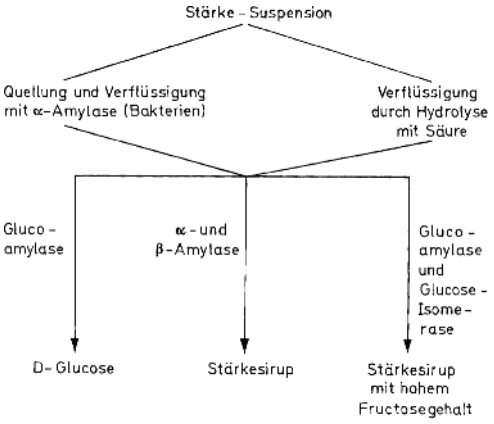


Abb. 2.50. Enzymatischer Stärkeabbau

2.7.2.2.3 Exo-1,4-α-D-Glucosidase (Glucoamylase)

Bei der Gewinnung von Glucoamylasen mikrobieller Herkunft wird auf die Abtrennung von Transglucosidasen geachtet, da sie Glucose z.B. auf Maltose transferieren und dadurch die Glucoseausbeute bei der Stärkeverzuckerung herabsetzen.
Der Ablauf der Stärkeverzuckerung ist in Abb. 2.50 dargestellt. Beim rein enzymatischen Verfahren (linke Seite in Abb. 2.50) kann die Quellung der Stärke und die Verflüssigung in einem Arbeitsgang erfolgen, wenn eine hitzestabile Bakterien-α-Amylase angewandt wird (cf. 2.7.2.2.2). Durch die Wirkung von Amylasen entsteht ein Gemisch aus Glucose, Maltose und Dextrinen, der Stärkesirup (cf. 19.1.4.3.2).

2.7.2.2.4 Pullulanase (Isoamylase)

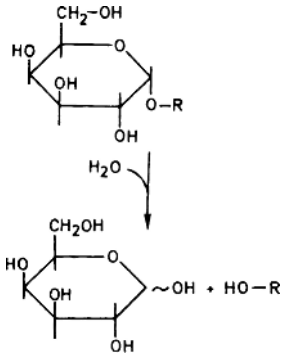
Pullulanase (cf. 4.4.5.1.4) findet Verwendung in der Brauerei und beim Stärkeabbau, wobei in Kombination mit β-Amylase ein Stärkesirup mit hohem Gehalt an Maltose produziert werden kann.

2.7.2.2.5 Endo-1,3(4)-β-D-Glucanase

Bei der Bierherstellung erhöhen β-Glucane aus der Gerste die Viskosität der Würze und erschweren die Filtration. Durch eine enzymatische Endo-Hydrolyse wird die Viskosität erniedrigt.

2.7.2.2.6 α-D-Galactosidase

Die folgenden Enzyme (einschließlich 2.7.2.2.9) greifen das nichtreduzierend wirkende Ende von Di-, Oligo- oder Polysacchariden an und hydrolysieren das terminale Monosaccharid. Die Spezifität geht aus dem Namen hervor, z.B. α-D-Galactosidase:



(2.111)

Bei der Gewinnung von Rübenzucker (cf. 19.1.4.1.2) kann durch Hydrolyse der Raffinose die Ausbeute an Saccharose verbessert werden, da deren Kristallisation aus der Mutterlauge bei einem Anteil von > 8% Raffinose gestört ist.
Die Flatulenzwirkung von Leguminosen geht u.a. auf Stachyose und Raffinose zurück (cf. 16.2.5). Nach einem Abbau mit α-D-Galactosidase ist der Effekt vermindert.

2.7.2.2.7 β-D-Galactosidase (Lactase)

Präparate aus Pilzen (*Aspergillus niger*) oder Hefe werden in der Milchtechnik zur Hydrolyse von Lactose eingesetzt. Durch Anwendung immobilisierter Enzyme wird Milch hergestellt, die für Personen geeignet ist, die unter Lactose-Malabsorption leiden. So behandelte Milch ist aber auch geeignet für Produkte, in denen sich die Lactose auf Grund ihrer geringen Löslichkeit störend bemerkbar machen kann, z.B. Magermilchkonzentrat, Eiskrem.

2.7.2.2.8 β-D-Fructofuranosidase (Invertase)

Zur Inversion von Saccharose werden in der Süßwarenindustrie technische Präparate aus speziellen Hefestämmen angewendet. Der Invertzucker ist löslicher und besitzt auf Grund des Gehaltes an freier Fructose eine etwas höhere Süßkraft als Saccharose.

2.7.2.2.9 α-L-Rhamnosidase

Citrussäfte und -pürees enthalten mit dem Naringin einen intensiven Bitterstoff, aus dem durch Zusammenwirken einer α-L-Rhamnosidase mit einer β-D-Glucosidase das nichtbittere Aglykon Naringenin freigesetzt wird (cf. 18.1.2.5.4).

2.7.2.2.10 Cellulasen und Hemicellulasen

Die Backfähigkeit von Roggenmehlen kann durch einen partiellen Abbau der Pentosane verbessert werden. Technische Hemicellulase-Präparate sind Gemische von β-Glykosidasen (1,4-β-D-Xylanase u.a.).
Mazerierend wirkende Enzympräparate, die u.a. Cellulasen, α- und β-Mannosidasen und pektinolytische Enzyme (cf. 2.7.2.2.13) enthalten, dienen zum schonenden Aufschluß pflanzlicher Lebensmittel.
Beispiele für die Anwendung sind: Gewinnung von Obst- und Gemüsepürees, Zerkleinerung von Teeblättern, Herstellung von Kartoffelpüreepulvern. Eine mechanische Schädigung der Zellen und eine damit verbundene Verkleisterung freier Stärke bei nachfolgender thermischer Behandlung wird vermieden.
Glykosidasen (Cellulasen und Amylasen aus *Asp. niger*) in Kombination mit Proteinasen werden zum Schälen von Krabben empfohlen. Die Schalen werden gelockert und können mit Wasser abgespritzt werden.

2.7.2.2.11 Lysozym

Die Zellwand von grampositiven Bakterien wird von Polysacchariden, den Mureinen, gebildet, die Aminozucker als Bausteine enthalten. Das Lysozym (cf. 11.2.3.1.4) löst Mureine auf, indem es β-1,4-Bindungen zwischen der N-Acetylmuraminsäure und der 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose hydrolysiert. Kombinationspräparate, die neben Lysozym noch Nisin (cf. 1.3.4.3) enthalten, werden zur Haltbarmachung von Fleischzubereitungen, Salatdressings und Käsezubereitungen empfohlen. Sie sind wirksamer als die Komponenten.

2.7.2.2.12 Thioglucosidase

Die Proteine der Samen von *Brassicaceae* (z.B. Raps und Rübsen) können besser verwertet werden, wenn ihre Glucosinolate enzymatisch abgebaut und die entstehenden Senföle mit Wasserdampf abgetrieben werden. Die Reaktion der Thioglucosidase und einige in Cruciferen vorkommende Glucosinolate sind unter 17.1.2.6.5 angegeben.

2.7.2.2.13 Pektinolytische Enzyme

Die pektinolytischen Enzyme sind unter 4.4.5.2 angegeben. Die Pektinmethylesterase spielt u.a. bei Fruchtsäften eine Rolle, da die Pektinsäure mit $Ca^{2\oplus}$-Ionen schwerlösliche Salze bildet, die unerwünschte Ausflockungen zur Folge haben. Nach einer thermischen Inaktivierung des Enzyms bei etwa 90 °C tritt der Effekt nicht mehr auf, doch es verschlechtert sich dabei das Aroma. Verbesserungen des Verfahrens ergeben sich aus Untersuchungen der Pektinesterase aus Orangen: Das Enzym wird kompetitiv durch Oligogalacturonsäuren und Pektinsäure gehemmt (Abb. 2.51); durch Zusätze solcher Inhibitoren werden Trübungen in Citrussäften stabilisiert.

Trübungen bei Obst- und Gemüsesäften können durch Zusatz pektinolytischer Enzyme leichter geklärt werden. Hervorgerufen werden die Trübungen durch Partikel, deren Kerne aus Kohlenhydraten und Proteinen (36%) bestehen. Die prototropen Gruppen der Proteine tragen beim pH von Obstsäften (pH ca. 3,5) positive Ladungen. Ihnen stehen negativ geladene Pektine gegenüber, die die äußere Hülle der Partikel bilden. Eine partielle Pektinolyse soll dazu führen, daß der positive Kern hervortritt. Es kommt dann zu einer Aggregation zwischen Polykationen und Polyanionen und damit zur Ausflockung. Die Klärung von Säften durch Gelatine (bei pH 3,5 positiv geladen) und ihre Verhinderung durch Alginate (Polyanion bei pH 3,5) ist in Übereinstimmung mit dem Modell.

Weiterhin haben pektinolytische Enzyme große Bedeutung für die Erhöhung der Ausbeuten bei der Gewinnung von Obst- und Gemüsesäften und von Olivenöl.

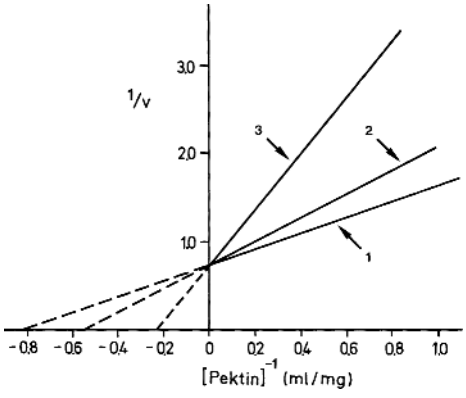


Abb. 2.51. Pektinesterase aus Orangen: Inhibitoren (nach *Termote*, 1977). *1* Ohne Inhibitor, *2* Hepta- u. Octagalacturonsäure, *3* Pektinsäure

2.7.2.2.14 Lipasen

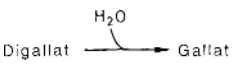
Die Wirkungsweise der Lipasen ist unter 3.7.1.1 beschrieben. Mikrobiologisch erzeugte Lipasen (z.B. aus *Candida lipolytica*) werden zur Verstärkung des Aromas bei der Käseherstellung eingesetzt.

Eine geringe Hydrolyse des Milchfettes ist aber auch für Milchschokolade von Interesse und hebt im Geschmack den „Milchcharakter". Auch hier können Lipasen eingesetzt werden.

Bei Backwaren werden Alterungsvorgänge durch Lipasen verzögert, wahrscheinlich über die entstehenden Mono- und Diacylglyceride (cf. 15.4.4). Die Entfettung von Knochen für die Herstellung von Gelatine, die unter milden Bedingungen erfolgen muß, wird durch Lipasen erleichtert.

2.7.2.2.15 Tannasen

Tannasen katalysieren die Hydrolyse von Gerbstoffen:



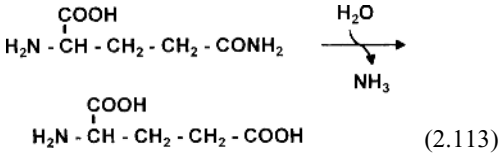
(2.112)

Präparate aus *Asp. niger* verhindern dadurch die bei Tee in der Kälte auftretenden Trübungen.

2.7.2.2.16 Glutaminase

Das Enzym katalysiert die Hydrolyse von Glutamin (Formel 2.113). Für Fleischzubereitungen wird der Zusatz eines Präparates aus *Bacillus subtilis* diskutiert. Es steigert die

Konzentration der Glutaminsäure, die wesentlich zum Fleischgeschmack beiträgt.



(2.113)

2.7.2.3 Isomerasen

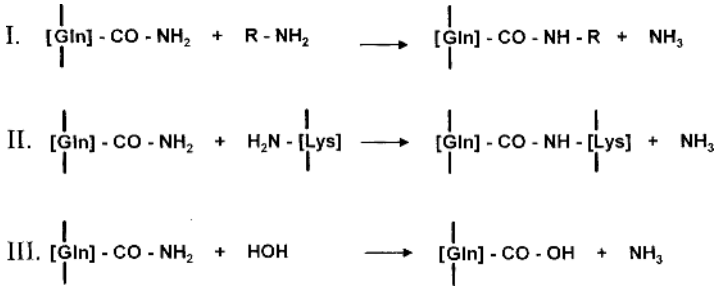
Aus der Gruppe der Isomerasen hat die Glucose-Isomerase zur Herstellung von Stärkesirup mit hohem Fructosegehalt große Bedeutung erlangt (cf. 19.1.4.3.5). Das Enzym ist mikrobieller Herkunft. Da es Xylose mit höherer Aktivität isomerisiert als Glucose wird es als Xylose-Isomerase klassifiziert (cf. Tab. 2.4).

2.7.2.4 Transferasen

Protein-Glutamin-γ-Glutamyltransferase (Transglutaminase, TGase) katalysiert den Acyl-Transfer zwischen der γ-Carboxyamidgruppe von peptidgebundenem Glutamin (Acyldonor) und primären Aminen (Acylakzeptor, I in Formel 2.114), z.B. proteingebundenem Lysin (II in Formel 2.114). Auch freie Säureamide und Aminosäuren werden umgesetzt. Proteine oder Peptide werden dadurch vernetzt. Fehlen Amine, so kann die TGase bei Proteinen die Desaminierung von Glutaminresten mit H_2O als Acylakzeptor katalysieren (III in Formel 2.114).
TGasen spielen eine wichtige Rolle im Stoffwechsel von Tier und Pflanze. Für die Herstellung von Proteingelen (cf. 1.4.6.3.3) ist die Tgase aus dem Actinomyceten *Streptoverticillum mobaraense* von besonderem Interesse. Die Aktivität des Enzyms, das in großen Mengen von den Mikroorganismen an das Nährmedium abgegeben wird, ist im Unterschied zu den TGasen aus Säugetieren nicht von Ca^{2+} abhängig. Das Enzym besteht aus 331 Aminosäuren (M_r:37 842), deren Sequenz bekannt ist. Ein Cysteinrest befindet sich wahrscheinlich im aktiven Zentrum. Die TGase ist optimal aktiv zwischen pH 5 und 8, kann auch bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden und wird bei 70 °C schnell denaturiert. Proteine werden durch Bildung von ε – (γ-Glutamyl)lysin-Isopeptidbindungen vernetzt. Die biologische Verfügbarkeit des Lysins wird dadurch aber nicht wesentlich beeinträchtigt. Die visko-

Tabelle 2.23. Mögliche Anwendungen von Transglutaminase

Rohstoff	Anwendung
Fleisch	– Restrukturiertes Fleisch aus kleinen Stücken
	– Teilweiser Ersatz von Kutterhilfsmitteln bei der Herstellung von Brühwurst
Fisch	– Herstellung von Fischgel (Surimi, cf. 13.1.6.11)
	– Reduzierung des Wasserverlustes beim Auftauen von tiefgefrorenem Fisch
Milch	– Textursteuerung von fettarmem Joghurt zur Erzeugung eines Mundgefühls wie ein Vollfettprodukt
	– Erhöhung der Löslichkeit von Casein in Gegenwart von $Ca^{2\oplus}$-Ionen bzw. bei niedrigerem pH, z.B. für Erfrischungsgetränke
	– Vernetzung von Caseinen mit Molkenproteinen zur Erhöhung der Proteinausbeute bei der Käseherstellung
Weizen	– „Härtung“ von Weichweizenmehl zur Herstellung von Teigwaren



(2.114)

elastischen Eigenschaften der entstehenden Proteingele sind nicht nur von der Art der Proteine und den Bedingungen der Katalyse (TGase-Konzentration, pH, Temperatur, Zeit) abhängig, sondern auch von der Vorbehandlung des Proteins, z.B. Hitzedenaturierung.
Beispiele für mögliche Anwendungen der TGase bei der Herstellung von Lebensmitteln zeigt Tab. 2.23.

2.8 Literatur

Acker, L., Wiese, R.: Über das Verhalten der Lipase in wasserarmen Systemen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *150*, 205 (1972)

Anklam, E., Gadani, F., Heinze, P., Pijnenberg, H., Van Den Eede, G.: Analytical methods for detection and determination of genetically modified organisms in agrictultural crops and plant-derived food products. Eur. Food Res. Technol. *214*, 2 (2002)

Baudner, S., Dreher, R.M.: Immunchemische Methoden in der Lebensmittelanalytik – Prinzip und Anwendung. Lebensmittelchemie *45*, 53 (1991)

Bender, M.L., Bergeron, R.J., Komiyama, M.: The bioorganic chemistry of enzymatic catalysis. John Wiley & Sons: New York. 1984

Bergmeyer, H.U., Bergmeyer, J., Graßl, M.: Methods of enzymatic analysis. 3rd edn., Vol. 1 ff., Verlag Chemie: Weinheim. 1983 ff.

Bergmeyer, H.U., Gawehn, K.: Grundlagen der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie: Weinheim. 1977

Betz, A.: Enzyme. Verlag Chemie: Weinheim. 1974

Birch, G.G., Blakebrough, N., Parker, K.J.: Enzymes and food processing. Applied Science Publ.: London. 1981

Blow, D.M., Birktoft, J.J., Harley, B.S.: Role of a buried acid group in the mechanism of action of chymotrypsin. Nature *221*, 337 (1969)

Dreher, R.M., Märtlbauer, E.: Moderne Methoden in der Lebensmittelanalytik – Enzymimmunoassays und DNS-Hybridsierungstests. Lebensmittelchemie *49*, 1 (1995)

Eriksson, C.E.: Enzymic and non-enzymic lipid degradation in foods. In: Industrial aspects of biochemistry (Ed.: Spencer, B.), Federation of European Biochemical Societies, Vol. 30, p. 865, North Holland/American Elsevier: Amsterdam. 1974

Fennema, O.: Activity of enzymes in partially frozen aqueous systems. In: Water relations of foods (Ed.: Duckworth, R.B.), p. 397, Academic Press: New York. 1975

Gachet, E., Martin, G.G., Vigneau, F., Meyer, G.: Detection of genetically modified organisms (GMOs) by PCR: a brief review of methodologies available. Trends Food Sci. Technol. *9*, 380 (1999)

Gray, C.J.: Enzyme-catalysed reactions. Van Nostrand Reinhold Comp.: London. 1971

Guilbault, G.G.: Analytical uses of immobilized enzymes. Marcel Dekker, Inc.: New York. 1984

Hendrickx, M., Ludikhuyze, L., Van den Broek, I., Weemaes, C.: Effects of high pressure on enzymes related to food quality. Trends Food Sci. Technol. *9*, 197 (1998)

International Union of Biochemistry: Enzyme nomenclature 1984. Academic Press: New York. 1984

Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, Molkereitechnologie, 3. Auflage, Verlag A. Kessler, Freising, 1988

Kilara, A., Shahani, K.A.: The use of immobilized enzymes in the food industry: a review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *12*, 161 (1979)

Koshland, D.E.: Conformation changes at the active site during enzyme action. Fed. Proc. *23*, 719 (1964)

Koshland, D.E., Neet, K.E.: The catalytic and regulatory properties of proteins. Annu. Rev. Biochem. *37*, 359 (1968)

Lehninger, A.L.: Biochemie. Verlag Chemie: Weinheim. 1977

Levine, H., Slade, L.: A polymer physicochemical approach to the study of comercial starch hydrolysis products (SHPs). Carbohydrate Polymers *6*, 213 (1986)

Matheis, G.: Polyphenoloxidase and enzymatic browning of potatoes (*Solanum*). Chem. Microbiol. Technol. Lebensm. *12*, 86 (1989)

Meyer, R., Candrian, U.: PCR-based DNA analysis for the identification and characterization of food components. Lebensm. Wiss. Technol. *29*, 1 (1996)

Morris, B.A., Clifford, M.N. (Eds.): Immunoassays in food analysis. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1985

Morris, B.A., Clifford, M.N., Jackman, R. (Eds.): Immunoassays for veterinary and food analysis. Elsevier Applied Science, London, 1988

Motoki, M., Seguro, K.: Transglutaminase and its use for food processing. Trends Food Sci. Technol. *9*, 204 (1998)

Page, M.I., Williams, A. (Eds.): Enzyme mechanisms. The Royal Society of Chemistry, London, 1987

Palmer, T.: Understanding enzymes. 2nd edn., Ellis Horwood Publ.: Chichester. 1985

Perham, R.N. et al.: Enzymes. In: Ullmann's encyclopedea of industrial chemistry, 5th edn, Volume A23, p.341, Verlag VCH, Weinheim, 1987

Phipps, D.A.: Metals and metabolism. Clarendon Press: Oxford. 1978

Plückthun, A.: Wege zu neuen Enzymen: Protein Engineering und katalytische Antikörper. Chem. unserer Zeit *24*, 182 (1990)

Potthast, K., Hamm, R., Acker, L.: Enzymic reactions in low moisture foods. In: Water relations of foods (Ed.: Duckworth, R.B.), p. 365, Academic Press: London. 1975

Reed, G.: Enzymes in food processing. 2nd edn., Academic Press: New York. 1975

Richardson, T.: Enzymes. In: Principles of food science, Part I (Ed.: Fennema, O.R.), Marcel Dekker, Inc.: New York. 1977

Schellenberger, A. (Ed.): Enzymkatalyse, Springer-Verlag, Berlin, 1989

Schwimmer, S.: Source book of food enzymology. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1981

Scrimgeour, K.G.: Chemistry and control of enzyme reactions. Academic Press: London. 1977

Segel, I.H.: Biochemical calculations. John Wiley and Sons, Inc.: New York. 1968

Shotton, D.: The molecular architecture of the serine proteinases. In: Proceedings of the international research conference on proteinase inhibitors (Eds.: Fritz, H., Tschesche, H.), p. 47, Walter de Gruyter: Berlin. 1971

Straub, J.A., Hertel, C., Hammes, W.P.: Limits of a PCR-based detection method for genetically modified soya beans in wheat bread production. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *208*, 77 (1999)

Suckling, C.J. (Ed.): Enzyme chemistry. Chapman and Hall: London. 1984

Svensson, S.: Inactivation of enzymes during thermal processing. In: Physical, chemical and biological changes in food caused by thermal processing (Eds.: Hoyem, T., Kvalle, O.), p. 202, Applied Science Publ.: London. 1977

Termote, F., Rombouts, F.M., Pilnik, W.: Stabilization of cloud in pectinesterase active orange juice by pectic acid hydrolysates. J. Food Biochem. *1*, 15 (1977)

Teuber, M.: Production of chymosin (EC 3.4.23.4) by microorganisms and its use for cheesemaking. Int. Dairy Federation, Ann. Sessions Copenhagen 1989, B-Doc 162.

Uhlig, H.: Enzyme arbeiten für uns – Technische Enzyme und ihre Anwendung. Carl Hanser Verlag, München, 1991

Whitaker, J.R.: Principles of enzymology for the food sciences. 2nd edn Marcel Dekker, Inc.: New York. 1993

Whitaker, J.R., Sonnet, P.E. (Eds.): Biocatalysis in Agricultural Biotechnology. ACS Symp. Ser. 389, American Chemical Society, Washington DC, 1989

Zaborsky, O.R.: Immobilized enzymes. CRC-Press: Cleveland, Ohio. 1973

3 Lipide

3.1 Einführung

Zu den Lipiden gehören sowohl einfache als auch aus mehreren Bausteinen bestehende Substanzen, die bis auf eine sehr ausgeprägte Hydrophobität und das daraus resultierende Lösungsverhalten, keine strukturellen Gemeinsamkeiten erkennen lassen. Die Lipide sind, und das ist ihr analytisches Merkmal, nur in organischen Lösungsmitteln nicht aber in Wasser löslich und können dadurch leicht von den Proteinen und Kohlenhydraten abgetrennt werden. Eine Reihe von Lipiden ist grenzflächenaktiv, da sie Bausteine mit hydrophilen Gruppen enthält. Diese Verbindungen werden als polare (amphiphile) von den neutralen Lipiden abgegrenzt. Die in Tab. 3.1 angegebenen zwei Wege zur Klassifizierung der Lipide haben sich allgemein durchgesetzt.

Bei der Mehrzahl der Lipide beruhen die Hydrophobität und die Unterschiede in der Reaktivität darauf, daß es sich um Fettsäurederivate handelt. In diesen sogenannten Acyllipiden (Tab. 3.1) liegt die Fettsäure als Ester oder in einigen Substanzklassen auch als Säureamid gebunden vor.

Bestimmte Lipide sind am Aufbau von Membranen beteiligt, die der Begrenzung von Zellen und von subzellulären Elementen dienen. Solche Lipide kommen deshalb in sämtlichen Lebensmittelrohstoffen vor, doch beträgt ihr Anteil oft weniger als 2% (cf. 3.4.1). Die Lipide verdienen aber auch als Nebenbestandteile von Lebensmitteln besondere Beachtung, weil ihre hohe Reaktivität sich auf die Qualität eines Lebensmittels stark auswirken kann.

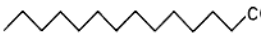
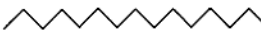
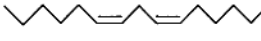
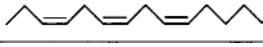
In einigen tierischen Geweben und in Organen bestimmter Pflanzen werden insbesondere die Triacylglyceride gespeichert. Übersteigt deren Gehalt 15–20%, dann kann es sich lohnen, die Triacylglyceride zu isolieren, um sie in reiner Form dem Verbraucher als Öl oder Fett verfügbar zu machen. Die ernährungsphysiologische Bedeutung der Lipide beruht auf dem hohen Brennwert der Triacylglyceride (37 kJ/g bzw. 9 kcal/g), dem Vorkommen von essentiellen Fettsäuren und Vitaminen. Abgesehen davon sind die Lipide durch bestimmte Eigenschaften unentbehrlich für die Zubereitung und Herstellung von Lebensmitteln. Hervorzuheben sind das Schmelzverhalten und der angenehm sahnige oder öligfettige Geschmack, der von einem Rezeptor erkannt wird, der kürzlich

Tabelle 3.1. Klassifizierung der Lipide

A. Klassifizierung nach dem Merkmal „Acylrest“	
I. Einfache Lipide (nicht verseifbar)	
Freie Fettsäuren, Isoprenoid-Lipide (Steroide, Carotinoide, Monoterpene u.a.), Tocopherole	
II. Acyllipide (verseifbar)	Bausteine
Mono-, Di-, Triacylglyceride	Fettsäure, Glycerin
Phospholipide (Phosphatide)	Fettsäure, Glycerin oder Sphingosin, Phosphorsäure, Base
Glykolipide	Fettsäure, Glycerin oder Sphingosin, Mono-, Di- oder Oligosaccharide
Diollipide	Fettsäure, Ethan-, Propan- oder Butandiol
Wachse	Fettsäure, Fettalkohol
Sterinester	Fettsäure, Sterin
B. Klassifizierung nach dem Merkmal „neutral-polar“	
Neutrale Lipide	Polare (amphiphile) Lipide
Fettsäuren ($> C_{12}$)	Glycerophospholipide
Mono-, Di-, Triacylglyceride	Glyceroglykolipide
Sterine, Sterinester	Sphingophospholipide
Carotinoide	Sphingoglykolipide
Wachse	
Tocopherole[a]	

[a] Tocopherole und Chinonlipide werden auch gesondert als „Redox-Lipide“ zusammengefaßt.

Tabelle 3.2. Strukturen der Hauptfettsäuren

Kurzschreibweise	Struktur[a]	Trivialname	Anteil (%)[b]
14:0		Myristinsäure	2
16:0		Palmitinsäure	11
18:0		Stearinsäure	4
18:1 (9)		Ölsäure	34
18:2 (9, 12)		Linolsäure	34
18:3 (9, 12, 15)		Linolensäure	5

[a] Die Zählung der C-Atome erfolgt ausgehend von der COOH-Gruppe.
[b] Geschätzter Anteil an der Weltproduktion pflanzlicher Speisefette.

nachgewiesen worden ist. Es gibt somit insgesamt sechs Geschmacksqualitäten (cf. 8.6.1). – Fette dienen auch als Lösungsmittel für bestimmte Geschmacks- und eine Vielzahl von Geruchsstoffen. Insgesamt bereichern Fette den Nährwert und sie sind zur Erzielung einer bestimmten Konsistenz, eines spezifischen Mundgefühls und Aromas und einer ausreichenden Aromastabilität von Bedeutung. Außerdem können Lebensmittel in dem Medium Fett bei relativ hohen Temperaturen zubereitet werden.
Zu den Lipiden gehören auch wichtige Aromastoffe bzw. Vorstufen, die zu Aromastoffen abgebaut werden. Einige Verbindungsklassen sind wie schon oben angedeutet als Emulgatoren unentbehrlich und andere spielen als fett lösliche Farbstoffe eine Rolle.

3.2 Fettsäuren

3.2.1 Nomenklatur und Einteilung

Durch Hydrolyse werden aus den Acyllipiden aliphatische Carbonsäuren freigesetzt, die sich in der chemischen Struktur unterscheiden. Entsprechend können die Fettsäuren nach der Länge der Acylkette, Anzahl, Position und Konfiguration der Doppelbindungen, sowie nach dem Vorkommen zusätzlicher funktioneller Gruppen klassifiziert werden. Ein weiteres Merkmal zur Unterscheidung ist die Verteilung der Fettsäuren in Lebensmitteln.

In Tab. 3.2 sind dominierende Fettsäuren zusammengestellt. Palmitin-, Öl- und Linolsäure kommen häufig und in großer Menge vor, während die übrigen in Tab. 3.2 aufgeführten Carbonsäuren auch weit verbreitet sind, aber in der Regel nur in geringen Mengen auftreten (Nebenfettsäuren). Aus den Daten wird deutlich, daß die ungesättigten Fettsäuren in der Natur dominieren.
In der Literatur werden die Fettsäuren gern mit einem Kürzel bezeichnet, z.B. 18:2 (9, 12) für Linolsäure, aus dem die Kohlenstoffzahl sowie Anzahl, Position und Konfiguration der Doppelbindungen hervorgeht. Die Doppelbindungen sind dabei immer als cis-konfiguriert anzusehen; trans-Doppelbindungen werden mit dem Zusatz „tr“ besonders gekennzeichnet. Bei einer detaillierteren Wiedergabe der Struktur wird das C-Gerüst als Zick-Zack-Linie geschrieben (Tab. 3.2).

3.2.1.1 Gesättigte Fettsäuren

Von den gesättigten Fettsäuren (Tab. 3.6) dominieren in den Lipiden die unverzweigten Verbindungen mit geradzahligem Kohlenstoffgerüst. Als Bestandteile von Triglyceriden sind die niedermolekularen Fettsäuren (< 14:0) nur im Milch-, Kokos- und Palmkernfett vertreten. In freier Form und verestert mit niedermolekularen Alkoholen kommen sie in geringen Konzentrationen insbesondere in pflanzlichen Lebensmitteln vor sowie in Lebensmitteln, die mit Hilfe von Mikroorganismen hergestellt werden und spielen dort eine Rolle als Aromastoffe.

Tabelle 3.3. Aromaschwellen (Geruch und/oder Geschmack) freier Fettsäuren in verschiedenen Lebensmitteln

Fettsäure	Aromaschwelle (mg/kg) in				
	Sahne		Süßrahmbutter[a]	Kokosfett	
	Geruch	Geschmack		Geruch	Geschmack[b]
4:0	50	60	40	35	160
6:0	85	105	15	25	50
8:0	200	120	455	> 1 000	25
10:0	> 400	90	250	> 1 000	15
12:0	> 400	130	200	> 1 000	35
14:0	> 400	> 400	5 000	> 1 000	75
16:0	n.b.	n.b.	10 000	n.b.	n.b.
18:0	n.b.	n.b.	15 000	n.b.	n.b.

[a] Geruch/Geschmack nicht getrennt.
[b] Geschmacksqualität: 4:0 ranzig, 6:0 ranzig, nach Ziege, 8:0 muffig, ranzig, seifig, 10:0, 12:0 und 14:0 seifig. n.b.: nicht bestimmt.

Tabelle 3.4. Schwellenwerte[a] von Fettsäuren in Abhängigkeit vom pH-Wert der wäßrigen Lösung

Fettsäuren	Schwelle (mg/kg) bei pH		
	3,2	4,5	6,0
4:0	0,4	1,9	6,1
6:0	6,7	8,6	27,1
8:0	2,2	8,7	11,3
10:0	1,4	2,2	14,8

[a] Geruch und Geschmack.

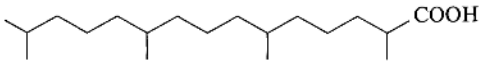
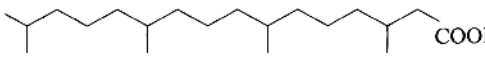
Geruchs- und Geschmacksschwellen von Fettsäuren sind in Tab. 3.3 für Sahne, Butter und Kokosfett angegeben. Die Daten für Sahne und Kokosfett zeigen, daß die Geruchsschwellen der C_4- und C_6-Fettsäuren niedriger liegen als die Geschmacksschwellen, während es bei den C_8-C_{14}-Fettsäuren umgekehrt ist. Die Aromaschwelle nimmt mit steigendem pH-Wert stark zu (Tab. 3.4), da nur das undissoziierte Fettsäuremolekül aromaaktiv ist. In Mischungen werden additive Effekte beobachtet: So zeigen die Beispiele Nr. 1 und 2 in Tab. 3.5, daß bei einem Zusatz einer Mischung von C_4-C_{12}-Fettsäuren

Tabelle 3.5. Geruch und Geschmack von Fettsäuremischungen in Sahne

Nr.	Fettsäuremischungen aus Konzentration in %-Aromaschwelle[a]					Geruch	Geschmack
	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0		
1	28	17	29	31	30	k.G.	k.G.
2	28	17	40	42	37	k.G.	ranzig, seifig
3	28	17	52	53	45	muffig, ranzig	ranzig, seifig
4	48	29	29	31	30	muffig, ranzig	k.G.
5	48	29	40	42	37	muffig, ranzig	ranzig, seifig

[a] Die Konzentration jeder Fettsäure ist bezogen auf die in Tab. 3.3 angegebenen Schwellenwerte für Geruch bei 4:0 und 6:0 bzw. für Geschmack bei 8:0–12:0.
k.G.: kein von der Sahne abweichender Geruch bzw. Geschmack.

Tabelle 3.6. Gesättigte Fettsäuren

Kurzschreibweise	Struktur	Systemat. Name	Trivialname	Fp (°C)
A. Geradzahlige unverzweigte Fettsäuren				
4:0	$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butansäure	Buttersäure	−7,9
6:0	$CH_3(CH_2)_4COOH$	Hexansäure	Capronsäure	−3,9
8:0	$CH_3(CH_2)_6COOH$	Octansäure	Caprylsäure	16,3
10:0	$CH_3(CH_2)_8COOH$	Decansäure	Caprinsäure	31,3
12:0	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Dodecansäure	Laurinsäure	44,0
14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Tetradecansäure	Myristinsäure	54,4
16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Hexadecansäure	Palmitinsäure	62,9
18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Octadecansäure	Stearinsäure	69,6
20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	Eicosansäure	Arachinsäure	75,4
22:0	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	Docosansäure	Behensäure	80,0
24:0	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	Tetracosansäure	Lignocerinsäure	84,2
26:0	$CH_3(CH_2)_{24}COOH$	Hexacosansäure	Cerotinsäure	87,7
B. Ungeradzahlige unverzweigte Fettsäuren				
5:0	$CH_3(CH_2)_3COOH$	Pentansäure	Valeriansäure	−34,5
7:0	$CH_3(CH_2)_5COOH$	Heptansäure	Önanthsäure	−7,5
9:0	$CH_3(CH_2)_7COOH$	Nonansäure	Pelargonsäure	12,4
15:0	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	Pentadecansäure		52,1
17:0	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	Heptadecansäure	Margarinsäure	61,3
C. Verzweigte Fettsäuren				
		2,6,10,14-Tetramethylpentadecansäure	Pristansäure	
		3,7,11,15-Tetramethylhexadecansäure	Phytansäure	

zu Sahne ein ranzig-seifiger Geschmack auftritt, wenn Capryl-, Caprin- und Laurinsäure von 30% auf 40% ihrer jeweiligen Schwellenkonzentration zunehmen. Eine weitere Zunahme dieser Fettsäuren in der Mischung Nr. 3 auf annähernd 50% der Schwellenkonzentration ergibt zusätzlich eine muffig-ranzige Geruchsnote.

Einige hochmolekulare Fettsäuren (> 18:0) wurden in Leguminosen (z.B. Erdnußbutter) nachgewiesen. Sie können wie die niedermolekularen Homologen zur Identifizierung der Herkunft einiger Fette herangezogen werden (cf. 14.5.2.3). Fettsäuren mit ungeradzahliger C-Kette (Tab. 3.6) kommen nur in Spuren in Lebensmitteln vor. Auch hier können die niedermolekularen Homologen als Aromastoffe von Bedeutung sein. Von den ungeradzahligen höheren Fettsäurehomologen kommen die Pentadecan- und die Heptadecansäure im Milchfett und in einer Reihe pflanzlicher Fette vor. Der Trivialname „Margarinsäure" für 17:0 beruht auf einem Irrtum: *M.E. Chevreul* (1786–1889), der u.a. zuerst Fette als Ester des Glycerins mit Fettsäuren erkannt hat, prägte auch das Wort „Margarine" in der Annahme, der Rohstoff Oleomargarin (eine Fraktion aus Rindertalg) enthalte mit der Margarinsäure 17:0 eine neue Fettsäure. Später wurde gefunden, daß es sich hier um ein Gemisch aus Palmitin- und Stearinsäure handelt. Verzweigte Fettsäuren sind selten in Lebensmitteln. Im Milchfett wurden mit der Pristan- und Phytansäure (Tab. 3.6) zwei Isoprenoidsäuren entdeckt, die aus dem Abbau der Phytylseitenkette des Chlorophylls stammen.

3.2.1.2 Ungesättigte Fettsäuren

Die ungesättigten Fettsäuren, die in den Lipiden dominieren, enthalten eine, zwei oder drei Allylgruppen im Acylrest (Tab. 3.7). Die isolierte, d.h. hier durch jeweils eine Methylengruppe unterbrochene Stellung der immer cis-konfigurierten Doppelbindungen hat zu der Bezeichnung Isolenfettsäuren geführt.

Strukturelle Beziehungen zwischen den ungesättigten nichtkonjugierten Fettsäuren, die sich aus der Biosynthese ergeben, werden deutlich, wenn man die Position der Doppelbindung vom Methylende des Moleküls ausgehend angibt (Bezeichnung dieser Art der Zählung durch den Zusatz „ω" oder „n") und die Fettsäuren mit dem gleichen Methylende zusammenfaßt. Es ergeben sich die drei Familien ω3, ω6 und ω9 (Tab. 3.7), in denen jeweils eine häufiger vorkommende C_{18}-Fettsäure (cf. Tab. 3.2) strukturelle Gemeinsamkeiten mit seltener auftretenden höhermolekularen Verbindungen aufweist. So kommt die Erucasäure nur in Ölen aus *Brassicaceen* (cf. 14.3.2.2.5), die Arachidonsäure im Fleisch, der Leber, im Schweineschmalz und in den Lipiden des Hühnereis vor, während die zur ω3-Familie gehörenden C_{20}- und C_{22}-Fettsäuren mit 5 und 6 Doppelbindungen in den Fischlipiden vorkommen (cf. 13.1.4.5 u. 14.3.1.2).

Die Linolsäure kann nicht vom menschlichen Organismus synthetisiert werden. Sie und die anderen zur ω6-Familie gehörenden Fettsäuren, deren Synthese aus Linolsäure in Säugetieren möglich ist, sind essentielle Fettsäuren, die u.a. zum Aufbau biologisch aktiver Membranen genötigt werden. Bei der zur ω3-Familie gehörenden α-Linolensäure, die wie Linolsäure nur von Pflanzen gebildet wird, handelt es sich auch um einen essentiellen Nährstoff, da sie und die aus ihr durch Kettenverlängerung und Desaturierung hervorgehenden EPA und DHA (Strukturen in Tab. 3.7) wichtige biologische Funktionen ausüben.

Bei einigen Monoen-Fettsäuren ergibt sich ein formaler Zusammenhang durch die übliche Zählung vom Carboxylende. Die so begründete *Δ*9-Familie (Tab. 3.7) enthält mit der Palmitoleinsäure und Myristoleinsäure zwei Neben säuren, die in pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln auftreten.

Tabelle 3.8. Konjugierte Linolsäuren in Lebensmitteln

Lebensmittel	Gesamt CLA[a] (g/kg Fett)	18:2 (c9, tr11) (% von CLA[a])
Milch	2–30	90
Butter	9,4–11,9	91
Käse	0,6–7,1	17–90
Schmelzkäse	3,2–8,9	17–90
Eis	3,8–4,9	73–76
Sauerrahm	7,5	78
Joghurt	5,1–9,0	82
Rindfleisch, gebraten	3,1–9,9	60
Pflanzliche Öle, Seetieröle	0,2–0,5	45

[a] CLA, *conjugated linoleic acid*.

Zu den ungesättigten Fettsäuren mit einer ungewöhnlichen Struktur gehören Verbindungen mit einer trans-Doppelbindung und/oder mit konjugierten Doppelbindungen (Tab. 3.7). In geringen Konzentrationen werden sie bei der Biohydrogenierung im Magen von Wiederkäuern gebildet und kommen entsprechend im Fleisch und in der Milch vor (cf. 10.1.2.3). Als Artefakte können solche Substanzen bei der technischen Bearbeitung von Fetten (Erhitzen, Härten) entstehen. Da trans-Fettsäuren unerwünscht sind, wurde ihr Gehalt in deutschen Margarinesorten von 8,5% (1994) auf 1,5% (1996) durch Verbesserung der Herstellung gesenkt. Von besonderem Interesse sind konjugierte Linolsäuren (*conjugated linoleic acid*, CLA), da ihnen eine anticancerogene Wirkung zugeschrieben wird. Zu den CLA, über deren Vorkommen in Lebensmitteln Tab. 3.8 informiert, gehören C_{18}-Fettsäuren mit zwei Doppelbindungen, die sich in der Position und Geometrie unterscheiden. In Lipiden sind bis zu neun Isomere identifiziert worden, worunter, von Ausnahmen abgesehen, 18:2 (9c, 11 tr) überwiegt (Tab. 3.8). Konjugenfettsäuren mit Dien-, Trien- oder Tetraensystem treten auch in bestimmten Samenölen, die aber keine Rolle für die menschliche Ernährung spielen, häufiger auf. In Tab. 3.7 sind als Beispiel zwei natürlich vorkommende Fettsäuren mit einem konjugierten Triensystem aufgeführt, die sich in der Konfiguration einer Doppelbindung unterscheiden.

Tabelle 3.7. Ungesättigte Fettsäuren

Kurzschreibweise	Struktur	Trivialname	Fp (°C)
A. Fettsäuren mit nichtkonjugierten cis-Doppelbindungen			
	ω9-Familie		
18:1 (9)	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOH$	Ölsäure	13,4
22:1 (13)	$-(CH_2)_{10}-COOH$	Erucasäure	34,7
24:1 (15)	$-(CH_2)_{12}-COOH$	Nervonsäure	42,5
	ω6-Familie		
18:2 (9, 12)	$CH_3-(CH_2)_4-(CH=CH-CH_2)_2-(CH_2)_6-COOH$	Linolsäure	−5,0
18:3 (6, 9, 12)	$-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_3-COOH$	γ-Linolensäure	
20:4 (5, 8, 11, 14)	$-(CH=CH-CH_2)_4-(CH_2)_2-COOH$	Arachidonsäure	−49,5
	ω3-Familie		
18:3 (9, 12, 15)	$CH_3-CH_2-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_6-COOH$	α-Linolensäure	−11,0
20:5 (5,8,11,14,17)	$-(CH=CH-CH_2)_5-(CH_2)_2-COOH$	EPA[a]	
22:6 (4,7,10,13,16,19)	$-(CH=CH-CH_2)_6-CH_2-COOH$	DHA[a]	
	Δ9-Familie		
18:1 (9)	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOH$	Ölsäure	13,4
16:1 (9)	$CH_3-(CH_2)_5-$	Palmitoleinsäure	0,5
14:1 (9)	$CH_3-(CH_2)_3-$	Myristoleinsäure	
B. Fettsäuren mit nichtkonjugierten trans-Doppelbindungen			
18:1 (tr9)	$CH_3-(CH_2)_7-CH\overset{tr}{=}CH-(CH_2)_7-COOH$	Elaidinsäure	46
18:2 (tr9, tr12)	$CH_3-(CH_2)_4-CH\overset{tr}{=}CH-CH_2-CH\overset{tr}{=}CH-(CH_2)_7-COOH$	Linolelaidinsäure	28
C. Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen			
18:2 (9, tr11)	$CH_3-(CH_2)_5-CH\overset{tr}{=}CH-CH\overset{c}{=}CH-(CH_2)_7-COOH$		
18:3 (9, tr11, tr13)	$CH_3-(CH_2)_3-CH\overset{tr}{=}CH-CH\overset{tr}{=}CH-CH\overset{c}{=}CH-(CH_2)_7-COOH$	α-Eleostearinsäure	48
18:3 (tr9, tr11, tr13)	$CH_3-(CH_2)_3-CH\overset{tr}{=}CH-CH\overset{tr}{=}CH-CH\overset{tr}{=}CH-(CH_2)_7-COOH$	β-Eleostearinsäure	71,5
18:4 (9, 11, 13, 15)[b]	$CH_3-CH_2-(CH=CH)_4-(CH_2)_7-COOH$	Parinarsäure	85

[a] EPA: Eicosapentaenoic Acid, DHA: Docosahexaenoic Acid.

[b] Geometrie der Doppelbindungen unbekannt.

Tabelle 3.9. Geschmack ungesättigter Fettsäuren, emulgiert in Wasser

Verbindung	Schwelle (mmol/l)	Qualität
Ölsäure	9–12	bitter, brennend, stechend
Elaidinsäure	22	schwach brennend
Linolsäure	4–6	bitter, brennend, stechend
Linolelaidinsäure	11–15	bitter, brennend, kratzig
γ-Linolensäure	3–6	bitter, brennend, stechend
α-Linolensäure	0,6–1,2	bitter, brennend, stechend, nach frischer Walnuß
Arachidonsäure	6–8	bitter, widerlicher Beigeschmack

Tabelle 3.10. Furanfettsäuren I und II in Pflanzenölen und Butter

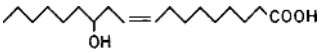
Ölsorte	Konzentration (mg/kg) I[a]	II[a]
Sojaöl	120–170	130–230
Weizenkeimöl	100–130	105–150
Rapsöl	6–16	7–20
Maisöl	8–11	9–13
Butter	13–139	24–208
Blätter des Teestrauches[b]	50	713
Grüner Tee[b]	4	80–100
Schwarzer Tee[b]	10	159
Spinat[b]	86	733

[a] I: 10,13-Epoxy-11,12-dimethyloctadeca-10,12-diensäure; II: 12,15-Epoxy-13,14-dimethyleicosa-12,14-diensäure (cf. Formel 3.3).
[b] Werte bezogen auf Trockenmasse.

Ungesättigte Fettsäuren, emulgiert in Wasser, schmecken bitter, wobei der Schwellenwert z.B. bei der α-Linolensäure relativ niedrig ist (Tab. 3.9). Es können somit Geschmacksfehler auftreten, wenn aus ungesättigten Triacylglyceriden, die in Wasser emulgiert geschmacklos sind, durch eine enzymatische Hydrolyse die in Tab. 3.9 angegebenen Fettsäuren freigesetzt werden.

3.2.1.3 Substituierte Fettsäuren

Hydroxyfettsäuren: Die bekannteste Hydroxyfettsäure ist die Ricinolsäure 12 h-18:1 (9). Sie ist optisch aktiv und besitzt die D(+)-Konfiguration:



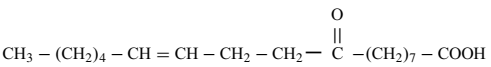
(3.1)

Als Hauptfettsäure des Ricinusöles (bis 90%) kann sie als Indikator für dessen Anwesenheit in Speiseölen dienen.

In den Blattlipiden zahlreicher Gemüsepflanzen kommen gesättigte D-2-Hydroxyfettsäuren (16:0–25:0) mit gerader, aber auch ungerader C-Zahl in geringen Konzentrationen vor.

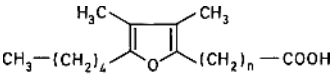
Die unter Wasserabspaltung aus 4- bzw. 5-Hydroxycarbonsäuren (C_8 – C_{16}) hervorgehenden γ-bzw. δ-Lactone wurden in Milchfett, gekochtem Fleisch und Früchten nachgewiesen; sie sind z.T. sehr wirksame Aromastoffe (cf. 5.3.2.3).

Oxofettsäuren: Etwa 1% der Milchlipide besteht aus gesättigten (C_{10}–C_{24}) und ungesättigten (C_{14}–C_{18}) Oxofettsäuren gerader C-Zahl, wobei die Carbonylgruppe die Positionen 5–13 einnimmt. Eine der 47 identifizierten Verbindungen hat folgende Struktur:



(3.2)

Furanfettsäuren: In Fischleberölen kommen 1–6% (in einzelnen Süßwasserfischen bis zu 25%) Fettsäuren vor, die einen Furanring enthalten. Furanfettsäuren gehören auch zu den Nebenbestandteilen einiger Pflanzenöle und von Butter (Tab. 3.10), und sie werden in Früchten (Zitrone, Erdbeere), Gemüsen (Kohl, Kartoffeln) und Pilzen (Champignons) gefunden. Im folgenden sind zwei Verbindungen wiedergegeben, deren Photooxygenierung (cf. 3.7.2.1.4) die Qualität insbesondere von Sojaöl mindern kann.



I: n = 8; II: n = 10 (3.3)

Substituierte Fettsäuren entstehen auch bei der Autoxidation bzw. enzymatischen Peroxidation

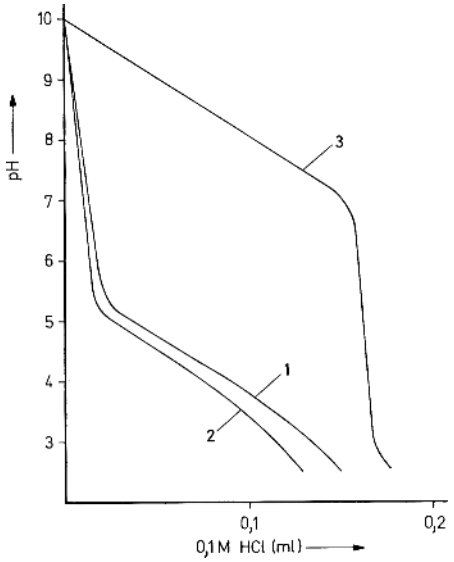


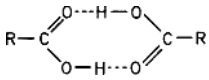
Abb. 3.1. *Titrationskurven von Fettsäuren* (nach *Bild* et al., 1977). Titration wäßriger Lösungen (0,1 mol/l) der Na-Salze der (*1*) Propion-, (*2*) Capryl- und (*3*) Linolsäure mit 0,1 mol/l HCl

ungesättigter Fettsäuren. Sie werden dort näher besprochen (cf. 3.7.2.3 u. 3.7.2.4.1).

3.2.2 Physikalische Eigenschaften

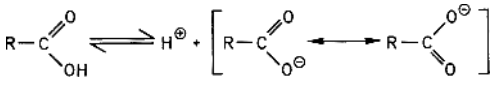
3.2.2.1 Carboxylgruppe

Carbonsäuren neigen stark zur Ausbildung von Dimeren, die über Wasserstoffbrücken



(3.4)

stabilisiert sind, deren „Bindungsenergie" in Hexan 38 kJ/mol dimerer Verbindung beträgt. Auch im Kristallgitter sind die Fettsäuremoleküle in dieser Weise angeordnet (Abb. 3.2).
Der Säurecharakter der Carboxylgruppe beruht auf der Dissoziation des Protons und der Bildung eines resonanzstabilisierten Carboxylat-Anions:



(3.5)

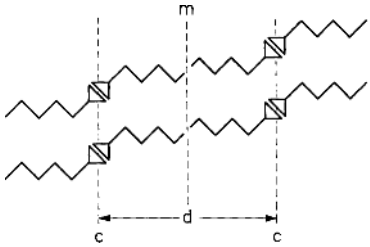
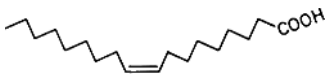


Abb. 3.2. Anordnung der Capronsäuremoleküle im Kristall (nach *J.F. Mead* et al., 1965). Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse: Die Röntgenstrahlen werden stark an den Ebenen der Carboxyl-Gruppe (*c*) und schwach an den Methylenden (*m*) gebeugt. *d*: Identitätsperiode

Der pK_s-Wert der Carbonsäuren C_2-C_9 liegt im Bereich 4,75–4,95. Davon stark abweichend wurde für Linolsäure ein pK_s-Wert von 7,9 gefunden. Dieses abnormale Verhalten, für das es bis jetzt keine Erklärung gibt, wird aus den in Abb. 3.1 dargestellten Titrationskurven für Propion-, Caprylund Linolsäure, die unter denselben Bedingungen aufgenommen worden sind, besonders deutlich.

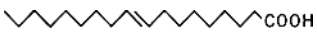
3.2.2.2 Kristallstruktur, Schmelzpunkte

Für das Schmelzverhalten der Fette ist die Anordnung der Acylreste im Kristallgitter neben den Besonderheiten, die sich aus der Struktur der Triglyceride ergeben, maßgebend.
Aus dem Wert für den Energieinhalt der Konformation einer C-Kette wurde berechnet, daß bei Raumtemperatur 75% der C—C-Bindungen einer gesättigten Fettsäure anti-periplanar („trans"-Konformation) und 25% in der energetisch nur wenig höher liegenden synklinalen Konformation angeordnet sind.
Die ungesättigten Fettsäuren haben wegen der fehlenden Drehbarkeit um die Doppelbindungen einen oder mehrere starre Knicke. Dabei wird das Molekül durch eine trans-Doppelbindung nicht so stark verformt wie durch eine cis-Doppelbindung. So verursacht die cis-Konfiguration eine Krümmung des Ölsäuremoleküls von etwa 40°:



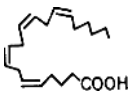
(3.6)

Die trans-Konfiguration der Elaidinsäure führt zwar zu einer gewissen Verkürzung der C-Kette, doch ähnelt die Struktur noch der gestreckten Form der Stearinsäure:



(3.7)

Durch eine Zunahme an cis-Doppelbindungen wird die Krümmung des Moleküls verstärkt. So steigern die vier cis-Doppelbindungen in der Arachidonsäure die Abweichung von der Geradlinigkeit auf 165°:



(3.8)

Bei der Kristallisation orientieren sich die Moleküle gesättigter Fettsäuren wie in Abb. 3.2 etwas vereinfacht dargestellt. Die Anordnung als Doppelmolekül (siehe oben) bleibt dabei erhalten. Eingestrahltes Röntgenlicht wird an den Ebenen des Kristalls, die durch die Carboxyl-Gruppen gebildet werden, maximal gebeugt, da hier die Elektronendichte am größten ist. Aus den Abständen der „Hauptreflexe" (Abstand d in Abb. 3.2) kann mit den Methoden der Röntgenstrukturanalyse die Länge eines Fettsäuremoleküls bestimmt werden. Für Stearinsäure wurden 2,45 nm gefunden.

Stabilisiert wird das Molekülgitter durch die hydrophoben Wechselwirkungen der Acylreste. Entsprechend steigt die Energie und damit die Temperatur, die zum Schmelzen der Fettsäurekristalle aufgewendet werden muß, mit zunehmender C-Zahl.

Ungeradzahlige sowie ungesättigte Fettsäuren können sich nicht so regelmäßig wie die gesättigten Fettsäuren mit gerader C-Zahl im Kristallgitter anordnen. Bei den zuerst genannten Verbindungen stören sich die Methylenden etwas.

Die geringere Symmetrie hat zur Folge, daß der Schmelzpunkt der geradzahligen Fettsäure den der folgenden ungeradzahligen Fettsäure übersteigt (cf. Tab. 3.6).

Bei ungesättigten Fettsäuren behindert eine trans-Doppelbindung nicht so stark die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter wie eine cis-Doppelbindung. Dieser Unterschied, der aus den oben dargestellten sterischen Verhältnissen bei ungesättigten Fettsäuren herrührt, hat zur Folge, daß die Schmelzpunkte in der Reihe 18:0, 18:1 (tr9), 18:1 (9) absinken. Diese Rangfolge ergibt sich aber nur, wenn die Positionen der Doppelbindungen im Molekül vergleichbar sind. Rückt z.B. eine cis-Doppelbindung an das Ende des Moleküls, dann ist die Abweichung von der gestreckten Form nicht so groß wie in der Ölsäure, und entsprechend liegt der Schmelzpunkt höher; z.B. übertrifft der Schmelzpunkt der cis-2- sogar den der trans-9-Octadecensäure (Tab. 3.11).

Tabelle 3.11. Einfluß der Anzahl, Konfiguration und Position von Doppelbindungen auf den Schmelzpunkt von Fettsäuren

Verbindung		Fp (°C)
18:0	Stearinsäure	69
18:1 (tr9)	Elaidinsäure	46
18:1 (2)	cis-2-Octadecensäure	51
18:1 (9)	Ölsäure	13,4
18:2 (9, 12)	Linolsäure	−5
18:2 (tr9, tr12)	Linolelaidinsäure	28
18:3 (9, 12, 15)	α-Linolensäure	−11
20:0	Arachinsäure	75,4
20:4 (5, 8, 11, 14)	Arachidonsäure	−49,5

Der Schmelzpunkt nimmt weiter ab, wenn die Zahl der isolierten cis-Doppelbindungen steigt (Tab. 3.11). Auch dieses Verhalten ist mit den Veränderungen in der Molekülgeometrie zu erklären, die sich z.B. aus dem oben beschriebenen Vergleich der Öl- mit der Arachidonsäure ergeben.

3.2.2.3 Harnstoff-Addukte

Harnstoff bildet bei der Kristallisation Kanäle mit einem Durchmesser von 0,8–1,2 nm, die langkettige Kohlenwasserstoffe einschließen können. Die Stabilität der Harnstoff-Addukte von Fettsäuren geht parallel mit der Molekülgeometrie. Jede Abweichung von der geradkettigen Anordnung führt zu einer Schwächung. Entsprechend sinkt die Tendenz zur Bildung der Einschlußverbindungen in der Reihe 18:0 > 18:1 (9) > 18:2 (9,12).

Eine Substitution der Fettsäure verhindert den Einschluß. So können verzweigte und oxidierte Fettsäuren bzw. deren Methylester von den geradkettigen Verbindungen abgetrennt werden. Dieses Prinzip wird analytisch z.B. zur Anreicherung und Abtrennung verzweigter oder oxidierter Fettsäuren genutzt.

3.2.2.4 Löslichkeit

Langkettige Fettsäuren sind in Wasser praktisch nicht löslich, sondern bilden an der Oberfläche einen Film. Dabei ist die polare Carboxylgruppe zum Wasser und die hydrophobe C-Kette zur Gasphase gerichtet. Mit abnehmender C-Zahl steigt die Löslichkeit; Buttersäure ist vollständig mit Wasser mischbar.

Stearin- und andere gesättigte, langkettige Fettsäuren lösen sich am besten in Diethylether, da dieses Lösungsmittel noch genügend polar ist für die Carboxyl-Gruppe. Völlig unpolare Lösungsmittel, wie Petroleumbenzin, sind für Fettsäuren nicht geeignet.

Mit zunehmender Zahl an cis-Doppelbindungen steigt die Löslichkeit der Fettsäuren. Am Beispiel einer Lösung in Aceton wird dies in Abb. 3.3 deutlich. Die Unterschiede in der Löslichkeit können zur Trennung gesättigter von ungesättigten Fettsäuren genutzt werden. Das Gemisch wird dazu bei Zimmertemperatur gelöst und gestuft bis auf −80 °C gekühlt. Die fraktionierte Kristallisation ist aber in ihrer Trennleistung begrenzt, weil sich z.B. Stearinsäure in Ölsäure enthaltendem Aceton wesentlich besser als in reinem Aceton löst. Diese gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit ist in Abb. 3.3 nicht berücksichtigt.

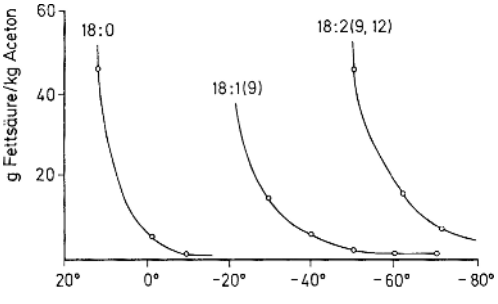


Abb. 3.3. Löslichkeit von Fettsäuren in Aceton (nach *Mead* et al., 1965)

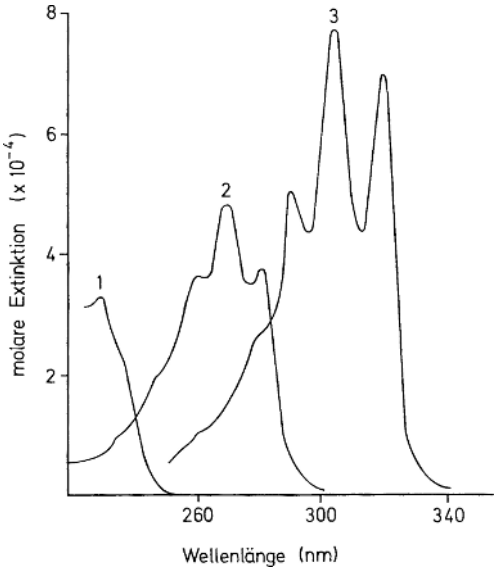


Abb. 3.4. Elektronenanregungsspektren von Konjugenfettsäuren (nach *Pardun*, 1976). (*1*) 9,11-Isolinolsäure, (*2*) α-Eleostearinsäure, (*3*) Parinarsäure

3.2.2.5 UV-Absorption

Auf Grund der isolierten cis-Doppelbindungen absorbieren alle ungesättigten Fettsäuren UV-Licht etwa bei derselben Wellenlänge um 190 nm. Sie können deshalb nicht fotometrisch unterschieden werden. Konjugenfettsäuren absorbieren in Abhängigkeit von der Länge und Konfiguration des konjugierten Doppelbindungssystems bei unterschiedlichen Wellenlängen. Abb. 3.4 zeigt dies an einigen Beispielen. Zur Überführung der Isolen- in Konjugenfettsäuren cf. 3.2.3.2.2.

3.2.3 Chemische Eigenschaften

3.2.3.1 Methylierung der Carboxylgruppe

Zur Erleichterung einer gaschromatographischen oder destillativen Trennung der Fettsäuren werden die Carboxylgruppen durch Methylierung depolarisiert. Im analytischen Maßstab wird die Reaktion mit Diazomethan, das durch alkalische Hydrolyse z.B. von N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfonsäureamid erzeugt wird, bevorzugt.

Das freigesetzte CH_2N_2 wird mit Stickstoff in eine Vorlage getrieben, die die Fettsäuren gelöst in Ether-Methanol (9:1 v/v) enthält. Die Reaktion:

$$R - COOH + CH_2N_2 \rightarrow R - COOCH_3 + N_2 \tag{3.9}$$

verläuft schonend und es entstehen bei dieser Versuchsführung keine Nebenprodukte.
Weitere Möglichkeiten der Methylierung sind: Veresterung mit einem Überschuß an Methanol in Gegenwart einer *Lewis*-Säure (BF_3) als Katalysator oder Umsetzung der Silbersalze der Fettsäuren mit Methyljodid:

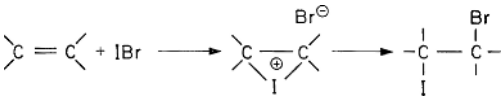
$$R - COOAg + CH_3I \rightarrow R - COOCH_3 + AgI \tag{3.10}$$

3.2.3.2 Reaktionen ungesättigter Fettsäuren

Eine Reihe von Reaktionen, die aus der Chemie der Olefine bekannt sind, spielen für die Analytik und Technologie von ungesättigten Acyllipiden eine besondere Rolle.

3.2.3.2.1 Halogenanlagerung

Die Bestimmung der Konzentration eines Fettes an Doppelbindungen ist über die Jodzahl (cf. 14.5.2.1) möglich. Dabei wird das Fett mit einem Halogenierungsreagenz umgesetzt, das sich nur an die Doppelbindungen addiert. Vermieden werden muß eine Substitution unter Bildung von Halogenwasserstoff. Geeignet ist IBr in Eisessig:

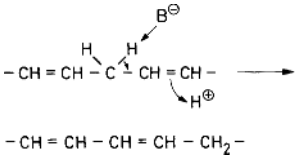


(3.11)

Der Gehalt an Doppelbindungen ergibt sich aus der Titration des Reagenzes mit Thiosulfat vor und nach Zugabe des Fettes.

3.2.3.2.2 Überführung der Isolen- in Konjugenfettsäuren

Allylsysteme sind labil und lagern sich in Gegenwart einer Base (KOH oder Kalium-t-butylat) leicht um:

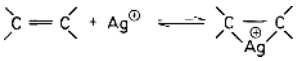


(3.12)

Bei der Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Isolen- und Konjugenfettsäuren ein, das von den Reaktionsbedingungen abhängt. Die Isomerisierung wird analytisch genutzt, denn sie ermöglicht die simultane fotometrische Bestimmung von Linol-, Linolen- und Arachidonsäure, da die aus diesen Verbindungen hervorgehenden Fettsäuren mit einem konjugierten Dien-, Trien- oder Tetraensystem bei unterschiedlichen Wellenlängen (cf. Abb. 3.4) das Licht absorbieren. Die Versuchsbedingungen können so gewählt werden, daß nur die natürlich vorkommenden cis-, nicht aber die z.B. bei der Fett-Härtung (cf. 14.4.2) entstehenden trans-Fettsäuren isomerisiert werden.

3.2.3.2.3 Bildung von π-Komplexen mit $Ag^{\oplus}$-Ionen

Ungesättigte Fettsäuren und Acyllipide, aber auch ungesättigte z.B. durch Autoxidation entstandene Aldehyde (cf. 3.7.2.1.5) können durch „Argentations-Chromatographie“ nach der Anzahl, Position und Konfiguration der Doppelbindungen aufgetrennt werden. Das Verfahren basiert darauf, daß Doppelbindungen reversibel π-Komplexe mit $Ag^{\oplus}$-Ionen bilden, die unterschiedlich stabil sind:



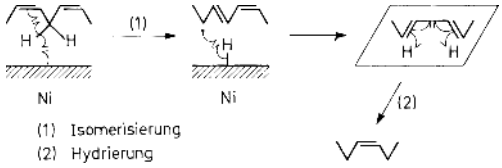
(3.13)

Die Stabilität der Komplexe wird durch folgende Faktoren beeinflußt: Sie steigt mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen: Auf einer Dünnschichtplatte, die mit einem Silbersalz imprägniert ist, wird eine Fettsäure mit zwei cis-Doppelbindungen stärker zurückgehalten als eine Fettsäure mit einer cis-Doppelbindung, d.h. der R_f-Wert steigt in der Reihe 18:2 (9, 12)–18:1 (9)–18:0. Weiterhin bilden Fettsäuren mit isolierten Doppelbindungen stabilere $Ag^{\oplus}$-Komplexe als solche mit konjugierten und die mit ciskonfigurierten Doppelbindungen stabilere als die mit trans-Doppelbindungen. Auch sind die

$Ag^{\oplus}$-Komplexe um so stabiler, je weiter eine Doppelbindung zum Ende der C-Kette lokalisiert ist. Entsprechend sind Trennungen von Isolen- und Konjugenfettsäuren bzw. auch von Isomeren möglich, die sich nur in der Konfiguration der Doppelbindungen unterscheiden.

3.2.3.2.4 Hydrierung

In Gegenwart geeigneter Metallkatalysatoren, z.B. Ni, ist eine Addition von Wasserstoff an die Doppelbindungen von Acyllipiden möglich. Diese heterogene katalytische Hydrierung verläuft stereoselektiv als cis-Addition. Bei Fettsäuren mit mehreren Doppelbindungen geht eine vom Katalysator geförderte Isomerisierung der Isolen- zur Konjugenfettsäure voraus:



(3.14)

Da die Dien-Fettsäuren stabilere π-Komplexe mit dem Katalysator bilden als die Monoensäuren, werden erstere bevorzugt hydriert. In der Natur kommen nicht so viele feste Fette vor, wie benötigt werden. Die hier angedeutete partielle Hydrierung spielt deshalb eine große Rolle in der Fett-Technik (cf. 14.4.2).

3.2.4 Biosynthese der ungesättigten Fettsäuren

Vorläufer sind die gesättigten Fettsäuren in aktivierter Form (cf. Lehrbücher der Biochemie), die in Pflanzen und im Säugetiergewebe aerob durch eine Desaturase-Reaktion stereospezifisch dehydriert werden. In den Pflanzen sind ein Flavoprotein und Ferredoxin am Elektronentransport zum Sauerstoff beteiligt (cf. Formel 3.15).
Bei den mehrfach ungesättigten Fettsäuren werden die Doppelbindungen schrittweise eingeführt. Zwischen Säugetieren und Pflanzen bestehen hier die folgenden wesentlichen Unterschiede: Im Säugetier ist die Synthese der Ölsäure möglich und es können auch weitere Doppelbindungen in Richtung auf das Carboxylende eingeführt werden. Aus der essentiellen Linolsäure kann so die γ-Linolen- und nach Kettenverlängerung die Arachidonsäure gebildet werden (Abb. 3.5). Bei Mangel an Linolsäure in der Nahrung wird die Ölsäure zu einer Isolinolsäure und zu Folgeprodukten dehydriert (Abb. 3.5), die aber nicht die physiologische Funktion der Linolsäure übernehmen können.
Die Pflanze kann Doppelbindungen sowohl in Richtung auf das Methyl- als auch in Richtung auf das Carboxylende einführen, Ölsäure (Oleoyl-CoA oder β-Oleoylphosphatidylcholin) wird zum Linol- und dann zum Linolensäurederivat dehydriert (Abb. 3.5).

3.3 Acylglyceride

Die Acylglyceride gehören zu den neutralen Lipiden (cf. Tab. 3.1). Mono-, Di- oder Triester des Glycerins mit Fettsäuren werden auch als *Neutralfette* bezeichnet. Die Speisefette und -öle bestehen ganz überwiegend aus Triacylglyceriden.

3.3.1 Triacylglyceride (TG)

3.3.1.1 Nomenklatur, Einteilung, Brennwert

Das Glycerin als dreiwertiger Alkohol kann entweder ein-, zwei oder dreisäurige Ester bilden. Während im ersten Fall eine Verbindung mit drei gleichen Acylresten entsteht, z.B. Tripalmitin (P_3), enthalten die gemischtsäurigen Ester zwei bzw. drei verschiedene Fettsäuren, z.B. Dipalmitoolein (P_2O) und Palmito-oleo-linolein (POL). Bei der Benennung gilt in der Regel, daß die Fettsäure mit der kleineren C-Zahl bzw. bei gleicher C-Zahl die mit der geringeren Anzahl Doppelbindungen zuerst genannt wird. Die Zahl Z der möglichen Triacylglyceride ergibt sich aus der Zahl n der im Fett vorkommenden Fettsäuren:

$$Z = \frac{n^3 + n^2}{2} \qquad (3.16)$$

Für n = 3 gilt bereits Z = 18. Dieser Fall, daß in einem Fett nur drei Fettsäuren vorkommen, ist sehr selten. Ein Beispiel ist der Borneo-Talg (cf. 14.3.2.2.3), der praktisch nur 16:0, 18:0 und 18:1 (9) enthält.

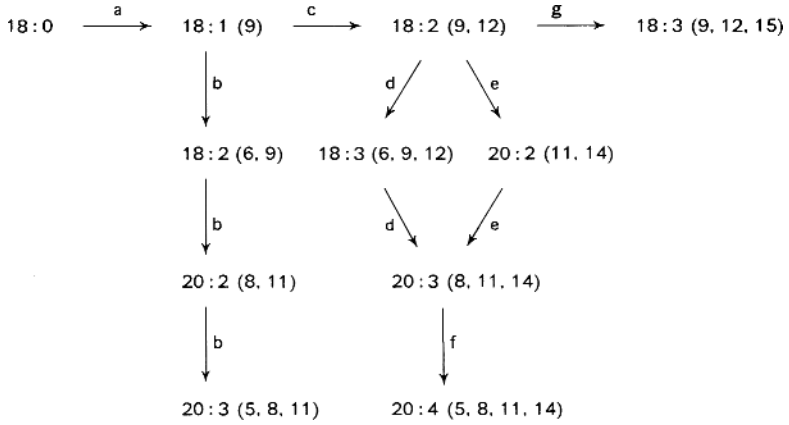
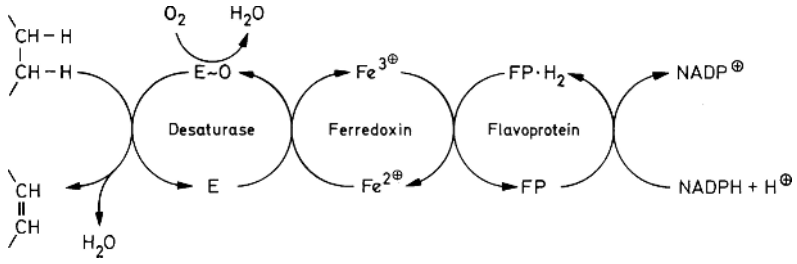


Abb. 3.5. Biosynthese ungesättigter Fettsäuren. Synthesewege: a, c, g in höheren Pflanzen; a, c, g und a, c, d, f in niederen Pflanzen (Algen); a, b und d, f (Hauptweg zur Arachidonsäure) sowie e, f in Säugetieren



(3.15)

Allerdings berücksichtigt Z auch die Positionsisomeren, z.B. POSt – PStO – StPO. Werden sie außer acht gelassen, so reduziert sich Z auf Z′:

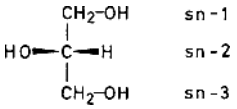
$$Z' = \frac{n^3 + 3n^2 + 2n}{6} \qquad (3.17)$$

Mit n = 3 resultiert Z′ = 10.

Im Triacylglyceridmolekül entsteht ein chirales Zentrum, wenn die beiden primären OH-Gruppen des Glycerins mit zwei verschiedenen Fettsäuren verestert sind:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - R_1 \\ |* \\ R_1 - CO - O - CH \qquad\qquad * \text{chirales} \\ | \qquad\qquad\qquad\quad \text{Zentrum} \\ CH_2 - O - CO - R_2 \end{array} \qquad (3.18)$$

Für die stereospezifische Numerierung der Acylreste, die mit dem Präfix „sn“ gekennzeichnet wird, legt man das prochirale L-Glycerin zugrunde; z.B. in der *Fischer*-Projektion:



(3.19)

Die Positionen 1 und 3 sind unterscheidbar, da in einem racemischen Gemisch der 1,2- und 2,3-Diacylglyceride nur die sn-1,2- oder (S)-Verbindung von der Diacylglycerid-Kinase phosphoryliert wird (cf. 3.3.1.4, Stereospezifische Analyse). An Beispielen soll die Nomenklatur für Triacylglyceride erläutert werden:

sn-POSt = sn-1-Palmito-2-oleo-3-stearin.

Diese Angabe ist nur möglich, wenn durch stereospezifische Analyse die Fettsäurebesetzung der Positionen 1, 2 und 3 ermittelt worden ist.

rac-POSt = sn-POSt und sn-StOP im Verhältnis 1:1,

d.h. die Fettsäure in der Position 2 ist fixiert, die verbleibenden Fettsäuren sind gleichmäßig auf die Positionen 1 und 3 verteilt.

POSt = Gemisch aus sn-POSt, sn-OPSt, sn-StOP, sn-PStO, sn-OStP und sn-StPO

Der physiologische Brennwert der TG ist von der Fettsäurezusammensetzung abhängig. Bei TG mit Fettsäuren mittlerer Kettenlänge (6–10 C-Atome) sinkt er von 9 auf 7 kcal/g und bei asymmetrischen TG, z.B. Kombination von 2:0, 3:0 oder 4:0 mit 18:0, auf 5 kcal/g. Diese speziellen TG, die nur synthetisch zugänglich sind, werden den Fettersatzstoffen (cf. 8.16) zugeordnet.

3.3.1.2 Schmelzverhalten

Die Schmelzpunkte der TG hängen ab sowohl von der Fettsäurezusammensetzung als auch von den Positionen, die von den Fettsäuren im Glyceridmolekül eingenommen werden (Tab. 3.11).

Mono-, Di- und Triacylglyceride sind polymorph, d.h. sie kristallisieren in verschiedenen Modifikationen, die mit α, β′ und β bezeichnet werden. Sie unterscheiden sich im Schmelzpunkt (Tab. 3.12) und in den spektroskopischen Eigenschaften.

Beim Abkühlen des geschmolzenen Acylglycerids wird, beeinflußt u.a. von der Temperaturführung, eine der drei polymorphen Formen erhalten. Die α-Form hat den niedrigsten Schmelzpunkt (Tab. 3.12). Beim Erwärmen geht sie zunächst in die β′- und dann in die β-Modifikation über, die am stabilsten ist, den höchsten Schmelzpunkt aufweist (Tab. 3.12) und die auch bevorzugt aus einer Lösung kristallisiert.

Röntgenstrukturanalysen und Untersuchungen mit der Ramanspektroskopie haben ergeben, daß gesättigte TG im Kristall „Stuhlform" annehmen (Abb. 3.6/a): Das „Stimmgabelmodell" für die β′-Modifikation hat sich nicht bestätigt. Die unterschiedlichen Eigenschaften der drei Modifikationen beruhen auf der Kristallisation in verschiedenen Systemen.

α-Modifikation: Hexagonales System; da Bereiche der Methylenden wie in Flüssigkristallen ungeordnet sind, ist der Schmelzpunkt relativ niedrig.

Tabelle 3.12. Triacylglyceride und ihre polymorphen Formen

Verbindung	Fp(°C) der polymorphen Form		
	α	β′	β
Tristearin	55	63,2	73,5
Tripalmitin	44,7	56,6	66,4
Trimyristin	32,8	45,0	58,5
Trilaurin	15,2	34	46,5
Triolein	−32	−12	4,5–5,7
1,2-Dipalmitoolein	18,5	29,8	34,8
1,3-Dipalmitoolein	20,8	33	37,3
1-Palmito-3-stearo-2-olein	18,2	33	39
1-Palmito-2-stearo-3-olein	26,3	40,2	
2-Palmito-1-stearo-3-olein	25,3	40,2	
1,2-Diacetopalmitin	20,5	21,6	42,3

β′-Modifikation (Abb. 3.6/b): Orthorhombisches System; die Kohlenstoffketten stehen senkrecht zueinander.

β-Modifikation (Abb. 3.6/c): Triklines System; parallele Anordnung der Kohlenstoffketten.

Ungesättigte Fettsäuren stören die regelmäßige Anordnung der Moleküle im Kristall, der Schmelzpunkt sinkt infolgedessen.

TG, die wie das 2,3-Diacetopalmitin aus einer langkettigen und zwei sehr kurzkettigen Säuren bestehen, bilden außerordentlich stabile α-Modifikationen. Da Filme aus einer solchen Substanz bis auf das 200–300fache ihrer normalen Länge gedehnt werden können, sind sie als Überzüge für fetthaltige Lebensmittel von Interesse. In Speisefetten können mehr als die drei genannten polymorphen Formen vorkommen, z.B. werden für Kakaobutter 4–6 diskutiert. Zur Klassifizierung wird die Modifikation angegeben, die beim Erstarren dominiert (Tab. 3.13).

3.3.1.3 Chemische Eigenschaften

Hydrolyse, Methanolyse und Umesterung sind die wichtigsten Reaktionen der TG.

3.3.1.3.1 Hydrolyse

Durch Einwirkung von Alkali (z.B. methanol. KOH) wird ein Fett gespalten (verseift):

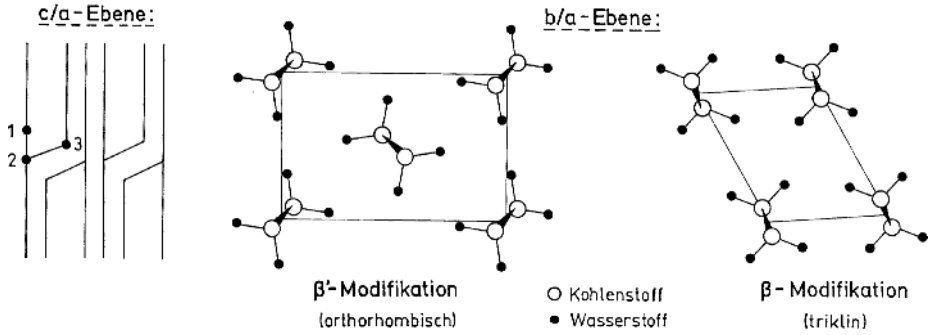
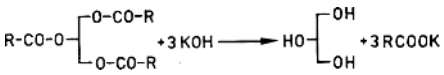


Abb. 3.6. Anordnung der β′- und β-Modifikation gesättigter Triacylglyceride im Kristallgitter (Raumkoordinaten a, b, c)

Tabelle 3.13. Kristall-Typ von Speisefetten

β-Typ		β′-Typ	
Kokosfett	Erdnuß-butter	Baumwoll-saatöl	Talg
Mais keimöl	Sonnen-blumenöl	Butter	Walöl
Olivenöl	Schmalz	Palmöl	
Palmkern-fett		Rapsöl	

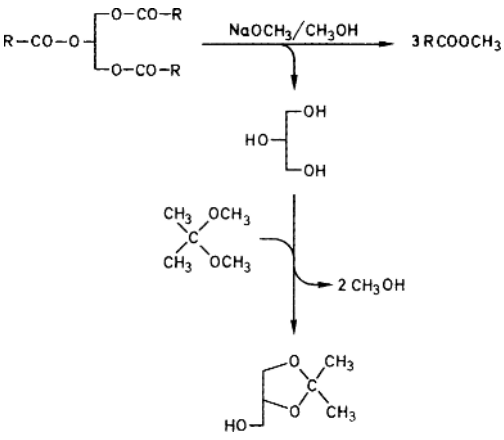


(3.20)

Durch Ansäuern und Extraktion können aus den Alkalisalzen (Seifen) die freien Fettsäuren gewonnen werden. Dieses Verfahren ist für die Analytik von Interesse. Großtechnisch gewinnt man die freien Fettsäuren durch Spaltung der Glyceride mit Wasser unter Druck, wobei durch erhöhte Temperatur und Anwendung alkalischer (ZnO, MgO, CaO) oder saurer Katalysatoren (aromatische Sulfonsäuren) die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert wird.

3.3.1.3.2 Methanolyse

Die in den TG vorkommenden Fettsäuren werden meistens gaschromatographisch als Methylester analysiert. Die notwendige Umesterung wird mit Na-methylat/Methanol in Gegenwart von 2,2-Dimethoxypropan durchgeführt, das das entstehende Glycerin abfängt. Die Reaktion verläuft dadurch auch bei Raumtemperatur sehr schnell und quantitativ:



(3.21)

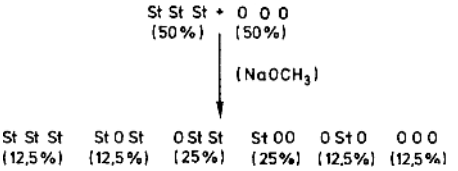
Die Reaktion kann bei der Analyse sämtlicher Acyllipide angewendet werden.

3.3.1.3.3 Umesterung

Diese Reaktion ist für die Technik von großer Bedeutung (cf. 14.4.3), denn es können dadurch die physikalischen Eigenschaften von Fetten oder Fettgemischen ohne Eingriff in die chemische Struktur der Fettsäuren gezielt verändert werden. Bei der Reaktion kommt es zu einem intra- und intermolekularen Austausch der Acylreste, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt, das u.a. von der Struktur und Konzentration der eingesetzten TG abhängt. Als Katalysator dient in der Regel Na-methylat.

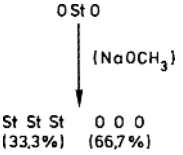
An einem Gemisch aus Tristearin (StStSt) und Triolein (OOO) bzw. an Stearodiolein (OStO) soll das Prinzip der Reaktion verdeutlicht werden. Zwei Arten der Reaktionsführung werden unterschieden:

- Bei der *Einphasenumesterung* werden die Acylreste über die Glyceride statistisch verteilt:



(3.22)

- Bei der *gelenkten Umesterung* wird die Reaktionstemperatur soweit gesenkt, daß höherschmelzende und schwerlösliche TG kristallisieren. Sie nehmen nicht mehr an der Reaktion teil, deren Gleichgewicht sich damit laufend verändert. Ein Fett kann so in eine höher und eine niedriger schmelzende Fraktion zerlegt werden, z.B.:



(3.23)

3.3.1.4 Strukturbestimmung

Abgesehen vom Nachweis bestimmter Fremdfette (cf. 14.5.2) ist die Analyse der Struktur der TG auch zur Klärung der Beziehungen, die zwischen dem chemischen Aufbau der Fette und ihrem Schmelzverhalten bzw. ihrer Konsistenz bestehen, von besonderem Interesse.

Zunächst ein Beispiel: Kakaobutter und der im vorigen Jahrhundert gern zu ihrer Streckung benutzte Rindertalg besitzen eine sehr ähnliche Fettsäurezusammensetzung, wenn man die beiden gesättigten Hauptsäuren 16:0 und 18:0 zusammenfaßt (Tab. 3.14). Dennoch unterscheiden sich beide Fette im Schmelzverhalten: Kakaobutter ist hart und spröde und schmilzt in einem engen Temperaturintervall (28–36 °C). Rindertalg schmilzt zwar höher (ca. 45 °C), aber in einem breiteren Temperaturbereich und ist wesentlich plastischer. Maßgebend für das von der Kakaobutter abweichende Schmelzverhalten sind die Unterschiede in den Glyceridtypen SSS, SUS und SSU (Tab. 3.14). Borneotalg (Tenkawangfett) ist in seinem chemischen Aufbau der Kakaobutter so ähnlich, daß bei der in Tab. 3.14 vereinfachten Angabe der vorkommenden TG keine Unterschiede mehr zu erkennen sind. Demzufolge ist auch das Schmelzverhalten ähnlich, so daß der Borneotalg heute zu den wichtigsten Kakaobutteraustauschfetten gehört.

Die Analyse der in einem Fett vorkommenden TG wird mit der reverse-phase HPLC durchgeführt (Beispiele in Abb. 3.7). Dabei werden die TG sowohl nach der Anzahl der C-Atome als auch nach der Zahl der Doppelbindungen und teilweise auch nach der Stellung der Doppelbindungen im Molekül aufgetrennt. Nicht getrennt werden TG, die sich nur in der Stellung der Acylreste unterscheiden. Ihre Anteile an einem Peak müssen wie weiter unten angegeben durch eine stereospezifische Analyse bestimmt werden. In einer Reihe von Fällen ist eine HPLC-Trennung positionsisomerer TG nach Bromierung der Doppelbindun-

Tabelle 3.14. Mittlere Fettsäure- und Triacylglyceridzusammensetzung (Gew.-%) von Kakaobutter, Rindertalg und Borneotalg (Kakaobutteraustauschfett)

	Kakaobutter	Rindertalg	Borneotalg[a]
16:0	25	36	20
18:0	37	25	42
20:0	1		1
18:1 (9)	34	37	36
18:2 (9, 12)	3	2	1
SSS[b]	2	29	4
SUS	81	33	80
SSU	1	16	1
SUU	15	18	14
USU		2	
UUU	1	2	1

[a] cf. 14.3.2.2.3

[b] S: Gesättigte Fettsäure, U: Ungesättigte Fettsäure.

gen möglich, da TG mit einem bromierten Acylrest in β- im Vergleich zur α-Position stärker polar sind.

Für Pflanzenölgemische mit komplizierter TG-Zusammensetzung reicht die Trennleistung der HPLC nicht aus. Es empfiehlt sich eine Vortrennung der TG nach der Zahl der Doppelbindungen durch Argentationschromatographie (cf. 3.2.3.2.3).

Aus Untersuchungen über die Biosynthese von TG wurden Hypothesen entwickelt, die eine Vorhersage der TG-Zusammensetzung auf der Basis der insgesamt vorkommenden Fettsäuren gestatten. Für Pflanzenfette ergeben die mit Hilfe der *1,3-Random-2-Random*-Hypothese berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten. Diese Hypothese geht von zwei getrennten Fettsäure-Pools aus. In ihnen kommen statistisch verteilt die Fettsäuren vor, die bei der Biosynthese in das TG eingebaut werden. Aus dem einen Pool werden die primären OH-Gruppen (Positionen 1 und 3) und aus dem anderen wird die sekundäre OH-Gruppe des Glycerins verestert. Den Anteil jedes TG kann man berechnen:

$$\beta\text{-XYZ (mol-\%)} = 2 \cdot \left[\begin{array}{l}\text{mol-\% X in}\\ \text{1,3-Position}\end{array}\right] \cdot \left[\begin{array}{l}\text{mol-\% Y in}\\ \text{2-Position}\end{array}\right] \cdot \left[\begin{array}{l}\text{mol-\% Z in}\\ \text{1,3-Position}\end{array}\right] \cdot 10^{-4} \qquad (3.24)$$

Die zur Anwendung der Formel notwendigen Daten werden wie folgt erhalten: Nach partieller Hydrolyse des Fettes mit Pankreas-Lipase (cf. 3.7.1.1) werden die in den Positionen 1, 3 vorkommenden Fettsäuren bestimmt. Als Differenz zu den insgesamt vorkommenden Fettsäuren ergeben sich die mit der Position 2 verknüpften Acylreste. Die Berechnung der TG-Zusammensetzung erfolgt mit dem Computer.

Tab. 3.15 zeigt an einem Beispiel, daß die aus der *1,3-Random-2-Random*-Hypothese berechnete TG-Zusammensetzung gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Allerdings wird hier keine Unterscheidung zwischen den Positionen 1 und 3 vorgenommen. Einschränkend muß noch ergänzt werden, daß die Hypothese nur auf Pflanzenfette angewendet werden kann, in denen die Hauptfettsäuren vorkommen.

Tabelle 3.15. Triacylglyceridzusammensetzung (mol-%) des Sonnenblumenöls.
Vergleich der experimentell gefundenen mit den nach der 1,3-Random-2-Random-Hypothese berechneten Werten

Triacylglycerid[a]	Gefunden	Berechnet	Triacylglycerid[a]	Gefunden	Berechnet
β-StOSt	0,3	0,5	β-OStL	0,5	0,2
β-StStO	0,2	Spur	β-OOL	8,1	6,5
β-StOO	2,3	1,6	β-OLO	3,1	4,2
β-OStO	0,1	Spur	β-StLL	13,2	14,0
β-StStL	0,3	0,2	β-LStL	1,3	0,3
β-StLSt	2,2	1,7	β-OLL	20,4	21,9
OOO	1,3	1,2	β-LOL	8,4	8,7
β-StOL	4,4	4,2	LLL	28,1	28,9
β-StLO	4,0	5,3	Andere	0,9	0,9

St: Stearinsäure, O: Ölsäure, L: Linolsäure
[a] Mittlere Fettsäure des TG in β- bzw. sn-2-, übrige Fettsäuren in sn-1- oder sn-3-Position.

Stereospezifische Analyse: Biochemisch kann man zwischen den Acylresten, die mit den primären OH-Gruppen des Glycerins verestert sind, differenzieren und somit die Verteilung der Fettsäuren auf die Positionen 1, 2 und 3 ermitteln. Die Reaktionen, die durchgeführt werden, sind in Abb. 3.8 angegeben: Mit Pankreas-Lipase (cf. 3.7.1.1) wird das TGI unter kontrollierten Bedingungen zunächst nur bis zur Diacylglyceridstufe (DG) hydrolysiert. Es folgt eine Phosphorylierung mit einer Diacylglycerid-Kinase Das Enzym reagiert stereospezifisch, denn es phosphoryliert nur das 1,2- oder (S)-, nicht aber das 2,3- oder (R)-Diacylglycerid. Zusätzlich wird I mit der Lipase vollständig, d.h. bis zur Monoacylglyceridstufe III hydrolysiert. Aus den Ergebnissen der Fettsäureanalysen von I, II und III kann die Verteilung der Acylreste auf die Positionen 1, 2 und 3 berechnet werden. Alternativ kann die stereospezifische Analyse auch auf chemischem Weg erfolgen. Die TG werden in Gegenwart von Ethylmagnesiumbromid partiell hydrolysiert. Die entstandenen Diacylglyceride werden isoliert und ihre OH-Gruppen mit (S)-1-(1-Naphthyl)ethylisocyanat zum Urethan umgesetzt. Bei der anschließenden HPLC trennen sich die sn-1,3- und die diastereomeren sn-1,2- und 2,3-Diacylglycerinurethanderivate auf. Die

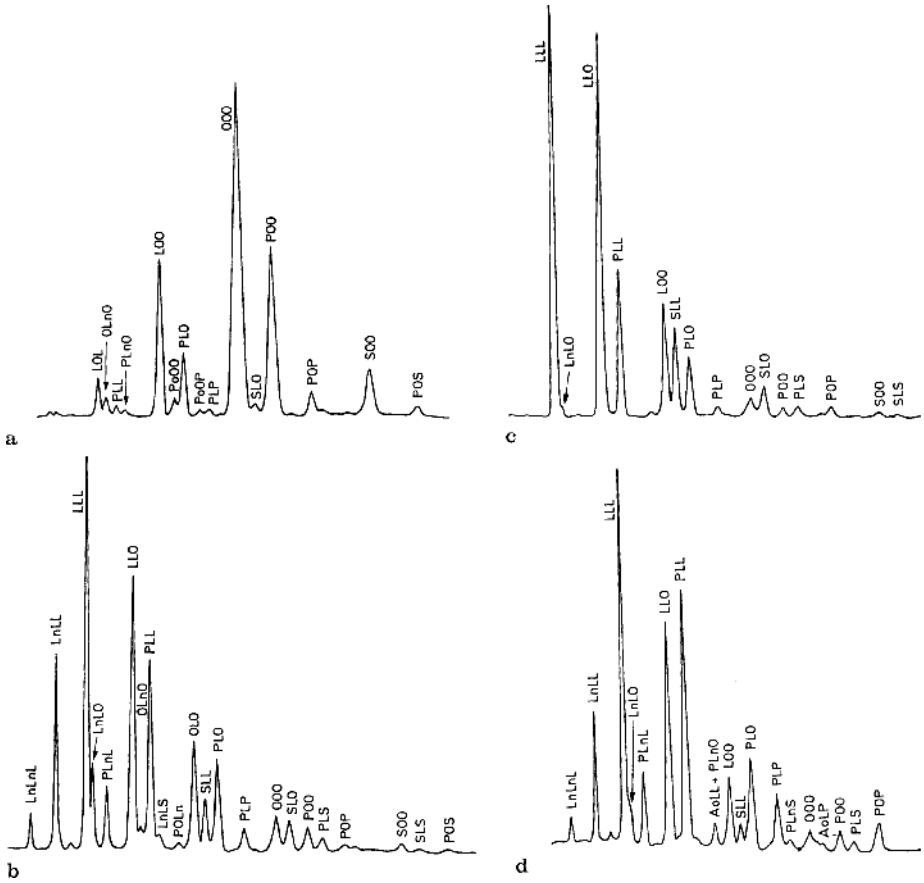


Abb. 3.7. HPLC-Analyse der Triacylglyceridzusammensetzung von Speisefetten **a** Olivenöl, **b** Sojaöl, **c** Sonnenblumenöl, **d** Weizenkeimöl. Die TG enthalten die Fettsäuren: P Palmitins., S Stearins., O Öls., L Linols., Ln Linolens., A_0 Eicosans

Fettsäureanalyse der Urethane zeigt die Verteilung der Acylreste auf die Positionen 1, 2 und 3. Mit den Verfahren können einzelne TG oder TG-Gemische analysiert werden. Bei Pflanzenfetten konnten aus den Ergebnissen (einige Beispiele zeigt Tab. 3.16) folgende Regeln für die Fettsäureverteilung abgeleitet werden:

- Die primären HO-Gruppen des Glycerins in 1- und 3-Position sind vorzugsweise mit gesättigten Fettsäuren verestert.
- Öl- und Linolensäure sind, von Ausnahmen abgesehen (Kakaobutter in Tab. 3.16), gleichmäßig über alle Positionen verteilt.
- Die dann noch freien Positionen 2 werden von der Linolsäure eingenommen.

Die in Tab. 3.16 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß sich bei Pflanzenfetten die in den Positionen 1 und 3 vorkommenden Acylreste nicht so stark unterscheiden wie bei TG tierischer Herkunft (Beispiel Hühnerei). Die 1,3-Random-2-Random-Hypothese kann deshalb, wie oben gezeigt, zu Werten führen, die mit dem Experiment gut übereinstimmen.

Bei tierischen Fetten hängt das Fettsäuremuster stark von der Fettsäurezusammensetzung der Nahrung ab. Ein stationärer Zustand stellt sich erst ein, wenn die Tiere 4−6 Monate mit einem Futter konstanter Zusammensetzung ernährt worden sind. Das in Tab. 3.16 angeführte Beispiel zeigt, daß bei tierischen Fetten die Besetzung der 1- und 3-Position sehr viel

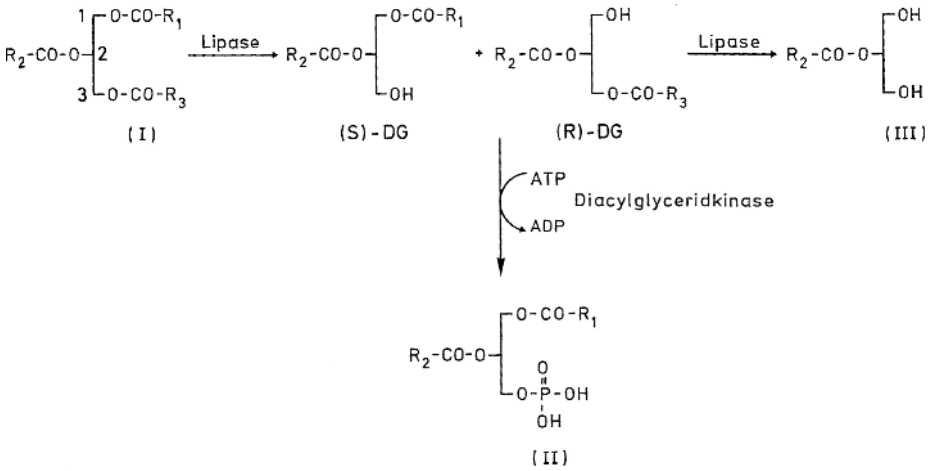


Abb. 3.8. Enzymatische stereospezifische Analyse von Triacylglyceriden

Tabelle 3.16. Ergebnisse stereospezifischer Analysen[a]

Fett	Position	16:0	18:0	18:1 (9)	18:2 (9, 12)	18:3 (9, 12, 15)
Erdnuß	1	13,6	4,6	59,2	18,5	–
	2	1,6	0,3	58,5	38,6	–
	3	11,0	5,1	57,3	18,0	–
Soja	1	13,8	5,9	22,9	48,4	9,1
	2	0,9	0,3	21,5	69,7	7,1
	3	13,1	5,6	28,0	45,2	8,4
Sonnen-	1	10,6	3,3	16,6	69,5	–
blumenöl	2	1,3	1,1	21,5	76,0	–
	3	9,7	9,2	27,6	53,5	–
Olivenöl	1	15,2	2,9	68,6	11,0	–
	2	2,5	0,6	81,0	14,6	–
	3	19,6	5,2	62,6	9,4	–
Palmöl	1	60,1	3,4	26,8	9,3	–
	2	13,3	0,2	67,9	17,5	–
	3	71,9	7,6	14,4	3,2	–
Kakao	1	34,0	50,4	12,3	1,3	–
	2	1,7	2,1	87,4	8,6	–
	3	36,5	52,8	8,6	0,4	–
Hühnerei	1	68,2	6,0	12,4	2,3	–
	2	4,8	0,3	60,8	31,3	–
	3	8,9	7,7	69,4	5,4	–

[a] Angabe in mol-%. In der Tabelle sind nicht sämtliche Fettsäuren aufgeführt, die in den Fetten vorkommen.

stärker differiert als bei pflanzlichen Fetten. Voraussagen sind hier nur möglich, wenn man von drei getrennten Fettsäure-Pools ausgeht (1-Random-2-Random-3-Random-Hypothese). Die spezifische Verteilung der gesättigten Fettsäuren in den TG von Pflanzenfetten dient z.B. beim Olivenöl zum Nachweis von *Esterölen*.

Esteröle werden durch Veresterung von Glycerin mit Raffinationsfettsäuren aus Olivenölrückständen hergestellt. Die gesättigten Acylreste sind deshalb gleichmäßig auf alle drei Positionen des Glycerins verteilt, während sie im Olivenöl überwiegend in 1- und 3-Stellung vorkommen. Zum Nachweis wird nach Hydrolyse der TG mit Lipase (Pankreas) der Anteil der 2-MG, die Palmitinsäure enthalten, bestimmt. Höhere Werte als 2% deuten auf eine Streckung des Olivenöls mit einem Esteröl hin.

Bei der Verwendung von Pflanzenfetten für Säuglingsnahrung ist die positionsspezifische Verteilung von Palmitinsäure nachteilig, da durch die Lipolyse im Magen-Darm-Trakt die Säure frei wird, die dann mit $Ca^{2\oplus}$-Ionen aus der Nahrung unlösliche Salze bildet, so daß es zu schweren Verdauungsstörungen kommen kann. Die Fettsäuren der Humanmilch bestehen zu 25% aus Palmitinsäure; davon sind 70% an die 2-Position der TG gebunden. Bei der Lipolyse entsteht 2-Monopalmitin, das leicht resorbiert wird.

3.3.1.5 Biosynthese

Die TG werden in den Fettzellen der Säugetiere ebenso wie in höheren Pflanzen aus dem L-Glycerin-3-phosphat und Fettsäureestern des Coenzyms A synthetisiert (Abb. 3.9). Zur Bereitstellung von L-Glycerin-3-phosphat wird

aus der Glykolyse stammendes Dihydroxyacetonphosphat von einer NAD-abhängigen Glycerinphosphat-Dehydrogenase reduziert.
Die synthetisierten TG werden als Öltröpfchen (Sphärosomen), die von einer Membran umgeben sind, in den Geweben abgelagert.

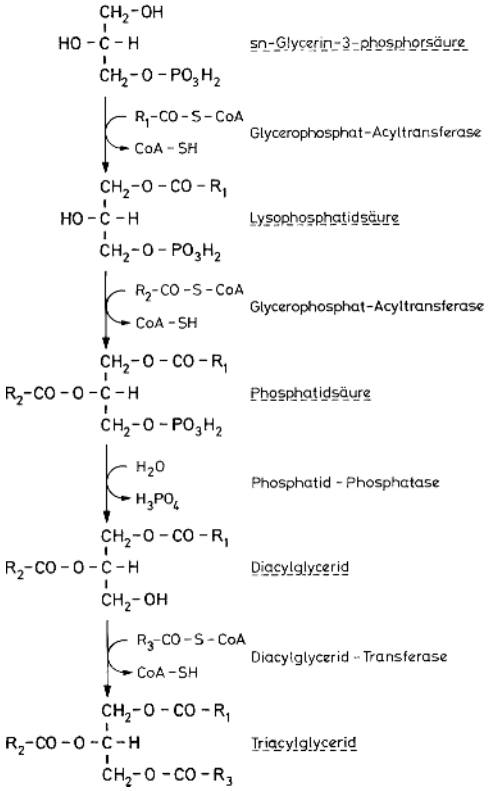


Abb. 3.9. Biosynthese der Triacylglyceride

Die Fettsäurezusammensetzung der in einer bestimmten Pflanzenart synthetisierten TG hängt vom Klima, insbesondere von der Temperatur, ab. Allgemein gilt die Regel, daß Pflanzen in einem kälteren Klima einen höheren Anteil an ungesättigten Fettsäuren produzieren. Offensichtlich soll dadurch die Mobilität der TG erhalten bleiben. Sonnenblumen (Abb. 3.10) zeigen dieses Verhalten sehr ausgeprägt; die Saflorpflanze reagiert dagegen nur schwach auf Temperaturunterschiede (Abb. 3.10).

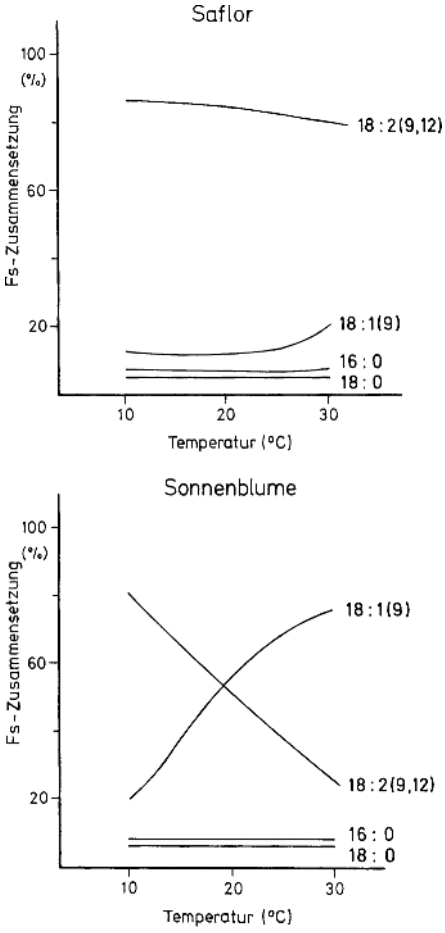


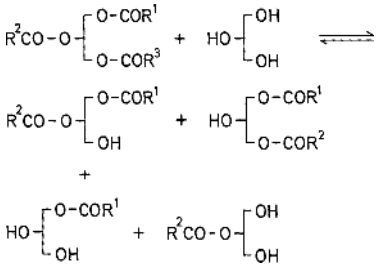
Abb. 3.10. Einfluß des Klimas (Temperatur) auf die Fettsäurezusammensetzung von Triacylglyceriden

3.3.2 Mono- und Diacylglyceride (MG und DG)

3.3.2.1 Vorkommen, Herstellung

In geringen Mengen kommen die MG und DG sowohl in den Speisefetten als auch in den Lipiden der Lebensmittelrohstoffe vor. Durch die Wirkung von Hydrolasen kann ihre Konzentration bei der Lagerung und Verarbeitung ansteigen. MG und DG werden technisch durch Glycerinolyse (200 °C, basischer Katalysator) hergestellt: Aus dem Gleichgewicht (cf. Formel 3.25), das 40–60% MG, 45–35% DG und 15–5% TG enthält, werden, wenn erforderlich, die MG im Hoch-

vakuum abdestilliert. Im Destillat überwiegen die 1-MG (90–95%) gegenüber den 2-MG.



(3.25)

3.3.2.2 Physikalische Eigenschaften

Auch MG und DG kristallisieren in verschiedenen Modifikationen (cf. 3.3.1.2). Der Schmelzpunkt der einsäurigen Glyceride (β-Modifikation) steigt in der Reihe 1,2-DG < TG < 2-MG < 1,3-DG < 1-MG:

Tripalmitin	65,5 °C
1,3-Dipalmitin	72,5 °C
1,2-Dipalmitin	64,0 °C
1-Palmitin	77,0 °C
2-Palmitin	68,5 °C

MG und DG sind grenzflächenaktive Stoffe, deren Eigenschaften durch Derivatisierung modifiziert werden können. Sie und ihre Derivate spielen in der Lebensmitteltechnik eine große Rolle als Emulgatoren (cf. 8.15.3.1).

3.4 Phospho- und Glykolipide

3.4.1 Verbindungsklassen

Phospho- und Glykolipide sind gemeinsam mit Proteinen am Aufbau der biologischen Membranen beteiligt. Sie kommen daher in sämtlichen tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln vor. Beispiele sind in Tab. 3.17 zusammengestellt. Als grenzflächenaktive Stoffe enthalten die Phospho- und Glykolipide hydrophobe (Acylreste, N-Acylsphingosin) und hydrophile Gruppen (Phosphorsäure, Kohlenhydrate, N-Basen). Infolgedessen sind sie befähigt, im wäßrigen Medium geordnete Strukturen (Mizellen) auszubilden, die beim Aufbau von Membranen eine Rolle spielen. In Tab. 3.18 sind einige Beispiele für die Zusammensetzung von Membranlipiden zusammengestellt.

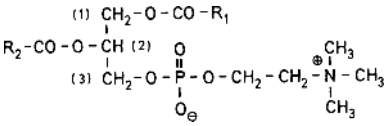
Tabelle 3.17. Zusammensetzung von Lipiden in verschiedenen Lebensmitteln[a]

	Milch	Soja	Weizen	Apfel
Gesamtlipide	3,6	23,0	1,5	0,088
Triacylglyceride	94	88	41	5
Mono- und Diacylglyceride	1,5		1	
Sterine	< 1		1	15
Sterinester			1	2
Phospholipide	1,5	10	20	47
Glykolipide		1,5	29	17
Sulfolipide				1
Andere		0,54	7	15

[a] Gesamtlipide in %; Lipidfraktionen in % bezogen auf Gesamtlipide.

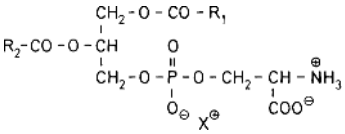
3.4.1.1 Phosphatidylderivate

Von der Phosphatidsäure leiten sich folgende Glycerophospholipide ab:



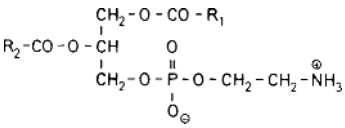
(3.26)

Phosphatidylcholin (Lecithin, PC)



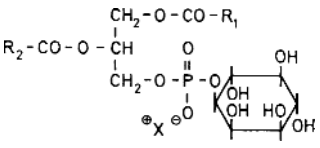
(3.27)

Phosphatidyl-serin (PS)



(3.28)

Phosphatidyl-ethanolamin (PE)



(3.29)

Phosphatidyl-inosit (PI)

Tabelle 3.18. Vorkommen von Phosphatidylderivaten

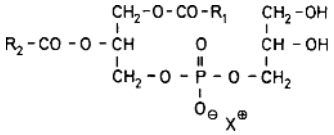
Lebensmittel	Lipid (g/kg)	P-haltige Lipide[a] (g/kg)	Phosphatidylderivate[b] (mg/kg)			
			PC	PS	PE	PI
Milch	37,8	0,35	120	10	100	2
Ei	113	35,1	27 000	–	5 810	–
Fleisch (Rind)	19	8,3	4 290	690	1 970	–
Fleisch (Huhn)	62	6,6	3 320	850	1 590	–
Thunfisch	155	19,4	6 410	1 940	5 030	–
Kartoffel	1,1	0,56	280	10	160	90
Reis	6,2	0,89	320	30	350	–
Soja	183	17,80	7 980	–	4 660	2 500

[a] Phosphatidylderivate und andere P-haltige Lipide, z.B. Plasmalogene, Sphingomyeline.
[b] Abkürzungen entsprechend den Formeln 3.26–3.29.

Phosphatidyl-serin und Phosphatidyl-ethanolamin wurden früher als *Kephaline* bezeichnet. Beispiele über das Vorkommen von Phosphatidylderivaten sind in Tab. 3.18 zusammengefasst. Unterschiede zu den Daten in Tab. 3.17 sind durch die biologische Schwankungsbreite bedingt.

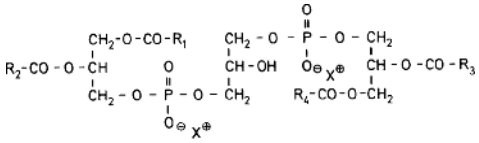
Durch Hydrolyse mit einer Phospholipase A (cf. 3.7.1.2.1) wird nur ein Acylrest abgespalten und es entstehen aus den Lecithinen und Kephalinen die entsprechenden Lyso-Verbindungen.

Phosphatidylglycerin wurde in zahlreichen Pflanzen, insbesondere in den Chloroplasten nachgewiesen:



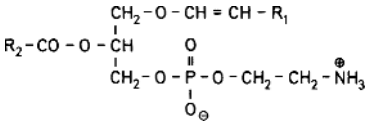
L-α-Phosphatidyl-D-glycerin (3.30)

Das zuerst im Rinderherz identifizierte Cardiolipin gehört ebenfalls zu den Nebenbestandteilen der Lipidfraktion grüner Pflanzen:



Diphosphatidylglycerin (Cardiolipin) (3.31)

Eine Sonderstellung unter den Glycerophospholipiden nehmen die *Plasmalogene* ein. Es sind Phosphatide, in denen die 1-Stellung des Glycerins über eine Enoletherbindung (Konfiguration der Doppelbindung: „cis") mit einem Fettaldehyd von 16 oder 18 C-Atomen verknüpft ist. Plasmalogene bzw. 1-O-(1-Alkenyl)-2-O-acylglycerophospholipide kommen in geringen Mengen in tierischen Geweben und auch in der Milch vor. Die Enoletherbindung wird im Unterschied zur Etherbindung der 1-O-Alkylglycerine (cf. 3.6.2) schon durch schwache Säuren hydrolysiert:



Plasmalogen (3.32)

Phospholipide sind empfindlich gegen Autoxidation, da sie häufig neben Palmitin- noch Linolsäure enthalten.

Die Phospholipide sind sehr gut in Chloroform-Methanol-Mischungen und schlecht in wasserfreiem Aceton löslich. Der pK_s-Wert der Phosphat-Gruppe liegt zwischen 1 und 2; Phosphatidylcholin und -ethanolamin sind bei pH 7 Zwitterionen.

Die Phospholipide können mit alkoholischer KOH gestuft hydrolysiert werden. Unter milden Bedingungen werden nur die Fettsäuren, mit starkem Alkali wird auch die Base abgespalten. Die Bindung zwischen Phosphorsäure und Glycerin bzw. Phosphorsäure und Inosit ist alkalistabil, kann aber sauer hydrolysiert werden.

Phosphatidylderivate bilden gemeinsam mit Triacylglyceriden und Sterinen die Lipidfraktion der Lipoproteine (cf. 3.5.1).

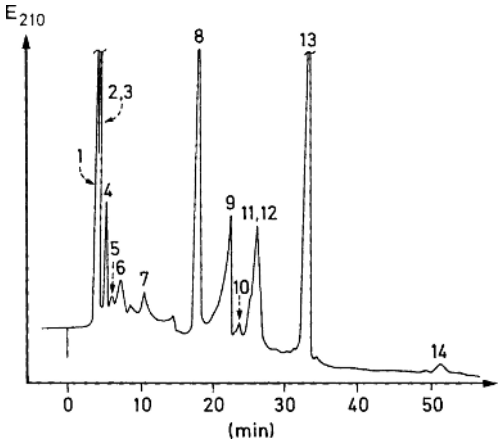


Abb. 3.11. HPLC-Analyse eines Rohlecithins aus Soja (nach *N. Sotirhos et al.*, 1986)
1 Triacylglyceride, *2* Freie Fettsäuren, *3* Phosphatidyl-glycerin, *4* Cerebroside, *5* Phytosphingosin, *6* Diphosphatidyl-glycerin, *7* Digalactosyldiacyl-glyceride, *8* Phosphatidyl-ethanolamin, *9* Phosphatidyl-inosit, *10* Lyso-phosphatidyl-ethanolamin, *11* Phosphatidsäuren, *12* Phosphatidyl-serin, *13* Phosphatidylcholin, *14* Lyso-phosphatidylcholin

Reines *Lecithin* ist ein W/O-Emulgator mit einem HLB-Wert (Definition cf. 8.15.2.3) von etwa 3. Durch Hydrolyse zum Lysophosphatidylcholin steigt der HLB-Wert auf 8–11; es entsteht ein O/W-Emulgator. In der Lebensmitteltechnik kommen bei der Herstellung von Emulsionen Rohlecithine zur Anwendung, die aus Ölsaaten (insbesondere Soja) und daneben aus Eigelb isoliert werden. Die Rohlecithine sind komplex zusammengesetzte Lipidgemische (cf. Abb. 3.11) mit Phosphatidylcholinen, -ethanolaminen und -inositen als Hauptkomponenten (Tab. 3.19) sowie mit HLB-Werten, die höher liegen als der des reinen Lecithins. Von den Herstellern wird auch die in Ethanol lösliche und die darin unlösliche Fraktion angeboten (Zusammensetzung in Tab. 3.19). Rohlecithine mit stark erhöhtem HLB-Wert, die als O/W-Emulgatoren fungieren, sind die „hydroxylierten" Lecithine, bei denen die ungesättigten Acylreste mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Milch-, Citronen- oder Weinsäure hydroxyliert worden sind.

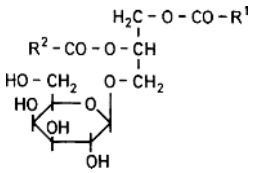
Tabelle 3.19. Glycerophospholipide in einem Rohlecithin aus Soja und in den daraus erhaltenen Fraktionen[a]

	Unfraktioniert	in Ethanol lösliche Fraktion	in Ethanol unlösliche Fraktion
Phosphatidyl-ethanolamin	13–17	16,3	13,3
Phosphatidyl-cholin	20–27	49	6,6
Phosphatidyl-inosit	9	1	15,2

[a] Angaben in Gew.-%.

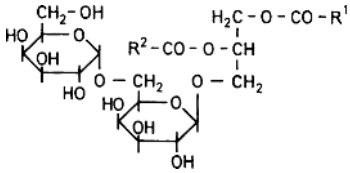
3.4.1.2 Glyceroglykolipide

Sie bestehen aus einem 1,2-Diacylglycerid und einem an die 3-Stellung des Glycerins glykosidisch gebundenen Mono-, Di-, seltener auch Tri- oder Tetrasaccharid. Bei den Glyceroglykolipiden aus Pflanzen dominiert als Baustein die Galactose. Die im Weizen vorkommenden Glyceroglykolipide beeinflussen die Backeigenschaften (cf. 15.2.5).



(3.33)

Monogalactosyldiacylglycerid (MGDG)
(1,2-Diacyl-3-β-D-galactopyranosyl-L-glycerin)

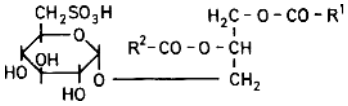


(3.34)

Digalactosyldiacylglycerid (DGDG)
(1,2-Diacyl-3-(α-D-galactopyranosyl-1,6-β-D-galactopyranosyl)-L-glycerin)

Zu den Nebenkomponenten der Pflanzenlipide gehören 6-O-Acyl-MGDG und 6-O-Acyl-DGDG.

Gut wasserlösliche Glyceroglykolipide sind die Sulfolipide, die als Baustein die 6-Sulfochinovose enthalten. Sie kommen in den Chloroplasten vor, wurden aber auch in Kartoffeln nachgewiesen:



(3.35)

Sulfolipid
(1,2-Diacyl-(6-sulfo-α-D-chinovosyl-1,3)-L-glycerin)

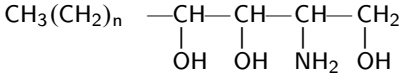
3.4.1.3 Sphingolipide

Die Sphingolipide enthalten an Stelle des Glycerins das langkettige Aminodiol Sphingosin (D-erythro-1,3-Dihydroxy-2-amino-trans-4-octatadecen):



(3.36)

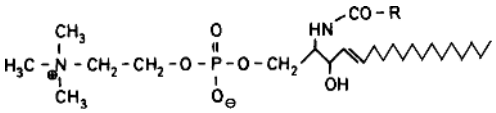
In Pflanzen (z.B. im Weizen) treten Sphingolipide auf, die sich von den Phytosphingosinen ableiten:



(3.37)

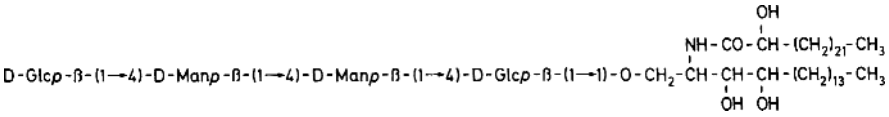
n:13,14,15,16

In den Sphingolipiden bildet die Aminogruppe mit einer Fettsäure ein Säureamid, das als Ceramid bezeichnet wird. Die primäre OH-Gruppe ist entweder mit Phosphorsäure verestert (Sphingophospholipid: Ceramid-Phosphat-Base) oder sie bindet glykosidisch ein Mono-, Di- oder Oligosaccharid (Sphingoglykolipid: Ceramid-Zucker$_n$). Bei der dritten Sphingolipid-Klasse ist das Ceramid über eine Phosphatbrücke mit den Zuckern verknüpft (Sphingophosphoglykolipide: Ceramid-Phosphat-Zucker$_n$). Diese Substanzen werden auch als Phytoglykolipide bezeichnet.
Das Sphingomyelin, das in den Myelinscheiden der Nerven vorkommt, ist ein Beispiel für ein *Sphingophospholipid:*

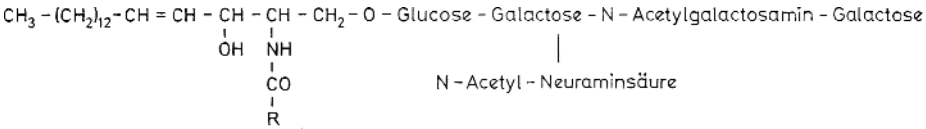


(3.38)

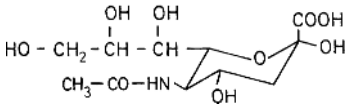
Sphingoglykolipide kommen in tierischen Geweben, Milch und in Pflanzen (insbesondere Cerealien) vor. Man unterscheidet aufgrund struktureller Merkmale des Kohlenhydratanteils in neutrale und saure Glykosphingolipide, zu denen die Sulfatide und Ganglioside gehören.
Beispiele für neutrale Glykosphingolipide sind das in der Milch vorkommende Lactosylceramid und die Ceramidglykoside des Weizens, die als Bausteine neben Glucose noch Mannose sowie gesättigte (14:0–28:0) und einfach ungesättigte (16:1–26:1) 2-Hydroxy- oder 2,3-Dihydroxyfettsäuren enthalten. In Formel 3.40 a ist ein Sphingoglykolipid aus Weizen angegeben. Ganglioside enthalten Sialinsäure



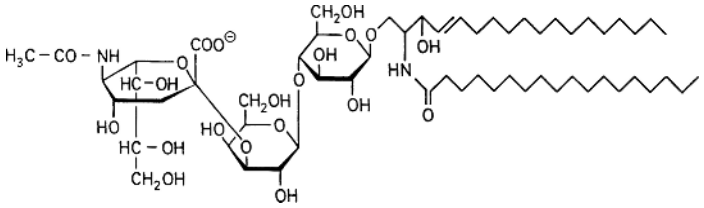
(3.39)



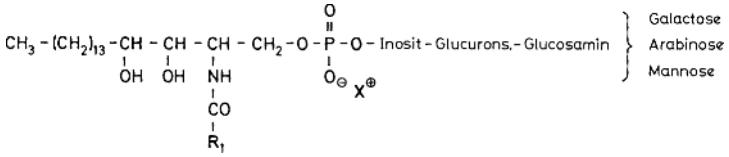
(3.40 a)



(3.40 b)



(3.41)



(3.42)

(N-Acetylneuraminsäure; cf. Formel 3.40 b) als Baustein. In der Gangliosidfraktion der Milch wurde u.a. Monosialosyl-lactosyl-ceramid (cf. Formel 3.41) gefunden.

Die *Phytosphingolipide* sind auch kompliziert aufgebaut. Die Totalhydrolyse ergab Phytosphingosin, Inosit, Phosphorsäure und verschiedene Monosaccharide (Galactose, Arabinose, Mannose, Glucosamin, Glucuronsäure).

Isoliert wurden Phytosphingolipide u.a. aus Mais, Soja und Erdnuß (cf. Formel 3.42).

3.4.2 Analytik

3.4.2.1 Extraktion, Abtrennung von Nichtlipiden

Zur vollständigen schonenden Extraktion der Lipide sind Lösungsmittelgemische, z.B. Chloroform/Methanol (2 + 1 v/v) oder Hexan/Isopropanol (3 + 2 v/v) geeignet. Zur Stabilisierung gegen Autoxidation wird der Zusatz geringer Mengen an BHA (cf. 3.7.3.2.2) empfohlen. Nichtlipide wurden früher durch Ausschütteln des Extraktes mit kompliziert zusammengesetzten Salzlösungen von den Lipiden abgetrennt. Ein verbessertes Verfahren, durch das insbesondere die Bildung von Emulsionen umgangen wird, beruht auf der Chromatographie an Dextran-Gel.

3.4.2.2 Trennung und Identifizierung der Verbindungsklassen

Mit Laufmitteln unterschiedlicher Polarität können die isolierten Lipide dünnschichtchromatographisch in die vorkommenden Verbindungsklassen getrennt werden. Abb. 3.12 zeigt Beispiele für die Trennung der neutralen und der polaren Lipide. Die Identifizierung der polaren Lipide wird durch Sprühreagenzien unterstützt, die auf einzelne Bausteine wie Phosphorsäure (Molybdänblau-Reaktion), Monosaccharide (Orcin-$FeCl_3$), Cholin (Wismutjodid: *Dragendorff*-Reagenz), Ethanolamin und Serin (Ninhydrin), Sphingosin (Chlor-Benzidin) ansprechen. Steht genügend Material zur Verfügung, so empfiehlt sich eine Vortrennung durch Säulenchromatographie an Magnesiumsilikat (Florisil), Kieselsäure, hydrophobiertem Dextrangel oder an einem Cellulose-Ionenaustauscher.

Zunehmende Bedeutung gewinnt auch die HPLC-Analyse der Phospho- und Glykolipide. Abb. 3.11 zeigt die Trennung eines Rohlecithins aus Soja als Beispiel.

3.4.2.3 Bausteinanalyse

Die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung kann nach Methanolyse gaschromatographisch

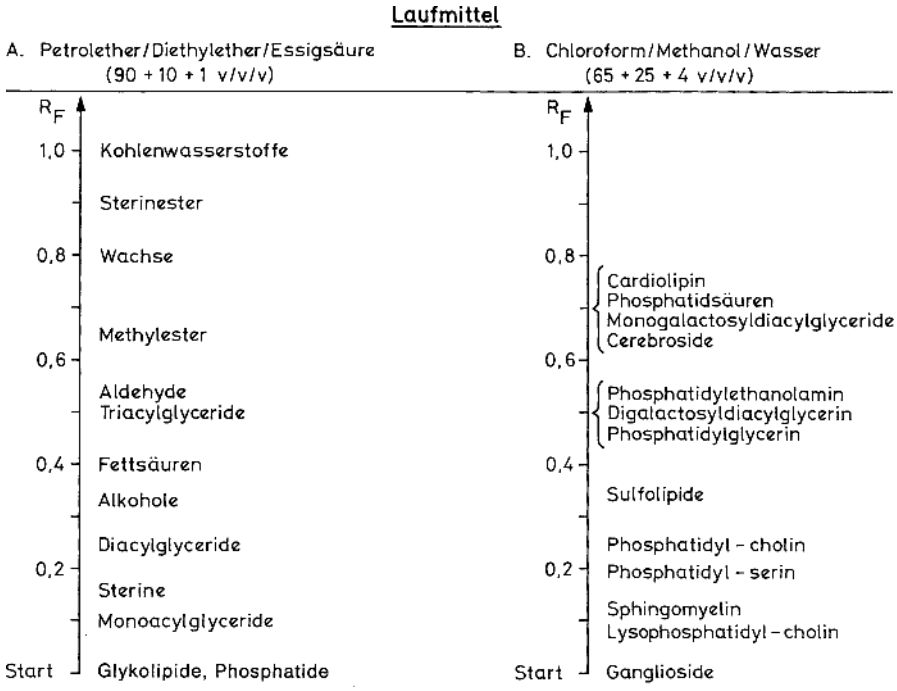
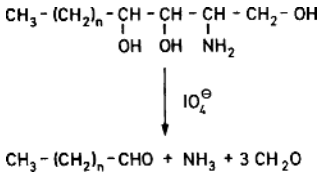


Abb. 3.12. Dünnschichtchromatographische Trennung von Lipidklassen auf Kieselgel-Schichten mit zwei Laufmittel-Systemen

erfolgen. Zur Bestimmung der Position der Acylreste (1 oder 2 im Glycerin) werden Phosphatidylderivate mit Phospholipasen selektiv hydrolysiert (cf. 3.7.1.2.1).

Auch die Sphingosinbase kann nach Überführung in das Trimethylsilylderivat gaschromatographisch bestimmt werden. Die Länge des C-Gerüstes, die insbesondere bei den Phytosphingosinen von Interesse ist, ergibt sich aus der Analyse des durch Perjodatspaltung freigesetzten Aldehyds:



(3.43)

Die Monosaccharid-Bausteine der Glykolipide werden nach Hydrolyse mit 2 mol/l Trifluoressigsäure als Glykonsäurenitrilacetate gaschromatographisch analysiert (cf. 4.2.4.6).

3.5 Lipoproteine, Membranen

3.5.1 Lipoproteine

3.5.1.1 Definition

Als Lipoprotein wird ein Komplex aus Proteinen, polaren Lipiden und Triacylglyceriden bezeichnet, der in einem wäßrigen Medium löslich ist und nicht durch physikalische Verfahren wie Sedimentation und Elektrophorese, wohl aber durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln in die Protein- und Lipidkomponenten aufgetrennt werden kann.

Für die Stabilität der Lipoproteine sind in erster Linie hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den aus apolaren Seitenketten gebildeten hydrophoben Regionen der Proteine auf der einen Seite und den Acylresten der Lipide auf der anderen Seite maßgebend. Außerdem tragen zur Stabilität eines Lipoproteins Ionenbeziehungen zwischen geladenen Aminosäureseitenketten und den geladenen Gruppen der Phosphatide bei. H-Brücken, die sehr wesentlich die Sekundärstruktur von Pro-

teinen stabilisieren, spielen bei der Bindung der Lipide keine große Rolle, da in den Phosphatidylderivaten nur wenige Gruppen dazu befähigt sind. In einem größeren Umfang wären H-Brücken zwischen Proteinen und Glykolipiden möglich, doch sind solche Lipide bisher noch nicht als Bestandteile definierter Lipoproteine isoliert worden, sondern nur als Einzelkomponenten von Membranen. Allerdings sollen für die Stabilität des Klebers, der beim Anteigen von Weizenmehl entsteht (cf. 15.2.5), Lipoproteine, bestehend aus Prolaminen und Glutelinen, die mit Glykolipiden über H-Brücken und hydrophobe Wechselwirkungen verknüpft sind, mit maßgebend sein. Lipoproteine werden demnach nur durch nichtkovalente Bindungen zusammengehalten.

3.5.1.2 Klassifizierung

Lipoproteine existieren als globuläre Partikel in einem wäßrigen Medium oder sie gehen aus biologischem Material in Lösung, wenn die Ionenstärke erhöht, der pH des Mediums geändert oder ein Detergenz zugesetzt wird. Die zuletzt genannten mehr oder minder drastischen Eingriffe sind zur Isolierung der in Membranen vorkommenden Lipoproteine notwendig.

Charakterisiert werden Lipoproteine zunächst durch Zentrifugation. Da die Lipide eine niedrigere Dichte (0,88–0,9 g/ml) besitzen als die Proteine (1,3–1,35 g/ml) kommt es, entsprechend der Protein-Lipid-Zusammensetzung, zu einer ersten Auftrennung. Besonders gut untersucht sind die im Blutplasma vorkommenden Lipoproteine, die bei bestimmten Dichten, die durch Zugabe von NaCl eingestellt werden, in der Ultrazentrifuge in drei Fraktionen unterteilt werden können (Abb. 3.13). Bei einer Lösungsdichte von d < 1,006 g/ml flotieren die „very low density lipoproteins“ (VLDL), bei 1,063 g/ml die „low density lipoproteins“ (LDL), bei 1,21 g/ml die „high density lipoproteins“ (HDL) und im Sediment verbleiben die Plasmaproteine. Durch Elektrophorese werden die VLDL in die Chylomikronen und die Prä-β-lipoproteine getrennt. Die Lipoproteine der LDL-Fraktion bewegen sich bei der Elektrophorese so weit wie die β-Globuline des Blutplasmas; die LDL werden daher als β-Lipoproteine bezeichnet. Analoge Beobachtungen haben zur Bezeichnung α-Lipoproteine für die HDL geführt.

Bei den Chylomikronen, deren Durchmesser 1 000–10 000 Å betragen, handelt es sich um globuläre Partikel aus Triacylglyceriden und Cholesterinestern, die von einer membranartigen Struktur aus Proteinen, Phosphatiden und Cholesterin umschlossen sind. Die Chylomikronen übernehmen im Blut den Transport der Triglyceride zu den verschiedenen Körperorganen; die Fetttröpfchen der Milch sind ähnlich aufgebaut (cf. 10.1.2.3).

Die Zusammensetzung einiger Lipoproteine ist in Tab. 3.20 aufgeführt. Die Diagnose bestimmter Krankheiten des Fettstoffwechsels (Hyperlipidämien) basiert auf der Menge und der Zusammensetzung der Plasmalipoproteinfraktion.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der in der Milch vorliegenden Fetttröpfchen zeigen, daß an deren Membran kleine Partikel haften, die u.a. durch Behandlung mit einem Detergenz abgelöst werden können. Die Partikel wurden als LDL (cf. Tab. 3.20) identifiziert.

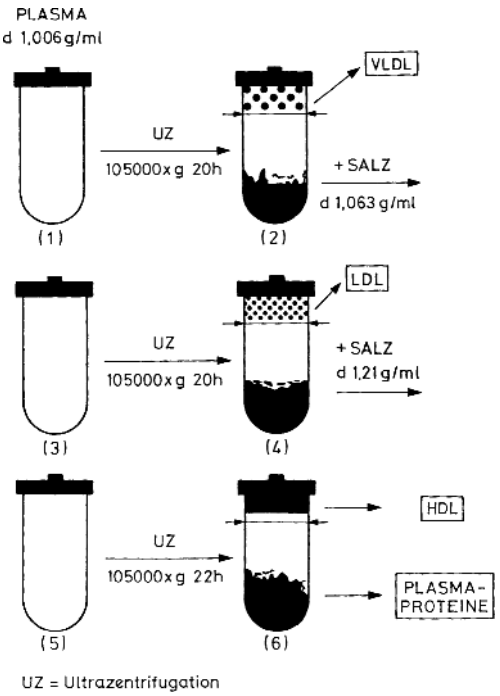


Abb. 3.13. Fraktionierung der Plasmalipoproteine mit Hilfe der präparativen Ultrazentrifuge (nach *Seidel*, 1971)

Tabelle 3.20. Zusammensetzung typischer Lipoproteine

Quelle	Lipoprotein	Partikel-gewicht	Protein (%)	Glycero-phospho-lipide (%)	Cholesterin		Triacyl-glyceride (%)
					frei (%)	verestert (%)	
Blutserum	Chylomikronen	10^9-10^{10}	1–2	4	2,5–3	3–4	85–90
(Mensch)	Prä-β-lipoproteine	$5-100 \cdot 10^6$	8,3	19,2	7,4	11,1	54,2
	LDL(β-Lipoproteine)	$2{,}3 \cdot 10^6$	22,7	27,9	8,5	28,8	10,5
	HDL(α-Lipoproteine)	$1-4 \cdot 10^5$	58,1	24,7	2,9	9,2	5,9
Eidotter	β-Lipovitellin	$4 \cdot 10^5$	78	12	0,9	0,1	9
(Huhn)	LDL	$2-10 \cdot 10^6$	18	22	3,5	0,2	58
Milch							
(Rind)	LDL	$3{,}9 \cdot 10^6$	12,9	52	0	0	35,1

3.5.2 Beteiligung der Lipide am Aufbau von biologischen Membranen

Hauptbestandteile der Membranen, die die Zellen kompartimentieren, sind Proteine und Lipide. Unterschiede in der Struktur und Funktion haben zur Folge, daß die Lipidzusammensetzung von Membranen erheblich differieren kann (cf. Beispiele in Tab. 3.18).

Die Erforschung von Membranstrukturen ist schwierig, da die Methoden, die zur Isolierung und Reinigung von Membranen angewendet werden, deren Organisation und Funktionsfähigkeit tiefgreifend verändern können.

Bei der Aufstellung von Membranmodellen geht man davon aus, daß polare Acyllipide sich in einem wäßrigen Milieu unter Aufrechterhaltung eines Maximums an hydrophoben Wechselwirkungen anordnen. Es entstehen dadurch Doppelschichten, in denen die hydrophoben Acylreste der Lipide nach innen und die hydrophilen Gruppen nach außen zur wäßrigen Phase

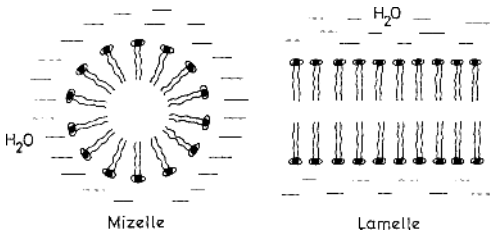


Abb. 3.14. Anordnung polarer Acyllipide im wäßrigen Medium. ⊙ Polarer Teil des Lipids, ≈ hydrophober Teil des Lipids

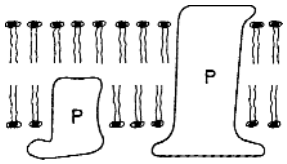


Abb. 3.15. Modell einer biologischen Membran. Die Proteine (*P*) sind in der Phospholipid-Phase beweglich

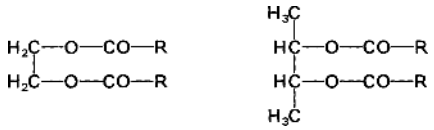
gerichtet sind. Verwirklichen lassen sich diese Strukturen als Mizellen oder Lamellen (Abb. 3.14). Bei den Membranen aus tierischen Zellen sind globuläre Proteine, unter denen sich auch Enzyme befinden, in die bimolekulare aus Phosphoglycerolipiden bestehende Schicht eingebettet, wobei einige Proteine auf beiden Seiten der Membran herausragen (Abb. 3.15). Die Proteine können sich innerhalb des Lipidfilms bewegen.

3.6 Diollipide, Fettalkohole, Cutin

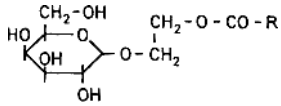
3.6.1 Diollipide

Als Nebenbestandteile der Lipidfraktion kommen Diollipide verbreitet in Pflanzen und Tieren vor. Bezogen auf Glycerin liegt der Diolgehalt um 1%. Ausnahmen sind Seesterne, Seeigel und Mollusken, deren Lipide im Sommer 25–40% Diolderivate enthalten. Im Winter und Frühjahr geht der Anteil stark zurück.

Gefunden wurden sowohl neutrale als auch polare Diollipide, die sich vom Ethylenglykol, Propan-(1,2 und 1,3) und Butandiol (1,3; 1,4 und 2,3) ableiten. Aus Maiskörnern wurden u.a. isoliert:



(3.44)



(3.45)

Im Glykodiollipid ist eine OH-Gruppe des Ethylendiols mit einer Fettsäure verestert.
Nachgewiesen wurden auch Diollipide, deren Strukturen den Phosphatidylcholinen und den Plasmalogenen analog sind.

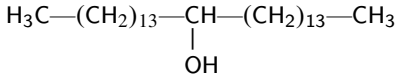
3.6.2 Fettalkohole und Derivate

3.6.2.1 Wachse

Fettalkohole kommen frei und gebunden verbreitet in Pflanzen und Tieren vor. Besonders reich an freien Fettalkoholen sind die Fischöle, die u.a.

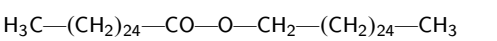
Cetylalkohol	$C_{16}H_{33}OH$	
Stearylalkohol	$C_{18}H_{37}OH$	
Oleylalkohol	$C_{18}H_{35}OH$	enthalten.

Freie Fettalkohole und Fettalkohole verestert mit langkettigen Fettsäuren, sind die Hauptbestandteile vieler natürlicher *Wachse*. Das Wachs z.B. von Kohlblättern enthält die primären Alkohole C_{12}, C_{18}–C_{28} mit Stearyl- und Cerylalkohol ($C_{26}H_{53}OH$) als Hauptkomponenten. Daneben kommen aber auch Ester sekundärer Alkohole vor, z.B. Ester des Nonacosan-15-ols:



(3.46)

Wachse schützen die Oberfläche von Blättern, Stengeln und Samen gegen Austrocknung und den Befall durch Mikroorganismen. Bei der Extraktion ungeschälter Saat gehen Wachse in das Öl über. Sie sind bei höheren Temperaturen im Öl löslich, kristallisieren aber schon bei Raumtemperatur und verursachen unerwünschte Trübungen. So wird bei der Gewinnung von Sonnenblumenöl u.a. Cerylcerotat:

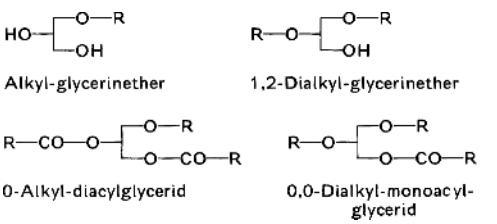


(3.47)

aus der Schale der Kerne extrahiert. Zur Erzeugung eines „blanken" Öls muß es bei der Raffination entfernt werden.
Wachse sind auch Komponenten von Massen, mit denen Obst überzogen und dadurch vor Austrocknung geschützt werden kann.
Wachse kommen auch in Fischölen, insbesondere im Kopf- und Specköl des Spermwales vor. Weitere Bestandteile der natürlichen Wachse sind langkettige Alkane mit ungerader C-Zahl und Triterpene (cf. 3.8.1).

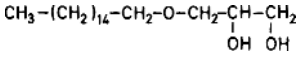
3.6.2.2 Alkoxylipide

Fettalkohole 16:0, 18:0, 18:1 (9) bilden mit Glycerin Mono- und Diether, die in kleinen Mengen weitverbreitet in Säugetieren und Seetieren vorkommen. Beispiele für aufgefundene Strukturen sind:



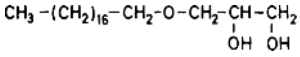
(3.48)

Zur Strukturermittlung werden die Ether-Lipide mit Jodwasserstoff gespalten oder mit Lithiumaluminiumhydrid unter Freisetzung des Alkohols reduziert.
Bei der Analyse der *Alkoxylipide* in Fetten und Ölen ist eine Anreicherung der deacylierten Alkoxylipide aus dem „Unverseifbaren" durch Extraktion und Säulenchromatographie erforderlich. Nach Silylierung der beiden freien OH-Gruppen erfolgt eine gaschromatographische Analyse.
Die deacylierten Alkoxylipide (1-O-Alkylglycerine) werden mit folgenden Trivialnamen bezeichnet:



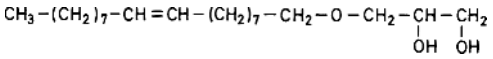
(3.49)

Chimyulakohol



(3.50)

Batylalkohol



(3.51)

Selachylalkohol

3.6.3 Cutin

Der der Luft zugewandte Teil der Epidermis von Pflanzen enthält neben Wachsen auch Cutine. Die Cutine sind hochmolekulare, kompliziert zusammengesetzte Substanzen. Als Bausteine spielen u.a. Hydroxyfettsäuren eine Rolle, die den unter 3.7.2.4.1 aufgeführten Verbindungen ähneln. Einen Ausschnitt aus der postulierten Struktur zeigt Abb. 3.16.

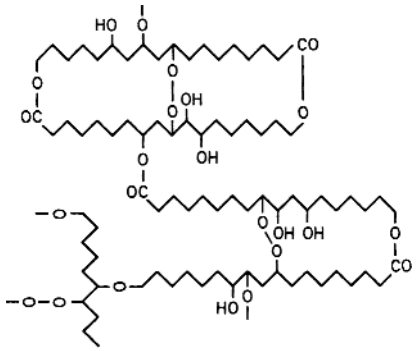


Abb. 3.16. Ausschnitt aus der Struktur des Cutins: (nach *Hitchcock* u. *Nichols*, 1971)

3.7 Veränderungen der Acyllipide in Lebensmitteln

3.7.1 Enzymatische Hydrolyse

In Lebensmitteln und Mikroorganismen kommen verbreitet Hydrolasen vor, die Acyllipide spalten. Die Freisetzung von Fettsäuren ($< C_{16}$), z.B. bei der Hydrolyse des Milchfettes, hat unmittelbare Auswirkungen auf das Aroma. In Milch, Butter, Kokosfett u.a. ist die Lipolyse unerwünscht, da die freien C_4–C_{14}-Fettsäuren (Schwellenwerte in Tab. 3.3 und 3.5) für ranzige Aromafehler verantwortlich sind. Unverzichtbar ist dagegen die Lipolyse des Milchfettes bei der Käsereifung, denn hier sind die freien Fettsäuren am gewünschten Aroma beteiligt. Bei der Herstellung von Milchschokolade ist eine geringe Hydrolyse des Milchfettes ebenfalls erwünscht. Ungesättigte Fettsäuren, die bei der Lipolyse freigesetzt werden, können, wenn sie in Wasser emulgiert vorliegen, den Geschmack eines Lebensmittels beeinflussen, da sie dann schon in geringer Konzentration eine bitter-brennende Empfindung hervorrufen (cf. Tab. 3.8). Außerdem werden sie autoxidativ (cf. 3.7.2.1) oder enzymatisch-oxidativ (cf. 3.7.2.2) zu intensiven Geruchs- und Geschmacksstoffen abgebaut. So ist die Lipolyse in Obst- und Gemüsefrüchten, die in der Regel sehr schnell bei der Zerkleinerung des Gewebes erfolgt (cf. Tab. 3.21), eng mit der zuletzt genannten Reaktion verknüpft und trägt dadurch zur Aromabildung bei. Auch bei der Zerkleinerung von Ölsaaten und -früchten kann eine geringfügige enzymatische Hydrolyse der Acyllipide oft nicht vermieden werden. Da die langkettigen Fettsäuren u.a. das Schäumen begünstigen, werden sie bei der Raffination (cf. 14.4.1) abgetrennt.

Die lipolytisch aktiven Enzyme gehören zur Gruppe der Carboxylester-Hydrolasen (cf. 2.2.6).

Tabelle 3.21. Hydrolyse der Lipide bei der Zerkleinerung von Kartoffeln

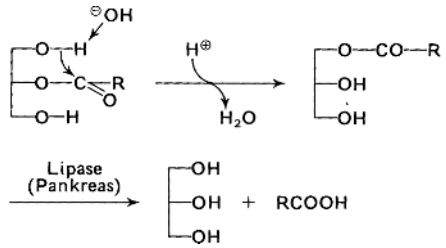
	Acyllipide µmol/g[a]	Freie Fettsäuren µmol/g[a]
Kartoffel	2,34	0,70
Homogenat[b]	2,04	1,40
Homogenat[b] nach 10 min bei 0 °C	1,72	1,75
Homogenat[b] nach 10 min bei 25 °C	0,54	2,90

[a] Bezogen auf Frischgewebe.

[b] Die Kartoffelstücke wurden 30 s bei 0 °C homogenisiert.

3.7.1.1 Hydrolasen für Triacylglyceride (Lipasen)

Die Lipasen (cf. 2.2.6) hydrolysieren nur emulgierte Acyllipide, sie sind an der Grenzfläche Wasser/Lipide aktiv. Die Lipasen unterscheiden sich von den Esterasen, die ausschließlich wasserlösliche Ester, z.B. Triacetylglycerid, spalten.
Lipasen wurden u.a. in der Milch, in Ölsaaten (Sojabohne, Erdnuß), Cerealien (Hafer, Weizen), in Obst und Gemüse und im Verdauungstrakt nachgewiesen. Zahlreiche Mikroorganismen geben Lipasen an das Kulturmedium ab.
Im Hinblick auf die Spezifität unterscheidet man die Enzyme gemäß den in Tab. 3.22 angegebenen Kriterien.
Am besten untersucht ist die Lipase aus Schweine-Pankreas, deren Molekulargewicht $M_r = 48\,000$ beträgt. Das Enzym hydrolysiert mit abnehmender Geschwindigkeit Triacyl- > Diacyl- ≫ Monoacylglyceride. Tabelle 3.22 zeigt, daß es zu den Lipasen gehört, die mit den Acylresten in den Positionen 1 und 3 eines Triacylglycerids reagieren. Erst nach einer Acylwanderung wird bei längerer Inkubation auch der dritte Acylrest freigesetzt:



(3.52)

Die Geschwindigkeit der Lipolyse ist von der Länge der Acylreste abhängig. Die Pankreas-Lipase hydrolysiert bevorzugt Glyceride, die Buttersäure enthalten.
Je größer die Grenzfläche Öl/Wasser, d.h. je kleiner die Öltröpfchen, um so aktiver sind die Lipasen. Diese Beziehung muß bei der Herstellung von Substratemulsionen für die Aktivitätsbestimmung beachtet werden.
Für die Pankreas-Lipase wurde ein Modell entwickelt, das die Fähigkeit solcher Enzyme erklären soll, an der Grenzschicht Öl/Wasser aktiv zu sein (Abb. 3.17). Durch hydrophobe Wechselwirkungen wird der „hydrophobe Kopf" der Lipase an den Öltropfen fixiert und das aktive Zentrum des Enzyms auf die Esterbindung eines Substratmoleküls ausgerichtet. Das aktive Zentrum der Pankreas-Lipase ähnelt dem der Serin-Proteinasen. Die Hydrolyse der Esterbindung verläuft unter Beteiligung von Ser, His und Asp nach einem Mechanismus, der dem des Chymotrypsins (cf. 2.4.2.5) analog ist. Im Unterschied zu den Ser-Proteinasen enthält die Pankreas-Lipase im aktiven Zentrum einen Leucinrest, der hydrophoben Kontakt zum Substrat aufnimmt und es zum aktiven Zentrum orientiert. Die Reaktion der Lipasen wird durch $Ca^{2\oplus}$-Ionen beschleunigt, da hierbei die freigesetzten Fettsäuren als unlösliche Ca-Salze abgefangen werden. Die in der Milch vorkommende Lipase ähnelt in ihren Eigenschaften weitgehend der Pankreas-Lipase.

Tabelle 3.22. Beispiele für die Spezifität von Lipasen

Spezifität	Lipase aus
Substratspezifisch	
Monoacylglyceride	Ratte (Fettgewebe)
Mono- und Diacylglyceride	*Penicillium camembertii*
Triacylglyceride	*Penicillium* sp.
Regiospezifisch	
1,3-Regioselektiv	Pankreas, Milch, *Aspergillus niger*
sn-2-Regioselectiv	*Candida antarctica*
Nicht regiospezifisch	Hafer, Rizinus, *Aspergillus flavus*
Acylrest spezifisch	
Kurzkettige Fettsäuren	*Penicillium roqueforti*
cis-9- ungesättigte Fettsäuren	*Geotrichum candidum*
Langkettige Fettsäuren	*Botrytis cinerea*
Sterospezifisch[a]	
sn-1	*Pseudomonas neruginosa*
sn-3	Kaninchen (Verdauungstrakt)

[a] Lipasen unterscheiden in TG zwischen der sn-1 und sn-3 Position.

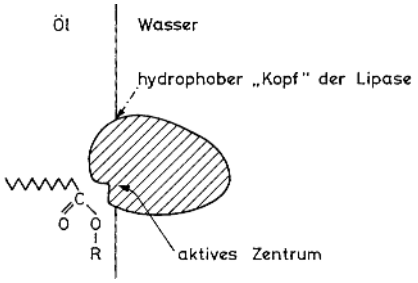


Abb. 3.17. Hypothese über die Fixierung der Pankreas-Lipase an einer Öl/Wasser-Grenzschicht (nach *Brockerhoff*, 1974)

Lipasen mikrobieller Herkunft sind mitunter sehr hitzestabil. Wie das Beispiel einer Lipase aus *Pseudomonas fluoreszens* zeigt (Tab. 3.23), überstehen solche Lipasen die Pasteurisation, die Ultrahocherhitzung und auch Trocknungsverfahren, z.B. die Herstellung von Trockenmilch. Bei der Lagerung von solchen Produkten können sie einen Qualitätsabfall verursachen.

Unter den Lipasen, die von Mikroorganismen produziert werden, wurde eine Lipase entdeckt, die nur Fettsäuren mit einer cis-Doppelbindung in Position 9 hydrolysiert (Tab. 3.22). Sie ist von Interesse für die Analyse von Triglyceriden. Lipasen werden in der Lebensmitteltechnik angewandt (cf. 2.7.2.2.14).

Die in Lebensmitteln vorkommenden Lipaseaktivitäten können sehr empfindlich mit fluorochromen Substraten, z.B. 4-Methylumbelliferylfettsäureestern, gemessen werden. Allerdings kann die Lagerstabilität eines Lebensmittels gegenüber Lipolyse nicht allein aufgrund solcher Messungen vorausgesagt werden. Von wesentlichem Einfluß ist die Substratspezifität der Lipasen, die wie Tab. 3.22 zeigt sehr unterschiedlich sein kann. Infolgedessen können bei gleicher Lipasenaktivität gegenüber einem Standardsubstrat die einzelnen Fettsäuren bei der Lagerung sehr unterschiedlich zunehmen. Da die Geruchs- und Geschmacksschwellen der Fettsäuren aber erheblich differieren (cf. Tab. 3.3–3.5), sind die Auswirkungen der Lipasen auf das Aroma sehr unterschiedlich. Der Zeitpunkt, ab dem ranzige Aromafehler auftreten werden, ist deshalb aus der Messung der Lipasenaktivität nicht ohne weiteres vorhersehbar. Einen

Tabelle 3.23. Hitzeinaktivierung einer Lipase aus *Pseudomonas fluoreszens*, gelöst in Magermilch

Temperatur (°C)	D-Wert[a] (min)
100	23,5
120	7,3
140	2,0
160	0,7

[a] Zeit für 90%ige Aktivitätsabnahme (cf. 2.5.4.1).

Tabelle 3.24. Freie Fettsäuren in Süßrahmbutterproben unterschiedlicher Qualität

	Süßrahmbutter				
Fettsäure	A	B	C	D	E
	(mg/kg)				
4:0	0	5	38	78	119
6:0	0	4	28	25	46
8:0	8	22	51	51	86
10:0	38	58	104	136	229
12:0	78	59	142	137	231
14:0	193	152	283	170	477
Aroma[a]	2,3	2,8	3,0	4,6	5,4

[a] Bewertung: 2 nicht ranzig, 3 leicht ranzig, 4 ranzig, 5 stark ranzig, 6 sehr stark ranzig.

genaueren Aufschluß über die zu erwartenden Veränderungen ergeben Lagerungsversuche, bei denen die freien Fettsäuren durch eine gaschromatographische Analyse quantitativ bestimmt werden. Als Beispiel orientiert Tab. 3.24 über die Veränderungen in den Konzentrationen der freien Fettsäuren bei Süßrahmbutter und über das damit verbundene Auftreten ranziger Aromafehler.

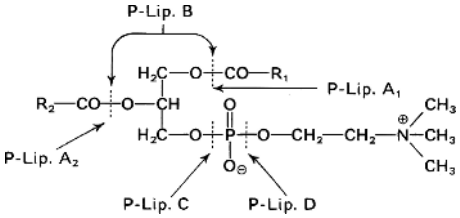
3.7.1.2 Hydrolasen für polare Lipide

Entsprechend den Substraten werden diese Enzyme als Phospholipasen, Lysophospholipasen und Glykolipid-Hydrolasen bezeichnet.

3.7.1.2.1 Phospholipasen

Die Enzyme, die Phosphatide hydrolysieren, reagieren zum Teil sehr spezifisch. Am Abbau des Lecithins kann man die Angriffspunkte der verschiedenen Phospholipasen verdeutlichen. Die Phos-

pholipasen A_1 und A_2 werden auch zur Bestimmung der in Phospholipiden in den Positionen 1 und 2 vorkommenden Acylreste eingesetzt.



P-Lip.: Phospholipase (3.53)

Phospholipase A_1: Das Enzym, das neben der Phospholipase A_2 in vielen Säugetieren und Bakterien vorkommt, spaltet spezifisch die sn-1 Esterbindungen von Diacylphosphatiden.

Phospholipase A_2: Enzyme mit der sn-2 Spezifität wurden u.a. aus Schlangen- und Bienengiften isoliert. Sie sind sehr stabil, werden durch $Ca^{2\oplus}$-Ionen aktiviert und gehören mit zu den kleinsten Enzymmolekülen (Molekulargewicht ca. 14 000).

Phospholipase B: Die Existenz von Phospholipasen B, die aus Diacylphosphatiden in einem Schritt beide Acylreste hydrolysieren, ist umstritten. Im Unterschied zu den Phospholipasen A_1, A_2, C und D konnte der B-Typ bisher noch nicht in reiner Form präpariert werden. Angereichert wurde eine Phospholipase B aus keimender Gerste. Die B-Spezifität scheint aber nur eine Nebenaktivität zu sein, denn das Enzym hydrolysiert den Acylrest des Lyso-Lecithins wesentlich schneller als die Acylreste des Lecithins.

Phospholipase C hydrolysiert Lecithin zu einem 1,2-Diacylglycerid und Phosphorylcholin. Das Enzym wurde in Bakterien und auch in tierischen Geweben nachgewiesen.

Phospholipase D transferiert den Phosphatidrest auf ein Wasser- oder Alkoholmolekül (Methanol, Ethanol, Glycerin), z.B.:

Phosphatidyl-cholin + ROH
→ Phosphatidyl-OR + Cholin
R:H, CH_3, CH_3CH_2, CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2 (3.54)

Das Enzym, das Phosphatidyl-inosite nicht umsetzt, kommt verbreitet in Pflanzen, Säugetieren und Mikroorganismen vor. Isoliert wurde es aus Blumenkohl, Erdnuß und Baumwollsamen.

Lysophospholipasen: Die Enzyme, die nur Lysophosphatide hydrolysieren, sind in tierischen Geweben und Bakterien weit verbreitet. Es gibt Lysophospholipasen, die vorwiegend 1-Acylphosphatide spalten, andere bevorzugen 2-Acylphosphatide und eine dritte Gruppe macht keinen Unterschied zwischen den beiden Lysophosphatid-Typen.

3.7.1.2.2 Glykolipid-Hydrolasen

In den grünen Teilen der Pflanzen sind Enzyme lokalisiert, die die Acylreste aus Mono- und Digalactosyl-diacylglyceriden freisetzen. Untersuchungen zur Substratspezifität einer aus Kartoffeln isolierten Hydrolase (Tab. 3.25) zeigen, daß in Pflanzen auch Enzyme vorkommen, die generell polare Lipide hydrolysieren. Das Enzym aus Kartoffeln spaltet bevorzugt die Acylreste aus Monoacylglyceriden und Lyso-Lecithin; Triolein wird nicht umgesetzt.

Tabelle 3.25. Gereinigte Acylhydrolase aus Kartoffeln: Substratspezifität

Substrat	Relative Aktivität (%)	Substrat	Relative Aktivität (%)
Monoolein	100	Lecithin	13
Diolein	21	Monogalactosyldiacylglycerid	31
Triolein	0,2	Digalactosyldiacylglycerid	17
Ölsäuremethylester	28		
Lyso-Lecithin	72		

3.7.2 Peroxidation ungesättigter Acyllipide

Zu den Bausteinen der Acyllipide gehören Fettsäuren, die wie die Öl-, Linol- und Linolensäure eine oder mehrere Allyl-Gruppen enthalten (cf. Tab. 3.7) und somit leicht zu Hydroperoxiden oxidieren, die durch Folgereaktionen in eine Vielzahl von Verbindungen überführt werden.

Unter den Bedingungen, die bei der Lagerung von Lebensmitteln üblicherweise herrschen, sind deshalb die ungesättigten Acyllipide nicht stabil. Bei dem Vorgang, der als *Lipidperoxidation* bezeichnet wird, kann man die *Autooxidation* von der *Lipoxygenase-Katalyse* abgrenzen. Der Unterschied besteht darin, daß die Reaktion des Sauerstoffs mit der Fettsäure zum Hydroperoxid beim zuletzt genannten Prozeß von einem Enzym katalysiert wird.

Bei der Lipidperoxidation entstehen in großer Vielfalt flüchtige und nicht-flüchtige Substanzen. Da zu den flüchtigen Verbindungen außerordentlich aktive Geruchsstoffe gehören, sind Auswirkungen der Lipidperoxidation auch in Lebensmitteln festzustellen, in denen ungesättigte Acyllipide nur in geringen Konzentrationen vorkommen oder in denen nur ein sehr geringer Anteil der Acyllipide mit Sauerstoff reagiert hat. Die eintretenden Veränderungen im Aroma des Lebensmittels werden vom Verbraucher häufig negativ, z.B. als ranzig, fischig, metallisch oder kartonartig bzw. als undefinierbarer Altgeschmack bewertet. Es darf aber nicht übersehen werden, daß flüchtige Verbindungen aus der Lipidperoxidation in Konzentrationen unterhalb der off-flavour-Schwelle wesentlich zum Aroma vieler Obst- und Gemüsearten beitragen und auch das Aroma fetthaltiger Lebensmittel abrunden.

3.7.2.1 Autoxidation

Durch eine Vielzahl ineinander greifender Reaktionen verläuft die Autoxidation der Lipide sehr kompliziert. Die Vielschichtigkeit des Vorgangs hat zur Folge, daß die Untersuchung von Lebensmitteln durch das Studium von Modellen ergänzt werden muß, in denen z.B. eine ungesättigte Fettsäure oder ein Intermediat ihrer Autoxidation unter definierten Bedingungen oxidiert oder weiter umgesetzt wird.

Solche Modellversuche haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Autoxidation abhängig ist von der Fettsäurezusammensetzung, der Konzentration und Wirksamkeit von Pro- und Antioxidantien, dem Sauerstoff-Partialdruck, der mit Sauerstoff in Berührung kommenden Oberfläche und von den Bedingungen, unter denen das fetthaltige Lebensmittel gelagert wird (Temperatur, Licht, Wassergehalt). Auch die Position der ungesättigten Fettsäure im Triacylglyceridmolekül beeinflußt die Geschwindigkeit der Autoxidation. TG mit einer ungesättigten Fettsäure in 1-oder 3-Stellung oxidieren schneller als TG mit einem ungesättigten Acylrest in der stärker abgeschirmten 2-Stellung.

Zum Verständnis der Elementarschritte der Autoxidation betrachten wir die Sauerstoffaufnahme einer ungesättigten Fettsäure in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 3.18).

Grenzfall 1 zeigt die in Lebensmitteln verbreitet vorkommende Situation: Erst nach einer bestimmten Lagerzeit können erste Oxidationsprodukte nachgewiesen werden. Nach Ablauf der Induktionsperiode steigt – und das ist typisch für autoxidative Vorgänge – die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit: Bei manchen Lebensmitteln ist die Konzentration an Prooxidantien relativ hoch. Hier kann der Grenzfall 2 auftreten, der keine Induktionsperiode aufweist.

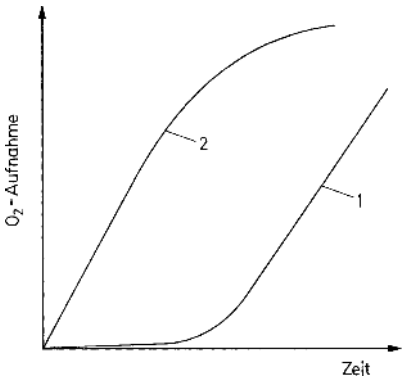


Abb. 3.18. Autoxidation eines ungesättigten Acyllipids. Die Konzentration an Prooxidantien ist in (*1*) gering und in (*2*) hoch

3.7.2.1.1 Elementarschritte der Autoxidation

Die Länge der Induktionsperiode und die Oxidationsgeschwindigkeit hängen u.a. von der Fettsäurezusammensetzung eines Lipids ab (Tab. 3.26): Je mehr Allylgruppen im Fettsäuremolekül vorkommen, um so kürzer ist die Induktionsperiode und um so schneller verläuft die Oxidation.

Die beiden Phänomene – Induktionsperiode und Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit

Tabelle 3.26. Induktionsperiode und relative Oxidationsgeschwindigkeit von Fettsäuren bei 25 °C

Fettsäure	Zahl der Allyl-gruppen	Induktions-periode (h)	Relative Oxidations-geschwindigkeit
18:0	0		1
18:1 (9)	1	82	100
18:2 (9, 12)	2	19	1 200
18:3 (9, 12, 15)	3	1,34	2 500

in der Reihe Öl-, Linol- und Linolensäure – lassen sich mit folgenden Annahmen erklären: Die Oxidation verläuft über radikalische Zwischenstufen; es treten relativ stabile Radikale auf, die nur besonders aktivierte H-Atome abstrahieren können. *Farmer* und Mitarb. (1942) und *Bolland* (1949) haben diese Annahmen und die Tatsache der exponentiellen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Grundlage gemacht für die Formulierung der Elementarschritte, die bei der Autoxidation von Olefinen und damit auch von ungesättigten Fettsäuren ablaufen. Wie in Abb. 3.19 gezeigt, wird der Prozeß als Radikalkettenreaktion gedeutet, die durch die Stufen Wachstum, Verzweigung und Abbruch gekennzeichnet ist. Gestartet wird die Autoxidation durch Radikale, deren Herkunft zunächst unklar blieb.

Aus den für die Teilschritte der Radikalkette gemessenen bzw. berechneten Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich, daß, bedingt durch die relative Stabilität von Peroxyradikalen, die Fortsetzung des Kettenwachstums durch Abstraktion eines H-Atoms aus einem Fettsäuremolekül (Rk 2 in Abb. 3.19) sehr langsam verläuft. Dieser Teilschritt bestimmt die Geschwindigkeit der Radikalkette.

Die Peroxidation der ungesättigten Fettsäuren beschleunigt sich autokatalytisch, da Radikale durch einen unimolekularen Zerfall (Rk 4 in Abb. 3.19) der Hydroperoxide entstehen. Diese Reaktion wird u.a. durch Schwermetallionen oder Häm(in)verbindungen begünstigt (cf. 3.7.2.1.7). Außerdem wird diese Reaktion als

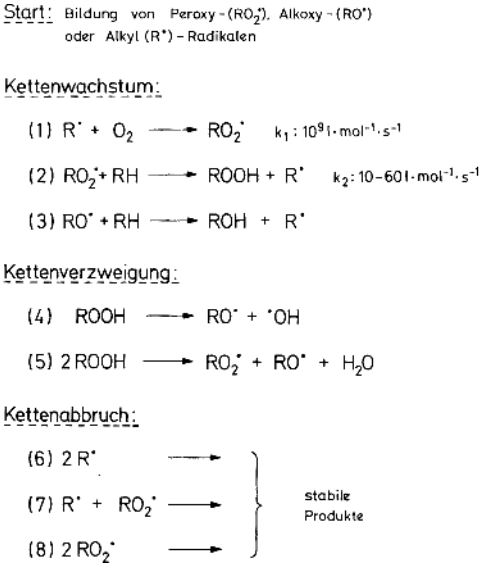


Abb. 3.19. Elementarschritte der Autoxidation von Olefinen

Ausgangspunkt für die Bildung der flüchtigen Reaktionsprodukte diskutiert (cf. 3.7.2.1.9).

Nach einer bestimmten Zeit erreicht die Konzentration der Hydroperoxide ein Niveau, ab dem bimolekulare Reaktionen der Hydroperoxide (Rk 5 in Abb. 3.19) zu Per- u. Alkoxyradikalen führen. Im Unterschied zum endergonischen unimolekularen Zerfall eines Hydroperoxids (ca. 150 kJ/mol) ist die Energiebilanz für die Rk 5 ausgeglichen. Bei den meisten Lebensmitteln spielt aber Rk 5 keine Rolle, da sie schon durch die Folgen der Fettoxidation ungenießbar geworden sind, bevor die notwendige Hydroperoxid-Konzentration erreicht wird.

Bei Zimmertemperatur kann ein Radikal die Bildung von 100 Hydroperoxiden starten, ehe ein Kettenabbruch erfolgt. In Gegenwart von Luft (Sauerstoffpartialdruck > 130 mbar) werden alle Alkylradikale über die schnelle Rk 1 in Peroxyradikale überführt. Der Kettenabbruch findet deshalb durch Kollision von zwei Peroxyradikalen (Rk 8 in Abb. 3.19) statt.

Die Rkk 6 und 7 in Abb. 3.19 spielen eine Rolle, wenn z.B. die inneren Partien eines fetthaltigen Lebensmittels an Sauerstoff verarmt sind.

Die in Abb. 3.19 dargestellte Hypothese ist nur für die Anfangsphase der Autoxidation gültig. Mit

Tabelle 3.27. Energieaufwand für die Dissoziation eines H-Atoms

	D_{R-H} (kJ/mol)
H | CH_2—	422
H | CH_3— CH—	410
H | —CH—CH=CH—	322
H | —CH=CH—CH—CH=CH—	272

zunehmender Reaktionszeit wird der Prozeß immer unübersichtlicher, da neben den Hydroperoxiden Sekundärprodukte auftreten, die teilweise weiter zu Tertiärprodukten autoxidieren können. Die Stufe, ab der sich die Prozesse multiplizieren, hängt u.a. von der Stabilität der primär sich bildenden Monohydroperoxide ab, die sich z.B. in der Struktur der aus Linol- und Linolensäure hervorgehenden Verbindungen widerspiegelt.

3.7.2.1.2 Monohydroperoxide

Das in Rk 1 der Radikalkette (Abb. 3.19) gebildete Peroxyradikal ist relativ reaktionsträge und abstrahiert daher ganz selektiv das am schwächsten gebundene H-Atom aus einem Fettsäuremolekül. In dieser Eigenschaft unterscheidet es sich z.B. von dem besonders reaktiven Hydroxy-($HO^{\cdot}$) und dem ebenfalls aktiveren Alkoxyradikal ($RO^{\cdot}$) (cf. 3.7.2.1.8). Rk 2 in Abb. 3.19 ist nur schnell, wenn die Energie für die H-Abstraktion aus dem Fettsäuremolekül deutlich niedriger ist als die Energie, die bei der Bildung der Wasserstoff-Sauerstoff-Bindung in der entstehenden Hydroperoxy-Gruppe frei wird (etwa 376 kJ/mol).

In Tab. 3.27 sind die Energiebeträge aufgeführt, die zur Abstraktion eines H-Atoms aus den Gruppen aufgewendet werden müssen, die in Fettsäuren vorkommen können. Danach abstrahiert ein Peroxyradikal das H-Atom leichter aus einer Methylengruppe eines 1,4-Pentadiensystems als aus einer Mono-Allyl-Gruppe, denn das aus dem 1,4-Dien hervorgehende Radikal ist stärker resonanzstabilisiert (Delokalisierung der Elektronen über 5 C-Atome). Diese Betrachtungsweise erklärt zunächst die Unterschiede in den Geschwindigkeiten, mit denen die ungesättigten Fettsäuren autoxidieren. Es wird daraus aber auch verständlich, warum bei Raumtemperatur und darunter nicht die gesättigten, sondern nur die ungesättigten Fettsäuren, und zwar sehr selektiv von Peroxyradikalen angegriffen werden.

Die in Abb. 3.19 allgemein formulierten Reaktionsschritte lassen sich auf jede ungesättigte Fettsäure übertragen. Im Fall der Ölsäure erfolgt die H- Abstraktion an den Methylengruppen 8 und 11 (Abb. 3.20) unter Bildung von vier Hydroperoxiden, die auch als Autoxidationsprodukte identifiziert worden sind. Die Konfiguration der Doppelbindung hängt bei den Hydroperoxiden von der Temperatur ab. Bei Zimmertemperatur werden 33% cis- und 67% der stabileren trans-Konfiguration erhalten.

In der Linolsäure ist die Methylengruppe in der Position 11 durch die beiden benachbarten Doppelbindungen für eine H-Abstraktion besonders aktiviert (Abb. 3.21). Das entstehende Pentadienylradikal stabilisiert sich unter Ausbildung von zwei Hydroperoxiden mit je einem konjugierten Diensystem. Diese Hydroperoxide, die das UV-Licht bei etwa 235 nm absorbieren, können direkt oder nach Reduktion zu den entsprechenden Hydroxydienfettsäuren in Form ihrer Methylester durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie aufgetrennt werden (Abb. 3.22).

Bei der Autoxidation von Linolsäure reagieren neben der bis-allylischen Methylengruppe in geringem Umfang auch die mono-allylischen Methylengruppen (Position 8 und 14 des Moleküls) unter Bildung von vier Hydroperoxiden (8-, 10-, 12- u. 14-OOH) mit jeweils zwei isolierten Doppelbindungen. Der Anteil dieser Nebenverbindungen an den Monohydroperoxiden liegt bei 4% (Tab. 3.28).

Aus der Linolensäure gehen bei der Autoxidation vier Monohydroperoxide hervor (Tab. 3.28). Ihre Bildung ergibt sich zwanglos, wenn man von H-Abstraktionen aus den Methylengruppen 11 und 14 ausgeht. Die resultierenden zwei Pentadienylradikale stabilisieren sich analog zur Autoxidation der Linolsäure (Abb. 3.21) zu je zwei

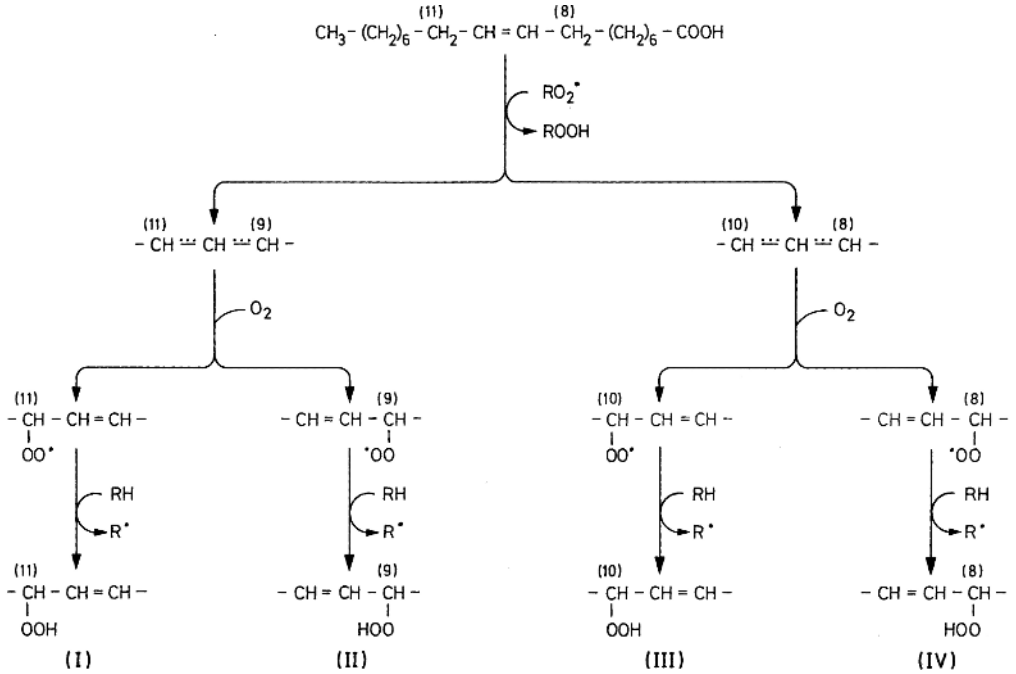


Abb. 3.20. Autoxidation von Ölsäure. Primäre Reaktionsprodukte:
I 11-Hydroperoxyoctadec-9-ensäure; *II* 9-Hydroperoxyoctadec-10-ensäure; *III* 10- Hydroperoxyoctadec-8-ensäure; *IV* 8-Hydroperoxyoctadec-9-ensäure

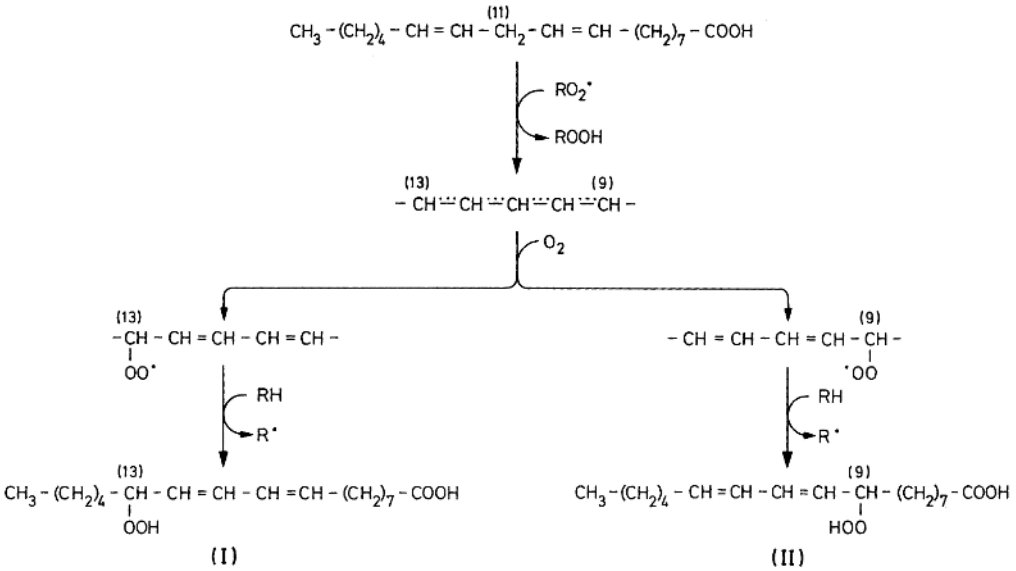


Abb. 3.21. Autoxidation von Linolsäure. Primäre Reaktionsprodukte:
I 13-Hydroperoxyoctadeca-9,11-diensäure; *II* 9-Hydroperoxyoctadeca-10,12-diensäure

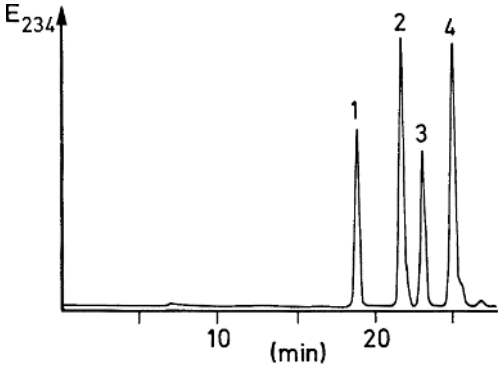
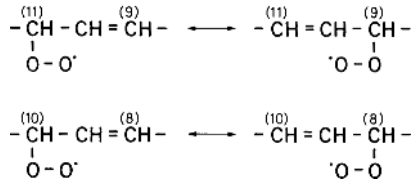


Abb. 3.22. Autoxidation von Linolsäuremethylester. Analyse der Primärprodukte (nach Reduktion der Hydroperoxy-Gruppe) mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (nach *H.W.-S. Chan* u. *G. Levett*, 1977)
(*1*) 13-Hydroxycis-9,trans-11-octadecadiensäuremethylester, (*2*) 13-Hydroxy-trans-9,trans-11-octadecadiensäuremethylester, (*3*) 9-Hydroxy-trans-10,cis-12-octadecadiensäuremethylester, (*4*) 9-Hydroxy-trans-10,trans-12-octadecadiensäuremethylester

Monohydroperoxiden. Von den vier Hydroperoxiden entstehen nicht gleiche Mengen, sondern die 9- und 16-Isomeren überwiegen (Tab. 3.28). Die Konfiguration der konjugierten Doppelbindungen hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Bei $< 40\,^{\circ}C$ sind cis-trans-Hydroperoxide die Hauptprodukte. Mit der Reaktion des Peroxyradikals zum Monohydroperoxid konkurrieren die β-Fragmentierung und die Cyclisierung.
Die β-Fragmentierung führt nach Wiedereintritt des Sauerstoffmoleküls zu einem stellungsisomeren Peroxyradikal; z.B. bei Ölsäure:



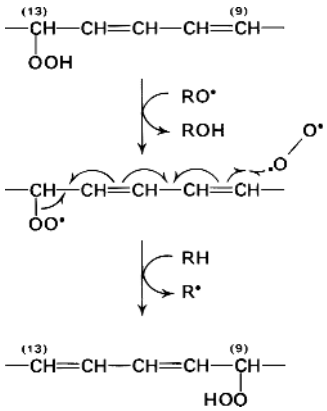
(3.55)

Aber auch die Hydroperoxide können über diesen Reaktionsweg isomerisieren, wenn durch Reaktion mit Radikalen (H-Abstraktion aus der HOO-Gruppe) oder mit Schwermetallionen (Rk. 3.64) wieder Peroxyradikale entstehen. Die 9- und 13-Hydroperoxide der Linolsäure, bei denen diese

Tabelle 3.28. Monohydroperoxide aus der Autoxidation ($^3O_2$) und der Fotooxygenierung ($^1O_2$) ungesättigter Fettsäuren

Fettsäure	Monohydroperoxid			
	Position der		Anteil (%)	
	HOO-Gruppe	Doppelbindungen	$^3O_2$	$^1O_2$
Ölsäure	8	9	27	
	9	10	23	48
	10	8	23	52
	11	9	27	
Linolsäure	8	9,12	1,5	
	9	10,12	46,5	32
	10	8,12	0,5	17
	12	9,13	0,5	17
	13	9,11	49,5	34
	14	9,12	1,5	
Linolensäure	9	10,12,15	31	23
	10	8,12,15		13
	12	9,13,15	11	12
	13	9,11,15	12	14
	15	9,12,16		13
	16	9,12,14	46	25

Isomerisierung zuerst beobachtet wurde, lagern sich zum jeweils anderen Isomeren um, z.B. das 13-Hydroperoxid (cf. Formel 3.56).

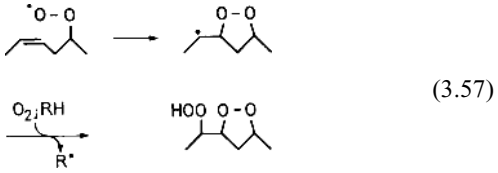


(3.56)

3.7.2.1.3 Hydroperoxy-epidioxide

Bei Peroxyradikalen mit isolierter β,γ-Doppelbindung tritt eine Cyclisierung in Konkur-

renz zur Bildung der Monohydroperoxide. Der Eintritt von einem zweiten Sauerstoffmolekül und die H-Abstraktion führen dann zu einem Hydroperoxy-epidioxid:



(3.57)

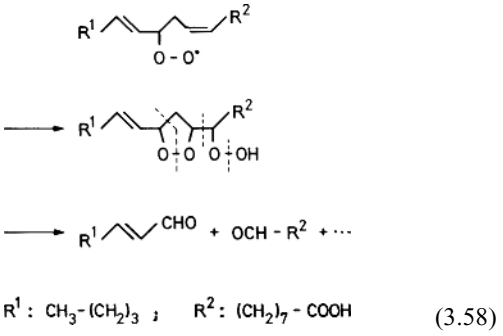
Peroxyradikale mit isolierter β,γ-Doppelbindung entstehen intermediär sowohl bei der Autoxidation als auch bei der Fotooxygenierung (Reaktion mit Singulett-O_2; cf. Abb. 3.24) von ungesättigten Fettsäuren mit zwei und mehr Doppelbindungen. Bei Linolsäure handelt es sich um das 10- und 12-Peroxyradikal, die leicht cyclisieren. Während bei der Autoxidation solche Radikale nur als Nebenprodukte entstehen, werden sie bei der Fotooxygenierung intermediär mit ähnlich hoher Ausbeute gebildet wie die 9- und 13-Peroxyradikale, die aber nicht cyclisieren können. Die Cyclisierung der 10- und 12-Peroxyradikale hat zur Folge, daß die entsprechenden Monohydroperoxide bei der Fotooxygenierung in geringerem Umfang entstehen als die 9- und 13-Isomeren (Tab. 3.28; Reaktion mit $^1O_2$).

Von den Peroxyradikalen, die bei der Autoxidation von Linolensäure entstehen, enthalten nur die 12- und 13-Isomeren, nicht aber die 9- und 16-Isomeren jeweils eine isolierte β,γ-Doppelbindung. Auch hier trägt die Cyclisierung der 12- und 13-Peroxyradikale dazu bei, daß die entsprechenden Monohydroperoxide in geringeren Mengen im Vergleich zu den 9- und 16-Isomeren gebildet werden (Tab. 3.28).

Peroxyradikale werden von Antioxidantien rasch unter Bildung von Monohydroperoxiden abgefangen (cf. 3.7.3.1). Es wird dadurch nicht nur das Kettenwachstum gehemmt, sondern auch die β-Fragmentierung und die Cyclisierung der Peroxyradikale.

Bei thermischer Belastung fragmentieren Hydroperoxy-epidioxide unter Bildung von Aldehyden und Aldehydsäuren, z.B. das vom 12-Peroxyradikal der Linolsäure sich ableitende Hydroperoxy-epidioxid (Formel 3.58).

Die Cyclisierung von Peroxyradikalen, die von Fettsäuren mit drei und mehr Doppelbindungen abstammen, kann über das Peroxyepidioxidradikal hinaus zu Bicyclo-endoperoxiden führen (s. Formel 3.74).



R^1: $CH_3-(CH_2)_3$; R^2: $(CH_2)_7-COOH$ (3.58)

3.7.2.1.4 Start der Radikalkettenreaktionen

Da die Autoxidation der ungesättigten Acyllipide häufig zu einer Qualitätsminderung der Lebensmittel führt, möchte man diesen Prozeß zumindest bremsen. Gezielte Maßnahmen sind aber erst möglich, wenn man genauer über die Reaktionen Bescheid weiß, die während der Induktionsperiode ablaufen und den Start der Radikalketten herbeiführen.

Bei der Erforschung von Modellen wurden zwei sich grundsätzlich unterscheidende Gruppen von Reaktionen erkannt, die am Start der Autoxidation beteiligt sind.

Bei der 1. Gruppe handelt es sich um die Startreaktionen im engeren Sinn, denn hier wird die Energiebarriere überwunden, welche die Reaktion einer ungesättigten Fettsäure mit Sauerstoff behindert. Am wichtigsten ist die Fotooxygenierung. Sie liefert die „ersten" Hydroperoxide, die in den Reaktionen der 2. Gruppe durch Schwermetallionen und Häm(in)proteine zu Radikalen umgesetzt werden, die dann die Autoxidation der ungesättigten Fettsäuren starten können.

Bestimmte Enzyme, die das Superoxidradikalanion freisetzen, nehmen eine Zwischenstellung ein, da zumindest H_2O_2 für die Folgereaktionen zur Radikalbildung notwendig ist.

Im folgenden sind dargestellt:

- Fotooxygenierung
- Wirkung von Schwermetallen

- Häm(in)-Katalyse
- Aktivierter Sauerstoff aus enzymatischen Reaktionen

3.7.2.1.5 Fotooxygenierung

Zum Verständnis der Fotooxygenierung und zur Abgrenzung von der Autoxidation müssen wir uns mit der Elektronenkonfiguration des Sauerstoffs befassen. Wie in Abb. 3.7.2.1.5 dargestellt, erlaubt sie die Zustände $^3\Sigma^-g$, $^1\Delta^+g$ und $^1\Sigma^+g$. Im Grundzustand ist der Sauerstoff bemerkenswerterweise ein Triplett ($^3O_2$), das 1-Elektronen-Reaktionen mit Radikalen bevorzugt. Erschwert ist dagegen durch Spin-Barrieren die Reaktion eines Tripletts mit einer Verbindung, die sich, wie z.B. die Fettsäuren, im Singulett-Zustand befindet zu einem Singulett, z.B. einem Hydroperoxid. Entsprechend hoch liegt die Aktivierungsenergie für die direkte Oxidation einer Fettsäure mit etwa 146–273 kJ/mol, die deshalb nicht so ohne weiteres stattfindet.

$$RH + {}^3O_2 \longrightarrow ROOH \qquad (3.59)$$

Unter Aufnahme von 92 kJ geht der Sauerstoff aus dem Grund- in den kurzlebigen 1. Singulett-Zustand ($^1O_2$) über (Abb. 3.7.2.1.5). Die beiden einsamen Elektronen sind jetzt gepaart. Das Molekül ähnelt in seiner Bereitschaft zu 2-Elektronen-Reaktionen dem Ethylen; es ist nur elektrophiler. Der 2. Singulettzustand ($^1\Sigma^+g$) besitzt im Vergleich zum 1. eine noch kürzere Lebensdauer und spielt bei der Fettoxidation keine Rolle.

Es ist schon lange bekannt, daß die Lagerstabilität fetthaltiger Lebensmittel in Gegenwart von Licht sinkt; eine Autoxidation der Lipide wird gestartet. Geringe Mengen bestimmter Substanzen wirken hier sensibilisierend.

Nach *Schenk* und *Koch* (1960) gibt es zwei Typen von Sensibilisatoren. Beim *Typ-1* reagiert der durch das Licht aktivierte Sensibilisator (Sen*) mit dem Substrat unter Bildung von Radikalen, die dann eine Autoxidation auslösen. Bei der *Typ-2* Reaktion wird dagegen der Sauerstoff zum $^1O_2$ aktiviert.

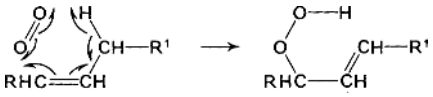
Typ-1 und Typ-2 Fotooxygenierung konkurrieren miteinander. Welche Reaktion überwiegt, hängt sehr wesentlich ab sowohl von der Struktur des Sensibilisators als auch von der Struktur des Substrats, das oxygeniert wird. Eine hohe Sauerstoff- und niedrige Substratkonzentration begünstigen den Typ-2.

Tab. 3.28 zeigt, daß die Zusammensetzung der Hydroperoxide, die aus einer ungesättigten Fettsäure hervorgehen, sich bei der Autoxidation und der Reaktion mit $^1O_2$ unterscheidet. Durch eine Analyse der Hydroperoxide, die am besten über eine HPLC-Trennung der Isomeren erfolgt, kann demnach zwischen Typ-1 und Typ-2 Fotooxygenierung unterschieden werden. Solche Untersuchungen haben gezeigt, daß die in Lebensmitteln vorkommenden Sensibilisatoren, Chlorophyll a und b, die Phäophytine a und b sowie das Riboflavin, den Typ-2 bei der Oxygenierung von Öl- und Linolsäure stark bevorzugen.

Bei der *Typ-2* Fotooxygenierung wird der Sauerstoff durch den angeregten Sensibilisator in den 1. Singulett-Zustand überführt:

$$\begin{aligned} Sen &\xrightarrow{h\nu} Sen^* \\ Sen^* + O_2 &\rightarrow Sen + {}^1O_2 \end{aligned} \qquad (3.60)$$

Der $^1O_2$ kann direkt mit den ungesättigten Fettsäuren über eine „Cyclo-Addition“ reagieren:



(3.61)

In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus gehen aus jeder Fettsäure doppelt so viele Hydroperoxide hervor, wie isolierte Doppelbindungen im Molekül vorkommen. In Abb. 3.24 sind als Beispiel die Reaktionsprodukte der Linolsäure dargestellt: Zusätzlich zu den beiden Hydroperoxiden mit einem konjugierten Dien-System, die wir schon aus der Autoxidation der Linolsäure kennen (Abb. 3.21), entstehen noch zwei weitere Hydroperoxide mit isolierten Doppelbindungen.

Furanfettsäuren reagieren mit $^1O_2$ sehr viel schneller als Linol- oder Linolensäure. Als Hauptprodukt entsteht ein Endoperoxid. Daneben entstehen Diacetyl, 3-Methyl-2,4-nonandion (MND) und 2,3-Octandion. Die Bildung des MND, das am Aroma von Tee (cf. 21.2.5.8)

Besetzung der Molekülorbitale: $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\pi)^4(\pi^*)^2$

	π^*-Molekülorbital 2p$_y$	π^*-Molekülorbital 2p$_x$	Lebensdauer (s) Gasphase[a]	Lebensdauer (s) Flüssigphase
2. Singulett-Zustand ($^1\Sigma_g^+$)	↑	↓	7–12	10^{-9}
155 kJ/mol				
1. Singulett-Zustand ($^1\Delta_g$)	↑↓	○	$3 \cdot 10^3$	10^{-6}–10^{-3} [b]
92 kJ/mol				
Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$)	↑	↑	∞	∞

Abb. 3.23. Elektronenkonfiguration des Sauerstoffmoleküls
[a] Elektronen-Besetzung der Bahnfunktionen 2 p_x und 2 p_y
[b] Abhängig von der Art des Lösungsmittels, z.B.: 2 μs in H_2O, 20 μs in D_2O, 7 μs in Methanol.

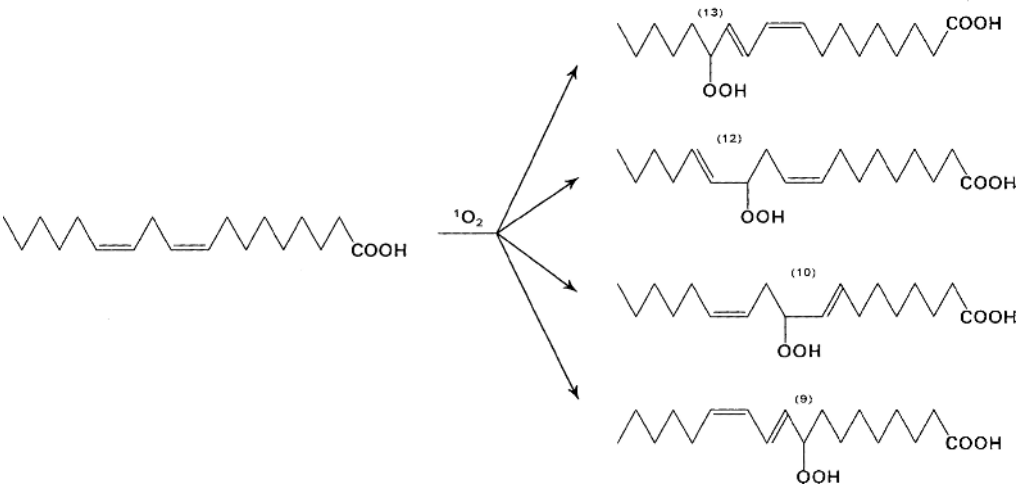
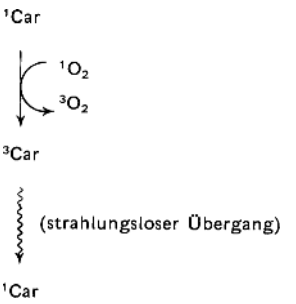


Abb. 3.24. Hydroperoxide aus der Typ-2 Fotooxygenierung von Linolsäure

und gemeinsam mit Diacetyl an Aromaveränderungen bei lagerndem Sojaöl (cf. 14.3.2.2.5) beteiligt ist, wird mit der in Abb. 3.25 dargestellten Nebenreaktion erklärt. Zunächst wird die Allylgruppe C-9 bis C-11 zum 11-Hydroperoxid oxidiert. Die sich anschließende β-Spaltung des Hydroperoxids ergibt eine Carbonylfunktion am C-11 und ein OH-Radikal, das nach Homolyse des Furanrings mit C-13 kombiniert. Die Furanfettsäure wird dadurch in MND und in ein Bruchstück unbekannter Struktur gespalten. Die Geruchsschwelle des MND in Wasser ist recht niedrig (Tab. 3.32), auch im Vergleich zu der des Octandions.

Gehemmt wird die Bildung von $^1O_2$ durch Carotinoide (Car):



(3.62)

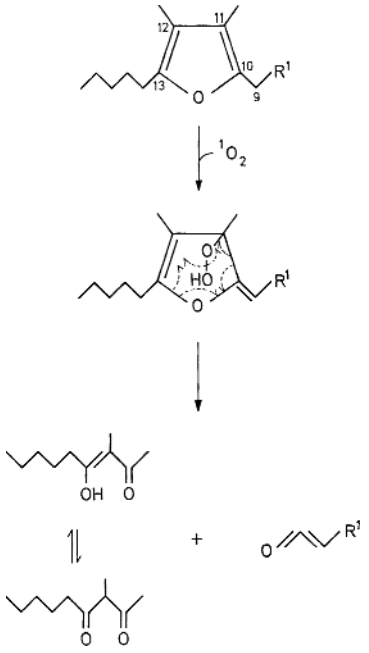


Abb. 3.25. Nebenreaktion verzweigter Furanfettsäuren mit Singulett-Sauerstoff (R^1: $(CH_2)_7COOH$)

Sie quenchen sehr schnell (k: 3×10^{10} l · mol^{-} s^{-1}) den $^1O_2$ zum $^3O_2$ und verhindern auch den Energietransfer vom angeregten Chlorophyll zum $^3O_2$. Carotinoide sind deshalb zum Schutz fetthaltiger Lebensmittel vor einer Typ-2 Fotooxygenierung besonders geeignet.

3.7.2.1.6 Wirkung von Schwermetallen

Fette und fetthaltige Lebensmittel enthalten immer Spuren an Schwermetallen, da deren vollständige Entfernung unwirtschaftlich wäre. Die Metallionen – in erster Linie Fe, Cu und Co – können stammen:

- Aus den Lebensmittelrohstoffen. Schwermetallionen kommen in geringen Konzentrationen als Bestandteile vieler Enzyme und anderer Metallproteine verbreitet vor. Bei der Fettgewinnung dissoziieren die Schwermetallionen vom Protein und werden in Form fettsaurer Salze mit isoliert.
- Aus der Apparatur. Bei der Verarbeitung von Fetten können Säuren die Schwermetalle herauslösen. Die Metallspuren, die vom Lebensmittel aufgenommen werden, sind in der Regel physiologisch inaktiv, aber schon prooxidativ wirksam.
- Aus dem Verpackungsmaterial. Spuren an Schwermetallen können in Folien oder Papieren vorkommen und langsam in die Fettphase übergehen.

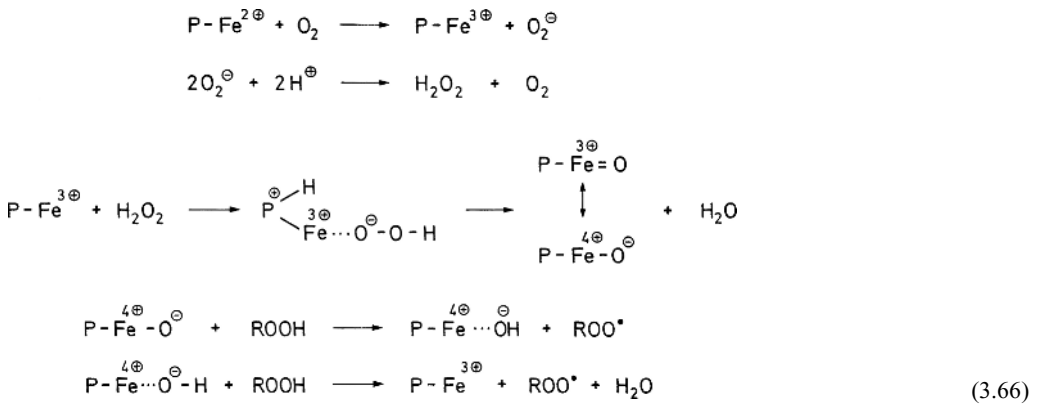
Die Konzentration, ab der die Lagerstabilität eines Fettes nicht mehr gewährleistet ist, hängt von der Art des Schwermetalls und von der Fettsäurezusammensetzung ab. Öle mit relativ hohem Linolsäuregehalt, wie z.B. Sonnenblumen- und Maiskeimöl, sollten weniger als 0,03 ppm Fe und 0,01 ppm Cu enthalten. Bei Fetten mit einem hohen Öl- und/oder Stearinsäuregehalt, wie z.B. Butter, liegen die Grenzkonzentrationen mit etwa 0,2 ppm Cu bzw. 2 ppm Fe höher.
Schwermetallionen (Me) können die Autoxidation der ungesättigten Acyllipide starten, indem sie bereits vorhandene Hydroperoxide unter Bildung von Radikalen zersetzen:

$$Me^{n\oplus} + ROOH \rightarrow Me^{(n+1)\oplus} + RO^{\bullet} + OH^{\ominus} \quad (3.63)$$

$$Me^{(n+1)\oplus} + ROOH \rightarrow RO_2^{\bullet} + H^{\oplus} + Me^{n\oplus} \quad (3.64)$$

Tab. 3.29 zeigt am Beispiel des Eisens, daß das Schwermetallion auf der niedrigeren Oxidationsstufe mit dem Hydroperoxid um den Faktor 10 schneller reagiert als das oxidierte Metallion. Entsprechend verläuft die Reaktion (3.63) wesentlich schneller als die Folgereaktion (3.64), in der die reduzierte Form des Metallions unter Bildung eines Peroxyradikals regeneriert wird. Die aus den Hydroperoxiden hervorgehenden Radikale können die Autoxidation starten.
Die Geschwindigkeit mit der in Wasser emulgierte Hydroperoxide zersetzt werden, hängt vom pH ab (Tab. 3.29). Das Optimum der Wirkung von Fe- und Cu-Ionen liegt bei pH 5,5–6,0. Bereits geringe Mengen Ascorbinsäure reichen, um den Hydroperoxid-Abbau zu beschleunigen. Offensichtlich hält die Ascorbinsäure den reduzierten Zustand der Metallionen aufrecht.
Die direkte Oxidation einer Fettsäure zum Acylradikal durch ein Schwermetallion verläuft wahrscheinlich sehr langsam. Sie scheint beim Start der Autoxidation keine Rolle zu spielen.

$$RH + Me^{(n-1)\oplus} \rightarrow R^{\bullet} + H^{\oplus} + Me^{n\oplus} \quad (3.65)$$



(3.66)

Tabelle 3.29. Zersetzung von Linolsäurehydroperoxid[a] durch Schwermetalle oder Hämverbindungen bei 23 °C. Angabe der relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel}

Schwermetallionen[b]	k_{rel}		Hämverbindungen[b]	k_{rel}	
	pH 7	pH 5,5		pH 7	pH 5,5
$Fe^{3\oplus}$	1	10^2	Hämatin	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$
$Fe^{2\oplus}$	14	10^3	Methämoglobin	$5 \cdot 10^3$	$7{,}6 \cdot 10^3$
$Cu^{2\oplus}$	0,2	1,5	Cytochrom C	$2{,}6 \cdot 10^3$	$3{,}9 \cdot 10^3$
$Co^{3\oplus}$	$6 \cdot 10^2$	1	Oxyhämoglobin	$1{,}2 \cdot 10^3$	
$Mn^{2\oplus}$	0	0	Myoglobin	$1{,}1 \cdot 10^3$	
			Katalase	1	
			Peroxidase	1	

[a] Linolsäurehydroperoxid emulgiert in einem Puffer.
[b] Die Geschwindigkeitskonstanten wurden auf die Reaktion in Gegenwart von $Fe^{3\oplus}$ bei pH 7 ($k_{rel} = 1$) bezogen.

Die Autoxidation der Acyllipide ist vom *Wassergehalt* des Lebensmittels abhängig. Die Geschwindigkeit ist in trockenen und in wasserhaltigen Lebensmitteln hoch, durchläuft aber bei einer Wasseraktivität (a_w) von etwa 0,3 ein Minimum (cf. Abb. 0.4). Die hohe Geschwindigkeit der Lipidautoxidation im getrockneten Lebensmittel wird darauf zurückgeführt, daß die Metallionen nicht mehr durch eine Hydrathülle an Wechselwirkungen mit den Hydroperoxiden gehemmt sind. Außerdem ist ESR-spektroskopischen Messungen zu entnehmen, daß die Trocknung die Bildung von Radikalen im Lebensmittel fördert, die möglicherweise zum Start der Autoxidation beitragen. Mit steigendem Wassergehalt sinkt die Geschwindigkeit der Autoxidation, da die Schwermetallionen und auch die Radikale hydratisiert werden. Oberhalb a_w 0,3 ist neben gebundenem auch freies Wasser im Lebensmittel vorhanden, das die Beweglichkeit des Prooxidantien erhöht. Der Wiederanstieg der Autoxidationsgeschwindigkeit wird damit erklärt.

3.7.2.1.7 Häm(in)-Katalayse

Häm($Fe^{2\oplus}$)- und Hämin($Fe^{3\oplus}$)proteine kommen in den meisten Lebensmittelrohstoffen vor. In tierischen Geweben können Hämoglobin, Myoglobin und Cytochrom C die Lipidoxidation beschleunigen. Solche Reaktionen sind häufig die Ursache für die Ausbildung ranziger Aromadefekte bei der Lagerung von Fisch, Geflügel und gekochtem Fleisch. In pflanzlichen

Lebensmitteln sind Peroxidase und Katalase die wichtigsten Häminproteine. Als ein sehr wirksamer Katalysator der Lipidperoxidation ist auch das Cytochrom P_{450} erkannt worden, doch ist bisher noch nicht bekannt, ob es die Lagerstabilität von Lebensmitteln beeinflußt. Wie in Formel 3.66 angegeben, wird bei der Hämkatalyse ein $Fe^{2\oplus}$-Protoporphyrinkomplex (P-$Fe^{2\oplus}$), der z.B. im Myoglobin vorliegt, zunächst vom Luftsauerstoff zum P-$Fe^{3\oplus}$ oxidiert. Das dabei entstehende Superoxidradikalanion $O_2^{\oplus}$, dessen Eigenschaften weiter unten diskutiert werden, dismutiert zum H_2O_2, das dann das P-$Fe^{3\oplus}$ zur Oxenspezies P—Fe = O oxidiert. Die Reaktion mit H_2O_2 wird durch Säure/Base-Katalyse beschleunigt, die den Abgang des Wassermoleküls erleichtert; das Häm(in)protein oder eine Carboxylgruppe des Protoporphyrinsystems fungiert dabei als Protonenacceptor bzw. -donator. Das Oxen ist die aktive Form des Häm(in)katalysators, das zwei Fettsäurehydroperoxidmoleküle zu Peroxyradikalen oxidiert, die dann eine Lipidperoxidation initiieren.

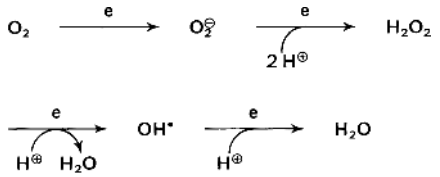
Hydroperoxide werden von Häm(in)verbindungen um einige Größenordnungen schneller abgebaut als von Fe-Ionen (Tab. 3.29). Entsprechend sind erstere auch wesentlich wirksamer beim Start und bei der Beschleunigung der Lipidperoxidation. Ein Absinken des pH-Wertes führt nur zu einer geringen zusätzlichen Steigerung des Hydroperoxidzerfalls (Tab. 3.29).

Die Aktivität der Häm(in)proteine gegenüber den Hydroperoxiden hängt davon ab, inwieweit der Fe-Porphyrinkomplex für das Fettsäurehydroperoxid frei zugänglich ist. Bei der nativen Katalase und Peroxidase ist die Bindung des Hydroperoxids offensichtlich gestört. Erst eine Denaturierung durch Hitze legt die prosthetische Gruppe frei und ermöglicht den Abbau von Fettsäurehydroperoxiden. Ein Modellversuch mit Peroxidase zeigte eine Zunahme der Peroxidation von Linolsäure um den Faktor 10, wenn das Enzym 1 min auf 140 °C erhitzt wurde. Die enzymatische Aktivität der Peroxidase geht erwartungsgemäß zurück; sie betrug nur noch 14 %. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit einer Katalase erzielt.

Das Verhalten der Peroxidase und Katalase ist für die Lagerstabilität erhitzter pflanzlicher Lebensmittel von Bedeutung. Solange die Proteine sich noch im nativen Zustand befinden, ist im allgemeinen die Lipoxygenase (cf. 3.7.2.2) der wirksamste Katalysator für eine Lipidperoxidation. Nach einer Hitzedenaturierung der Lipoxygenasen nehmen die Häm(in)proteine diesen Platz ein. Weiterhin ist zu beachten, daß Messungen, mit denen die enzymatischen Aktivitäten der Häm(in)proteine erfaßt werden, keine Aussage über deren Wirkung als Prooxidans gestatten.

3.7.2.1.8 Aktivierter Sauerstoff

Sauerstoff kann unter Bildung von drei Intermediaten, die sich in ihrer Reaktivität stark unterscheiden, enzymatisch bis zum Wasser reduziert werden:



(3.67)

Durch Aufnahme eines Elektrons entsteht das Superoxidradikalanion ($O_2^{\ominus}$), dessen chemische Eigenschaften gemäß dem Gleichgewicht

$$O_2^{\ominus} + H^{\oplus} \rightleftharpoons HO_2^{\bullet} (pK_s{:}4{,}8) \qquad (3.68)$$

vom pH abhängen. Auf Grund des pK_s-Wertes liegt es unter physiologischen Bedingungen als Anion vor, der radikalische Charakter tritt zurück. Entsprechend wirkt es als Nucleophil (z.B. fördert es in Membranen die Hydrolyse von Phospholipiden), kann aber nicht direkt durch H-Abstraktion eine Lipidperoxidation einleiten. Der radikalische Charakter tritt erst im sauren pH-Bereich hervor, wenn das Perhydroxyradikal ($HO_2^{\bullet}$) dominiert. In Tab. 3.30 sind einige Reaktionen des ($HO_2^{\bullet}$) angeführt. $O_2^{\ominus}$ ist vergleichsweise reaktionsträge (Tab. 3.30). Entsprechend Reaktion 3.69 dismutiert es mit pH-abhängiger Geschwindigkeit, z.B. pH 7: $k = 5 \cdot 10^5 l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, pH 11: $k = 10^2 l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

$$2O_2^{\ominus} + 2H^{\oplus} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (3.69)$$

Tabelle 3.30. Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen reaktiver Sauerstoffspezies mit Lebensmittelinhaltsstoffen

Inhaltsstoff	$^1O_2$	$HO^\bullet$	$O_2^{\ddagger}$	$HOO^\bullet$
Lipid		k ($l \times mol^{-1} \times s^{-1}$)		
Ölsäure	$5{,}3 \times 10^4$			
Linolsäure	$7{,}3 \times 10^4$			keine Reaktion
Linolensäure	$1{,}0 \times 10^5$			$1{,}2 \times 10^3$
Arachidonsäure				$1{,}7 \times 10^3$
Cholesterin	$2{,}5 \times 10^8$			$3{,}1 \times 10^3$
Aminosäuren				
Histidin	$4{,}6 \times 10^7$	$4{,}8 \times 10^9$	$< 1{,}0$	< 95
Tryptophan	$1{,}3 \times 10^7$	$1{,}3 \times 10^{10}$	< 24	
Cystein	$5{,}0 \times 10^7$	$1{,}9 \times 10^{10}$	< 15	< 600
Cystin		$2{,}1 \times 10^9$	$< 4{,}0 \times 10^{-1}$	
Methionin	$1{,}3 \times 10^7$	$7{,}4 \times 10^9$	$< 3{,}3 \times 10^{-1}$	< 49
Zucker				
Glucose	$1{,}4 \times 10^4$	$1{,}5 \times 10^9$		
Fructose		$1{,}6 \times 10^9$		
Saccharose	$2{,}5 \times 10^4$	$2{,}3 \times 10^9$		
Maltose		$2{,}3 \times 10^9$		
Vitamine				
β-Carotin	$5{,}0 \times 10^9$			
Riboflavin	$6{,}0 \times 10^7$	$1{,}2 \times 10^{10}$		
Ascorbinsäure	$1{,}1 \times 10^7$	$8{,}2 \times 10^9$		$1{,}6 \times 10^4$
Vitamin D	$2{,}3 \times 10^7$			
α-Tocopherol	$13{,}2 \times 10^7$		keine Reaktion	$2{,}0 \times 10^5$

Allerdings kommt in zahlreichen tierischen und pflanzlichen Geweben mit der Superoxiddismutase ein Enzym vor, das die Reaktion 3.69 stark beschleunigt ($k = 2 \times 10^9 l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$). Die weiter unten besprochenen Folgereaktionen sind dann nicht mehr möglich.

Freigesetzt wird $O_2^{\ominus}$ insbesondere durch Flavinenzyme, wie z.B. die Xanthinoxidase (cf. 2.3.3.2). Die Beteiligung dieses Enzyms am Oxidationsgeschmack der Milch wird schon seit längerer Zeit diskutiert.

Mit außerordentlich hoher Geschwindigkeit ($k = 1{,}9 \times 10^{10} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$), reagiert das Superoxidradikalanion mit Stickstoffoxid (NO), das monomer als freies Radikal vorliegt, zum Peroxynitrit ($ONOO^{\ominus}$). NO wird in tierischen und pflanzlichen Lebensmitteln von der Stickstoffoxid-Synthase aus Arginin gebildet (cf. 9.8.1). Mit einer Halbwertszeit von 400 s (H_2O) ist es relativ stabil. Peroxynitrit ist ein vielseitiges Oxidans; u.a. oxidiert es ungesättigte Fettsäuren, Ascorbinsäure, Tocopherole, Harnsäure, Aminosäuren. Es zerfällt leicht unter Bildung von Radikalen, welche die Lipidperoxidation starten können.

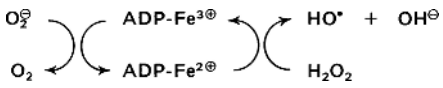
Das zweite Intermediat der Reduktion von Sauerstoff, Wasserstoffhydroperoxid, ist bei Abwesenheit von Schwermetallionen, energiereicher Strahlung (einschl. UV-Licht) und höherer Temperatur ein reaktionsträges Agens. Demgegenüber ist das aus ihm hervorgehende Hydroxyradikal ($HO^\bullet$) außerordentlich reaktiv, da bei einer H-Abstraktion

$$R\text{—}H + HO^\bullet \longrightarrow R^\bullet + H_2O \qquad (3.70)$$

der Energieinhalt der entstehenden H—O-Bindung (497 kJ/mol) den jeder C—H-Bindung

(cf. Tab. 3.27) um wenigstens 75 kJ/mol übersteigt. Entsprechend unselektiv reagiert das $HO^{\bullet}$-Radikal mit sämtlichen organischen Lebensmittelbestandteilen mit nahezu diffusionskontrollierter Geschwindigkeit. Es kann deshalb direkt eine Lipidperoxidation starten, doch wird sich bei komplex zusammengesetzten Lebensmitteln immer die Frage stellen, ob das $HO^{\bullet}$-Radikal tatsächlich die ungesättigten Acyllipide erreicht oder ob es schon vorher von anderen Lebensmittelbestandteilen abgefangen wird.

Im Hinblick auf den Start der Lipidautoxidation ist noch eine Folgereaktion des Superoxidradikalions mit H_2O_2 hervorzuheben, die *Fenton*-Reaktion, insbesondere mit Fe-Komplexen, z.B. mit dem ADP:



(3.71)

Fe-Komplexe sind in pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln verbreitet. Das vom $O_2^{\ominus}$ reduzierte $Fe^{2\oplus}$ kann dann seinerseits vorhandenes H_2O_2 unter Bildung von $OH^{\bullet}$-Radikalen reduzieren.

3.7.2.1.9 Sekundärprodukte

Die primär aus der Autoxidation hervorgehenden Monohydroperoxide sind geruch- und geschmacklos (z.B. Hydroperoxide der Linolsäure cf. 3.7.2.4.1). Die Qualität eines Lebensmittels ändert sich erst, wenn sekundär flüchtige Verbindungen entstehen, da zu ihnen eine Vielzahl intensiver Aromastoffe gehören, die schon in den geringen Konzentrationen, in denen sie normalerweise auftreten, sehr stark den Geruch und Geschmack beeinflussen können.

Aus der Vielfalt der flüchtigen Sekundärprodukte werden im folgenden behandelt:

- Geruchsaktive Carbonylverbindungen
- Malondialdehyd
- Alkane, Alkene

Geruchsaktive Carbonylverbindungen. Modellversuche haben ergeben, daß die flüchtigen Fraktionen, die bei der Autoxidation von Öl-, Linol- und Linolensäure entstehen, überwiegend Aldehyde und Ketone enthalten (Tab. 3.31). Linolsäure, ein Bestandteil aller autoxidationsanfälligen Lipide, ist der Vorläufer für das in der flüchtigen Fraktion mengenmäßig hervortretende Hexanal. Dieses wird deshalb und weil es mit einer Headspace-Analyse leicht bestimmt werden kann, als Indikatorsubstanz zur Kennzeichnung von Aromafehlern verwendet, die auf einer Lipidperoxidation beruhen.

Ein Vergleich der sensorischen Eigenschaften (Tab. 3.32) zeigt, daß einige Carbonylverbindungen, die zu den Nebenkomponenten der flüchtigen Fraktionen gehören, aufgrund niedriger Schwellenwerte intensiv zu einem Aromafehler beitragen können. Bei linolsäurehaltigen Lebensmitteln sind (E)-2-Nonenal, trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal und I-Octen-3-on besonders aromaaktiv. Das rasche Verderben linolensäurehaltiger Lebensmittel beruht nicht nur auf der bevorzugten Reaktionsfähigkeit dieser Säure, sondern auch auf den niedrigen Schwellenkonzentrationen der entstehenden flüchtigen Aldehyde, wie z.B. dem (Z)-3-Hexenal, (E,Z)-2,6-Nonadienal und (Z)-1,5-Octadien-3-on.

Die Vielfalt der Carbonylverbindungen erweitert sich noch, wenn bei der Oxidation einer Fettsäure, die in einem Lebensmittel nur in geringen Konzentrationen vorkommt, eine Carbonylverbindung mit sehr hohem Aromapotential entsteht. Als Beispiel sei die im Rinder- und Hammeltalg und in der Butter vorkommende Octadeca-(Z,Z)-11,15-diensäure genannt, die als Vorläufer u.a. des (Z)-4-Heptenals (Schwellenwert in Tab. 3.32) identifiziert wurde. Auch technische Maßnahmen können zu einem veränderten Fettsäurespektrum und damit zu Vorläufern für neue Carbonylverbindungen führen. Ein Beispiel ist das (E)-6-Nonenal, bei dessen Vorläufer, Octadeca-(Z,E)-9,15-diensäure, es sich um eine partiell hydrierte Linolensäure handelt. Entsprechend kann dieser Aldehyd bei der Lagerung von partiell gehärtetem Soja- und Leinsamenöl entstehen. Er ist mitverantwortlich für einen Aromafehler, den sogenannten „Härtungs-Geschmack".

Zur Erklärung der Bildung der flüchtigen Carbonylverbindungen sind mehrere Mechanismen vorgeschlagen worden. Am wahrscheinlichsten ist die β-Spaltung der Monohydroperoxide

Tabelle 3.31. Bei der Autoxidation ungesättigter Fettsäuren entstehende flüchtige Verbindungen[a] (μg/g)

Ölsäure		Linolsäure		Linolensäure	
Heptanal	50	Pentan[b]	+[c]	Propanal[b]	
Octanal	320	Pentanal	55	1-Penten-3-on	30
Nonanal	370	Hexanal	5 100	(E)-2-Butenal	10
Decanal	80	Heptanal	50	(E)-2-Pentenal	35
(E)-2-Decenal	70	(E)-2-Heptenal	450	(Z)-2-Pentenal	45
(E)-2-Undecenal	85	Octenal	45	(E)-2-Hexenal	10
		1-Octen-3-on	2	(E)-3-Hexenal	15
		1-Octen-3-hydroperoxid	+[c]	(Z)-3-Hexenal	90
		(Z)-2-Octenal	990	(E)-2-Heptenal	5
		(E)-2-Octenal	420	(E,Z)-2,4-Heptadienal	320
		(Z)-3-Nonenal	30	(E,E)-2,4-Heptadienal	70
		(E)-3-Nonenal	30	(Z,Z)-2,5-Octadienal	20
		(Z)-2-Nonenal	+[c]	3,5-Octadien-2-on	30
		(E)-2-Nonenal	30	(Z)-1,5-Octadien-3-on	+[c]
		(Z)-2-Decenal	20	(Z)-1,5-Octadien-3-hydroperoxid	+[c]
		(E,E)-2,4-Nonadienal	30	(E,Z)-2,6-Nonadienal	10
		(E,Z)-2,4-Decadienal	250	2,4,7-Decatrienal	85
		(E,E)-2,4-Decadienal	150		
		trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	+[c]		

[a] Von jeder Fettsäure wurde 1 g bei 20 °C bis zur Aufnahme von 0,5 mol Sauerstoff pro mol Fettsäure autoxidiert.

[b] Gehört zu den Hauptverbindungen.

[c] Nachgewiesen, aber nicht quantifiziert.

(Abb. 3.26), wobei die Bildung des intermediär entstehenden Alkoxyradikals durch Schwermetallionen oder Häm(in)verbindungen (cf. 3.7.2.1.7) katalysiert werden kann.

Bei jeder Hydroxyperoxyfettsäure, die aus der Autoxidation der ungesättigten Fettsäuren hervorgeht, gibt es zwei Möglichkeiten für eine β-Spaltung (Abb. 3.26). Energetisch bevorzugt ist der Weg B, auf dem die von der Doppelbindung entferntere C—C-Bindung fragmentiert, da hier ein resonanzstabilisiertes Enon oder Dienon entstehen kann. Eine Übertragung der β-Spaltung (Weg B) auf die beiden Monohydroperoxide der Linolsäure zeigen die Formeln 3.72 u. 3.73.

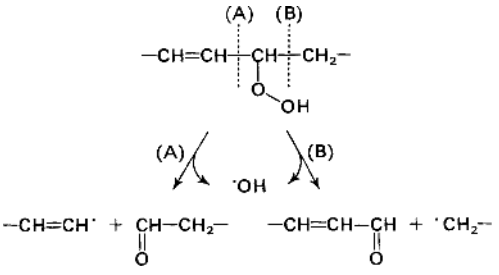
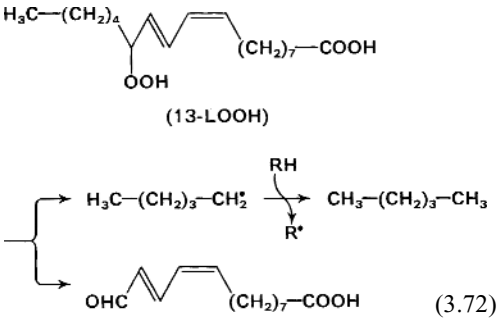


Abb. 3.26. β-Spaltung von Monohydroperoxiden (nach *Badings*, 1970)

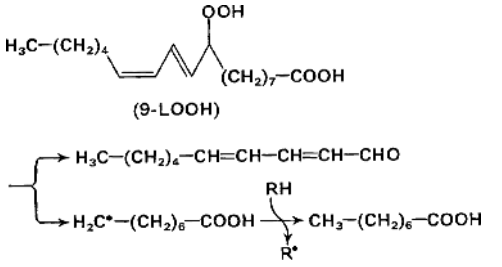


(3.72)

Tabelle 3.32. Sensorische Eigenschaften von Aromastoffen aus der Lipidperoxidation

Verbindung	Geruchsqualität	Aromaschwelle (μg/kg) in Öl		Wasser
		nasal	retronasal	nasal
Aldehyde				
2:0	fruchtig, stechend	0,22	7,1	–
3:0	fruchtig, stechend	9,4	68	–
5:0	stechend, bittermandelartig	240	150	18
6:0	talgig, grünes Blatt	320	75	12
7:0	ölig, fettig	3 200	50	5
8:0	ölig, fettig, seifig	55	55	0,7
9:0	talgig, seifig-fruchtig	13 500	260	1,0
10:0	Orangenschale	300	75	5
5:1 (E-2)	stechend, Apfel	2 300	600	–
6:1 (E-2)	Apfel	420	250	316
6:1 (Z-3)	grünes Blatt	1,7	1,2	–
7:1 (E-2)	fettig, Bittermandel	14 000	400	51
7:1 (Z-4)	Sahne, Glaserkitt	2	1	0,8
8:1 (Z-2)	Walnuß	–	50	–
8:1 (E-2)	fettig, nußartig	7 000	125	4
9:1 (Z-2)	fettig, grünes Blatt	4,5	0,6	0,02
9:1 (E-2)	talgig, Gurke	900	65	0,25
9:1 (Z-3)	Gurke	250	35	–
10:1 (E-2)	talgig, Orange	33 800	150	–
7:2 (E,Z-2,4)	Fritieraroma, talgig	4 000	50	–
7:2 (E,E-2,4)	fettig, ölig	10 000	30	–
9:2 (E,E-2,4)	fettig, ölig	2 500	460	–
9:2 (E,Z-2,6)	Gurke	4	1,5	–
9:2 (Z,Z-3,6)	fettig, grün	–	–	0,05[a]
9:3 (E,E,Z-2,4,6)	Haferflocken	–	–	0,026
10:2 (E,Z-2,4)	Fritieraroma	10	–	–
10:2 (E,E-2,4)	Fritieraroma	180	40	–
10:3 (E,Z,Z-2,4,7)	geschnittene Bohnen	1,3	3	–
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	metallisch	1,3	3	–
Ketone				
l-Penten-3-on	scharf, fischig	0,73	3	–
l-Octen-3-on	pilzartig, metallisch	10	0,3	0,05
1-Nonen-3-on	pilzartig, erdig	–	–	8×10^{-6}
(Z)-1,5-Octadien-3-on	Geranie, metallisch	0,45	0,03	$1{,}2 \times 10^{-3}$
(E,E)-3,5-Octadien-2-on	fettig, fruchtig	300	–	–
(E,Z)-3,5-Octadien-2-on	fettig, fruchtig	200	–	–
3-Methyl-2,4-nonandion	strohig, fruchtig, butterartig	23	1,5	0,01
Sonstige				
1-Octen-3-hydroperoxid	metallisch	240	–	–
2-Pentylfuran	butterartig, grüne Bohnen	2 000	–	–

[a] retronasal



(3.73)

Von den flüchtigen Produkten aus der Linolsäureautoxidation, die keine Carboxylgruppe tragen, können damit das 2,4-Decadienal und auch das Pentan erklärt werden.

Von den flüchtigen Hauptverbindungen der Linolsäure (cf. Tab. 3.31) bleibt die Bildung des Hexanals zunächst offen. In wäßrigen Systemen ist die bevorzugte Entstehung des Hexanals mit einem ionischen Mechanismus vereinbar. Wie in Abb. 3.27 gezeigt, beginnt die Heterolyse mit einer Protonierung der Hydroperoxy-Gruppe. Nach Verlust von Wasser geht das gebildete Oxa-Kation eine Insertionsreaktion ausschließlich an der C—C-Bindung neben der Doppelbindung ein, so daß über das Carboniumion der Zerfall in eine Oxosäure und in das Hexanal erfolgt. Im Einklang mit dieser Vorstellung sind Ergebnisse, wonach aus dem 9-Hydroperoxid der Linolsäure das 2-Nonenal entsteht.

In der wasserfreien Fettphase eines Lebensmittels steht die oben dargestellte homolytische Spaltung der Hydroperoxide im Vordergrund. Schließt man den Weg A in Abb. 3.26 aus, dann müssen noch andere Reaktionen zur Erklärung der Bildung des Hexanals und der anderen Aldehyde aus Linolsäure herangezogen werden. Möglichkeiten sind eine Weiteroxidation der Monohydroperoxide und auch der Carbonylverbindungen.

Tatsächlich autoxidieren die 2-Alkenale und die 2,4-Alkadienale wesentlich schneller als die ungesättigten Fettsäuren (Abb. 3.28). Außerdem wurde für die Autoxidation des 2,4-Decadienals nachgewiesen, daß dabei neben dem Hexanal auch noch andere flüchtige Verbindungen entstehen, die bei der Autoxidation der Linolsäure auftreten. Da die gesättigten Aldehyde, wie am Beispiel des Nonanals in Abb. 3.28 gezeigt, nur langsam autoxidieren, werden sie angereichert

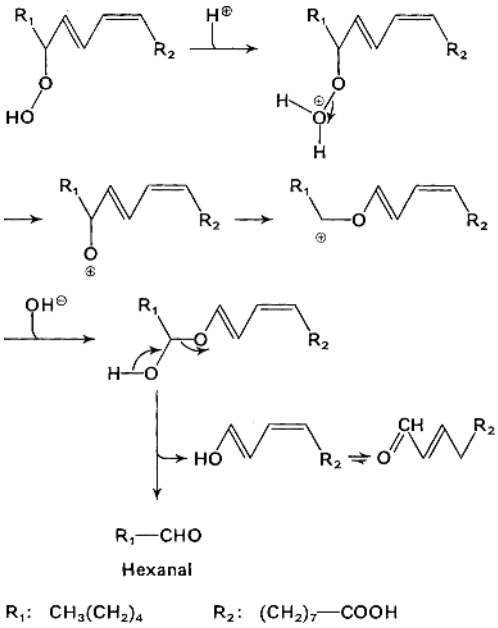


Abb. 3.27. Protonenkatalysierte Spaltung des 13-Hydroperoxids der Linolsäure (nach *Ohloff*, 1973)

und dominieren schließlich. Auch das im Vergleich zum Pentan und 2,4-Decadienal verspätete Auftreten des Hexanals bei einer Lagerung linolsäurehaltiger Fette stützt die Annahme, daß das Hexanal nicht direkt aus dem 13-Hydroperoxid hervorgeht, sondern tertiär entsteht, z.B. bei der Autoxidation von 2,4-Decadienal.

Andere Versuche, die Vielzahl der entstehenden Aldehyde zu erklären, gehen davon aus, daß auch ein Zerfall der Nebenhydroperoxide, die bei der Autoxidation von Linolsäure entstehen (cf. Tab. 3.28) zur Erweiterung des Aldehydspektrums beiträgt; z.B. kann Pentanal aus dem 14-Hydroperoxid entstehen.

Überträgt man den hier dargelegten radikalischen Mechanismus (Weg B in Abb. 3.26) auf die Autoxidation der α-Linolensäure, so läßt sich zunächst die Bildung des 2,4-Heptadienals (aus dem 12-Hydroperoxidisomer) und des 2,4,7-Decatrienals (aus dem 9-Hydroperoxidisomer) erklären. Die übrigen flüchtigen Carbonylverbindungen könnten aus der Autoxidation dieser beiden Aldehyde oder aus der Weiteroxidation der labilen Monohydroperoxide stammen.

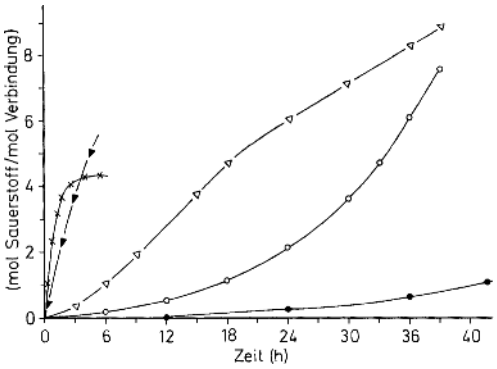
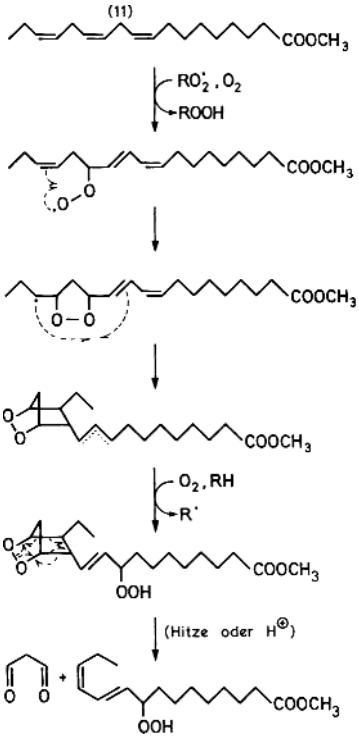


Abb. 3.28. Geschwindigkeit der Autoxidation (nach *Lillard* u. *Day*, 1964)
$-\nabla-\nabla-$ Linolensäuremethylester, $-\circ-\circ-$ Linolsäuremethylester, $\times-\times-$ 2-Nonenal, $\blacktriangledown-\blacktriangledown-\blacktriangledown$ 2,4-Heptadienal, $-\bullet-\bullet-$ Nonanal

Malondialdehyd: Insbesondere bei der Autoxidation von Fettsäuren mit drei und mehr Doppelbindungen entsteht Malondialdehyd. Die Verbindung ist geruchlos, sie kann aber in Lebensmitteln Proteine durch zweifache Kondensation vernetzen (cf. 3.7.2.4.3). Aus α-Linolensäure entsteht der Malondialdehyd über eine Variante des Reaktionsweges, den wir schon bei der Bildung der Hydroperoxyepidioxide (cf. 3.7.2.1.3) kennengelernt haben. Als Zwischenprodukt tritt dabei ein bicyclisches Endoperoxid auf, das leicht zum Malondialdehyd fragmentieren soll (s. Formel 3.74).



(3.74)

Alkane, Alkene: Hauptprodukte in der Fraktion der flüchtigen Kohlenwasserstoffe sind Pentan und Ethan. Da sie sehr empfindlich durch eine gaschromatographische „Headspace"-Analyse quantitativ erfaßt werden können, sind sie auch zum Nachweis einer Lipidperoxidation in vivo geeignet. Pentan entsteht wahrscheinlich über eine β-Spaltung des 13-Hydroperoxids der Linolsäure (cf. Formel 3.72). Ein entsprechender Weg führt vom 16-Hydroperoxid der Linolensäure zum Ethan.

3.7.2.2 Vorkommen und Eigenschaften der Lipoxygenase

In zahlreichen Pflanzen und auch in bestimmten tierischen Geweben kommt mit der Lipoxygenase (Linolsäure: Sauerstoff Oxidoreduktase, EC 1.13.11.12) ein Enzym vor, das die Oxygenierung bestimmter ungesättigter Fettsäuren zu Monohydroperoxiden katalysiert, die wir schon als Autoxidationsprodukte kennengelernt haben. Von der Autoxidation unterscheidet sich die Reaktion der Lipoxygenase durch die Merkmale der Enzymkatalyse wie Substratspezifität, Selektivität in der Peroxidierung, Auftreten eines pH-Optimums, die Anfälligkeit gegenüber Hitze und durch die um Größenordnungen höhere Geschwindigkeit im Temperaturbereich 0–20 °C. Entsprechend niedrig liegt mit 17 kJ/mol die Aktivierungsenergie für die Peroxidierung von Linolsäure (vgl. die Aktivierungsenergie der unkatalysierten Reaktion; 3.7.2.1.5).
Die Lipoxygenasen peroxidieren nur Fettsäuren, die ein 1-cis,4-cis-Pentadiensystem enthalten. Bevorzugte Substrate sind demnach Linol- und Linolensäure für die Enzyme aus Pflanzen und Arachidonsäure für die Enzyme tierischer Herkunft; Ölsäure wird nicht umgesetzt.
Die Lipoxygenasen sind Metallproteine mit einem Fe-Ion im aktiven Zentrum. Aktiviert wird

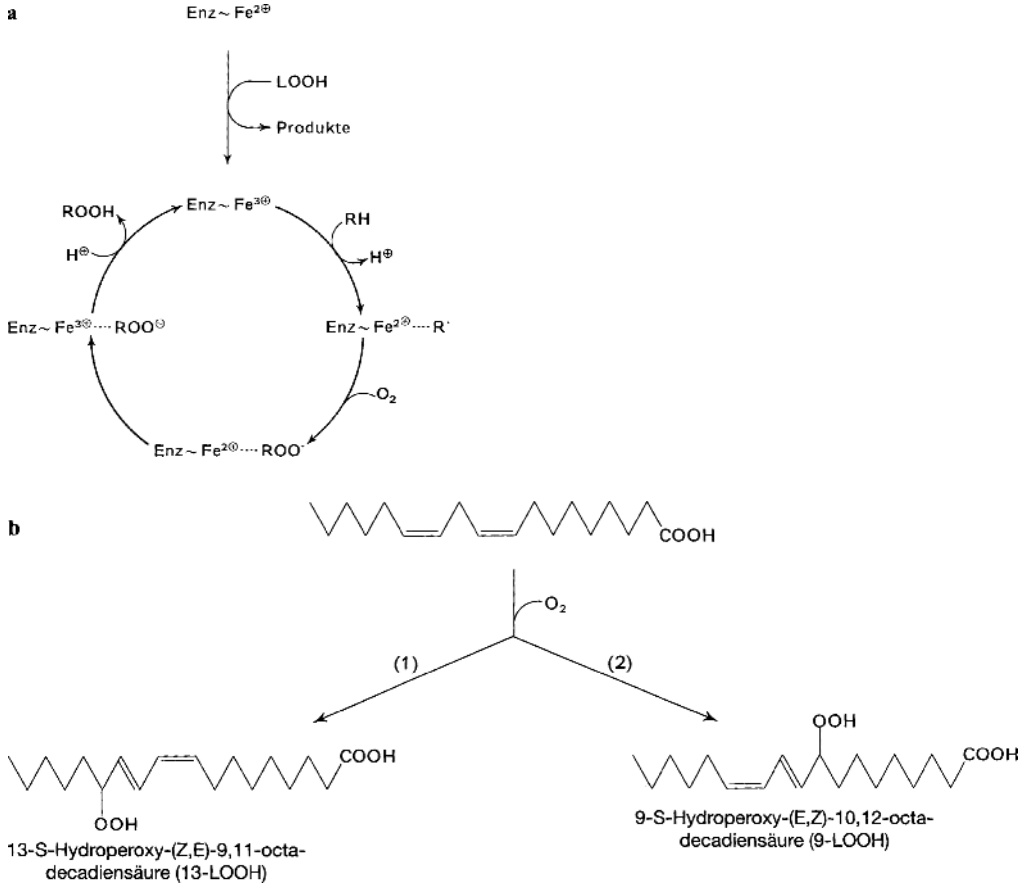


Abb. 3.29. Lipoxygenase-Katalyse

a Hypothese über den Ablauf der Katalyse (nach *Veldink*, 1977); RH: Linolsäure; LOOH: Hydroperoxid der Linolsäure

b Regio- und Stereospezifität bei der Oxidation von Linolsäure; (*1*) Lipoxygenase aus Sojabohnen (LOXI; cf. Tab. 3.33); (*2*) Lipoxygenase aus Tomaten (cf. Tab. 3.33)

das Enzym durch sein Produkt, wobei das Fe(II) zum Fe(III) oxidiert wird (Abb. 3.29, a). Für den Ablauf der Katalyse werden folgende Schritte angenommen: Im Substrat wird ein H-Atom aus der Methylengruppe des 1,4-Pentadiensystems abstrahiert und zum Proton oxidiert. Das vom Enzym gebundene Pentadienylradikal lagert sich in ein konjugiertes Dien-System um und nimmt Sauerstoff auf. Das entstehende Peroxyradikal wird vom Enzym reduziert und nach Anlagerung eines Protons als Hydroperoxid freigegeben.

Das Isoenzym LOX I aus Sojabohnen abstrahiert im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Katalyse den pro-(S)-Wasserstoff aus der n-8 Methylengruppe[a] der Linolsäure. Der molekulare Sauerstoff wird dann von der gegenüberliegenden Seite bei n-6 in die als Pentadienylradikal vorliegende Fettsäure unter Bildung des 13 S-Hydroperoxids eingeführt (Abb. 3.29 b). Bei einer anderen Gruppe von LOX, zu der das Enzym aus Tomaten gehört, wird der pro-(R)-Wasserstoff abstrahiert. Dies hat zur Folge, daß ein 9 S-Hydroperoxid entsteht (Abb. 3.29 b), wenn der Sauerstoff von gegenüber kommend bei C-9 andockt.

[a] „n“: Zählung der C-Atome vom Methylende der Fettsäure.

Tabelle 3.33. Regio- und Stereospezifität von Lipoxygenasen (LOX)

Herkunft (Isoenzym)	Hydroperoxid aus 18:2 (9,12)[a]					pH
	13 S	13 R	9 S	9 R	8 R	
Sojabohne, (LOX-I)	94	2	2	2		10,5
Samen (LOX-II)	77	3	18	2		7
Erbse, Samen (LOX-I)	23	16	32	29		6,8
(LOX-II)	87	2	6	5		6,8
Mais, Keim	3,5	3,5	89	4		6,5
Tomate, Frucht	13	2	84	<1		5,5
Kartoffel, Knolle	1,6	2,4	96	0		6,8
Gerste, Samen			92	3		7,0
Weizen, Keim	10	5	83	2		6,8
Gaeumannomyces graminis					100	7,4
Marchantia polymorpha	89	2				9,0

[a] Zusammensetzung der Hydroperoxidfraktion in %.

Die LOX aus Pflanzen zeigen meist 9- oder 13-Regiospezifität. In einem Pilz wurde eine LOX mit C-8 Spezifität entdeckt (Tab. 3.33).

In Leguminosen kommen auch unspezifische LOX vor, z.B. LOX I in Erbsen (Tab. 3.33) und LOX III in Sojabohnen (pH-Optimum: 6,5). Linolsäure wird von diesen Enzymen zu Gemischen von 9- und 13-Hydroperoxiden oxidiert, die sich racemischen Verhältnissen annähern. Außerdem werden Oxofettsäuren und flüchtige Verbindungen gebildet, d.h. das Produktspektrum ähnelt dem, das bei der Autoxidation von Linolsäure entsteht. Außerdem reagieren sie auch mit den veresterten Substratfettsäuren. Im Unterschied zu den spezifischen LOX benötigen sie im Lebensmittel nicht die Vorarbeit einer Lipase. Die unspezifischen Lipoxygenasen können Carotinoide und Chlorophyll co-oxidieren, d.h. zu farblosen Produkten abbauen. Benutzt wird diese Eigenschaft bei der „Mehlbleichung" (cf. 15.4.1.4.3). Die Fähigkeit der LOX zur Co-Oxidation beruht wahrscheinlich darauf, daß sie die primär gebildeten Peroxyradikale nicht so schnell und nicht so vollständig wie die spezifisch reagierenden Enzyme in Hydroperoxide umwandeln. Die freien Peroxyradikale können dann H-Atome entweder aus den noch vorhandenen ungesättigten Fettsäuren (Weg 2 a in Abb. 3.30) oder aus Polyenen (Weg 2 b in Abb. 3.30) abstrahieren und damit eine Autoxidation dieser Verbindungen einleiten. Die in Leguminosen vorkommenden unspezifischen Lipoxygenasen bilden bei der Co-Oxidation der in den Lipiden vorkommenden Substratfettsäuren auch ein breites Spektrum flüchtiger Aldehyde. Diese Verbindungen, die identisch sind mit flüchtigen Autoxidationsprodukten, werden in Abhängigkeit vom NADH-NAD-Status enzymatisch zu den entsprechenden Alkoholen reduziert.

3.7.2.3 Enzymatischer Hydroperoxid-Abbau

Die Fettsäurehydroperoxide werden von Tieren und Pflanzen unterschiedlich abgebaut. Während in tierischen Geweben eine Reduktion durch das Enzym Glutathion-Peroxidase (cf. 7.3.2.8) zu den entsprechenden Hydroxysäuren erfolgt, sind Hydroperoxid-Lyase (HPL), Hydroperoxid-Isomerase, Allenoxid Synthase (AOS) und Allenoxid Cyclase (AOC) bei Pflanzen und auch bei Pilzen aktiv. Die Reaktion der HPL ist lebensmittelchemisch besonders interessant, weil dadurch aus den Hydroperoxiden, die durch Lipoxygenase-Katalyse aus Linol- und Linolensäure entstehen, Aromastoffe gebildet werden, die für Obst, Gemüse und Pilze wichtig sind, z.B. die grün-grasig oder gurkenartig riechenden Aldehyde Hexanal, (Z)-3-Hexenal (Blätteraldehyd), (Z,Z)-3,6-Nonadienal und das pilzartige (R)-l-Octen-3-ol (Tab. 3.34). Als Mechanismus wird eine β-Spaltung des Hydroperoxids angenommen (Abb. 3.31). Der Unterschied in den flüchtigen Produkten bei Pflanzen (Aldehyde) und Pilzen (Allylalkohole) ist durch die unterschiedliche Substrat- und Reaktionsspezifität der HPL bedingt. Im ersten Fall (Abb. 3.31, a) wird in den Hydroperoxiden mit konjugierten Dien-Systemen die Bindung gespalten zwischen dem C-Atom, das die HOO-Gruppe trägt, und dem C-Atom des Dien-Systems. Im zweiten Fall (Abb. 3.31, b) erfolgt die Spaltung von Hydroperoxiden mit isolierten Doppelbindungen in entgegengesetzter Richtung zwischen dem C-Atom, das die HOO-Gruppe trägt, und dem C-Atom der benachbarten Methylengruppe.

Die in Pflanzen aus der Spaltung hervorgehenden (Z)-3-Aldehyde können sich in die entsprechenden (E)-2-Aldehyde umlagern. Isomerasen, die diese Reaktion katalysieren, wurden in Gurken, Äpfeln und Teechloroplasten festgestellt.

Das verbreitete Vorkommen der in Tab. 3.34 angeführten C_6- und C_9-Aldehyde in Obst und Ge-

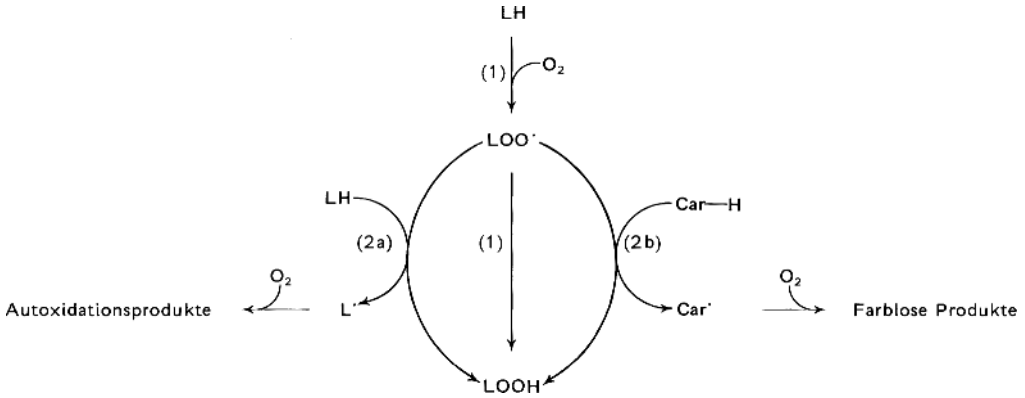


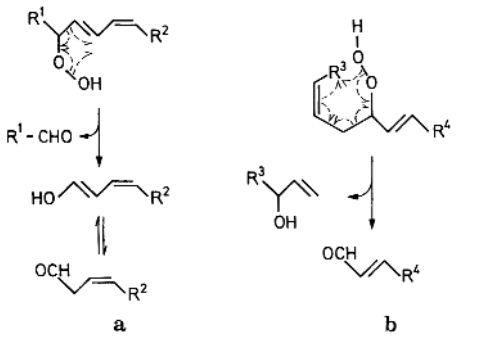
Abb. 3.30. Reaktionen der unspezifischen Lipoxygenase. (*1*) Hauptweg der Katalyse, (*2a*) und (*2b*) Co-Oxidation. LH: Linolsäure; Car-H-: Carotinoid; LOOH: Hydroperoxid der Linolsäure

Tabelle 3.34. Vorkommen und Eigenschaften von Hydroperoxid-Lyasen

Vorkommen	Substrat	Produkte d. Katalyse
Apfel, Tomate, Gurke, Teeblätter (Chloroplasten), Sojabohne, Weintraube	13(S)-Hydroperoxy-9-cis, 11-transoctadecadien-säure (13-LOOH)	Hexanal + 12-Oxo-9-cis-dodecensäure
Apfel, Tomate, Gurke, Teeblätter (Chloroplasten), Sojabohne, Weintraube	13(S)-Hydroperoxy-9-cis, 11-trans, 15-cis-octadecatrien-säure (13-LnOOH)	(Z)-3-Hexenal + 12-Oxo-9-cis-dodecensäure
Gurke, Birne	9(S)-Hydroperoxy-10-trans, 12-cis-octadecadiensäure (9-LOOH)	(Z)-3-Nonenal + 9-Oxononansäure
Gurke, Birne	9(S)-Hydroperoxy-10-trans, 12-cis, 15-cis-octadecatriensäure (9-LnOOH)	(Z,Z)-3,6-Nonadienal + 9-Oxononansäure
Champignon	10(S)-Hydroperoxy-8-trans,12-cis-octadecadiensäure (10-LOOH)	1-Octen-3(R)-ol + 10-Oxo-8-transdecensäure
Champignon	10(S)-Hydroperoxy-8-trans, 12-cis, 15-cis-octadecatriensäure (10-LnOOH)	(Z)-1,5-Octadien-3(R)-ol+10-Oxo-8-trans-decensäure

müse sowie der C_8-Alkohole in Pilzen erlaubt den Schluß, daß die enzymatisch-oxidative Spaltung von Linol- und Linolensäure unter Mitwirkung der Enzyme Lipoxygenase, Hydroperoxid-Lyase und gegebenenfalls einer Aldehyd-Isomerase generell zur Aromabildung in diesen Lebensmitteln beiträgt. Sie tritt bei einer Schädigung des Gewebes (Zerkleinerung von Obst und Gemüse), wenn Sauerstoff ungehindert in die Zellen eindringen kann, verstärkt in Erscheinung.

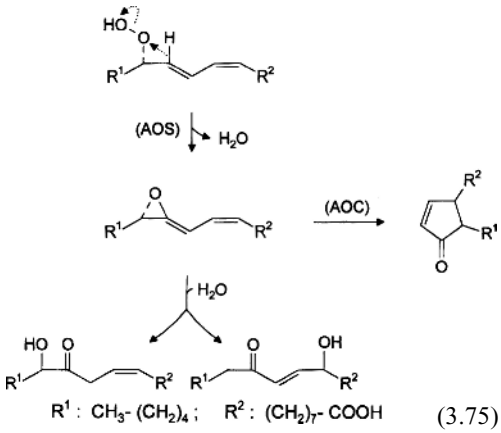
Die AOS, ein Cytochrom P_{450}-Enzym, das zuerst im Leinsamen entdeckt worden ist, katalysiert den Abbau von Hydroperoxiden zu Allenoxiden, die sehr instabil sind ($t_{1/2}$ bei 0 °C: 33 s). Bei der Hydrolyse des Allenoxids, das aus dem 13-Hydroperoxid der Linolsäure hervorgeht, entstehen α-oder γ-Ketolfettsäuren, je nachdem, ob das OH-Ion an C-13 oder C-9 angreift (Formel 3.75). Das Allenoxid kann auch mit anderen Nukleophilen reagieren, z.B. ROH,



	R^1	R^2
13 - LOOH	$CH_3(CH_2)_4$	$(CH_2)_7COOH$
13 - LnOOH	$CH_3CH_2CH=CHCH_2$	$(CH_2)_7COOH$
9 - LOOH	$HOOC(CH_2)_7$	$(CH_2)_4CH_3$
9 - LnOOH	$HOOC(CH_2)_7$	$CH_2CH=CHCH_2CH_3$
	R^3	R^4
10 - LOOH	$CH_3(CH_2)_4$	$(CH_2)_6COOH$
10 - LnOOH	$CH_3CH_2CH=CHCH_2$	$(CH_2)_6COOH$

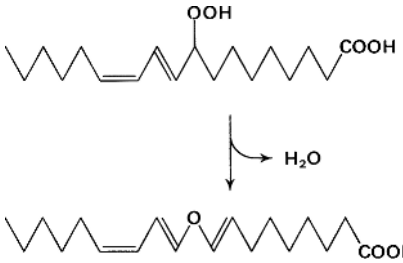
Abb. 3.31. Mechanismus der Spaltung von Hydroperoxiden durch Lyasen (nach *Wurzenberger* u. *Grosch*, 1986)
a in Pflanzen, **b** in Pilzen

RSH sowie mit dem Anion der Linolsäure. Zu diesen nichtenzymatischen Reaktionen tritt die AOC in Konkurrenz, die das Allenoxid zur 15,16-Dihydro-12-oxophytodiensäure cyclisiert (Formel 3.75). Aus dem 13-Hydroperoxid der Linolensäure geht durch AOS und AOC die 12-Oxophytadiensäure hervor.



(3.75)

In Kartoffeln wird das von der Lipoxygenase aus Linolsäure gebildete 9-Hydroperoxid enzymatisch unter Abspaltung von Wasser in eine Fettsäure mit Dienyletherstruktur umgewandelt:



(3.76)

(1′-trans,3′-cis-Nonadienyloxa)-trans-8-nonensäure

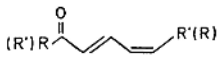
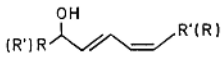
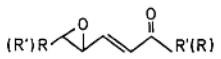
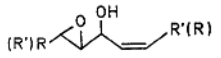
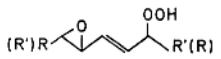
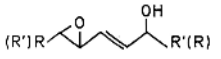
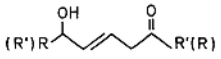
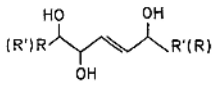
Im Hafer geht von der Lipoxygenase- auch Lipoperoxidaseaktivität aus. Das zunächst gebildete 9-Hydroperoxid wird dabei zur 9-Hydroxy-trans-10,cis-12-octadecadiensäure reduziert. Da die Hydroxy- im Unterschied zur Hydroperoxysäure bitter schmeckt (Tab. 3.36), kann diese Reaktion zur Entstehung von Bittergeschmack bei der Lagerung von Hafer beitragen (cf. 15.2.2.3).

3.7.2.4 Wechselwirkungen zwischen Hydroperoxiden und Proteinen

3.7.2.4.1 Produkte aus Hydroperoxiden

Die enzymatisch gebildeten Hydroperoxide können häufig auch dann nicht im Lebensmittel nachgewiesen werden, wenn Enzyme fehlen, die ihren Abbau katalysieren. Unspezifische Reaktionen, an denen Schwermetallionen oder Häm(in)verbindungen sowie Proteine beteiligt sind, überführen die Hydroperoxide in Oxo-, Epoxy-, Mono- und Trihydroxycarbonsäuren (Tab. 3.35). Im Unterschied zu den Primärprodukten der Autoxidation, den Hydroperoxiden, sind einige der Folgeprodukte als Bitterstoffe erkannt worden (Tab. 3.36). Nachgewiesen wurden solche Verbindungen in Leguminosen und Cerealien. Sie dürften auch in anderen Lebensmitteln, die leicht autoxidable Fettsäuren und Proteine enthalten, bei der Lagerung entstehen, z.B. in Fisch.
Zur Erklärung der Entstehung der in Tab. 3.35 aufgeführten Verbindungen werden die in

Tabelle 3.35. Produkte, die beim Abbau von Linolsäurehydroperoxiden durch unspezifische Reaktionen entstehen

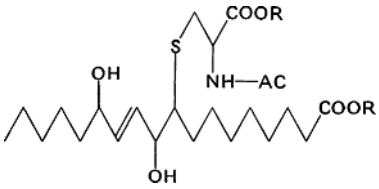
Produkte[a]	Reaktion der Hydroperoxide mit				
	$Fe^{3\oplus}$-Cystein	Hämoglobin	Sojahomogenat	Erbsenhomogenat	Weizenmehl
	+	+	+	+	
	+	+	+	+	+
	+		+		
	+	+	+		
	+		+		
		+		+	+
	+				
	+		+	+	+

[a] In der Regel entstehen Gemische aus zwei Isomeren mit R: $CH_3(CH_2)_4$ und R′: $(CH_2)_7$–COOH.

Abb. 3.32 dargestellten Reaktionsfolgen angenommen. Ausgangspunkt ist das aus dem 9- oder 13-Hydroperoxid durch Schwermetall- oder Häm(in)katalyse (cf. 3.7.2.1.7) hervorgehende Oxyradikal, das schnell zum Epoxyallylradikal cyclisiert und daneben auch durch H-Abstraktion in eine Hydroxy- oder Oxosäure überführt wird. Unter aeroben Bedingungen kombiniert das Epoxyallylradikal bevorzugt mit Sauerstoff. Im Einklang mit der anti-*Markownikoff*-Regel resultiert daraus überwiegend das α,β-Epoxy-ε-hydroperoxid, das nach Reduktion zum Alkoxyradikal in die Epoxyhydroxy- und/oder Epoxyketoverbindung übergeht. Die allylischen Epoxide hydrolysieren leicht unter Bildung von Trihydroxy- und Dihydroxyketoverbindungen. Ein Nebenweg ist die Kombination des Epoxyallyl-radikals mit Hydroxyradikalen, die aus der Homolyse des Hydroperoxids stammen können (Abb. 3.32).

3.7.2.4.2 Bildung von Lipid-Protein-Komplexen

Untersuchungen über die Reaktion zwischen dem 13-Hydroperoxid aus Linolsäure und N-Acetylcystein haben gezeigt, daß nur bei Abwesenheit von Sauerstoff folgendes Addukt entsteht:



(3.77)

Ist Sauerstoff zugegen, dann treten die kovalent mit der Aminosäure verknüpften Produkte stark zurück und es entstehen die in Tab. 3.35 aufgeführten Fettsäuren.

Der Unterschied in den Reaktionsprodukten beruht auf der bevorzugten Reaktion der inter-

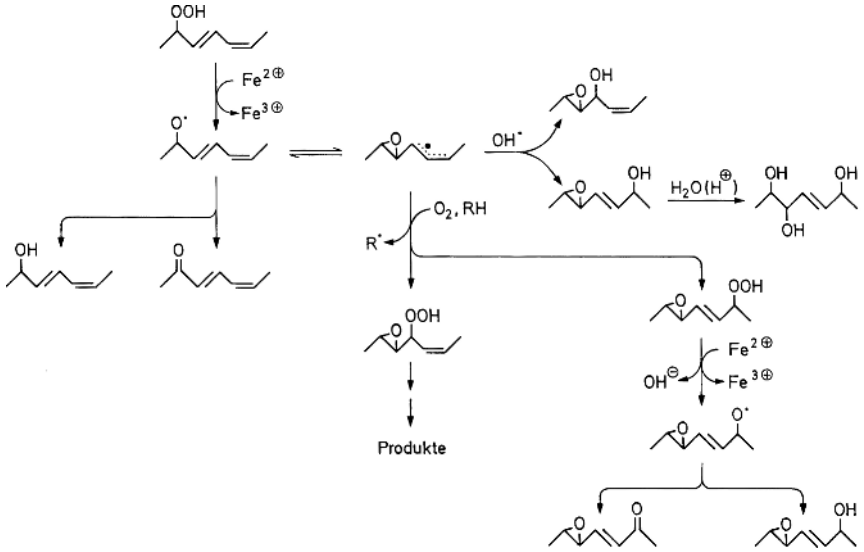


Abb. 3.32. Abbau von Hydroperoxiden der Linolsäure zu Hydroxy-, Epoxy und Oxofettsäuren (nach *Gardner*, 1985). (Dargestellt sind Ausschnitte aus den Formeln)

Tabelle 3.36. Geschmack oxidierter Fettsäuren

Verbindung	Schwelle für Bittergeschmack (mmol/l)
13-Hydroperoxy-cis-9,trans-11-octadecadiensäure	nicht bitter[a]
9-Hydroperoxy-trans-10,cis-12-octadecadiensäure	nicht bitter[a]
13-Hydroxy-cis-9,trans-11-octadecadiensäure	7,6–8,5[a]
9-Hydroxy-trans-10,cis-12-octadecadiensäure	6,5–8,0[a]
9,12,13-Trihydroxy-trans-10-octadecensäure 9,10,13-Trihydroxy-trans-11-octadecensäure	0,6–0,9[b]

[a] Brennender Beigeschmack.

[b] Es wurde ein Gemisch der beiden Trihydroxysäuren verkostet.

mediär gebildeten Radikale mit Sauerstoff. In Abb. 3.33 wird dies am Beispiel des Modells Hydroperoxyfettsäure/$Fe^{2\oplus}$ Cystein gezeigt. Nur bei Abwesenheit von Sauerstoff kann das aus dem Cystein durch H-Abstraktion entstandene Thioradikal sich an die Hydroxydienfettsäure addieren (Weg 2 in Abb. 3.33); sonst verläuft die Oxidation unter Bildung von Oxidationsprodukten des Cysteins und von oxidierten Fettsäuren schneller. Das weitgehende Fehlen kovalent verbundener Lipid-Protein-Komplexe in Gegenwart von Sauerstoff hat zur Folge, daß der größte Teil der oxidierten Lipide aus einem proteinhaltigen Lebensmittel mit Lösungsmitteln, die H-Brücken aufbrechen (z.B. $CHCl_3$/Methanol 2:1), extrahiert werden können.

3.7.2.4.3 Veränderungen der Proteine

Die Reaktionen mit den Hydroperoxiden und deren Folgeprodukten führen zu Veränderungen der Proteine, die sich bei Lebensmitteln auf die Konsistenz und Löslichkeit (Vernetzung von Proteinen), die Farbe (Bräunungsreaktionen) und den Nährwert (Verlust essentieller Aminosäuren) auswirken können.

Die nach Abb. 3.33 aus den Hydroperoxiden hervorgehenden Radikale greifen in den Proteinen (PH) bevorzugt die Aminosäuren Trp, Lys, Tyr, Arg, His und Cystein an, wobei die phenolische OH-, die S- oder N-haltigen Gruppen reagieren:

$$RO^{\bullet} + PH \longrightarrow P^{\bullet} + ROH \qquad (3.78)$$

$$2p^{\bullet} \longrightarrow P{-}P \qquad (3.79)$$

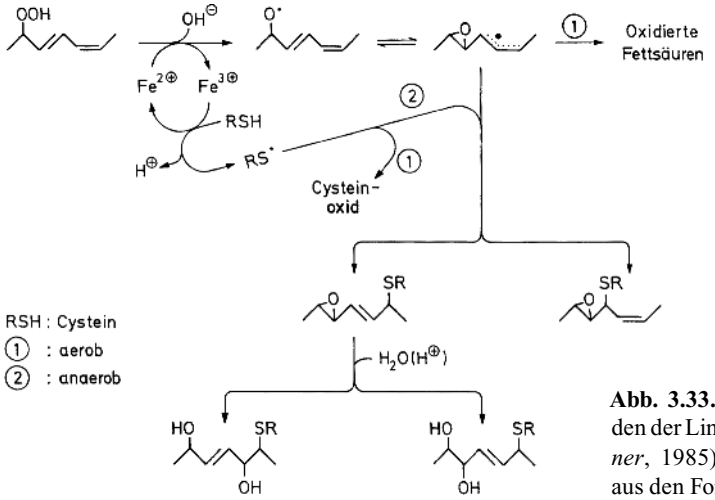
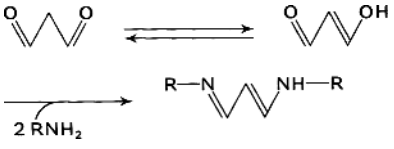


Abb. 3.33. Reaktionen von Hydroperoxiden der Linolsäure mit Cystein (nach *Gardner*, 1985). (Dargestellt sind Ausschnitte aus den Formeln)

In der Folgereaktion (3.79) kommt es durch Kombination von zwei Proteinradikalen zur Vernetzung. – Bei der Lipidperoxidation entsteht unter bestimmten Bedingungen Malondialdehyd (cf. 3.7.2.1.9). Als bifunktionelles Reagenz kann er über eine *Schiffsche*-Basen-Reaktion mit den ε-NH_2-Gruppen von Lys-Resten die Proteine vernetzen:



(3.80)

Das *Schiffsche*-Basen-Addukt ist ein konjugiertes Fluorochrom, das auf Grund seiner spektralen Eigenschaften (Anregung $\lambda_M \sim 350$ nm; Emission $\lambda_M \sim 450$ nm) zum Nachweis der Lipidperoxidation und der daraus resultierenden Reaktionen mit Proteinen herangezogen werden kann.

Die hier angesprochenen Vernetzungsreaktionen spielen z.B. bei der Lagerung von tiefgefrorenem Fisch eine Rolle und sind dort mitverantwortlich für die Abnahme der Löslichkeit der Proteine.

Auch die Monocarbonylverbindungen aus der Autoxidation ungesättigter Fettsäuren kondensieren leicht mit den freien NH_2-Gruppen von Proteinen zu *Schiffschen*-Basen, die dann über eine mehrfache Aldolkondensation in braune Polymere übergehen (Abb. 3.34). Die entstehenden Produkte sind häufig N-frei, da die Aminoverbindung wieder abhydrolysiert.

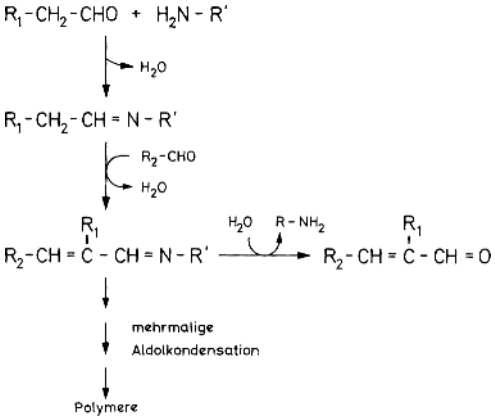


Abb. 3.34. Reaktionen flüchtiger Aldehyde mit NH_2-Gruppen von Proteinen

Erfolgt die Hydrolyse schon nach der ersten oder zweiten Aldolkondensation (Abb. 3.34) und reagiert der freigesetzte aromaaktive Aldehyd nicht mehr weiter, so haben solche Prozesse nicht nur Veränderungen in der Farbe („Bräunung"), sondern auch im Aroma zur Folge.

3.7.2.4.4 Abbau von Aminosäuren

Modelluntersuchungen ist zu entnehmen, daß ein sinkender Wassergehalt die Spaltung der Proteinmoleküle und den Abbau von Proteinseitenketten gegenüber der radikalischen Vernetzungsreaktion begünstigt. Einige Beispiele für das Ausmaß der auftretenden Aminosäureschädigung zeigt Tab. 3.37. Deutlich ist eine starke Abhängigkeit

Tabelle 3.37. Verluste von Aminosäuren bei der Reaktion von Proteinen mit peroxidierenden Lipiden

Reaktionssystem		Reaktionsbedingungen		Verluste an Aminosäuren
Protein	Lipid	Zeit	T(°C)	(% Verlust)
Cytochrom C	Linolensäure	5 h	37	His (59), Ser (55), Pro (53), Val (49), Arg (42), Met (38), Cys(35)[a]
Trypsin	Linolsäure	40 min	37	Met (83), His (12)[a]
Lysozym	Linolsäure	8 Tage	37	Trp (56), His (42), Lys(17), Met (14), Arg (9)
Casein	Ethyllinoleat	4 Tage	60	Lys (50), Met (47), Ile (30), Phe (30), Arg (29), Asp (29), Gly (29), His (28), Thr (27), Ala (27), Tyr (27)[a,b]
Ovalbumin	Ethyllinoleat	24 h	55	Met (17), Ser (10), Lys (9), Ala (8), Leu (8)[a,b]

[a] Trp nicht analysiert. [b] Cystin nicht analysiert.

von der Art des Proteins und von den Reaktionsbedingungen zu erkennen. Über die aus den Aminosäuren hervorgehenden Produkte informiert Tab. 3.38.

3.7.3 Hemmung der Lipidperoxidation

Eine Autoxidation ungesättigter Acyllipide kann verhindert werden durch:

- Ausschluß von Sauerstoff: Möglichkeiten sind die Verpackung im Vakuum oder ein Zusatz von Glucoseoxidase (cf. 2.7.2.1.1).
- Lagerung bei tiefer Temperatur in der Dunkelheit. Die Geschwindigkeit der Autoxidation wird herabgesetzt. Bei Früchten und Gemüsen, die das Enzym Lipoxygenase enthalten, reicht diese Maßnahme in der Regel nicht aus. Ein Verderb kann nur verhindert werden, wenn das Enzym vorher durch Blanchieren (cf. 2.6.3) inaktiviert wird.
- Zusatz von Antioxidantien.

3.7.3.1 Wirkung von Antioxidantien

Durch ein Antioxidans (AH) werden die bei Start, Kettenwachstum und Kettenverzweigung (cf. Abb. 3.19) entstehenden Oxy- und Peroxyradikale abgefangen (Abb. 3.35).

Tabelle 3.38. Produkte aus Aminosäuren, die bei der Reaktion mit peroxidierenden Lipiden entstehen

Reaktionssystem		Verbindungen aus der Aminosäure
Aminosäure	Lipid	
His	Methyllinoleat	Imidazolmilchsäure, Imidazolessigsäure
Cys	Ethylarachidonat	Cystin, H_2S, Cysteinsäure, Alanin, Cystindisulfoxid
Met	Methyllinoleat	Methioninsulfoxid
Lys	Methyllinoleat	Diaminopentan, Asparaginsäure, Glycin, Alanin, α-Aminoadipinsäure, Pipecolinsäure, 1,10-Diamino-1,10-dicarboxydecan

Abgesehen vom Ethoxyquin spielen in Lebensmitteln nur Antioxidantien mit phenolischen OH-Gruppen eine Rolle, die bei den Rkk. 1 und 2 in Abb. 3.35 durch Resonanz stabilisierte Phenoxyradikale ergeben. Sie können zwar noch weitere Alkoxy- und Peroxyradikale abfangen (Rkk. 3 und 4), sind aber zu reaktionsträge für eine H-Abstraktion aus ungesättigten Acyllipiden. Infolgedessen ist das Wachstum von Radikalketten durch die Bildung relativ stabiler Produkte unterbrochen; die Lipidperoxidation ist gehemmt. Das Reaktionsschema in Abb. 3.35 zeigt, daß von einem Antioxidansmolekül zwei Radikalketten terminiert werden. Der maximal von den Antioxidantien erreichbare stöchiometrische Faktor beträgt demnach n = 2. Bei den Antioxidantien, die in der Praxis eine Rolle spielen, liegt n zwischen 1 und 2. Die Antioxidantien wirken aber nicht nur als Radikalfänger, sie reduzieren auch einen Teil der entstandenen Hydroperoxide zu den Hydroxyverbindungen.

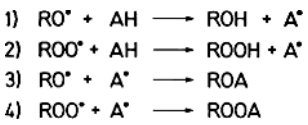
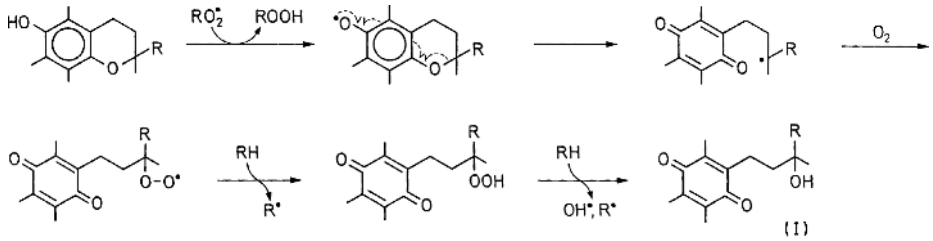


Abb. 3.35. Wirkung von Antioxidantien als Radikalfänger. AH: Antioxidans



(3.81)

3.7.3.2 Antioxidantien in Lebensmitteln

3.7.3.2.1 Natürliche Antioxidantien

Im natürlichen Zellverband sind die ungesättigten Acyllipide erfahrungsgemäß oft recht beständig, da Pflanze und Tier sowohl Antioxidantien als auch Enzyme, wie z.B. die Glutathion-Peroxidase und Superoxid-Dismutase enthalten, die eine Lipidperoxidation hemmen.

Insbesondere bei der Gewinnung von Fetten aus Pflanzen werden Tocopherole (cf. 3.8.3) mitisoliert. Da ausreichende Konzentrationen auch die Raffination überstehen, garantieren die Tocopherole die Stabilität des Fertigproduktes. Ausnahmen sind Soja-, Raps- und Rüböl, bedingt durch den relativ hohen Gehalt an Furanfettsäuren und/oder Linolensäure (cf. 14.3.2.2.5). Der Tocopherol-Gehalt tierischer Fette hängt vom Futter ab.

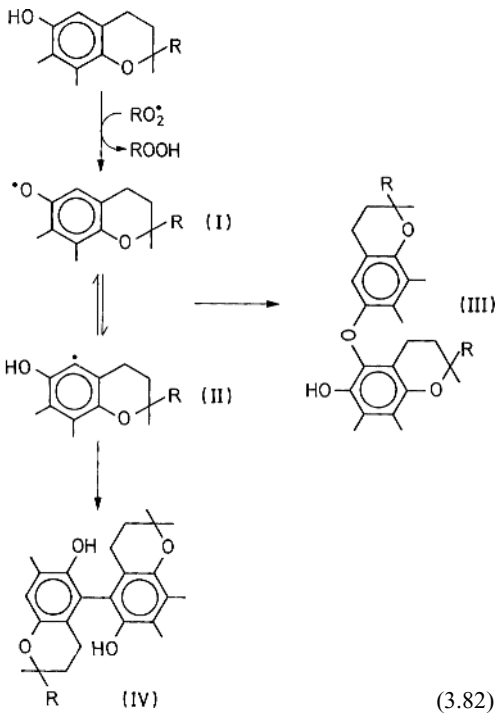
Die antioxidative Wirksamkeit der Tocopherole steigt in der Reihe $\alpha \rightarrow \delta$. Sie verhält sich umgekehrt zur Vitamin-E-Aktivität (cf. 6.2.3) und zur Geschwindigkeit der Reaktion mit Peroxyradikalen. Tab. 3.39 zeigt, daß dabei α-Tocopherol am schnellsten reagiert, auch im Vergleich zu den synthetischen Antioxidantien DBHA und BHT. Die im Vergleich zum α-Tocopherol größere Wirksamkeit des γ-Tocopherols beruht auf der größeren Stabilität des γ-Tocopherols und auf unterschiedlichen Produkten bei der antioxidativen Reaktion.

Tabelle 3.39. Geschwindigkeitskonstanten von Tocopherolen und BHT für die Reaktion 2 in Abb. 3.35 bei 30 °C

Antioxidans	$k(1 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) \cdot 10^{-5}$
α-Tocopherol	23,5
β-Tocopherol	16,6
γ-Tocopherol	15,9
δ-Tocopherol	6,5
2,6-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisol (DBHA)	1,1
2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT)	0,1

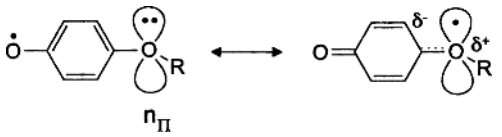
Aus α-Tocopherol entsteht nach Öffnung des Chromanringsystems ein Alkylradikal, das zu einem Hydroxylalkylchinon (I in Formel 3.81) oxidiert wird. α-Tocopherol fängt zwar schneller die bei einer Autoxidation entstehenden Peroxylradikale ab als γ-Tocopherol (Tab. 3.39), doch aus α-Tocopherol entsteht dabei ein Alkylradikal, das im Unterschied zum reaktionsträgen Chromanoxylradikal die Autoxidation ungesättigter Fettsäuren starten kann. Deshalb nimmt auch nach Durchschreiten eines Minimums die Hydroperoxidbildung aus einer ungesättigten Fettsäure mit steigender α-Tocopherolkonzentration zu, während sie beim γ-Tocopherol nicht so stark davon beeinflußt wird. Beim γ-Tocopherol erfolgt keine Öffnung des Chromanrings, sondern es werden Diphenylether- und Biphenyldimere gebildet. Zur Erklärung dieser Reaktionsprodukte wird angenommen (cf. Formel 3.82): Das Peroxyradikal einer Fettsäure abstrahiert ein H-Atom vom γ-Tocopherol. Es entsteht ein Chromanoxylradikal (I), das in das Chromanylradikal (II) übergehen kann. Durch Kombination von (I) und (II) wird das Diphenyletherdimer (III) und durch Kombination von zwei Radikalen (II) das Biphenyldimer (IV) gebildet. Im Unterschied zum p-Chinon aus der Reaktion des α-Tocopherols enthalten die Dimere (III) und (IV) eine bzw. zwei phenolische OH-Gruppen, die noch antioxidativ wirksam sind.

Die höhere Geschwindigkeit der Tocopherole im Vergleich zum DBHA bei der Reaktion mit Per-



(3.82)

oxylradikalen (cf. Tab. 3.39) beruht darauf, daß das bei der H-Abstraktion entstehende Chromanoxylradikal stabiler ist als das Phenoxylradikal. Stabilisiert werden beide Radikaltypen durch folgende Resonanz:

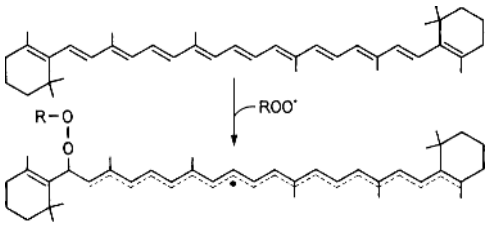


(3.83)

Dieser Resonanzeffekt ist am größten, wenn das Orbital des 2p-Elektronenpaares des Ethersauerstoffs und das halb besetzte Molekülorbital des radikalischen Sauerstoffs parallel zueinander ausgerichtet sind, d.h. senkrecht zur Ebene des aromatischen Rings. Jede Abweichung setzt die Stabilität herab und verlangsamt dadurch die H-Abstraktion. Durch den Einbau in einen Sechsring, der in der *half-chair* Konformation vorliegt, ist der Ethersauerstoff im Chromanoxylradikal so stark fixiert, daß die Abweichung nur 17° beträgt. Im DBHA-Phenoxylradikal ist die Methoxygruppe frei drehbar, so daß sich das Orbital des 2p-Elektronenpaares zur Ebene des aromatischen Ringes orientiert; die Abweichung beträgt somit ≈ 90°. BHT reagiert noch langsamer als DBHA (Tab. 3.39), weil der Ethersauerstoff fehlt.

Ascorbinsäure (cf. 6.3.9) ist in wäßrigen Systemen nur in höheren Konzentrationen (~ 10^{-3} mol/l) als Antioxidans wirksam. In niedrigen Konzentrationen (10^{-5} mol/l) sind insbesondere in Gegenwart von Schwermetallionen, auch prooxidative Wirkungen beobachtet worden.

Die Wirkung der Tocopherole wird durch Zusatz von fettlöslichem Ascorbylpalmitat oder Ascorbinsäure in Verbindung mit einem Emulgator (z.B. Lecithin) gesteigert, da das aus der Rk. 2 in Abb. 3.35 hervorgehende Tocopherolradikal vom Vitamin C schnell zum α-Tocopherol reduziert wird.



(3.84)

Auch Carotinoide können Acylperoxyradikale abfangen. Es entstehen Radikale, die durch Resonanz stabilisiert sind (Formel 3.84) und keine Lipidperoxidation starten können. β-Carotin ist in einer Konzentration von 5×10^{-5} mol/1 am aktivsten, in höheren Konzentrationen überwiegt die prooxidative Wirkung. Auch der Sauerstoffpartialdruck ist kritisch; er sollte unter 150 mm Hg liegen.

Phenolische Verbindungen (cf. 18.1.2.5) spielen verbreitet in pflanzlichen Geweben eine Rolle als Antioxidantien. Der Schutz, den einige Gewürze (z.B. Salbei, Rosmarin u.a.) und Tee-Extrakte gegen die Fettautoxidation bieten, beruht auf diesen Inhaltsstoffen (cf. 21.2.5.1 u. 22.1.1.4). Die antioxidative Wirkung der Phenole hängt vom pH ab. Im sauren Medium (pH 4) ist sie niedrig, im Alkalischen (pH 8), wenn das Phenolation vorliegt, hoch.

Tabelle 3.40. Relative antioxidative Aktivität (RAA) von Flavonoiden, Cumarinen und Hydroxyzimtsäuren[a,b]

Verbindung	RAA × 100
α-Tocopherol	100
Quercetin (cf. Formel 18.31)	90
Cyanidin	90
Catechin (cf. Formel 18.20)	22
6,7-Dihydroxyflavon	70
7,8-Dihydroxyflavon	63
7,8-Dihydroxycumarin	3,3
Ferulasäure	< 0,1
Kaffeesäure	< 0,1

[a] Testsystem: Linolsäuremizellen stabilisiert mit Na-Dodecylsulfat (pH 7,4; T: 50 °C).

[b] RAA unter Bezug auf die Aktivität des α-Tocopherols.

Bei der Stabilisierung von Linolsäuremizellen ist die antioxidative Aktivität des Quercetins annähernd so groß wie die des α-Tocopherols (Tab. 3.40). Auch die Aktivität der beiden synthetischen Dihydroxyflavone ist mit 70% bzw. 63% noch hoch. Es kommt demnach nicht nur auf die Anzahl der OH-Gruppen im Molekül an, sondern auf das Vorhandensein von OH-Gruppen in ortho-Stellung. Dieses Merkmal reicht aber nicht aus zur Erklärung der hohen Aktivität des Quercetins im Vergleich zu der des Catechins, das 4mal schwächer wirksam ist (Tab. 3.40), obwohl die OH-Muster übereinstimmen. Offensichtlich erhöht die Carbonylgruppe, die im Catechin fehlt, durch Elektronenzug, der sich über die 2,3-Doppelbindung fortsetzt, die Stabilität des Phenoxylradikals, das aus der Abfangreaktion von Peroxylradikalen mit Quercetin hervorgeht. Ein weiterer Faktor ist die Lipophilie. Catechin ist hydrophober als Kaffeesäure, die bei pH 7,4 als Anion vorliegt und deshalb in die Linolsäuremizelle nicht eindringen kann. Kaffeesäure ist aus diesem Grund unter den in Tab. 3.40 angegebenen Versuchsbedingungen kein Antioxidans, trotz OH-Gruppen in ortho-Stellung.

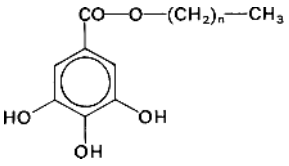
Beim Räuchern werden im Holz vorkommende Polyphenole wie Lignin zu flüchtigen Phenolen gecrackt, die u.a. antioxidativ in den Räucherwaren wirksam sind.

Auch wurde gezeigt, daß Vanillin bei Lebensmitteln, in denen sein Aroma erwünscht ist, als Antioxidans eine erhebliche Rolle spielen kann. Hinzuweisen ist auch noch auf die antioxidative Wirkung von Produkten der *Maillard*-Reaktion, den Reduktonen (cf. 4.2.4.4).

3.7.3.2.2 Synthetische Antioxidantien

Für den praktischen Gebrauch müssen die Antioxidantien folgende Bedingungen erfüllen: Sie dürfen nicht toxisch sein; sie sollen in geringer Konzentration (0,01–0,02%) hochwirksam sein und sich an der Oberfläche der Fettphase anreichern. Für O/W-Emulsionen sind deshalb stark lipophile Antioxidantien (niedriger HLB-Wert, z.B. BHA, BHT, Tocopherole, Dodecylgallat) besonders geeignet. Umgekehrt sind die stärker polaren Antioxidantien TBHQ und Propylgallat bei Fetten und Ölen besonders aktiv, da sie sich an der Grenzfläche Fett/Luft anreichern.

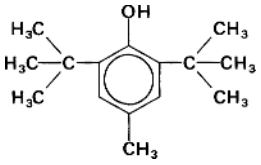
Die Antioxidantien sollen durch in der Lebensmitteltechnik übliche Prozesse nicht verändert werden. Die hier angesprochene Stabilität wird auch als „*carry-through-effect*" bezeichnet. Von den künstlich hergestellten Antioxidantien spielen weltweit eine Rolle:



(3.85)

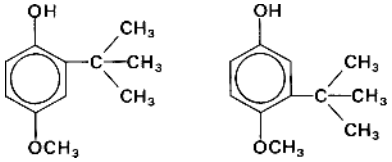
Propyl-(n = 2), Octyl-(n = 7) und

Dodecyl-(n = 11) gallat



(3.86)

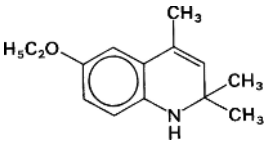
2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT)



(3.87)

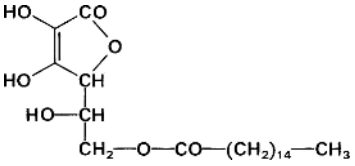
tert-Butyl-4-hydroxyanisol (BHA)

Das BHA ist ein Gemisch von zwei Isomeren.



(3.88)

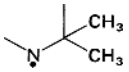
6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin (Ethoxyquin)



(3.89)

Ascorbylpalmitat

ESR-Messungen zeigen, daß der größte Teil des Ethoxyquins als freies Radikal



(3.90)

vorliegt, das sich durch Dimerisierung stabilisiert. Das Radikal ist die antioxidativ wirksame Spezies. tert-Butylhydrochinon (die Abkürzung TBHQ leitet sich ab von „tertiary butyl hydroquinone“) ist ein besonders wirksames Antioxidans und dient u.a. zur Stabilisierung von Sojaöl. Bei der Verarbeitung von BHA, TBHQ und BHT ist zu beachten, daß sie bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Wasserdampf flüchtig sind.

Die Anwendung von Antioxidantien wird durch lebensmittelrechtliche Vorschriften in den einzelnen Ländern unterschiedlich geregelt.

Die Wirksamkeit der Antioxidantien kann durch vergleichende Untersuchungen, z.B. mit Hilfe des „Antioxidativen Faktors (AF)“ ermittelt werden:

$$AF = \frac{I_a}{I_o} \qquad (3.91)$$

I_a: Induktionsperiode des Fettes (cf. 3.7.2.1.1) mit Antioxidans.

I_0: Induktionsperiode des Fettes ohne Antioxidans.

Danach ist ein Antioxidans um so wirksamer, je größer AF ist. Am Beispiel einer Schmalzprobe

Tabelle 3.41. Zusatz (0,02%) verschiedener Antioxidantien zu raffiniertem Schweineschmalz

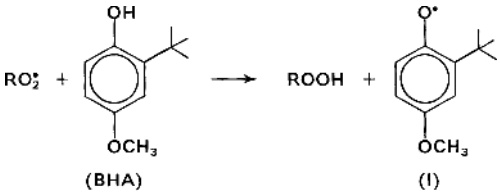
Antioxidans	AF	Antioxidans	AF
d-α-Tocopherol	5	Octylgallat	6
dl-γ-Tocopherol	12	Ascorbylpalmitat	4
BHA	9,5	BHA und BHT[a]	12
BHT	6		

[a] Von jeder Verbindung 0,01%.

zeigt Tab. 3.41, daß vom BHA im Vergleich zum BHT die größere antioxidative Wirksamkeit ausgeht. Dies ist auch verständlich, da beim BHT die Reaktionen mit den Radikalen (Rk 1 u. 2 in Abb. 3.35) durch die beiden sperrigen tert-Butylreste behindert werden. Zu beachten ist, daß die Wirkung des Antioxidans nicht nur von der Art, sondern auch von der Vorbelastung des Fettes abhängt. Die in Tab. 3.41 angegebenen Daten besitzen deshalb nur orientierenden Charakter.

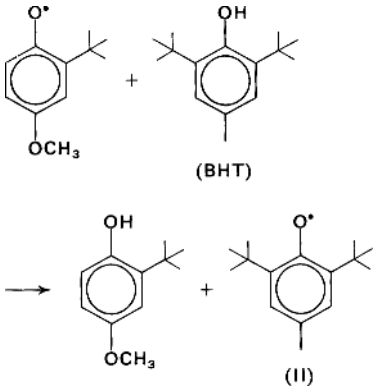
In Kombination sind BHA und BHT wirksamer (Tab. 3.41) als einzeln.

Zur Erklärung wird angenommen, daß das aus dem BHA gemäß Reaktion Nr. 2 (Abb. 3.35) hervorgehende Phenoxyradikal (I)



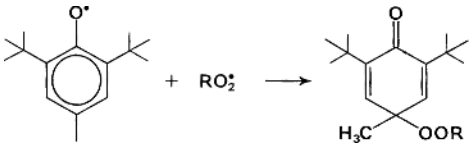
(3.92)

über eine schnelle Folgereaktion vom BHT wieder regeneriert wird:



(3.93)

Das aus dem BHT stammende Phenoxyradikal (II) kann ein weiteres Peroxyradikal abfangen:



(3.94)

Propylgallat steigert zwar die Wirkung des BHA, nicht aber die des BHT. Ascorbylpalmitat, das allein nur schwach wirksam ist, unterstützt besonders das γ-dl-Tocopherol.

3.7.3.2.3 Synergisten

Hierunter versteht man Substanzen, die die Wirkung der Antioxidantien verstärken. In erster Linie gehören dazu Lecithin, Aminosäuren, Citronen-, Phosphor-, Citracon- und Fumarsäure, d.h. Verbindungen, die Schwermetallionen komplex binden können. Ein Start der Lipidautoxidation durch Schwermetallkatalyse (cf. 3.7.2.1.6) wird so verhindert. Die in Tab. 3.42 zusammengestellten Ergebnisse zeigen die synergistische Wirkung der Citronen- und Phosphorsäure in Kombination mit Laurylgallat. Während die Citronensäure die Wirkung des Antioxidanses in Gegenwart aller drei Schwermetalle erhöht, ist die Phosphorsäure nur bei Kupfer und Nickel, nicht aber gegenüber Eisen aktiv. Die Ursachen für diese Unterschiede sind noch nicht geklärt. Citronensäure verdient auch deshalb den Vorzug, weil Phosphorsäure die Polymerisation der Fette beim Erhitzen fördert.
Die synergistische Wirkung von Phospholipiden ist unterschiedlich. Ein Zusatz von Dipalmitoylphosphatidyl-ethanolamin (0,1-0,2 Gew.-%) zu Schmalz steigert bei höherer Temperatur (> 80 °C) die antioxidative Aktivität u.a. von α-Tocopherol, BHA, BHT und Propylgallat. Phosphatidylcholin ist dagegen inaktiv.
Bei der unter 3.7.3.2 beschriebenen Reaktion der Ascorbinsäure mit Tocopherolradikalen handelt es sich auch um einen Synergismus.

Tabelle 3.42. Synergistische Wirkung von Citronen- (C) und Phosphorsäure (P) in Kombination mit Laurylgallat (LG)

Schmalz mit Zusatz von	AF bei Zusatz von				
	0,01% C	0,01% P	0,01% LG	0,01% LG + 0,01% C	0,01%LG + 0,01% P
0,2 ppm Cu	0,3	0,2	0,9	4,7	4,1
2 ppm Fe	0,6	0,5	0,1	5,7	0,2
2 ppm Ni	0,5	0,6	3,0	7,0	4,4

3.7.3.2.4 Prooxidative Wirkung

Die Aktivität von Antioxidantien kehrt sich unter bestimmten Bedingungen um: sie werden zu Prooxidantien. Eine Möglichkeit, wie α-Tocopherol peroxidativ wirksam werden kann, ist in Formel 3.81 angegeben. Eine andere wird im Entstehen des Chromanoxylradikals in so hohen Konzentrationen gesehen, dass es trotz der unter 3.7.3.1 angesprochenen Reaktionsträgheit in einem gewissen Umfang H-Atome aus ungesättigten Acyllipiden abstrahiert und dadurch eine Lipidperoxidation startet. Verhindert wird diese auch ernährungsphysiologisch unerwünschte Reversion der Aktivität durch Co-Antioxidantien, die, wie z.B. Vitamin C (cf. 3.7.3.2.1), das Chromanoxylradikal zum α-Tocopherol reduzieren können.
Ascorbinsäure wird in Gegenwart von Schwermetallionen, z.B. $Fe^{3\oplus}$, zum Peroxidans. Sie reduziert $Fe^{3\oplus}$ zum $Fe^{2\oplus}$, das mit Sauerstoff oder H_2O_2 Superoxidradikalanionen bzw. Hydroxylradikale produzieren kann (*Fenton*-Reaction, cf. 3.7.2.1.8).
Auch bei Anwendung von Carotinoiden und Flavonoiden in höheren Konzentrationen wurden prooxidative Effekte beobachtet.

3.7.4 Erhitzen von Fetten (Fritieren)

Zu den Zubereitungsmethoden, die verbreitet angewendet werden, gehört das Fritieren. Fleisch, Fisch, Gebäck, Kartoffelscheiben u.a. werden in ein auf ca. 180 °C erhitztes Fett getaucht und sind nach einigen Minuten gar. Die Fette verändern sich erheblich bei längerem Erhitzen. Aus einigen Meßwerten, die z.B. für ein partiell hydriertes Sojaöl in Tab. 3.43 zusammengestellt sind, geht hervor, daß beim Erhitzen u.a. Doppelbindungen reagieren, was zu einer Abnahme der Jodzahl führt. Aus den Veränderungen der

Tabelle 3.43. Veränderungen eines partiell hydrierten Sojaöls beim Erhitzen[a]

	Frisches Öl	Erhitztes Öl
Jodzahl	108,9	101,3
Verseifungszahl	191,4	195,9
Freie Fettsäuren[b]	0,03	0,59
Hydroxylzahl	2,25	9,34
DG	1,18	2,73
Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)		
14:0	0,06	0,06
16:0	9,90	9,82
18:0	4,53	4,45
18:1 (9)	45,3	42,9
18:2 (9, 12)	37,0	29,6
18:3 (9, 12, 15)	2,39	1,67
20:0	0,35	0,35
22:0	0,38	0,38
Andere	0,50	0,67

[a] Das Öl wurde 80 h (8 h/Tag) auf 195 °C erhitzt.Angefeuchtete Baumwollbälle wurden zur Simulation des Fritierprozesses 30 min erhitzt (17 Vorgänge/Tag).

[b] Gew.-% (als Ölsäure).

Fettsäurezusammensetzung (Tab. 3.43) folgt, daß beim Sojaöl die Linolsäure am stärksten betroffen ist. Gebildete Peroxide fragmentieren sofort durch die thermische Belastung. Es entstehen u.a. Verbindungen mit Hydroxygruppen, so daß die Hydroxylzahl zunimmt (Tab. 3.43); Peroxidbestimmungen sind hier ungeeignet für Aussagen über den Zustand des Fettes.

Die ungesättigten TG polymerisieren beim Erhitzen, so daß die Viskosität des Fettes steigt. Es entstehen di- und trimere TG, deren Zunahme mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) verfolgt werden kann (Abb. 3.36).

Vor oder nach Methanolyse der Probe ist die GPC auch als erster Schritt geeignet zur Analyse der Vielzahl von Reaktionsprodukten, die beim Fritieren entstehen. Die monomeren Methylester werden über die Harnstoffaddukte weiter fraktioniert, wobei sich die cyclischen Fettsäuren im Überstand anreichern. Die dimeren Methylester können durch RP-HPLC vorgetrennt und nach Silylierung der HO-Gruppen durch GC/MS analysiert werden.

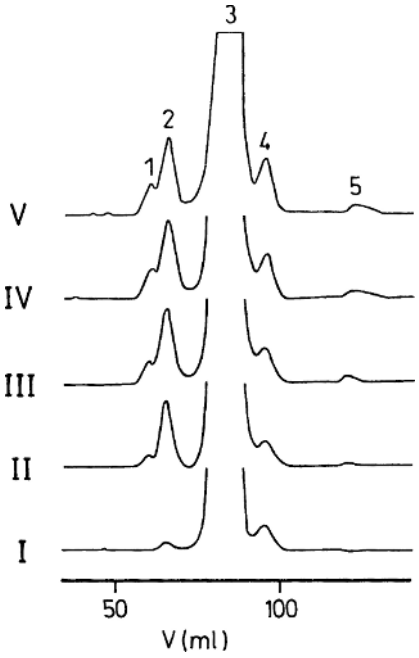


Abb. 3.36. Gelpermeationschromatographie eines erhitzten Sojaöles (nach *J. A. Rojo* u. *E. G. Perkins*, 1987). Proben des Öls (Zusammensetzung und Erhitzungsbedingungen in Tab. 3.41) wurden sofort (**I**) sowie nach 8 h (**II**), 24 h (**III**), 48 h (**IV**) und 80 h (**V**) analysiert
1 Trimere TG, *2* Dimere TG, *3* TG, *4* DG, *5* freie Fettsäuren

Beim Erhitzen entsteht eine große Zahl von Produkten, da die Selektivität der Radikal-Reaktionen weitgehend aufgehoben ist. Zur Verdeutlichung der Reaktionstypen, mit denen beim Fritieren und Braten in der Fettphase gerechnet werden muß, dient die in Tab. 3.44 zusammengestellte Übersicht. Einige der aufgeführten Reaktionen sollen an Beispielen vertieft werden.

3.7.4.1 Autoxidation gesättigter Acyllipide

Oberhalb einer Temperatur von 60 °C nimmt die Selektivität der Autoxidation ab, da gebildete Hydroperoxide sofort in Hydroxy- und Alkoxyradikale zersetzt werden (gemäß Rk 4 in Abb. 3.19), die auf Grund ihrer hohen Reaktivität H-Atome auch aus gesättigten Fettsäuren abstrahieren kön-

Tabelle 3.44. Übersicht über die beim Erhitzen von Fetten ablaufenden Reaktionen

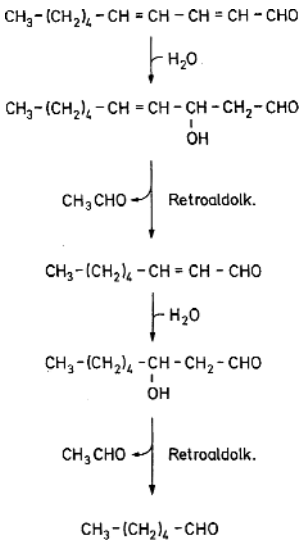
Erhitzen des Fettes	Reaktion	Produkte
1. ohne Fritiergut	Autoxidation Isomerisierung Polymerisation	Flüchtige Säuren Aldehyde Ester Alkohole Epoxide Verzweigte Fettsäuren Dimere Mono- und bicyclische Verbindungen Aromaten Verbindungen mit trans-Doppelbindungen Wasserstoff, CO_2
2. mit Fritiergut	wie 1., zusätzlich Hydrolyse	wie 1., zusätzlich freie Fettsäuren Mono- und Diacylglyceride Glycerin

Tabelle 3.45. Flüchtige Verbindungen aus erhitztem Tristearin[a]

Verbindungsklasse	Anteil (%)	C-Zahl	Hauptverbindungen
Alkohole	2,7	4–14	n-Octanol n-Nonanol n-Decanol
γ-Lactone	4,1	4–14	γ-Butyrolacton γ-Pentalacton γ-Heptalacton
Alkane	8,8	4–17	n-Heptadecan n-Nonan n-Decan
Säuren	9,7	2–12	n-Hexansäure n-Pentansäure n-Buttersäure
Aldehyde	36,1	3–17	n-Hexanal n-Heptanal n-Octanal
Methylketone	38,4	3–17	2-Nonanon 2-Heptanon 2-Decanon

[a] Das Tristearin wurde auf 192 °C in Gegenwart von Luft erhitzt.

nen. Aus diesen Reaktionen geht eine Vielzahl von Verbindungen hervor. Tab. 3.45 zeigt am Beispiel des Tristearins, daß dabei bevorzugt eine Reihe von Aldehyden und Methylketonen auftritt. Beide Verbindungsklassen entstehen auch beim Abbau von freien Fettsäuren. Diese werden durch Hydrolyse aus den Triglyceriden freigesetzt oder stammen aus der Oxidation von Aldehyden.



(3.95)

Eine thermisch induzierte β-Oxidation gefolgt von einer Decarboxylierung führt zu den Methylketonen (Abb. 3.37), während aus der β-Spaltung der Hydroperoxide, die bei erhöhter Temperatur unselektiv abläuft (vgl. den Unterschied zu 3.7.2.1.9), Aldehyde hervorgehen (Abb. 3.38). Ungesättigte Aldehyde mit einer Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylgruppe werden beim Fritierprozeß schnell abgebaut (cf. Formel 3.95). Addition von Wasser ergibt zunächst einen 3-Hydroxyaldehyd, der dann durch eine von der Hitze beschleunigte Retroaldolkondensation gespalten wird. Beispiele sind der Abbau von (E,Z)-2,6-Nonadienal zu (Z)-4-Heptenal und Acetaldehyd sowie von 2,4-Decadienal zu 2-Octenal und Acetaldehyd.

Unter den flüchtigen Verbindungen kommen intensive Geruchsstoffe vor. Insbesondere (E,Z)- und (E,E)-2,4-Decadienal sind für den angenehmen Fritiergeschmack verantwortlich (cf. 5.2.7). Da solche Verbindungen beim thermischen Abbau von Linolsäure entstehen, ergeben Fette, die diese Fettsäure enthalten, ein besseres Aroma.

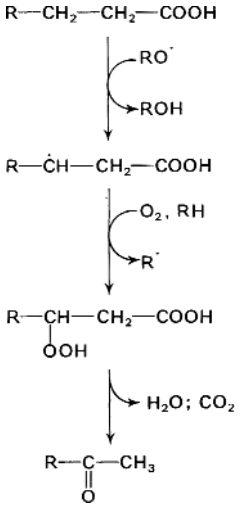


Abb. 3.37. Autoxidation gesättigter Fettsäuren: Hypothese über die Bildung der Methylketone

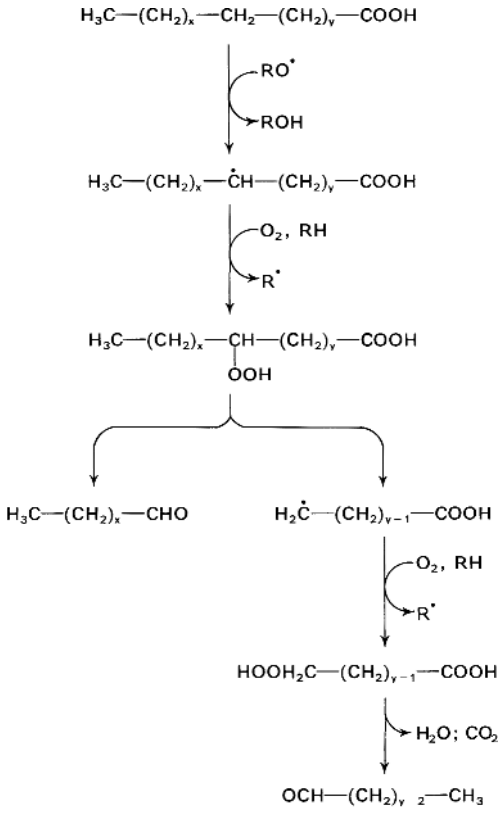
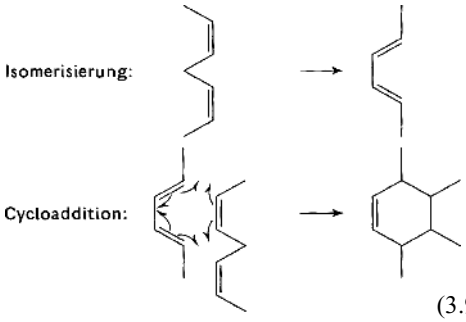


Abb. 3.38. Autoxidation gesättigter Fettsäuren: Hypothese über die Bildung flüchtiger Aldehyde

Wird ein Fett zu lange thermisch belastet, dann machen sich die flüchtigen Verbindungen unangenehm im Aroma bemerkbar und führen zum Verderb.

3.7.4.2 Polymerisation

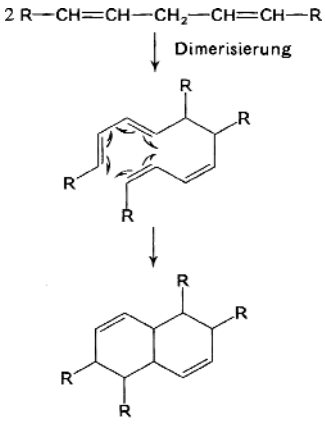
Beim Erhitzen werden Isolen- in Konjugenfettsäuren umgelagert, die dann über eine 1,4-Cycloaddition die sogenannten *Diels-Alder*-Addukte ergeben:



(3.96)

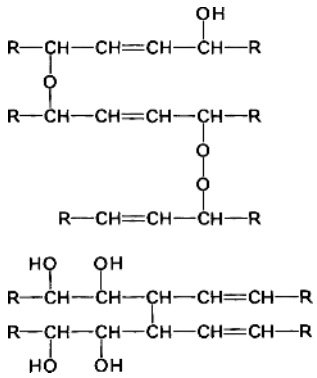
Die Seitenketten der entstehenden tetrasubstituierten Cyclohexenderivate werden durch Oxidation unter Einführung von Oxo-, Hydroxy- oder Carboxyl-Gruppen verkürzt. Der Cyclohexenring aromatisiert leicht, so daß auch Verbindungen, die sich von der Benzoesäure ableiten, entstehen können.

Die Fettsäure- oder Triacylglyceridradikale, die durch Abstraktion eines H-Atoms entstehen, können, wenn Folgereaktionen mit Sauerstoff zunächst ausbleiben, dimerisieren und dann cyclisieren:



(3.97)

In Gegenwart von Sauerstoff entstehen auch noch Polymere, die über Ether- oder Peroxidbindungen verbrückt sind, und Hydroxy-, Oxo- oder Epoxy-Gruppen enthalten. Folgende Strukturen wurden u.a. identifiziert:



(3.98)

Solche Verbindungen sind unerwünscht, da sie nachhaltig den Geschmack mindern und auf Grund der OH-Gruppen als grenzflächenaktive Stoffe das Schäumen verursachen.

Abgesehen von geruchlichen und geschmacklichen Mängeln wird ein thermisch belastetes Fett als verdorben bewertet, wenn $\geq$ 1% oder $\geq$ 0,7% (bei Absinken des Rauchpunktes auf $\leq$ 170 °C) petrolether-unlösliche oxidierte Fettsäuren entstanden sind. Die Beständigkeit der Öle und Fette beim Erhitzen ist unterschiedlich (Tab. 3.46); durch Hydrierung der Doppelbindungen wird sie erhöht.

Tabelle 3.46. Relative Fritierbeständigkeit (RFB) verschiedener Öle und Fette

Öl- bzw. Fettsorte	RFB	Öl- bzw. Fettsorte	RFB
Sonnenblumenöl	1,0	Butterschmalz	2,3
Rüböl	1,0	Kokosfett	2,4
Sojaöl	1,0	Rindertalg	2,4
Erdnußöl	1,2	Sojaöl, gehärtet	2,3
Palmöl	1,5	Erdnußöl,	
Schweineschmalz	2,0	gehärtet	4,4

3.7.5 Radiolyse

Bei der Radiolyse von Acyllipiden entstehen Alkyl- und Acyloxyradikale, die zu flüchtigen Verbindungen abreagieren. Von Interesse für den Nachweis einer Bestrahlung ist die Bildung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die ein oder zwei C-Atome weniger enthalten als der ursprüngliche Fettsäurerest (Abb. 3.39).

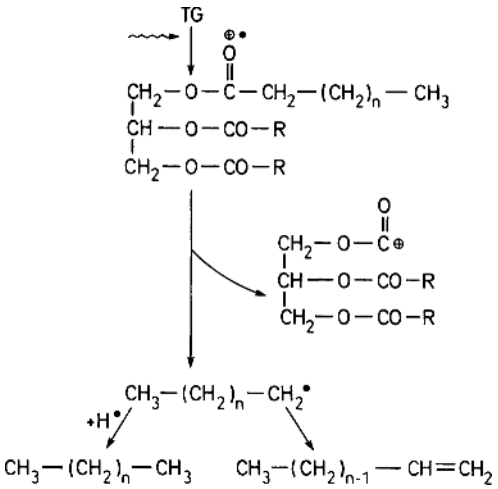


Abb. 3.39. Bildung von Alkanen und 1-Alkenen bei der Radiolyse von gesättigten Triacylglyceriden

Als Indikatoren für die Bestrahlung von Fleisch wurden die Kohlenwasserstoffe 14:1, 15:0, 16:1, 16:2, 17:0 und 17:1 vorgeschlagen, die bei der Radiolyse von Palmitin-, Öl- und Stearinsäure entstehen. Es wurde gezeigt, daß ihre Konzentrationen im Fett dosisabhängig zunehmen, z.B. bei Hühnerfleisch (Abb. 3.40).

Alkylcyclobutanone sind eine weitere Gruppe von Verbindungen, die als Indikatoren für eine Bestrahlung in Frage kommen. Sie gehen aus Triacylglyceriden hervor (cf. Formel 3.99), entstehen aber nicht beim Erhitzen, z.B. von Fleisch, oder beim mikrobiellen Verderb. Bei der Bestrahlung von Hühnerfleisch mit einer Dosis von 1 kGy wurden 0,72 µg 2-Dodecylcyclobutanon pro g Lipid nachgewiesen. Der Indikator ist stabil, denn in 18 Tagen sank dieser Wert nur um 15%.

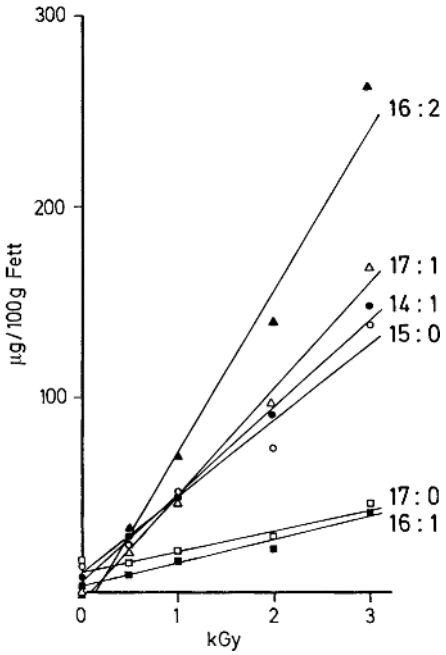
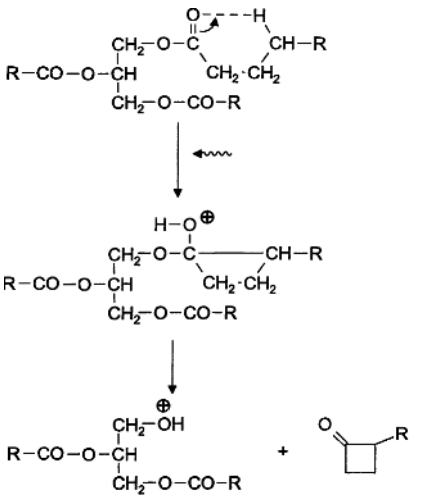


Abb. 3.40. Zunahme der Konzentration von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Strahlendosis bei der Bestrahlung von Hühnerfleisch (nach *Nawar* et al., 1990)



(3.99)

Die Dosis, die zur Dekontamination von Fleisch und Gewürzen angewandt wird, liegt im Bereich von 3–30 kGy. Die hier angesprochenen chemischen Reaktionen sind demnach zu erwarten. Zur Behandlung von Obst und Gemüse werden, wie die folgenden Beispiele zeigen, wesentlich geringere Dosen angewandt: Desinfektion von Früchten und Nüssen (0,15–0,5 kGy), Hemmung der Keimung von Kartoffeln, Zwiebeln, Knoblauch (0,2–0,15 kGy), Verzögerung der Reifung von Bananen, Mango, Papaya (0,12–0,75 kGy). Ein chemischer Nachweis der Bestrahlung ist somit bei diesen Lebensmitteln recht schwierig.

3.7.6 Mikrobieller Abbau von Acyllipiden zu Methylketonen

Die kurz- und mittelkettigen Fettsäuren, die im Milchfett, Kokos- und Palmöl vorkommen, werden von bestimmten Schimmelpilzen u.a. zu Methylketonen abgebaut. Dazu befähigt sind eine Reihe von *Penicillium*- und *Aspergillus*-Arten, sowie einige *Ascomyceten, Phycomyceten* und *Fungi imperfecti*.

Die Mikroorganismen hydrolysieren zunächst die Triacylglyceride enzymatisch (cf. 3.7.1) und bauen dann auf einem Seitenweg der β-Oxidation (Abb. 3.41) die Fettsäuren $< C_{14}$ zu Methylketonen ab, deren C-Gerüste gegenüber den Fettsäuren um ein C-Atom verkürzt sind. Offensichtlich ist die Thiohydrolase-Aktivität in diesen Schimmelpilzen größer als die β-Ketothiolase-Aktivität, so daß an Stelle der thioklastischen Spaltung des β-Ketosäure-thioesters (vgl. Lehrbücher der Biochemie) dessen Hydrolyse tritt. Die freigesetzte β-Ketosäure wird rasch enzymatisch decarboxyliert, und von den entstehenden Methylketonen wird ein Teil zu den entsprechenden 2-Alkanolen reduziert.

Im Vergleich zu den Aldehyden liegen die Geruchsschwellenkonzentrationen der Methylketone deutlich höher (cf. Tab. 3.32 und 3.47). Dennoch spielen sie als Aromastoffe eine Rolle, wobei ihr Beitrag zum Aroma der Schimmelkäse (cf. 10.2.8.3) besonders hervorzuheben ist. Unangenehm machen sich dagegen die Methylketone beim Kokos- und Palmkernöl bzw. bei Zubereitungen, die diese Fette oder Milchfett enthalten, bemerkbar. Der von ihnen hervorgerufene Aromafehler wird als „Parfümranzigkeit“ bezeichnet.

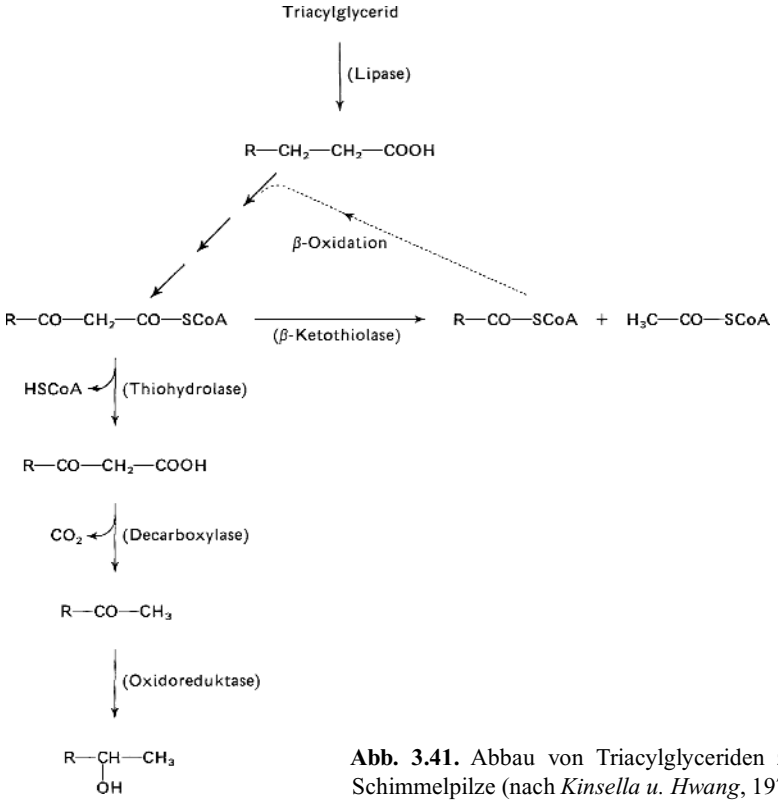


Abb. 3.41. Abbau von Triacylglyceriden zu Methylketonen durch Schimmelpilze (nach *Kinsella u. Hwang*, 1976)

Tabelle 3.47. Sensorische Eigenschaften von Methylketonen

Verbindung	Geruchsqualität	Geruchsschwelle (ppb) in Wasser
2-Pentanon	fruchtig, nach Bananen	2 300
2-Hexanon		930
2-Heptanon	würzig	650
2-Octanon	blumig, grün	190
2-Nonanon	blumig, fettig	190

3.8 Bestandteile des Unverseifbaren*

Von Ausnahmen abgesehen, enthalten Fette 0,2–1,5% unverseifbare Verbindungen (Tab. 3.48), die aus einer Lösung der Seifen (Alkalisalze der Fettsäuren) durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel isoliert werden können.

Zu den Bestandteilen des Unverseifbaren gehören Kohlenwasserstoffe, Sterine, Tocopherole und Carotinoide. Weiterhin können Fremdbestandtei-

Tabelle 3.48. Gehalt einiger Fette an unverseifbaren Bestandteilen

Fett bzw. Öl	Unverseifbare Bestandteile (%)	Fett bzw. Öl	Unverseifbare Bestandteile (%)
Soja	0,6–1,2	Raps	0,7–1,1
Sonnenblumen	0,3–1,2	Shea	3,6–10,0
Kakao	0,2–0,3	Schweineschmalz	0,1–0,2
Erdnuß	0,2–4,4	Dornhai (raff.)	15–17
Oliven	0,4–1,1	Hering (raff.)	0,7–1,0
Palm	0,3–0,9		

* Hierzu gehören auch die unter 3.6.2 beschriebenen freien Fettalkohole und deacylierten Alkoxylipide.

le wie Mineralöle, Weichmacher und Biozide im Unverseifbaren vorkommen.
Jede Verbindungsklasse des Unverseifbaren besteht aus einer Reihe von Komponenten, wobei unsere Kenntnisse über die vorkommenden Verbindungen sich durch die Fortschritte in der Analytik gerade im letzten Jahrzehnt stark erweitert haben.
Ziel von Untersuchungen über die Zusammensetzung des Unverseifbaren ist u.a. der Nachweis von Verbindungen, die als Indikatoren für die verschiedenen Fettarten analytisch genutzt werden können.

3.8.1 Kohlenwasserstoffe

Sämtliche Öle enthalten Kohlenwasserstoffe mit gerader und ungerader C-Zahl (C_{11} bis C_{35}). Besonders reich an diesen Verbindungen sind das Oliven- und Reisöl sowie bestimmte Seetieröle. Hauptkohlenwasserstoff des Oliven- (1–7 g/kg) und des Reisöls (3,3 g/kg) ist ein lineares Triterpen, das Squalen:



(3.100)

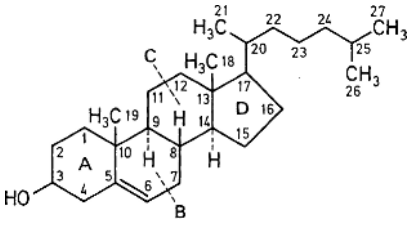
Als Indikator für Olivenöl wird es analytisch genutzt (cf. Tab. 14.25).
In wesentlich höheren Konzentrationen kommt Squalen in den Leberölen von Seetieren vor. So bestehen Leberöle von Haifischen zu 30% aus Squalen, neben 7% Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) und etwas Phytan (3,7,11,15-Tetramethylhexadecan).

3.8.2 Steroide

Das Unverseifbare der Speisefette enthält eine Reihe von cyclischen Triterpenen, deren Strukturen in Beziehung zu den Steroiden stehen. Quantitativ stehen die Sterine im Vordergrund, bei denen es sich um 3β-Hydroxysteroide handelt. Besonders vielfältig ist das Sterinspektrum der Pflanzenfette, in dem neben den Desmethylnoch 4-Methyl- und 4,4-Dimethylsterine vorkommen.

3.8.2.1 Struktur, Nomenklatur

Das Gerüst der Steroide besteht aus vier kondensierten Ringen A–D; die Ringe A, B und C liegen in der Sesselform vor und Ring D ist fast eben. Während die Ringe B und C sowie C und D transverknüpft sind, kommen bei A und B cis- und trans-Verknüpfungen vor. Im Cholest-5-en-3β-ol (Cholesterin)



(3.101)

ist die Isomerie der Ringverknüpfung A/B durch die vom C-5 ausgehende Doppelbindung aufgehoben.
Nach Übereinkunft wird die sterische Anordnung der Substituenten sowie der H-Atome an den Verknüpfungsstellen der Ringe auf die angulare Methylgruppe am C-10 bezogen. Liegt das Ringsystem eines Sterins in der Papierebene und ragt dabei die Methylgruppe am C-10 nach oben, so werden sämtliche Substituenten und H-Atome, die sich dazu in trans-Stellung, d.h. unterhalb der Papierebene befinden, als α-ständig bezeichnet bezeichnet und ihre Bindungen durch punktierte Linien symbolisiert. β-Ständige Substituenten, deren Bindung durch eine ausgezogene Linie dargestellt wird, befinden sich in cis-Stellung zur Methylgruppe am C-10.
Im Cholesterin (cf. Formel 3.101) sind die OH-Gruppe, die Methylgruppe am C-13, die Seitenkette am C-17 und das H-Atom am C-8 β-ständig und die H-Atome am C-9, C-14 und C-17 α-ständig. Diese Sterine, die nicht am C-4 methyliert sind, werden auch als Desmethylsterine bezeichnet.

3.8.2.2 Steroide in tierischen Lebensmitteln

3.8.2.2.1 Cholesterin

Cholesterin entsteht bei der Biosynthese (vgl. Lehrbücher der Biochemie) aus Squalen. Es ist das Hauptsteroid der Säugetiere und kommt frei

Tabelle 3.49. Cholesteringehalt einiger Lebensmittel

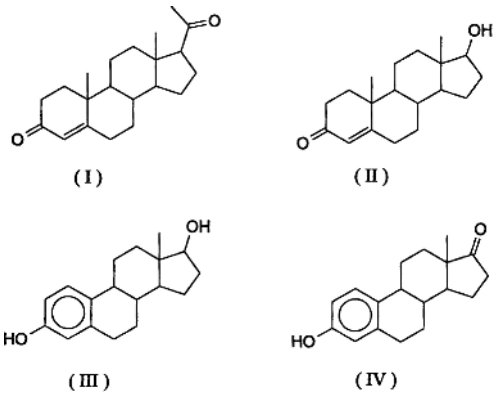
Lebensmittel	Menge (mg/100 g)
Kalbshirn	2 000
Eidotter[a]	1 010
Schweinenieren	410
Schweineleber	340
Butter	215–330
Schweinefleisch, mager	70
Rindfleisch, mager	60
Heilbutt	50

[a] Eiklar enthält kein Cholesterin.

und verestert mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in den Lipiden vor. Über den Cholesteringehalt einiger Lebensmittel informiert Tab. 3.49.

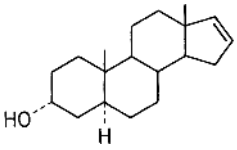
Die Autoxidation des Cholesterins, die von Peroxyradikalen mehrfach ungesättigter Fettsäuren beschleunigt wird, verläuft über die Intermediate 3β-Hydroxycholest-5-en-7α- und -7β-hydroperoxid, von denen das 7β-Epimere durch die quasiäquatoriale Konformation stabiler ist und bevorzugt entsteht. Im Unterschied zur Autoxidation entsteht bei der fotosensibilisierten Oxidation (Reaktion mit Singulett-O_2) von Cholesterin das 3β-Hydroxycholest-6-en-5α-hydroperoxid. Von den zahlreichen Folgeprodukten der Hydroperoxide treten Cholest-5-en-3β,7α-diol, Cholest-5-en-3β,7β-diol, 3β-Hydroxycholest-5-en-7-on, 5,6β-Epoxy-5β-cholestan-3β-ol und 5α-Cholestan-3β,5,6β-triol bei einer Autoxidation des Cholesterins stärker in Erscheinung und wurden als Nebenbestandteile einiger Lebensmittel (Eidotterpulver, Vollmilchpulver, Butterschmalz, erhitztes Fleisch) nachgewiesen. Eine Quantifizierung dieser Oxidationsprodukte ist schwierig, da bei der Aufarbeitung der Proben große Verluste auftreten können, z.B. beim polaren Cholestantriol. Außerdem entstehen leicht Artefakte, so daß die Werte auch zu hoch sein können. Quantitative Angaben in der Literatur sind deshalb häufig nur Näherungen.

Das Cholesterin ist im tierischen Organismus Ausgangspunkt für die Synthese anderer Steroide, z.B. der Sexualhormone und Gallensäuren. GC-MS Analysen und Radio-Immunoassays zeigen, daß aus der Gruppe der Sexualhormone Progesteron (I in Formel 3.102) in tierischen Lebensmitteln am stärksten in Erscheinung tritt. Es reichert sich in der Fettphase an, was relativ hohe Konzentrationen in der Butter zur Folge hat (Tab. 3.50). Spuren dieses Steroids kommen auch in pflanzlichen Lebensmitteln vor. Testosteron (II in Formel 3.102), 3,17-Estradiol (III) und Estron (IV) sind weitere Sexualhormone, die als natürliche Spurenkomponenten von Fleisch und Milch bzw. daraus hergestellten Produkten identifiziert worden sind.



(3.102)

Zu den Stoffwechselprodukten des Cholesterins gehören C_{19}-Steroide, die den Geschlechtsgeruch im Fleisch des Ebers verursachen. Fünf Geruchsstoffe (Tab. 3.51) wurden identifiziert; das 5α-Androst-16-en-3α-ol (cf. Formel 3.103) wurde auch in Trüffeln gefunden (cf. 17.1.2.6.1).



(3.103)

3.8.2.2.2 Vitamin D

Aus dem 7-Dehydrocholesterin, das als Vorstufe bei der Biosynthese des Cholesterins gebildet wird (vgl. Lehrbücher der Biochemie), kann durch eine fotochemische Reaktion das Cholecalciferol (Vitamin D_3) entstehen. Wie in Abb. 3.42

Tabelle 3.50. Progesteron in Lebensmitteln

Lebensmittel	Progesteron (μg/kg)
Rind, männlich[a]	0,01–5
Rind, weiblich[a]	0,5–40
Schwein (Muskel)	1,1–1,8
Huhn	0,24
Truthahn	8,18
Hühnerei	12,5–43,6
Magermilch (0,1% Fett)	1,3–4,6
Vollmilch (3,5% Fett)	9,5–12,5
Sahne (32% Fett)	42–73
Butter (82% Fett)	133–300
Käse (Gouda, 29% Fett)	44
Kartoffeln	5,1
Weizen	0,6–2,9
Maiskeimöl	0,3
Safloröl	0,7

[a] Eßbare Teile.

Tabelle 3.51. Geruchsaktive C_{19}-Steroide

Verbindung	Geruchsschwelle (mg/kg; Öl)
5α-Androst-16-en-3-on	0,6
5α-Androst-16-en-3α-ol	0,9
5α-Androst-16-en-3β-ol	1,2
4,16-Androstadien-3-on	7,8
5,16-Androstadien-3β-ol	8,9

dargestellt, führt Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zu einer Öffnung von Ring B. Das resultierende Präcalciferol wird thermisch unter Verschiebung der Doppelbindung in das Vitamin D_3 umgelagert. Von den Nebenprodukten Lumi- und Tachysterin geht keine Vitamin-D-Wirkung aus. In der Leber und Niere wird das Vitamin D_3 zum eigentlich physiologisch wirksamen 1,25-Dihydroxy-cholecalciferol hydroxyliert.

Beim Menschen wird in der Haut eingelagertes 7-Dehydrocholesterin, das größtenteils aus der Nahrung stammt, durch den UV-Anteil des Sonnenlichtes in das Vitamin D_3 umgewandelt. Das Vorkommen und die physiologische Bedeutung des Vitamin D werden unter 6.2.2 behandelt. Ergosterin (Ergosta-5,7,22-trien-3β-ol), das in Hefe, Schimmelpilzen und Algen vorkommt, ist das Provitamin D_2. Es kann als Indikator für einen Pilzbefall dienen. Für Tomatenprodukte wurde ein Grenzwert von 15 mg/kg Feststoff vorgeschlagen.

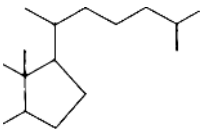
3.8.2.3 Steroide in Pflanzenfetten

Die in Pflanzen vorkommenden Sterine und Stanole (Hydrierungsprodukte der Sterine) werden unter der Bezeichnung „Phytosterole" zusammengefasst. Dazu gehören als bekannteste Vertreter die unter 3.8.2.3.1 aufgeführten Desmethylsterine.

Phytosterole sind ernährungsphysiologisch von Interesse, da sie die Konzentration des Cholesterins im Blutplasma und dort in den LDL (cf. 3.5.1.2) senken. Die Absorption des Cholesterins wird gehemmt, wobei ein signifikanter Effekt bei einer Aufnahme von 1 g/Tag Phytosterol erreicht wird. Da die Nahrung durchschnittlich nur 200–400 mg/Tag Phytosterol liefert, werden Margarinesorten angereichert mit Phytosterolen angeboten. Allerdings sind die freien Sterole in der Fettphase nur schlecht löslich, so dass bei der Herstellung von Margarine Sterolester zum Einsatz kommen, die im Verdauungstrakt hydrolysiert werden. Ausgangsmaterial für Phytosterole sind pflanzliche Öle, aus denen sie extrahiert werden, und Tallöl (schwedisch „tall" = Kiefer), das bei der Papier- und Zellstoffgewinnung als Nebenprodukt anfällt. Tallöl ist reich an Phytostanolen, vorzugsweise β-Sitostanol.

3.8.2.3.1 Desmethylsterine

Cholesterin, das lange als ein Indikator für tierische Fette galt, kommt in geringen Konzentrationen auch in Pflanzen vor (Tab. 3.52). Campe-, Stigma- und Sitosterin, die in den Ölen in höheren Konzentrationen auftreten, sind strukturell mit dem Cholesterin verwandt; verändert ist nur die Seitenkette am C-17. Die folgenden Formelausschnitte zeigen die Unterschiede:



(3.104)

Cholesterin

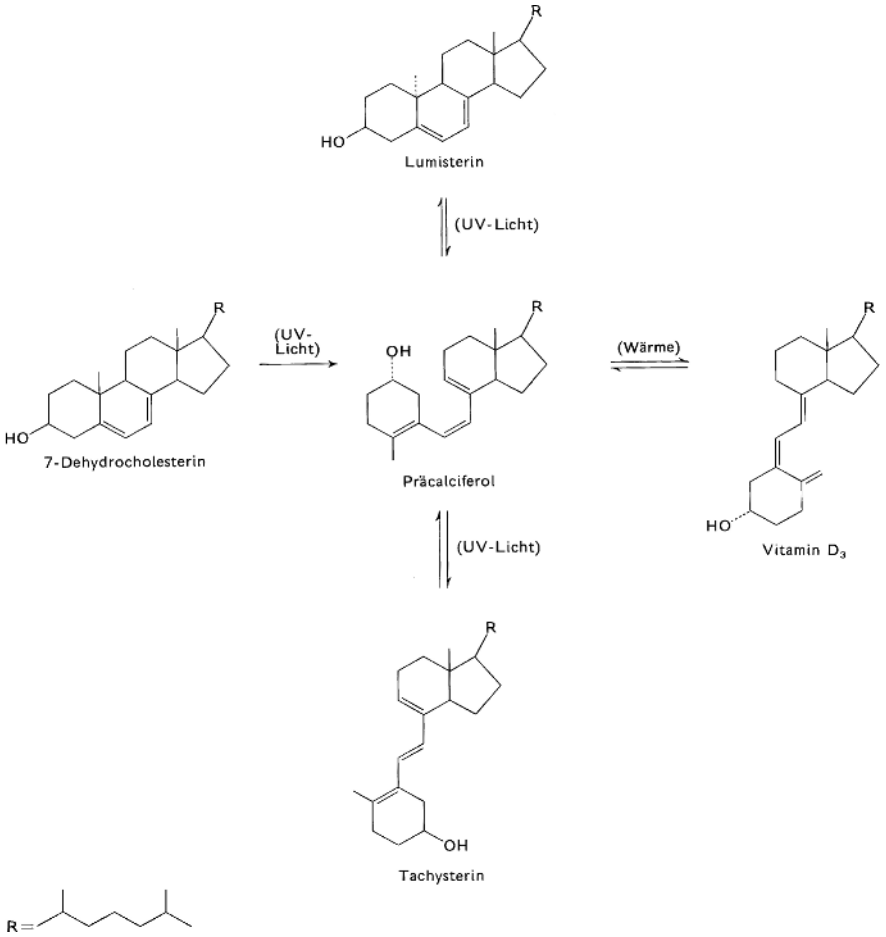
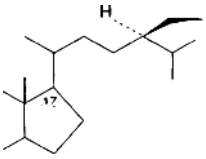


Abb. 3.42. Fotochemische Umwandlung von Provitamin D_3

Tabelle 3.52. Mittlere Sterinzusammensetzung von Pflanzenölen[a]

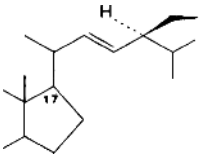
Verbindung	Sonnen-blumen	Erdnuß	Soja	Baum-wollsaat	Mais	Oliven	Palm
Cholesterin	0,5	6,2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Brassicasterin	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Campesterin	242	278	563	276	2 655	19	88
Stigmasterin	236	145	564	17	499	0,5	42
β-Sitosterin	1 961	1 145	1 317	3 348	9 187	732	252
Δ^5Avenasterin	163	253	46	85	682	78	0,5
Δ^7-Stigmasterin	298	0,5	92	0,5	96	0,5	51
Δ^7-Avenasterin	99	34	63	18	102	30	0,5
24-Methylency-cloartenol	204	0,5	53	0,5	425	580	0,5

[a] Angaben in mg/kg.



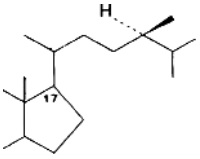
(3.105)

β-Sitosterin (24-α-Ethylcholesterin)



(3.106)

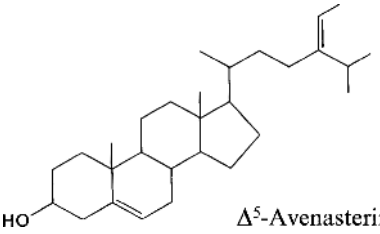
Stigmasterin



(3.107)

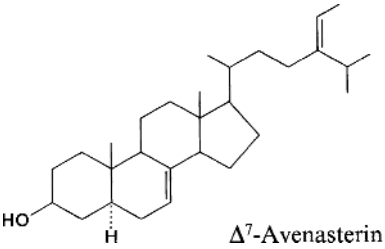
Campesterin (24-α-Methylcholesterin)

Als Derivat des Sitosterins kann das Δ^5-Avenasterin aufgefaßt werden:



Δ^5-Avenasterin (3.108)

Steroide, die wie die Avenasterine eine Ethylidengruppe enthalten, sind bei Temperaturen, die beim Fritieren herrschen, antioxidativ wirksam, da ein Peroxylradikal unter diesen Bedingungen aus dieser Gruppe ein H-Atom abstrahieren kann. Neben den Δ^5- kommen Δ^7-Sterine in den Pflanzenlipiden vor; zwei Beispiele sind:

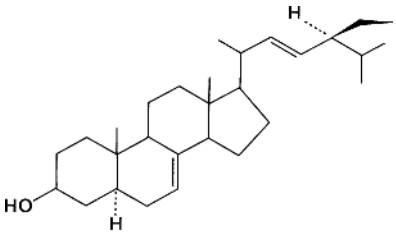


Δ^7-Avenasterin (3.109)

Tabelle 3.53. Gehalt an Sterinen und Quotient Stigmasterin/Campesterin in verschiedenen Fetten

Fett	Sterine g/kg	% Stigmasterin / % Campesterin
Kakaobutter	1,8	2,8–3,5
Salfett[a]	3	0,98
Tenkawang[a]	2,15	0,42–0,55
Illexao 30–90[b]	1,15	–[d]
Palmöl	0,67	0,43
Palmkernfett	0,81	1,28
Coberine[c]		0,31–0,60
Choclin[c]		0,38
Kaobien[c]		0,56
Kokosfett	0,75	1,47

[a] Kakaobutteraustauschfett (cf. 14.3.2.2.3).
[b] Handelsname für Sheastearin.
[c] Handelsname für Kakaobutterersatzfett aus Palmölmittelfraktion und Sheafett.
[d] Enthält kein Stigmasterin.

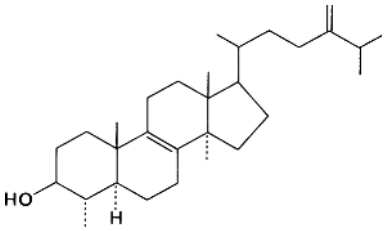


Δ^7-Stigmasterin (3.110)

Der Anteil der Sterine liegt bei den Pflanzenfetten zwischen 0,15% und 0,9%; Sitosterin tritt als Hauptkomponente auf (Tab. 3.52).
Zur Identifizierung der Bestandteile von Fettmischungen wurden aus den Daten über die Hauptsterine Quotienten berechnet. So dient zum Nachweis von Kakaobutterverfälschungen das Verhältnis Stigmasterin/Campesterin, das sowohl im Kokosfett als auch in einer Reihe von Kakaobutteraustauschfetten wesentlich kleiner ist als in der Kakaobutter (Tab. 3.53). Zum Nachweis pflanzlicher Fette in tierischen wird die Sterinfraktion auf das Vorliegen der sogenannten Phytosterine (z.B. Sito- und Campesterin) untersucht.

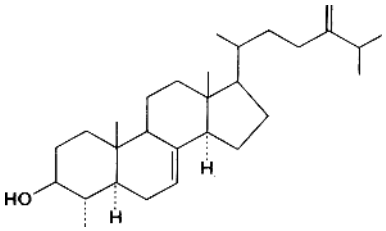
3.8.2.3.2 Methyl- und Dimethylsterine

Sterine, die am C-Atom 4 eine α-ständige Methylgruppe tragen, kommen in Pflanzenölen verbreitet vor. Hauptverbindungen sind:



(3.111)

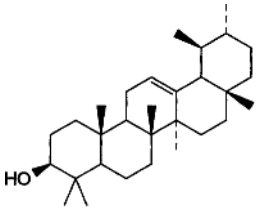
4α,14α-Dimethyl-24-methylen-5α-cholest-8-en-3β-ol (Obtusifoliol)



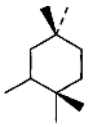
(3.112)

4α-Methyl-24-methylen-5α-cholest-7-en-3β-ol (Gramisterol)

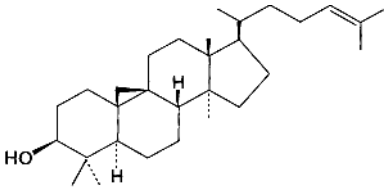
Bei gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen der Sterinfraktion hat man auch 4,4-Dimethylsterine, zum Teil mit mehreren sauerstoffhaltigen Substituenten in vielen Pflanzenölen identifiziert:



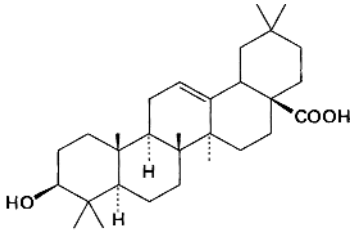
α-Amyrin (3.113 a)



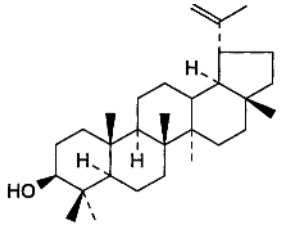
β-Amyrin (3.113 b)



Cycloartenol (3.114)



Oleanolsäure (3.115)



Lup-20(29)-en-3ß-ol (Lupeol) (3.116)

Die hier aufgeführte Oleanolsäure ist als Inhaltsstoff des Olivenöls schon seit längerer Zeit bekannt. Auch die Methyl- und Dimethylsterine sind zur Bestimmung der Herkunft von Fetten von Bedeutung (cf. Abb. 3.44).

3.8.2.4 Analyse

Zum qualitativen Nachweis von Sterinen wird mit dem Fett oder dem „Unverseifbaren" die Reaktion nach *Liebermann-Burchard* ausgeführt. Von dem Test sind verschiedene Varianten entwickelt worden, die in Abhängigkeit von der Struktur des Sterins und des verwendeten Oxidationsmittels grüne oder rote Farbstoffe ergeben. Besonders empfindlich ist die Reaktion, wenn $Fe^{3\oplus}$-Ionen an Stelle von SO_3 als Oxidationsmittel verwendet werden. Die Umwandlung des Sterins in die Farbstoffe beruht auf der in Abb. 3.43 dargestellten Reaktionsfolge. Deutlich

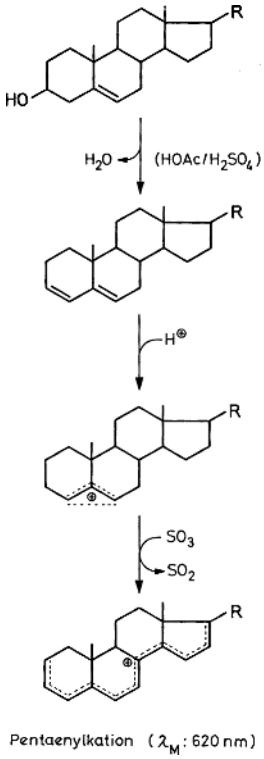


Abb. 3.43. Nachweis von Sterinen nach *Liebermann-Burchard:* Entstehung des Farbstoffs

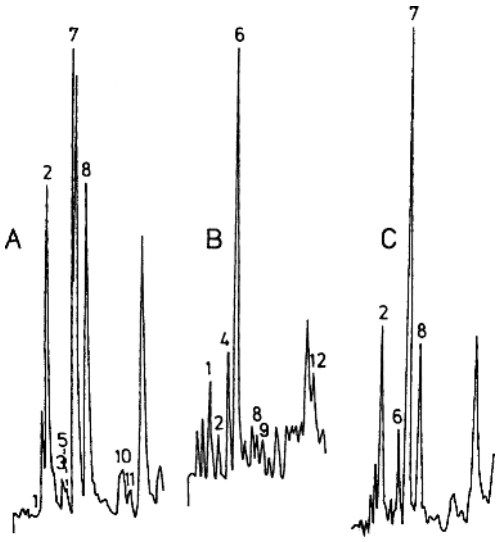


Abb. 3.44. Gaschromatographische Trennung der Triterpenalkohol-Fraktion aus Coberine **A**, Kakaobutter **B** und Kakaobutter +5% Coberine **C** (nach *Gegiou u. Staphylakis*, 1985)
1, Lanosterol; *2*, β-Amyrin; *3*, Butyrospermol; *4*, 24-Methylenlanostenol; *5*, Parkeol; *6*, Cycloartenol; *7*, α-Amyrin, *8*, Lup-20(29)-en-3β-ol; *9*, 24-Methylencycloartenol; *10*, ψ-Taraxasterol; *11*, Taraxasterol; *12*, Cyclobranol

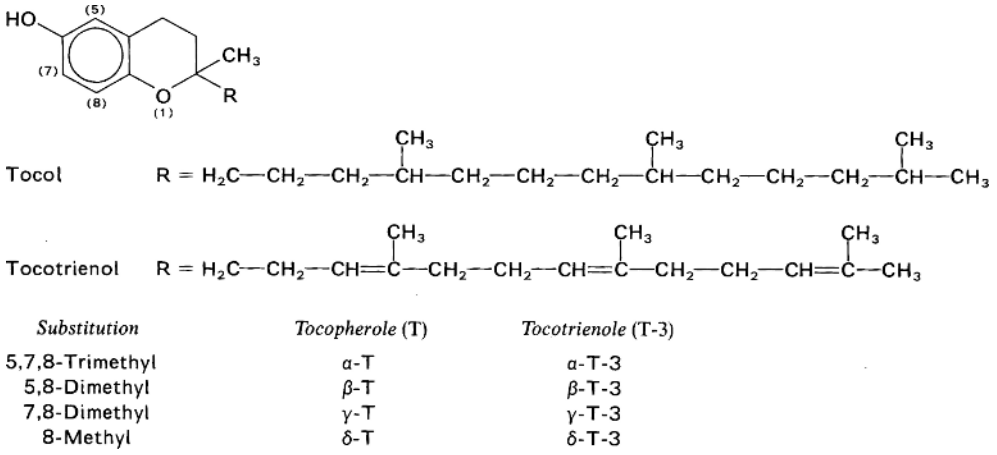
wird hier, warum mit dem Test nur Sterine nachgewiesen werden können, die wie das Cholesterin eine Doppelbindung im Ringsystem enthalten.
Dünnschichtchromatographisch lassen sich die Sterine u.a. als 3,5-Dinitrobenzoate trennen und nach Reaktion mit 1,3-Diaminopropan als *Meisenheimer*-Addukte sehr empfindlich quantitativ erfassen. Universeller anwendbar ist die gaschromatographische Analyse der silylierten Sterine oder der freien Triterpenalkohole. Eine Anwendung, den Nachweis von 5% Coberine in Kakaobutter, zeigt Abb. 3.44. Als Indikatoren dienen α-Amyrin und Lup-20(29)-en-3β-ol (Formel 3.113 aa und 3.116), die in Kakaobutterersatzfetten in wesentlich höheren Konzentrationen auftreten als in Kakaobutter.
Der Eigehalt (genauer Eidottergehalt) von Eierteigwaren kann aus dem Cholesteringehalt, der am besten gaschromatographisch bestimmt wird, berechnet werden.

Für die Bestimmung der D-Vitamine sind spezielle Verfahren entwickelt worden. Bei der Durchführung ist die Empfindlichkeit dieser Substanzen gegenüber Licht besonders zu beachten. Eine chemische Bestimmung umfaßt die dünnschichtchromatographische Auftrennung des Unverseifbaren, Elution des Vitamin D von der Platte und fotometrische Auswertung des nach Umsetzung mit Antimon(III)-chlorid entstehenden Farbstoffs. Möglich ist auch die Anwendung der HPLC.

3.8.3 Tocopherole und Tocotrienole

3.8.3.1 Struktur, Bedeutung

Die Methylderivate des Tocols, eines 2-Methyl-2 (4′,8′,12′-trimethyl-tridecyl)-chroman-6-ols, werden als Tocopherole bezeichnet. Daneben kommen die entsprechenden Methylderivate des Tocotrienols vor.



Substitution	*Tocopherole* (T)	*Tocotrienole* (T-3)
5,7,8-Trimethyl	α-T	α-T-3
5,8-Dimethyl	β-T	β-T-3
7,8-Dimethyl	γ-T	γ-T-3
8-Methyl	δ-T	δ-T-3

Abb. 3.45. In Lebensmitteln vorkommende Tocopherole und Tocotrienole

Je vier Tocopherole und Tocotrienole, deren chemische Strukturen in Abb. 3.45 zusammengestellt sind, wurden vorzugsweise in Cerealien, Nüssen und Ölsaaten nachgewiesen. Diese zu den *Redoxlipiden* gehörenden Substanzen sind unter ernährungsphysiologischen und analytischen Gesichtspunkten interessant. Als Antioxidantien (cf. 3.7.3.2.1) verlängern sie die Lagerstabilität fetthaltiger Lebensmittel. Die Bedeutung der Tocopherole als Vitamin E wird unter 6.2.3 behandelt. Von den in den Ölsaaten vorkommenden Tocopherolen überstehen 60–70% die Raffination (cf. 14.4.1) und erscheinen in den Speisefetten (Tab. 3.54). Einige Ölsorten, deren Fettsäurezusammensetzung ähnlich ist, können auf Grund des charakteristischen Tocopherolspektrums unterschieden werden. Dazu zwei Beispiele: Im Weizenkeimöl ist der Anteil des β-Tocopherols an der Tocopherolfraktion besonders hoch (Tab. 3.54) und somit ein Indikator für dieses Öl. Ein Zusatz von Soja- zu einem Sonnenblumenöl ist zwar aus der Erhöhung der Linolensäure zu erkennen (cf. 14.5.2.3). Ein endgültiges Urteil darüber, ob und wieviel Sojaöl im Sonnenblumenöl vorliegt, ist aber nur über eine Analyse der Tocopherolzusammensetzung möglich. Das Tocopherolmuster ist auch zur Unterscheidung von Mandel- und Aprikosenkernöl geeignet (Tab. 3.54), die in der Fettsäurezusammensetzung sehr ähnlich sind. Verfälschungen von Marzipan mit Persipan können somit durch eine Analyse der Tocopherole erkannt werden.

3.8.3.2 Analyse

Bei der Isolierung der Tocopherole treten sehr leicht Verluste durch Oxidation auf. Speiseöle werden deshalb bei Raumtemperatur in Aceton gelöst, das z.B. etwas Ascorbylpalmitat als Antioxidans enthält. Die Hauptmenge der Triacylglyceride kann durch Kristallisation bei -80 °C abgetrennt werden. Die in Lösung verbleibenden Tocopherole werden dünnschicht- oder gaschromatographisch (nach Silylierung der HO-Gruppe) oder durch HPLC (Abb. 3.46) bestimmt. Fotometrisch werden die Tocopherole über ihre Absorption im UV erfaßt. Empfindlicher sind sowohl die Fluorometrie als auch ein älteres kolorimetrisches Verfahren nach *Emmerie* und *Engel*. Es beruht auf der Reduktion von Fe(III)-Ionen durch die Tocopherole zu Fe(II)-Ionen, die mit 2,2′-Bipyridyl einen intensiv rot gefärbten Komplex bilden.

3.8.4 Carotinoide

Polyen-Kohlenwasserstoffe, die aus acht Isopreneinheiten aufgebaut sin (Tetraterpene) und dementsprechend ein Skelett von 40 C-Atomen besitzen, verleihen zahlreichen pflanzlichen Lebensmitteln (Tab. 3.55; cf. auch 17.1.2.3 und 18.1.2.3.2) eine intensive gelbe, orange oder rote Färbung. Die zusammenfassend als Carotinoide bezeichneten Verbindungen werden nur in Pflanzen synthetisiert (vgl. Lehrbücher der

Tabelle 3.54. Tocopherole und Tocotrienole in Pflanzenölen[a]

Öl	α-T	α-T-3	β-T	β-T-3	γ-T	γ-T-3	δ-T	δ-T-3
Sonnenblumen	56,4	< 0,02	2,45	0,2	0,4	0,02	0,09	
Erdnuß	14,1	< 0,02	0,4	0,4	13,1	0,03	0,92	
Soja	17,9	< 0,02	2,80	0,4	60,4	0,08	37,1	
Baumwollsaat	40,3	< 0,02	0,2	0,9	38,3	0,09	0,5	
Mais	27,2	5,4	0,2	1,1	56,6	6,2	2,5	
Oliven	9,0	< 0,02	0,2	0,4	0,5	0,03	0,04	
Palm (roh)	20,6	39,2	< 0,1	2,5	< 0,1	42,6	2,6	10,1
Weizenkeim	133,0	< 2,6	71,0	18,1	26,0		27,1	
Mandel	20,7		0,3		0,9			
Aprikosenkern	0,5				22,4		0,3	
Pfirsichkern	6,4		1,3		1,0			
Kakaobutter	0,3		< 0,1		5,3		< 0,1	
Palmölmittelfraktion	< 0,1		< 0,1		0,43		< 0,1	
Sheafettstearin	< 0,1		< 0,1		0,43		< 0,1	

[a] Mittlere Zusammensetzung; Angaben in mg/100 g.

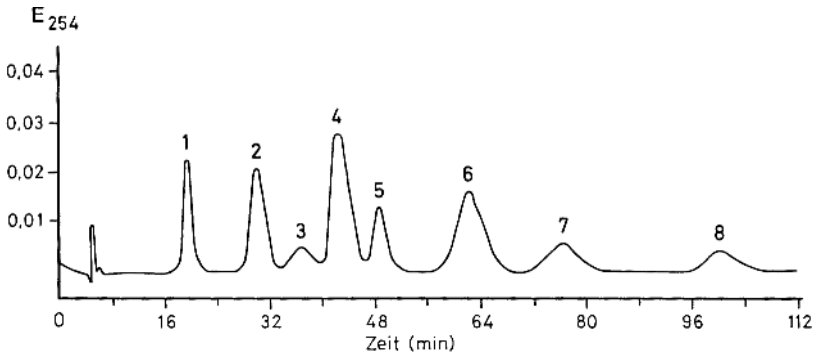


Abb. 3.46. Analyse der Tocopherole und Tocotrienole mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (nach *J.F. Cavins* u. *G.E. Inglett*, 1974)
1 α-Tocopherol, *2* α-Tocotrienol, *3* β-Tocopherol, *4* γ-Tocopherol, *5* β-Tocotrienol, *6* γ-Tocotrienol, *7* δ-Tocopherol, *8* δ-Tocotrienol

Tabelle 3.55. Vorkommen von Carotinoiden

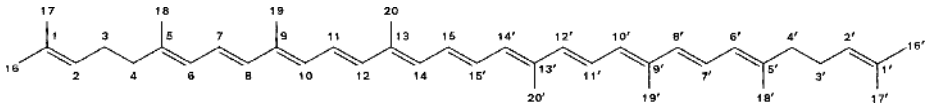
Lebensmittel	Konzentration (ppm)[a]	Lebensmittel	Konzentration (ppm)[a]
Mohrrüben	54	Pfirsiche	27
Spinat	26–76	Äpfel	0,9–5,4
Tomaten	51	Erbsen	3–7
Aprikosen	35	Zitronen	2–3

[a] Bezogen auf das Trockengewicht.

Biochemie), gelangen aber über das Futter auch in tierische Gewebe und werden dort mitunter modifiziert und gespeichert. Ein bekanntes Beispiel ist das Hühnerei, dessen Dotter durch Carotinoide gefärbt ist.
Bei grünen Pflanzen werden die Carotinoide von den Chlorophyllen verdeckt.

3.8.4.1 Chemische Struktur, Vorkommen

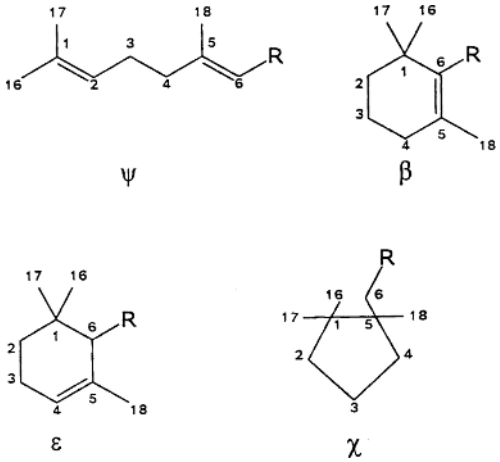
Von der Grundstruktur der C_{40}-Carotinoide (cf. Formel 3.117) lassen sich die verschiedenen Caroline durch Hydrierung, Dehydrierung und/oder



(3.117)

Cyclisierung ableiten, wobei die zuletzt genannte Reaktion an einer oder an beiden Endgruppen vorkommen kann. Die Unterschiede in der C_9-Endgruppe werden mit griechischen Buchstaben bezeichnet (cf. Formel 3.118).

Bei halbsystematischen Stoffnamen werden jeweils zwei griechische Buchstaben der Stammbezeichnung „Carotin“ vorgesetzt, die die Struktur der beiden Endgruppen angeben (z.B. III, IV, VI, X). Bezeichnungen wie α-, β-, γ-Carotin sind Trivialnamen.



(3.118)

Die Carotinoide klassifiziert man in zwei Hauptgruppen, die Carotine und Xanthophylle. Im Unterschied zu den Carotinen, bei denen es sich um reine Polyen-Kohlenwasserstoffe handelt, kommen in den Xanthophyllen auch Sauerstofffunktionen (Hydroxy-, Epoxy-, Oxo-Gruppen) vor. Im folgenden werden einige für Lebensmittel wichtige Verbindungen vorgestellt.

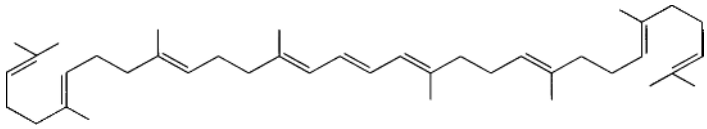
3.8.4.1.1 Carotine

Acyclische Carotine (Formeln 3.119–3.122)

Die Carotine I, II und III sind Intermediate, aus denen durch fortschreitende Dehydrierung das Lycopin (IV) biosynthetisiert wird (vgl. Lehrbücher der Biochemie). In den roten Tomatensorten ist Lycopin und in den gelben ist eine der Vorstufen des Lycopins (eventuell gemeinsam mit β-Carotin) der Hauptfarbstoff (Tab. 3.56).

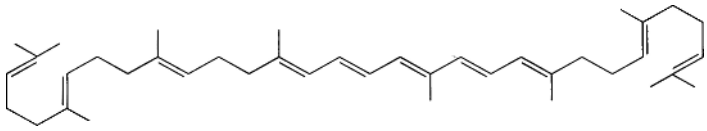
Tabelle 3.56. Carotine (ppm) in verschiedenen Tomatensorten

Sorte	Phytoen (I)	Phytofluen (II)	β-Carotin (VII)	ξ-Carotin (III)	γ-Carotin (V)	Lycopin (IV)
Campbell	24,4	2,1	1,4	0	1,1	43,8
Ace Yellow	10,0	0,2	Spur	0	0	0
High Beta	32,5	1,7	35,6	0	0	0
Jubilee	68,6	9,1	0	12,1	4,3	5,1



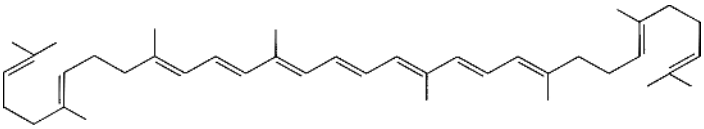
(3.119)

Phytoen (I)



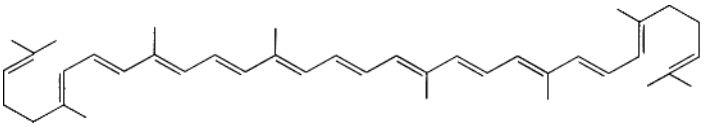
(3.120)

Phytofluen (II)



(3.121)

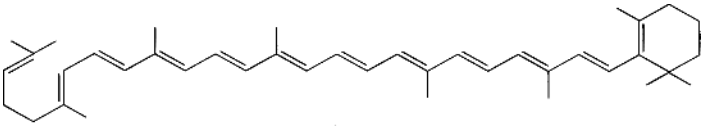
ξ-Carotin (7,8,7′,8′-Tetrahydro-ψ,ψ-carotin) (III)



(3.122)

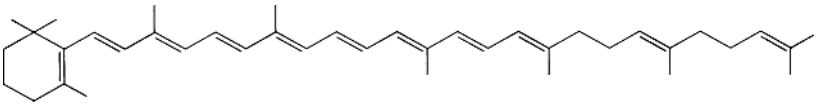
Lycopin (ψ,ψ-Carotin) (IV)

Monocyclische Carotine



(3.123)

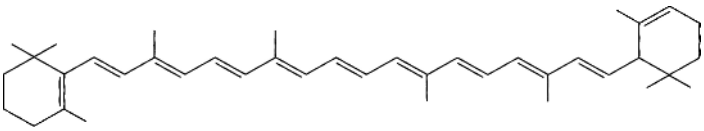
γ-Carotin (ψ,β-Carotin) (V)



(3.124)

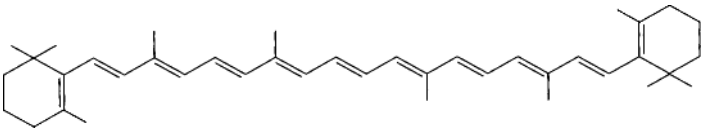
β-Zeacarotin (Va)

Bicyclische Caroline



(3.125)

α-Carotin (β,ε-Carotin) (VI)



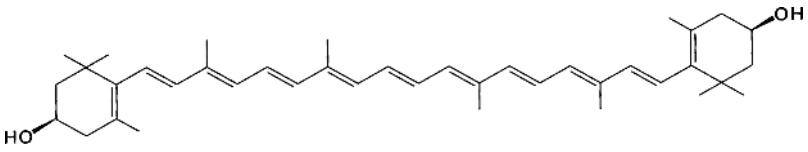
(3.126)

β-Carotin (β,β-Carotin) (VII)

Die Bedeutung des β-Carotins als Vorläufer von Vitamin A wird unter 6.2.1 behandelt.

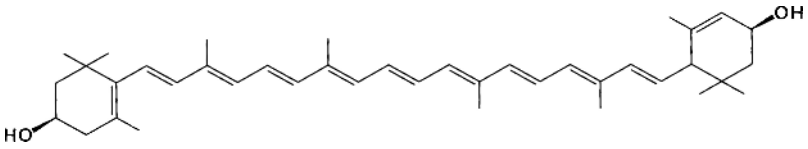
3.8.4.1.2 Xanthophylle

Hydroxyverbindungen



(3.127)

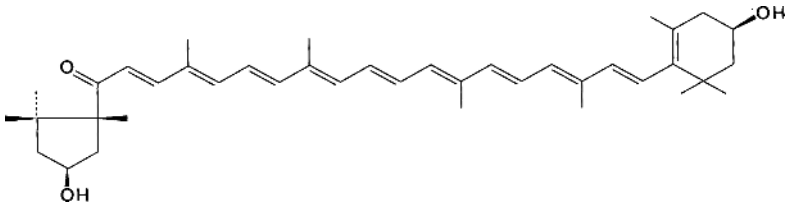
Zeaxanthin (β,β-Carotin-3,3′-diol) (VIII) kommt u.a. im Mais vor.



(3.128)

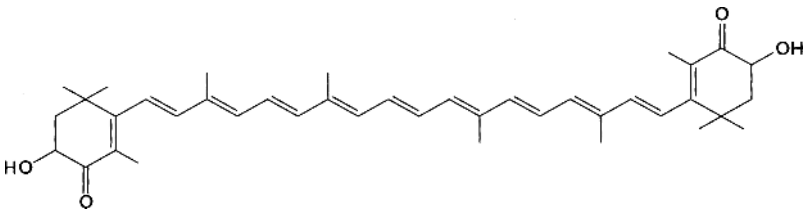
Lutein (β,ε-Carotin-3,3′-diol) (IX) verbreitet in grünen Blättern, auch im Eidotter.

Oxoverbindungen



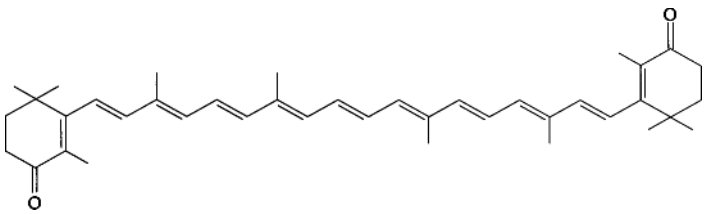
(3.129)

Capsanthin (3,3′-Dihydroxy-β,χ-carotin-6′-on) (X); Hauptcarotinoid der Paprikafrucht.



(3.130)

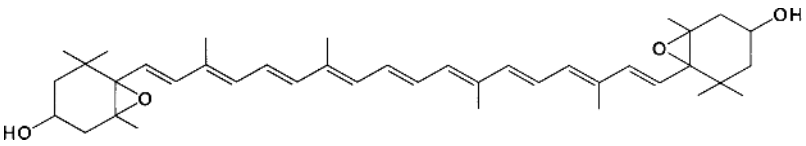
Astaxanthin (XI); in Krebsen bildet es durch Kombination mit Proteinen drei blaue (α-, β- und γ-Crustacyanin) und einen gelben Farbstoff. Beim Erhitzen von Krebsen wird aus den grün erscheinenden Carotinoid-Proteinen das rote Astaxanthin freigesetzt.



(3.131)

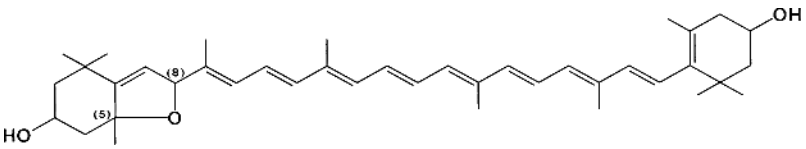
Canthaxanthin (XII); Anwendung als Lebensmittelfarbstoff (cf. 3.8.4.5).

Epoxyverbindungen



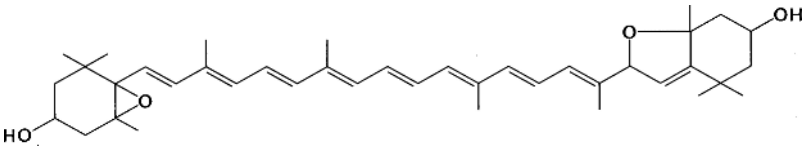
(3.132)

Violaxanthin (Zeaxanthin-diepoxid) (XIII); zum Vorkommen in der Orange cf. Tab. 3.57, verbreitet in grünen Blättern.



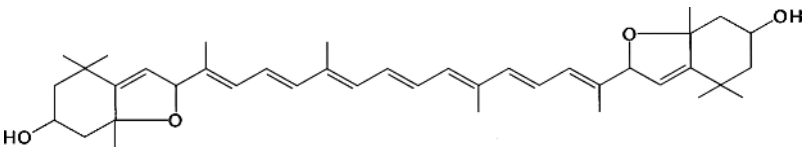
(3.133)

Mutatoxanthin (5,8-Epoxy-5,8-dihydro-β,β-carotin-3,3′-diol (XVI); u.a. in der Orange (cf. Tab. 3.57)



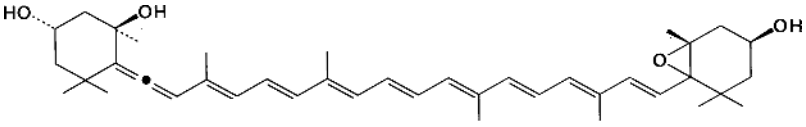
(3.134)

Luteoxanthin (XIV); Hauptcarotinoid der Orange (cf. Tab. 3.57).



(3.135)

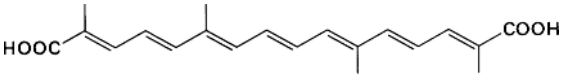
Auroxanthin (XV); Bestandteil der Orange (cf. Tab. 3.57).



(3.136)

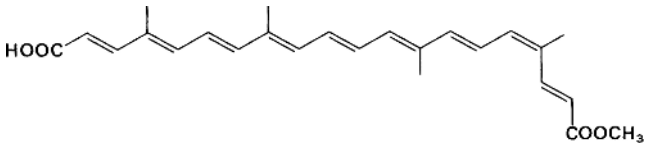
Neoxanthin (XX)

Carbonsäuren u. Ester



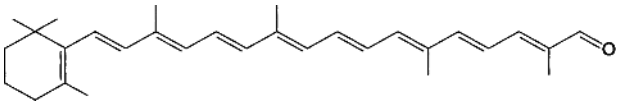
(3.137)

Crocetin (XVII); im Safranfarbstoff Crocin sind beide Carboxylgruppen des Crocetins mit dem Disaccharid Gentiobiose verknüpft. Crocin ist deshalb in Wasser löslich.



(3.138)

Bixin (XVIII); Hauptpigment des Anatto-Extraktes (cf. 3.8.4.5). Eine Doppelbindung der Verbindung ist cis-konfiguriert.



(3.139)

β-apo-8′-Carotinal* (XIX).

Tabelle 3.57. Hauptkomponenten der Carotinoidfraktion aus Orangensaft

Verbindung	Anteil an den Carotinoiden (%)
Phytoen (I)	13
ξ-Carotin (III)	5,4
Cryptoxanthin (3-Hydroxy-β-carotin)	5,3
Antheraxanthin (5,6-Epoxyzeaxanthin)	5,8
Mutatoxanthin (XVI)	6,2
Violaxanthin (XIII)	7,4
Luteoxanthin (XIV)	17,0
Auroxanthin (XV)	12,0

Tabelle 3.58. Wellenlängen maximaler Lichtabsorption von Carotinen

Verbindung	Konjugierte Doppelbindungen	Wellenlängen (Petrolether) (nm)		
A. Einfluß der Zahl der konjugierten Doppelbindungen				
Phytoen (I)	3	275	285	296
Phytofluen (II)	5	331	348	367
ξ-Carotin (III)	7	378	400	425
Neurosporen	9	416	440	470
Lycopin (IV)	11	446	472	505
B. Einfluß der Ringstruktur				
γ-Carotin (V)	11	431	462	495
β-Carotin (VII)	11	425[a]	451	483

[a] Maximum nicht mehr eindeutig (cf. Abb. 3.47).

In den Pflanzen kommen in der Regel komplex zusammengesetzte Carotinoidgemische vor; z.B. wurden in der Orange mehr als 50 Verbindungen identifiziert, von denen in Tab. 3.57 diejenigen aufgeführt sind, deren Anteil 5% übersteigt.
Die Hydroxycarotinoide liegen häufig verestert mit Fettsäuren vor; z.B. enthält Orangensaft 3-Hydroxy-β-carotin (Cryptoxanthin) verestert mit Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure. Die quantitative Analyse dieser Esterfraktion wird zum Nachweis einer Verfälschung von Orangen- mit Mandarinensaft angewandt.

3.8.4.2 Physikalische Eigenschaften

Carotinoide sind in apolaren Lösungsmitteln und damit auch in den Speisefetten gut und in Wasser nicht löslich. Sie werden deshalb als „Lipochrome“ bezeichnet. Extrahiert werden die Carotinoide mit Petrolether, Ether oder Benzol; für die Xanthophylle sind auch Ethanol und Aceton geeignet.
Die Elektronenanregungsspektren der Carotinoide sind für die Strukturaufklärung und Analytik von besonderem Interesse.
Die Spektren der Carotine zeigen drei Maxima, deren Wellenlängen von der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen abhängen (Tab. 3.58). Die Feinstruktur ist beim acyclischen Lycopin (IV) besser ausgebildet als beim β-Carotin, denn die zuletzt genannte Verbindung ist nicht mehr vollständig planar.
Die Methylgruppen der Ringe und die der Polyenkette stören sich. Diese sterischen Effekte

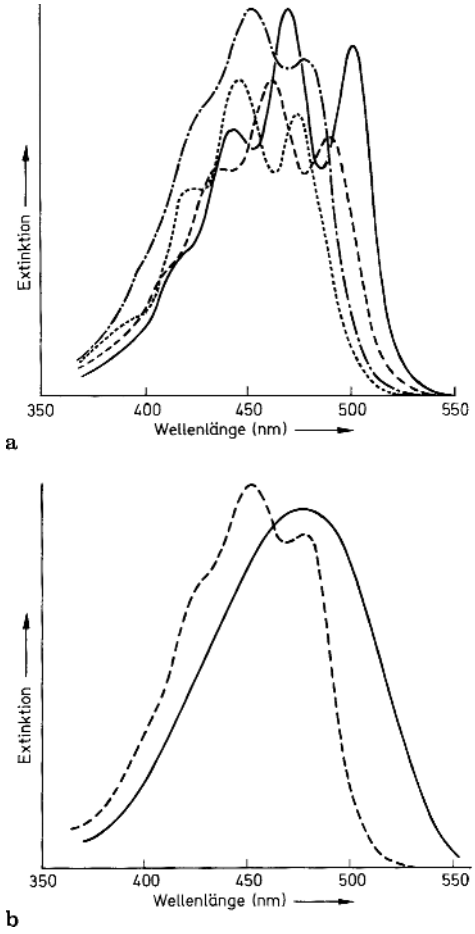


Abb. 3.47. Elektronenanregungsspektren von Carotinoiden (nach *O. Isler*, 1971)
a —— Lycopin (IV), - - - - γ-Carotin (V), ····· α-Carotin (VI), –·–·–·– β-Carotin (VII); **b** Canthaxanthin (XII) vor —— und nach – – – – der Reduktion der Oxo-Gruppen mit $NaBH_4$

verhindern eine vollständige Überlappung der π-Orbitale, so daß eine hypsochrome Verschiebung der Lichtabsorption zu beobachten ist (Abb. 3.47, a).
Oxogruppen in Konjugation zum Polyensystem verschieben die Lichtabsorption bathochrom und heben die Feinstruktur auf (Abb. 3.47, b).
Hydroxygruppen sind ohne Einfluß. Ein Wechsel des Lösungsmittels verändert die Lage der Maxima im Spektrum, z.B. führt ein Übergang vom Hexan zu Ethanol zu einer bathochromen Verschiebung.
Bei der überwiegenden Mehrzahl der natürlich vorkommenden Carotinoide handelt es sich um all-trans Verbindungen. Wird eine Doppelbindung in die cis-Konfiguration umgelagert, so verschieben sich die Maxima geringfügig, und es tritt eine Nebenbande („cis-Bande") bei kürzeren Wellenlängen auf.

3.8.4.3 Chemische Eigenschaften

Carotinoide sind sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Licht. Fehlen diese Faktoren, dann sind die Carotinoide auch bei höheren Temperaturen in Lebensmitteln stabil. Beschleunigt wird der Abbau der Carotinoide durch die radikalischen Intermediate, die bei der Lipidperoxidation auftreten (cf. 3.7.2). Besonders deutlich wird das Phänomen der Co-Oxidation bei bestimmten Lipoxygenasen (cf. 3.7.2.2).
Die auf einem oxidativen Abbau der Carotinoide beruhenden Veränderungen in der Farbe treten insbesondere bei Paprika- und Tomatentrockenprodukten, aber auch bei der Mehlbleichung (cf. 15.4.1.4.3) auf.
Der Farbumschlag rot → braun, der z.B. bei der Lagerung von Paprikapulver zu beobachten ist, beruht neben der *Maillard*-Reaktion auf einer Oxidation des Capsanthins (Abb. 3.48) und auf im einzelnen noch nicht geklärten Polymerisationsreaktionen.

3.8.4.4 Vorläufer von Aromastoffen

Beim oxidativen Abbau der Carotinoide können Aromastoffe entstehen. In Tab. 3.59 sind einige Verbindungen, ihre Vorläufer und die Lebensmittel zusammengestellt, in denen sie nachgewiesen worden sind. Die dort aufgeführten Ionone und das β-Damascenon gehören zu den C_{13}-Norisoprenoiden. Im Unterschied zum β-Ionon ist das α-Ionon ein chiraler Aromastoff, dessen R-Enantiomer nahezu optisch rein in den in Tab. 3.59 aufgeführten Lebensmitteln vorkommt. Vom α- und β-Carotin leiten sich wahrscheinlich noch α- und β-Damascon (Formel 3.140) ab, die im schwarzen Tee vorkommen, wobei das

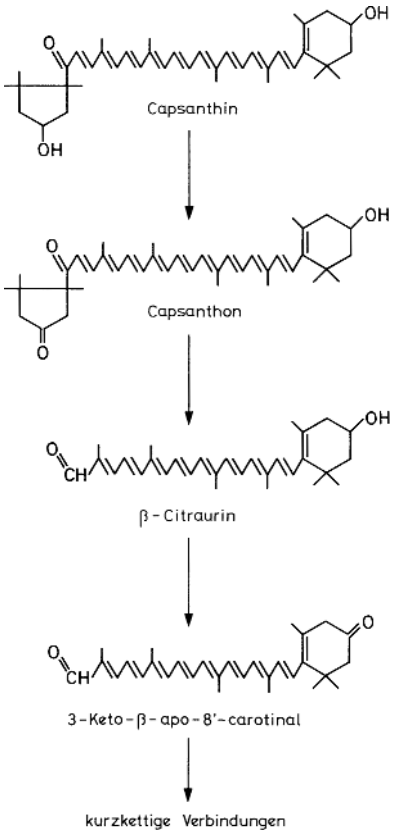
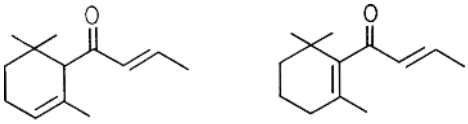


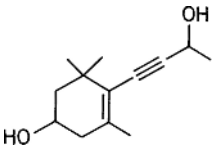
Abb. 3.48. Oxidativer Abbau des Capsanthins bei der Lagerung von Paprika (nach *Philip* u. *Francis*, 1971)

α-Damascon als Racemat auftritt. Die Geruchsschwellen der R- und S-Form (ca. 1 μg/kg, Wasser) unterscheiden sich kaum.

β-Damascenon und β-Ionon, die honig- bzw. veilchenartig riechen, haben von den C_{13}-Norisoprenoiden die niedrigsten Geruchsschwellen (Tab. 3.59). Ein Vorläufer des β-Damascenons ist das Neoxanthin, aus dem durch oxidative Spaltung das *Grasshopper* Keton (I in Formel 3.142) hervorgeht. Durch Reduktion zum Allentriol, Eliminierung und Anlagerung von HO-Ionen wandert die Sauerstoffunktion von C-9 nach C-7. Aus dem Intermediat (II) resultieren im sauren Medium 3-Hydroxy-β-damascon und β-Damascenon. In Säften aus Weintrauben wurde außer dem *Grasshopper* Keton noch ein Enindiol (Formel 3.141) gefunden, das bei Erwärmung (pH 3) 3-Hydroxy-β-damascon als Haupt- und β-Damascenon als Nebenprodukt ergibt.



(3.140)



(3.141)

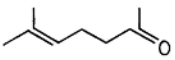
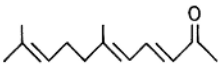
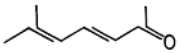
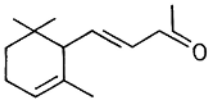
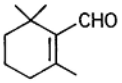
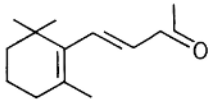
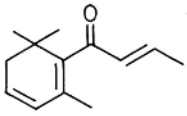
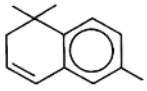
Hydroxylierte C_{13}-Norisoprenoide (z.B. *Grasshopper* Keton, 3-Hydroxy-β-damascon) liegen in Pflanzen häufig als Glykoside vor, aus denen sie durch enzymatische oder saure Hydrolyse freigesetzt und dann in Aromastoffe umgewandelt werden können. Infolgedessen verändert sich das Aroma, wenn die Früchte bei der Herstellung von Saft oder Marmelade erhitzt werden. Ein Beispiel ist die Bildung von Vitispiran (II in Formel 3.143) aus glykosidisch gebundenem 3-Hydroxy-7,8-dihydro-β-ionol (I) im Wein. Die Geruchsschwelle des Vitispirans (800 μg/kg, Wein) ist zwar recht hoch, sie wird aber bei einigen Portweinsorten deutlich überschritten.

1,2-Dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalin (Tab. 3.59), das aus Neoxanthin und anderen Carotinoiden bei der Lagerung von Wein entstehen kann, riecht kerosinartig (Schwelle 20 μg/kg, Wein). Es soll zum typischen Aroma von Weißwein, der lange in der Flasche gelagert worden ist, wesentlich beitragen. Auf das Aroma von pasteurisiertem Passionsfruchtsaft wirkt sich die Verbindung dagegen negativ aus.

3.8.4.5 Anwendungen in der Lebensmitteltechnik

Carotinoide werden u.a. zum Färben von Margarine, Eiscreme, Käsezubereitungen, Getränken, Soßen, Fleisch-, Süß- und Teigwaren eingesetzt. Zur Anwendung kommen Extrakte aus Pflanzen und einzelne Verbindungen.

Tabelle 3.59. Aromastoffe, die primär beim oxidativen Abbau von Carotinoiden entstehen

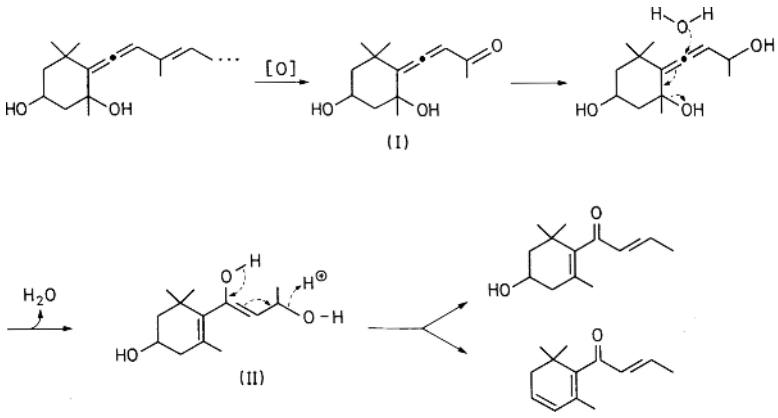
Vorläufer[a]	Aromastoff	Geruchsschwelle (µg/l, Wasser)	Vorkommen
Lycopin (I)	 6-Methyl-5-hepten-2-on	50	Tomate
	 Pseudoionon	800	Tomate
Dehydrolycopin	 6-Methyl-3,5-heptadien-2-on	380	Tomate
α-Carotin (VI)	 α-Ionon	R(+): 0,5–5 S(−): 20–40	Himbeere, schwarzer Tee, Karotte, Vanille
β-Carotin (VII)	 β-Cyclocitral	5	Tomate
	 β-Ionon	0,007	Tomate, Himbeere, Brombeere, Passionsfrucht, schwarzer Tee
Neoxanthin (XX)	 β-Damascenon	0,002	Tomate, Kaffee, schwarzer Tee, Wein, Bier, Honig, Apfel
	 1,2-Dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalin	2	Wein, Pfirsich, Erdbeere

[a] Die römische Bezifferung bezieht sich auf die Formeln unter 3.8.4.1.

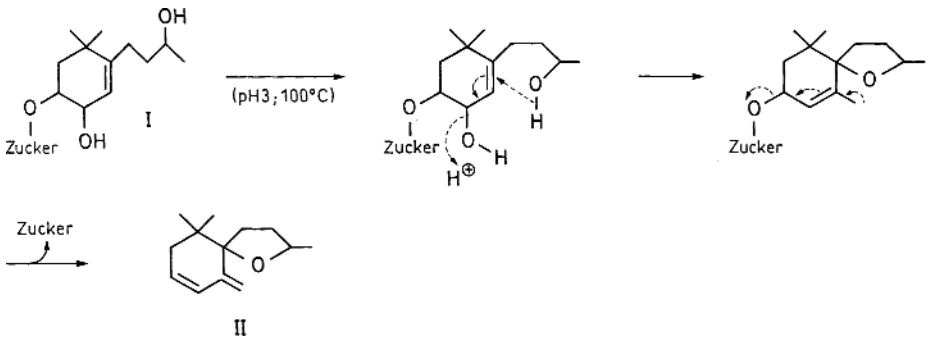
3.8.4.5.1 Extrakte aus Pflanzen

Anatto ist ein gelber, öliger oder wäßrig-alkalischer Extrakt aus Samen des Raku- oder Orleanstrauches (*Bixa orellana*). Die Hauptkomponenten sind Bixin (XVIII) und Norbixin, die bei der Hydrolyse des Bixins entstehende Dicarbonsäure. Oleoresin aus Paprika ist ein roter Ölextrakt, der ca. 50 Pigmente enthält. Der wäßrige Extrakt aus Safran (*Crocus sativus*) mit dem Hauptinhaltsstoff Crocin (XVII) ist u.a. zum Färben von Getränken, aber auch Gebäck geeignet.

Rohes Palmöl enthält 0,05–0,2% Carotinoide mit α- und β-Carotin im Verhältnis 2:3 als Hauptkomponenten. Es dient insbesondere zur Färbung von Margarine.



(3.142)



(3.143)

3.8.4.5.2 Einzelne Verbindungen

β-Carotin (VII), Canthaxanthin (XII), β-apo-8′-Carotinal (XIX) und die sich von der zuletzt genannten Verbindung ableitende Säure bzw. ihr Ethylester werden als Farbstoffe für fetthaltige Lebensmittel synthetisiert. Durch Kombination mit grenzflächenaktiven Stoffen können diese Carotinoide in Mikroemulsionen (cf. 8.15.1) überführt werden, die zur Färbung wasserhaltiger Lebensmittel geeignet sind.

3.8.4.6 Analyse

Aus der Lipidfraktion, die durch Extraktion des Lebensmittels mit Isopropanol/Petrolether (3:1 v/v) oder Aceton erhalten worden ist, werden die Carotinoide nach alkalischer Hydrolyse der Acyllipide mit dem „Unverseifbaren" isoliert. Zu beachten ist, daß es Ausnahmen von der Regel gibt, wonach Carotinoide alkalistabil seien. Kommen alkalilabile Carotinoide vor, so müssen die Acyllipide chromatographisch abgetrennt werden.

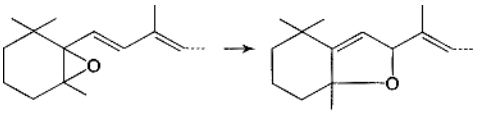
Liegt ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch von Carotinoiden vor, dann ist eine Vortrennung in Verbindungsklassen, z.B. durch Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Tab. 3.60) erforderlich. Die weitere Analyse erfolgt durch HPL und Dünnschichtchromatographie. Besonders geeignet sind MgO- oder $ZnCO_3$-Schichten, die eine Auftrennung der Verbindungsklassen nach Anzahl, Position und Konfiguration der Doppelbindungen gestatten.

Die Identifizierung basiert auf dem chromatographischen Verhalten und dem Elektronenanregungsspektrum (cf. 3.8.4.2), das gegebenenfalls noch auf Veränderungen bei gruppenspezifischen Tests untersucht werden kann. Ein hypsochromer Effekt weist z.B. nach Zugabe von $NaBH_4$ auf eine Keto- oder Aldehydgruppe und nach Zugabe

Tabelle 3.60. Auftrennung der Carotinoide in Verbindungsklassen durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (6% Wasser)
P: Petrolether, D: Diethylether

Elution mit	Carotinoide im Eluat
100% P	Carotine
5% D in P	Carotinepoxide
20–59% D in P	Monohydroxy-carotinoide
100% D	Dihydroxy-carotinoide
5% Ethanol in D	Dihydroxyepoxy-carotinoide

von HCl auf eine 5,6-Epoxygruppe. Die zuletzt erwähnte „Blauverschiebung" beruht auf der Umlagerung:



(3.144)

Zu beachten ist, daß solche Umlagerungen auch schon bei der Chromatographie an Kieselsäure auftreten und zu Artefakten führen können.
Auch bei der Lagerung von Lebensmitteln, die wie z.B. Orangensaft einen niedrigen pH aufweisen, findet die Umlagerung der Epoxygruppe statt.
Zur Bestimmung der Struktur von Carotinoiden werden neben VIS/UV- noch Massen- und IR-Spektroskopie herangezogen. Auf Grund hoher molarer Extinktionskoeffizienten können Carotinoide mit großer Empfindlichkeit fotometrisch nachgewiesen und quantitativ analysiert werden. Auf Grund ihrer spektralen und chromatographischen Eigenschaften lassen sich Carotinoide mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie besonders gut trennen.

3.9 Literatur

Allen, J.C., Hamilton, R.J.: Rancidity in food. 3rd edition. Blackie Academic & Professional, London, 1996

Amorati, R., Pedulli, G.F., Cabrini, L., Zambonin, L., Laudi, L.: Solvent and pH effects on the antioxidant activity of caffeic and other phenolic acids. J. Agric. Food. Chem. *54*, 2932 (2006)

Andersson, R.E., Hedlund, C.B., Jonsson, U.: Thermal inactivation of a heat-resistant lipase produced by the psychotrophic bacterium *Pseudomonas fluoreszens*. J. Dairy Sci. *62*, 361 (1979)

Badings, H.T.: Cold storage defects in butter and their relation to the autoxidation of unsaturated fatty acids. Ned. Melk Zuiveltijdschr. *24*, 147 (1970)

Barnes, P.J.: Lipid composition of wheat germ and wheat germ oil. Fette Seifen Anstrichm. *84*, 256 (1982)

Bergelson, L.D.: Diol lipids. New types of naturally occurring lipid substances. Fette Seifen Anstrichm. *75*, 89 (1973)

Brannan, R.G., Conolly, B.J., Decker, E.A.: Peroxynitrite: a potential initiator of lipid oxidation in food. Trends Food Sci. Technol. *12*, 164 (2001)

Burton, G.W., Ingold, K.U.: Vitamin E: Application of the principles of physical organic chemistry to the exploration of its structure and function. Acc. Chem. Res. *19*, 194 (1986)

Chan, H.W.-S. (Ed.): Autoxidation of unsaturated lipids. Academic Press: London. 1987

Choe, E., Min, D.B.: Chemistry and reactions of reactive oygen species in foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *46*, 1 (2006)

Christie, W.W.: Lipid analysis. 2. Aufl. Pergamon Press: Oxford. 1982

Christie, W.W.: High-performance liquid chromatography and lipids. Pergamon Press: Oxford. 1987

Christie, W.W., Nikolova-Damyanova, B., Laakso, P., Herslof, B.: Stereospecific analysis of triacyl-sn-glycerols via resolution of diastereomeric diacylglycerol derivatives by high-performance liquid chromatography on silica. J. Am. Oil Chem. Soc. *68*, 695 (1991)

Christopoulou, C.N., Perkins, E.G.: Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. J. Am. Oil. Chem. Soc. *66*, 1360 (1989)

Dennis, E. A.: Phospholipases. In: The enzymes (Ed.: Boyer, P.D.) 3rd edn., Vol. XVI, p. 307, Academic Press: New York. 1983

Dionisi, F., Golay, P.A., Aeschlimann, J.M., Fay, L.B.: Determination of cholesterol oxidation products in milk powders: methods comparison and validation. J. Agric. Food Chem. *46*, 2227 (1998)

Fedeli, E.: Lipids of olives. Prog. Chem. Fats Other Lipids *15*, 57 (1977)

Foote, C. S.: Photosensitized oxidation and singlet oxygen: Consequences in biological systems. In: Free radicals in biology (Ed.: Pryor, W.A.), Vol. II, p. 85, Academic Press: New York. 1976

Foti, M., Piattelli, M., Baratta, M.T., Ruberto, G.: Flavonoids, coumarins, and cinnamic acids as antioxidants in a micellar system. Structure-activity relationship. J. Agric. Food Chem. *44*, 497 (1996)

Frankel, E.N.: Recent advances in lipid oxidation. J. Sci. Food Agric. *54*, 495 (1991)

Fritsche, J., Steinhart, H.: Trans fatty acid content in German margarines. Fett/Lipid *99*, 214 (1997)

Fritsche, S., Steinhart, H.: Occurrence of hormonally active compounds in food: a review. Eur. Food Res. Technol. *209*, 153 (1999)

Fritz, W., Kerler, J., Weenen, H.: Lipid derived flavours. In: Current topics in flavours and fragrances (Ed.: K.A.D. Swift,) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999

Galliard, T., Mercer, E.I. (Eds.): Recent advances in the chemistry and biochemistry of plant lipids. Academic Press: London. 1975

Gardner, H.W.: Recent investigations into the lipoxygenase pathway of plants. Biochim. Biophys. Acta *1084*, 221 (1991)

Gardner, H.W.: Lipoxygenase as versatile biocatalyst. J. Am. Oil Chem. Soc. *73*, 1347 (1996)

Garti, N., Sato, K.: Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids. Marcel Dekker: New York. 1988

Gertz, C., Herrmann, K.: Zur Analytik der Tocopherole und Tocotrienole in Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *174*, 390 (1982)

Gottstein, T., Grosch, W.: Model study of different antioxidant properties of α- and γ-tocopherol in fats. Fat Sci. Technol. *92*, 139 (1990)

Grosch, W.: Neuere Vorstellungen über die Lipidoxidation. Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem. *38*, 81 (1984)

Gunstone, F.D.: Fatty acid and lipid chemistry. Blackie Academic & Professional, London, 1996

Guth, H., Grosch, W.: Detection of furanoid fatty acids in soya-bean oil. – Cause for the light-induced off-flavour. Fat Sci. Technol. *93*, 249 (1991)

Guth, H., Grosch, W.: Deterioration of soya-bean oil: Quantification of primary flavour compounds using a stable isotope dilution assay. Lebensm. Wiss. u. Technol. *23*, 513 (1990)

Hamilton, R.J., Bhati, A.: Recent advances in chemistry and technology of fats and oils. Elsevier Applied Science: London. 1987

Haslbeck, F., Senser, F., Grosch, W.: Nachweis niedriger Lipase-Aktivitäten in Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *181*, 271 (1985)

Hicks, B.; Moreau, R.A.: Phytosterols and phytostanols: Functional Food Cholesterol Busters. Food Technol. *55*, 62 (2001)

Homberg, E., Bielefeld, B.: Sterine und Methylsterine in Kakaobutter und Kakaobutter-Ersatzfetten. Dtsch. Lebensm. Rundsch. *78*, 73 (1982)

Hudson, B.J.F. (Eds.): Food antioxidants. Elsevier Applied Science: London. 1990

Isler, O. (Ed.): Carotenoids. Birkhäuser Verlag: Basel. 1971

Jeong, T.M., Itoh, T., Tamura, T., Matsumoto, T.: Analysis of methylsterol fractions from twenty vegetable oils. Lipids *10*, 634 (1975)

Johnson, A. R., Davenport, J. B.: Biochemistry and methodology of lipids. John Wiley and Sons: New York. 1971

Kadakal, C., Artiik, N.: A new quality parameter in tomato and tomato products: Ergosterol. Crit. Rev. Food Sci. & Nutr. *44*, 349 (2004)

Kinsella, J.E., Hwang, D.H.: Enzym *penicillium roqueforti* involved in the synthesis of cheese flavour. Crit. Rev. Sci. Nutr. *8*, 191 (1976)

Kinsella, J.E.: Food lipids and fatty acids: Importance in food quality, nutrition, and health. Food Technol. *42* (10), 124 (1988)

Kinsella, J.E.: Seafoods and fish oils in human health and disease. Marcel Dekker: New York. 1987

Kochler, S.P.: Stable and healthful frying oil for the 21st century. Inform *11*, 642 (2000)

Korycka-Dahl, M.B., Richardson, T.: Active oxygen species and oxidation of food constituents. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *10*, 209 (1978)

Laakso, P.: Analysis of triacylglycerols – Approaching the molecular composition of natural mixtures. Food Rev. Int. *12*, 199 (1996)

Meijboom, P.W., Jongenotter, G.A.: Flavor perceptibility of straight chain, unsaturated aldehydes as a function of double-bond position and geometry. J. Am. Oil Chem. Soc. 680 (1981)

Min, D.B., Smouse, T.H. (Eds.): Flavor chemistry of lipid foods. American Oil Chemists' Society: Champaign. 1989

Nawar, W.W.: Volatiles from food irradiation. Food Rev. Internat. *2*, 45 (1986)

O'Shea, M., Lawless, F., Stanton, C., Devery, R.: Conjugated linoleic acid in bovine milk fat: a food-based approach to cancer chemoprevention. Trends Food Sci. Technol. *9*, 192 (1998)

Pardun, H.: Die Pflanzenlecithine. Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky KG: Augsburg. 1988

Perkins, E. G. (Ed): Analysis of lipids and lipoproteins. American Oil Chemists' Society: Champaign, Ill. 1975

Philip, T., Francis, F.J.: Oxidation of capsanthin. J. Food Sci. *36*, 96 (1971)

Podlaha, O., Töregard, B., Püschl, B.: TG-type composition of 28 cocoa butters and correlation between some of the TG-type components. Lebensm. Wiss. Technol. *17*, 77 (1984)

Porter, N.A., Lehman, L.S., Weber, B.A., Smith, K.J.: Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation. Competition of peroxy radical hydrogen atom abstraction β-scission, and cyclization. J. Am. Chem. Soc. *103*, 6447 (1981)

Porter, N.A., Caldwell, S.E., Mills, K.A.: Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. Lipids *30*, 277 (1995)

Pryde, E.H. (Ed.): Fatty acids. American Oil. Chemists' Society: Champaign, Ill. 1979

Rietjens, I.M.C.M. et al.: The pro-oxidant chemistry of the natural antioxidants vitamin C, vitamin E, carotenoids and flavonoids. Environmental Toxicology and Pharmacology *11*, 321 (2002)

Rojo, J.A., Perkins, E.G.: Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. I. Determination and structural study. J. Am. Oil Chem. Soc. *64*, 414 (1987)

Shahidi, F., Wanasundara, P.K.J.P.D.: Phenolic anti-oxidants. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *32*, 61 (1992)

Sherwin, E.R.: Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. J. Am. Oil Chem. Soc. *55*, 809 (1978)

Simic, M.G., Karel, M. (Eds.): Autoxidation in food and biological systems. Plenum Press: New York. 1980

Slower, H.L.: Tocopherols in foods and fats. Lipids *6*, 291 (1971)

Smith, L.L.: Review of progress in sterol oxidations: 1987–1995. Lipids *31*, 453 (1996)

Sotirhos, N., Ho, C.-T., Chang, S.S.: High performance liquid chromatographic analysis of soybean phospholipids. Fette Seifen Anstrichm. *88*, 6 (1986)

Sven, D.J., Rackis, J.J.: Lipid – derived flavors of legume protein products. J. Am. Oil Chem. Soc. *54*, 468 (1977)

Szuhaj, B.F., List, G.R.: Lecithins. American Oil Chemists' Society: Champaign. 1985

Thiele, O.W.: Lipide, Isoprenoide mit Steroiden. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1979

Van Niekerk, P.J., Burger, A.E.C.: The estimation of the composition of edible oil mixtures. J. Am. Oil Chem. Soc. *62*, 531 (1985)

Veldink, G.A., Vliegenthart, J.F.G., Boldingh, J.: Plant lipoxygenases. Prog. Chem. Fats Other Lipids *15*, 131 (1977)

Wada, S., Koizumi, C.; Influence of the position of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride. J. Am. Oil Chem. Soc. *60*, 1105 (1983)

Wagner, R.K., Grosch, W.: Key odorants of French fries. J. Am. Oil. Chem. Soc. *75*, 1385 (1998)

Wanasundara, P.K.J.P.D., Shahidi, F., Shukla, V.K.S.: Endogenous antioxidants from oilseeds and edible oils. Food Rev. Int. *13*, 225 (1997)

Werkhoff, P., Bretschneider, W., Güntert, M., Hopp, R., Surburg, H.: Chirospecific analysis in flavor and essential oil chemistry. Part B. Direct enantiomer resolution of trans-α-ionone

and trans-α-damascone by inclusion gas chromatography. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *192*, 111 (1991)

Winterhalter, P., Schreier, P.: Natural precursors of thermally induced C_{13} norisoprenoids in quince. In: Thermal generation of aromas (Eds.: T. H. Parliment, R.J. McGorrin, C.-T. Ho) p. 320, ACS Symposium Series 409, American Chemical Society: Washington D.C. 1989

Wolfram, G.: ω-3- und ω-6-Fettsäuren – Biochemische Besonderheiten und biologische Wirkungen. Fat Sci. Technol. *91*, 459 (1989)

Woo, A.H., Lindsay, R.C.: Statistical correlation of quantitative flavor intensity assessments and individual free fatty acid measurements for routine detection and prediction of hydrolytic rancidity off-flavours in butter. J. Food Sci. *48*, 1761 (1983)

4 Kohlenhydrate

4.1 Einführung

Von allen organischen Stoffen auf der Erde sind Kohlenhydrate nicht nur am weitesten verbreitet, sondern sie kommen auch in der größten Menge vor. Im Stoffwechsel von Tier und Pflanze nehmen sie eine zentrale Stellung ein. Auf der in Pflanzen ablaufenden Biosynthese von Kohlenhydraten aus Kohlendioxid und Wasser mit Hilfe der Lichtenergie, der Fotosynthese, beruht die Existenz aller anderen Organismen, die auf die Zufuhr organischer Substanz mit der Nahrung angewiesen sind.

Kohlenhydrate gehören zu den Grundnährstoffen und sind in quantitativer Hinsicht die wichtigsten Energieträger. Auch unverdauliche Kohlenhydrate sind als Ballaststoffe für eine ausgewogene Nahrung von Bedeutung. Daneben kommen ihnen in Lebensmitteln weitere wichtige Funktionen zu, z.B. als Süßungsmittel, Gelbildner, Dickungsmittel, Stabilisatoren und als Vorstufen von Aromastoffen und Farbstoffen, insbesondere bei thermischen Verarbeitungsprozessen.

Die Bezeichnung Kohlenhydrate stammt aus einer Zeit der Beschäftigung mit diesen Stoffen, in der auf Grund der Bruttoformeln angenommen wurde, daß sie – wie z.B. Glucose $C_6H_{12}O_6$ ($6C + 6H_2O$) – als Hydrate des Kohlenstoffs aufzufassen seien. Inzwischen sind zahlreiche Verbindungen bekannt, die nicht eine entsprechende Bruttozusammensetzung haben, auf Grund ihrer Reaktionen aber ebenfalls zur Klasse der Kohlenhydrate gehören, z.B. Desoxyzucker, Aminozucker, von Zuckern abgeleitete Carbonsäuren und viele andere Verbindungen.

Die Einteilung erfolgt in Monosaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide. Monosaccharide sind Polyhydroxyaldehyde oder Polyhydroxyketone, die im allgemeinen eine unverzweigte C-Kette besitzen. Bekannte Vertreter sind Glucose, Fructose und Galactose. Oligosaccharide sind Kohlenhydrate aus < 10 Kohlenhydratbausteinen, die formal aus Monosacchariden unter Wasserabspaltung, z.B. nach der Gleichung:

$$n \quad C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-(n-1)H_2O} C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1} \quad (4.1)$$

zu Vollacetalen polymerisieren. Bekannte Vertreter sind die Disaccharide Saccharose, Maltose und Lactose, das Trisaccharid Raffinose und das Tetrasaccharid Stachyose.

Bei Polysacchariden ist n in der Regel > 10. Die Eigenschaften dieser höhermolekularen Verbindungen weichen von denen der niederen Glieder im allgemeinen beträchtlich ab. So sind Polysaccharide vielfach in Wasser wesentlich schlechter löslich als Mono- und Oligosaccharide, sie schmecken nicht süß und sind Reaktionsträger. Bekannte Vertreter sind Stärke, Cellulose und Pektin.

4.2 Monosaccharide

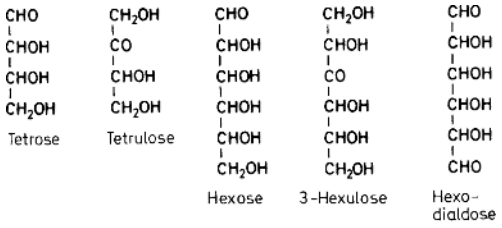
4.2.1 Struktur und Nomenklatur

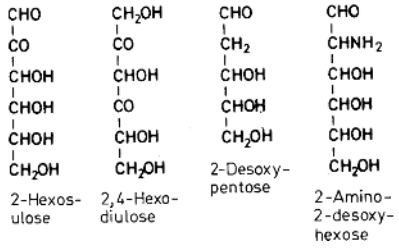
4.2.1.1 Konstitution

Die Monosaccharide leiten sich formal als Polyhydroxyaldehyde (Aldosen) vom Glycerinaldehyd bzw. als Polyhydroxyketone (Ketosen) vom Dihydroxyaceton durch Insertion von CHOH-Einheiten ab. Nach der Gesamt-C-Zahl bezeichnet man die resultierenden Verbindungen in der Reihe der Aldosen, ausgehend von der Triose Glycerinaldehyd als Tetrosen, Pentosen, Hexosen etc., bzw. in der Reihe der Ketosen, ausgehend von der Triulose Dihydroxyaceton als Tetrulosen, Pentulosen, Hexulosen etc. Die Stellung der Ketogruppe wird dabei durch eine vorgesetzte Stellungsziffer gekennzeichnet, z.B. 2-Pentulose, 3-Hexulose.

Trägt ein Monosaccharid eine zweite Carbonylgruppe, so wird es als -dialdose (2 Aldehyd-

gruppen), -osulose (Aldehyd- und Ketogruppe) oder -diulose (2 Ketogruppen) bezeichnet. Ersatz einer HO-Gruppe durch ein H-Atom führt zur Desoxyverbindung, durch eine NH_2-Gruppe zur Aminodesoxy-Verbindung:





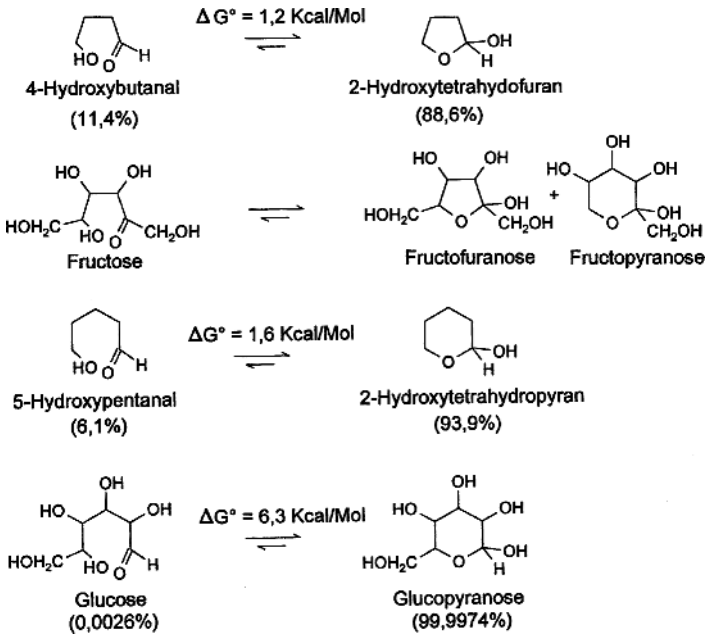
(4.2)

In Analogie zu 4- bzw. 5-Hydroxypentanal cyclisieren Aldosen (ab Tetrosen) und Ketosen (ab 2-Pentulosen) intramolekular unter Halbacetal-Bildung zu sog. Lactolen (Formel 4.3). Mit Ausnahme der Erythrose liegen sie in kristallinem Zustand durchweg in dieser Form vor, und auch in Lösung ist im Gleichgewicht der Anteil der offenen Carbonylform sehr gering. Die Tendenz zur Cyclisierung ist im Vergleich zu den Hydroxyaldehyden bei Monosacchariden noch weiter verstärkt, wie die Beispiele in Formel 4.3 zeigen (Δ°G-Werte und Gleichgewichtskonzentrationen in 75%igem wäßrigem Ethanol).

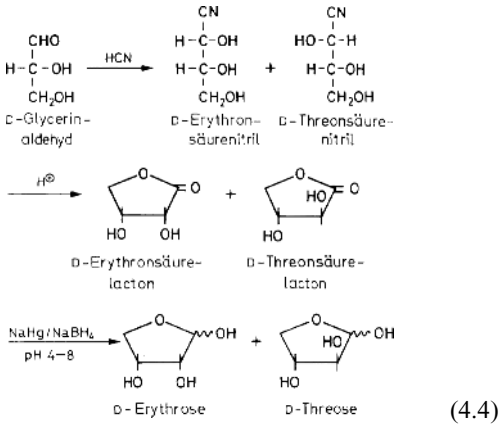
Die Lactole, Derivate des Tetrahydrofurans bzw. Tetrahydropyrans, werden als Furanosen bzw. Pyranosen bezeichnet.

4.2.1.2 Konfiguration

Die Triose Glycerinaldehyd besitzt ein chirales Zentrum, so daß ein Enantiomerenpaar, D- und L-Glycerinaldehyd bekannt ist. Definitionsgemäß steht im D-Glycerinaldehyd die sekundäre Hydroxygruppe rechts, im L-Glycerinaldehyd links. Diese zunächst willkürlich getroffene Zuordnung hat sich später als richtig erwiesen. Von jedem Enantiomeren ausgehend kann durch Cyanhydrinsynthese ein diastereomeres Paar Tetrosen erhalten werden (*Kiliani-Fischer* Synthese):

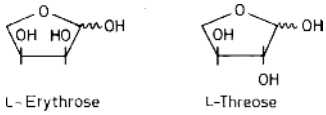


(4.3)



(4.4)

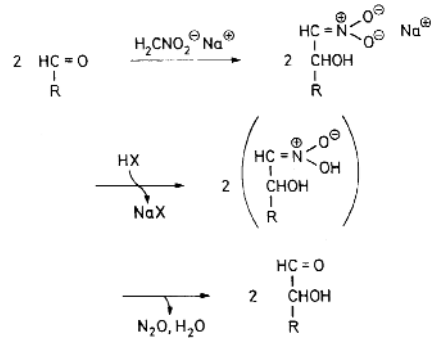
Entsprechend resultieren aus L-Glycerinaldehyd L-Erythrose und L-Threose:



(4.5)

Die Nitrile können auch unter Umgehung der Lactonzwischenstufe mit $PdO/BaSO_4$ direkt zu den diastereomeren Aldosen reduziert werden.

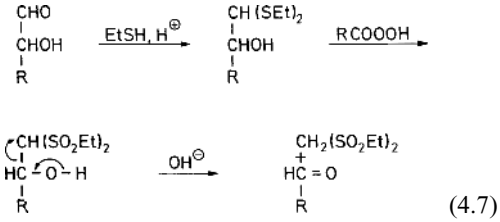
Eine weitere Reaktion zum Aufbau von Monosacchariden ist die Nitroalkansynthese. Die durch Umsetzung einer Aldose mit Nitromethan als Anionen erhaltenen epimeren Nitroverbindungen werden getrennt und über eine aci-Nitroalkanspaltung (*Nef*-Reaktion) in die entsprechenden Aldosen überführt:



(4.6)

Aus jeder der vier Tetrosen sind auf den genannten Synthesewegen zwei, insgesamt also acht Pentosen zu erhalten, die wiederum zu sechzehn isomeren Hexosen führen. Alle auf D-Glycerinaldehyd zurückgehenden Verbindungen werden als D-Aldosen, die auf L-Glycerinaldehyd zurückgehenden als L-Aldosen bezeichnet.

Eine wichtige Abbaureaktion für Aldosen läuft über das Disulfon des Dithioacetals:



(4.7)

In Abb. 4.1 sind die Formeln und Namen der D-Aldosen in vereinfachter *Fischer*-Projektion zusammengestellt. Tabelle 4.1 orientiert über das Vorkommen von Aldosen, die im Zusammenhang mit Lebensmitteln Bedeutung haben.

Monosaccharide, die sich nur in der Konfiguration an einem asymmetrischen C-Atom unterscheiden, werden als Epimere bezeichnet. D-Glucose und D-Mannose sind 2-Epimere, D-Glucose und D-Galactose 4-Epimere.

Entsprechend läßt sich von den enantiomeren D- und L-Tetrulosen formal durch Insertion von weiteren CHOH-Gruppen zwischen Ketogruppe und CHOH-Gruppe die Reihe der D- und L-2-Ketosen ableiten. In Abb. 4.2 sind die Formeln und Namen der D-2-Ketosen in vereinfachter

Tabelle 4.1. Vorkommen von Aldosen

Name, Struktur	Vorkommen
Pentosen	
D-Apiose (3-C-Hydroxymethyl-D-glycerotetrose)	Petersilie, Selleriesamen
L-Arabinose	Pflanzengummi, Hemicellulosen, Pektine,Glykoside
2-Desoxy-D-ribose	Desoxyribonucleinsäuren
D-Lyxose	Hefenucleinsäuren
2-O-Methyl-D-xylose	Hemicellulosen
D-Ribose	Ribonucleinsäuren
D-Xylose	Xylane, Hemicellulosen, Pflanzengummi, Glykoside
Hexosen	
L-Fucose (6-Desoxy-L-galactose)	Muttermilch, Seetang, Pflanzengummi, Pflanzenschleime
D-Galactose	verbreitet in Oligo- und Polysacchariden
D-Glucose	in Pflanzen und Tieren weit verbreitet
D-Mannose	verbreitet in Polysacchariden
L-Rhamnose (6-Desoxy-L-mannose)	Pflanzengummi, Pflanzenschleime, Glykoside

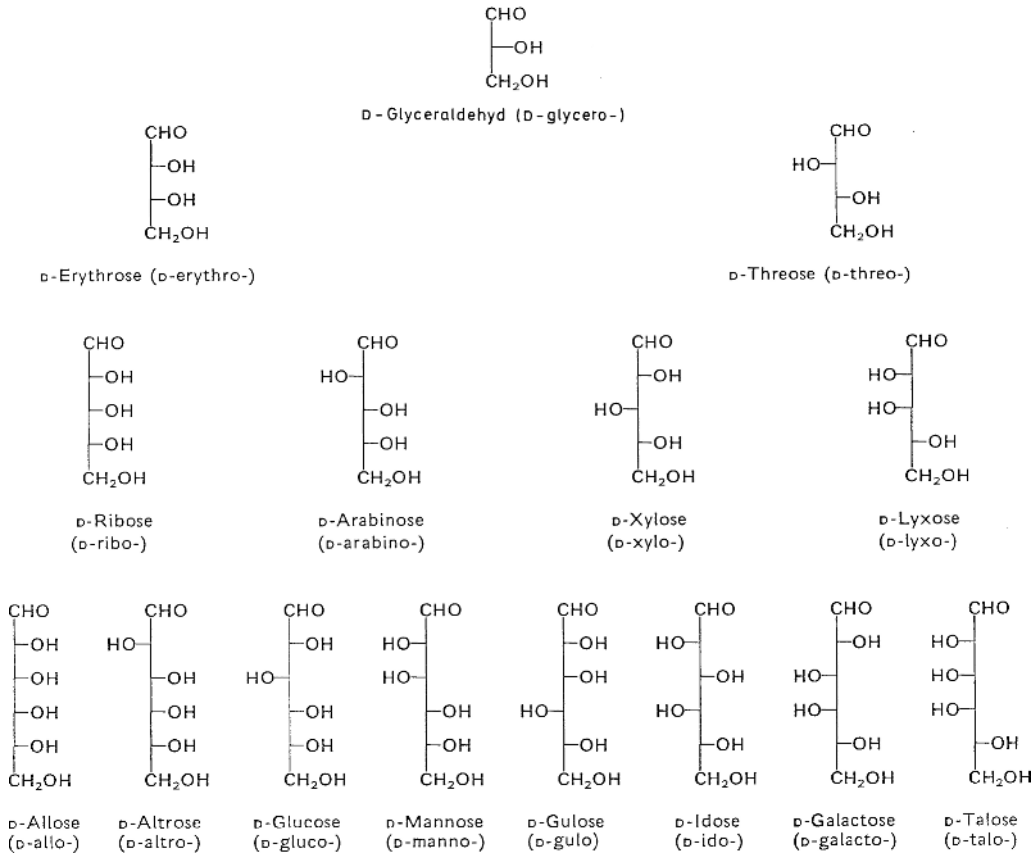


Abb. 4.1. D-Aldosen in *Fischer*-Projektion

Tabelle 4.2. Vorkommen von Ketosen

Name, Struktur	Vorkommen
Hexulosen	
D-Fructose	verbreitet in Pflanzen, Honig
D-Psicose	in Rückständen vergorener Melasse
Heptulosen	
D-manno-2-Heptulose	Avocadobirne
Octulosen	
D-glycero-D-manno-2-Octulose	Avocadobirne
Nonulosen	
D-erythro-L-gluco-2-Nonulose	Avocadobirne

Fischer-Projektion zusammengestellt. Tabelle 4.2 orientiert über das Vorkommen von Ketosen, die im Zusammenhang mit Lebensmitteln Bedeutung haben.

Zur vereinfachten Wiedergabe der Strukturen werden Kurzbezeichnungen benutzt, die in der Regel aus den ersten Buchstaben des Namens der Monosaccharide bestehen. In Abb. 4.1 sind die aus den Trivialnamen abgeleiteten Konfigurationspräfixe angegeben, die für eine bestimmte Konfiguration stehen und zur systematischen Bezeichnung von Monosacchariden dienen. Die systematischen Namen von D-Glucose und D-Fructose sind z.B. D-gluco-Hexose und D-arabino-2-Hexulose. Mit Hilfe dieser Nomenklatur ist auch die systematische Bezeichnung von Monosacchariden mit mehr als vier chiralen Zentren möglich. Dabei wird zunächst der der

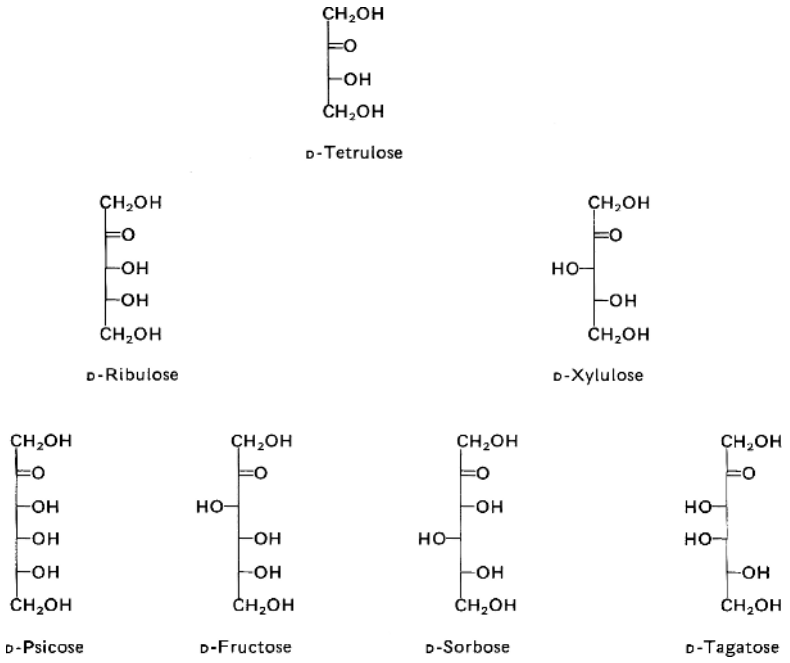
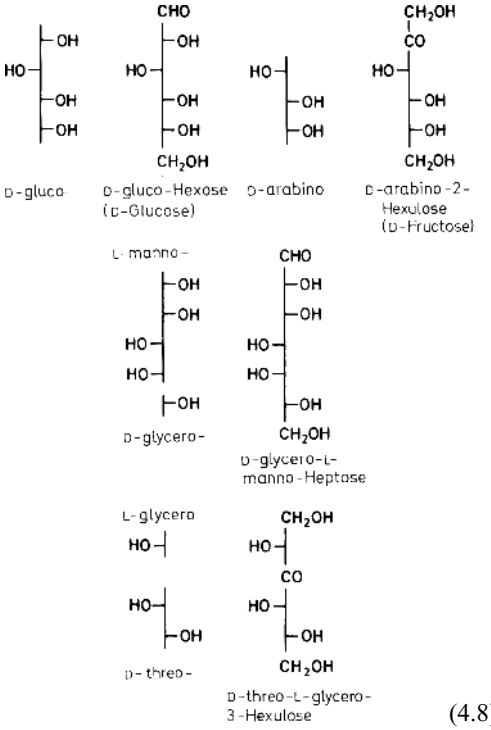
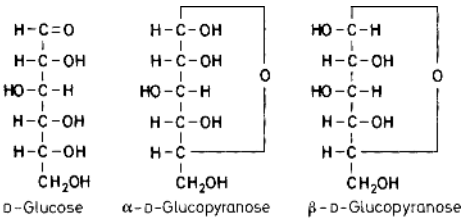


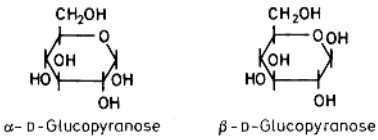
Abb. 4.2. D-Ketosen in *Fischer*-Projektion

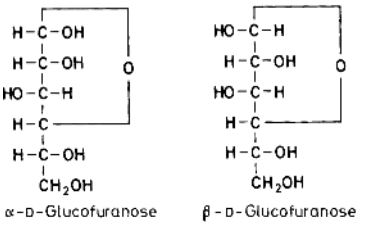
Carbonylgruppe benachbarte Teil des Moleküls mit dem maximal möglichen Präfix belegt, der restliche, weiter von der Carbonylgruppe entfernte Teil wird aber zuerst genannt. Bei Ketosen werden die durch die Ketogruppe getrennten Teile benannt. Im zusammengesetzten Präfix erscheint, wie bei den Aldosen, der Teil mit dem am weitesten von der Carbonylgruppe entfernten C-Atom zuerst. Liegen nicht mehr als vier chirale Zentren vor, kann die Bezeichnung ohne Berücksichtigung einer Unterbrechung durch die Ketogruppe durch ein Präfix erfolgen. Die Beispiele in Formel 4.8 illustrieren die Regeln. Die Lactolbildung führt zu einem weiteren chiralen Zentrum und damit zum Auftreten von je zwei diastereomeren Pyranosen und Furanosen, die Anomere genannt und mit α und β bezeichnet werden. Die folgenden Formeln geben die anomeren D-Glucosen in *Tollens*-Ringformeln und in *Haworth*- Projektion wieder (Formel 4.9). Die cis-Stellung der HO-Gruppen an C-1 und C-2 bei α-D-Glucopyranose erhöht im Gegensatz zum β-Anomeren die elektrische Leitfähigkeit von Borsäurelösungen durch Bildung eines Boratkomplexes (Formel 4.10):



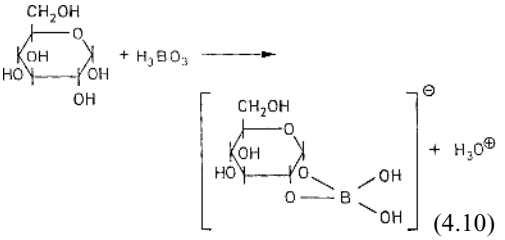
(4.8)







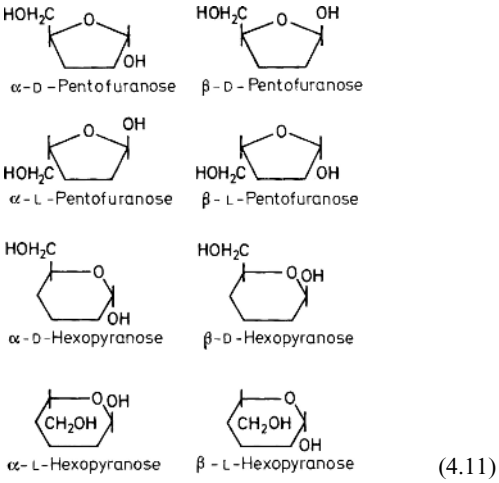
(4.9)



(4.10)

In der *Tollens*-Ringformel gilt allgemein, daß in der D-Reihe das α-Anomer durch Stellung der Hydroxygruppe an C-1 nach rechts gekennzeichnet wird, im β-Anomer steht diese OH-Gruppe links.

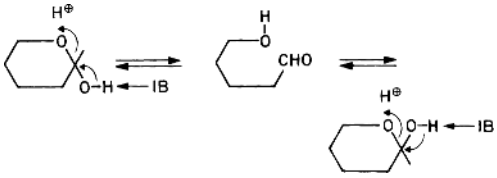
In der *Haworth*-Projektion gilt allgemein, daß die HO-Gruppe bei α-/β-Anomeren in der D-Reihe unterhalb/oberhalb, in der L-Reihe oberhalb/unterhalb der Ringebene steht (Formel 4.11). Von jedem Monosaccharid können in Lösung demnach zusammen mit der offenkettigen Verbindung fünf Formen vorliegen. Infolge der starken Tendenz zur Cyclisierung tritt die offene Form aber stark zurück, der Anteil der übrigen Formen im Gleichgewicht wird durch die Konformation bestimmt. Bei D-Glucose sind in wäßriger Lösung fast ausschließlich die beiden Pyranosen mit 36% (α) und 64% (β) vorhanden, während die Furanosen nur mit < 1% vertreten sind. Bei anderen Zuckern ist



(4.11)

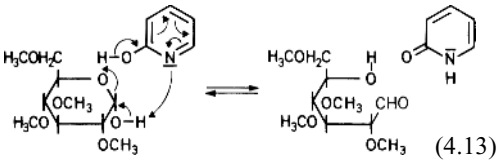
die Gleichgewichtslage davon sehr verschieden (cf. Tab.4.6).

Der Übergang in die verschiedenen Halbacetal-Formen, die sog. Mutarotation, erfolgt über die offenkettige Carbonylverbindung. Die durch Säuren und Basen katalysierte Ringöffnung ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt:



(4.12)

An 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose in Benzol wird die Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung durch Säure-Base-Katalyse bei konzertierter Aktion von Kresol und Pyridin besonders deutlich (Tab. 4.3). Bifunktionelle Reagentien, wie 2-Pyridon und Benzoesäure, sind in polaren und unpolaren Lösungsmitteln besonders wirkungsvolle Säure-Base-Katalysatoren (Tab. 4.3):

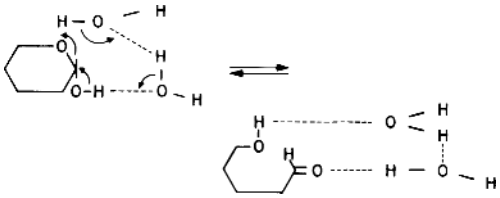


(4.13)

Auch Wasser kann als bifunktioneller Katalysator auftreten:

Tabelle 4.3. Mutarotationsgeschwindigkeit von 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose (0.09 mol/l) in Benzol

Katalysator	k (min^{-1})	k_{rel}
–	$7{,}8 \times 10^{-5}$	1,0
Pyridin (0.1 mol/l)	$3{,}7 \times 10^{-4}$	4,7
p-Kresol (0.1 mol/l)	$4{,}2 \times 10^{-4}$	5,4
Pyridin + p-Kresol (0.1 mol/l)	$7{,}9 \times 10^{-3}$	101
2-Pyridon (0.1 mol/l)	$1{,}8 \times 10^{-1}$	2 307
Benzoesäure (0.1 mol/l)	2,2	28 205



(4.14)

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen α- und β-Form in wäßriger Lösung geht im Bereich von pH 2 bis pH 7 durch ein breites Minimum, wie am Beispiel von Lactose in Abschnitt 10.1.2.2 gezeigt wird, und steigt erst jenseits dieser Werte steil an.

4.2.1.3 Konformation

Eine Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Monosaccharide läßt sich nur über die Konformationsformeln (*Reeves*-Formeln) erklären.

Bei den Pyranosen ist die Sessel-Konformation C (chair) am stabilsten. Von den beiden möglichen C-Konformationen ($^4C_1$ und $^1C_4$) liegt in der Reihe der D-Pyranosen im allgemeinen die $^4C_1$-Konformation vor, da hier infolge äquatorialer Stellung der Mehrzahl der HO-Gruppen und vor allem der $HOCH_2$-Gruppe die Wechselwirkungen zwischen den Substituenten meist wesentlich geringer sind als in der $^1C_4$-Konformation (Tab. 4.4). Bei β-D-Glucopyranose stehen z.B. in der $^4C_1$-Konformation alle Substituenten äquatorial, in der $^1C_4$-Konformation dagegen axial.

Tabelle 4.4. Partielle destabilisierende Wechselwirkungsenergien zwischen Substituenten am Tetrahydropyran-Ring

Wechselwirkung	Energie[a] kJ/mol
H_{ax}-O_{ax}	1,88
H_{ax}-C_{ax}	3,76
O_{ax}-O_{ax}	6,27
O_{ax}-C_{ax}	10,45
$O_{äq}$-$O_{äq}$/O_{ax}—$O_{äq}$	1,46
$O_{äq}$-$C_{äq}$/O_{ax}—$C_{äq}$	1,88
Anomerer Effekt[b]	
für $O_{äq}$	2,30
für O_{ax}^{C2}	4,18

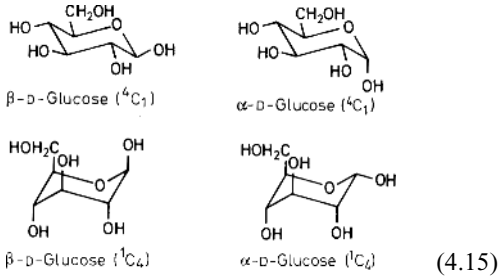
[a] Wäßrige Lösung, Raumtemperatur.

[b] Nur bei äquatorialer Stellung der anomeren HO-Gruppe zu berücksichtigen.

Tabelle 4.5. Relative freie Enthalpien von Hexopyranosen

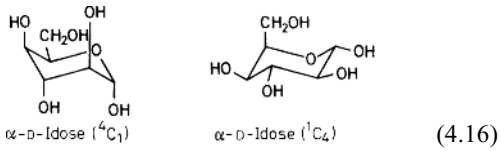
Verbindung	Konformation	ΔG° (kJ/mol)
α-D-Glucose	$^4C_1$	10,03
	$^1C_4$	27,38
β-D-Glucose	$^4C_1$	8,57
	$^1C_4$	33,44
α-D-Mannose	$^4C_1$	10,45
β-D-Mannose	$^4C_1$	12,33
α-D-Galactose	$^4C_1$	11,91
β-D-Galactose	$^4C_1$	10,45
α-D-Idose	$^4C_1$	18,18
	$^1C_4$	16,09
β-D-Idose	$^4C_1$	16,93
	$^1C_4$	22,36
α-D-Altrose	$^4C_1$	15,26
	$^1C_4$	16,09

Auch bei der α-D-Glucopyranose ist die $^4C_1$-Konformation mit einem axialen Substituenten an C-1 bei weitem energieärmer (Tab. 4.5):



(4.15)

Anders liegen die Verhältnisse z.B. bei der α-D-Idopyranose. Hier stehen in $^4C_1$-Konformation alle Substituenten mit Ausnahme der $HOCH_2$-Gruppe axial, so daß die $^1C_4$-Konformation trotz axialer Stellung der $HOCH_2$-Gruppe energetisch begünstigt ist (Tab. 4.5). Beide Konformere wurden nachgewiesen:



(4.16)

Bei der zweiten Ausnahme, der α-D-Altropyranose, ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Konformationen noch kleiner als bei α-D-Idose (Tab. 4.5). Auch hier wurden beide Konformere nachgewiesen.

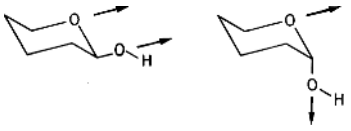
Die Energieinhalte von Konformeren lassen sich in der Reihe der Pyranosen aus partiellen Wechselwirkungsenergien berechnen, die aus empirischen Daten abgeleitet werden. Berücksichtigt werden dabei nur 1,3-diaxiale Wechselwirkungen, mit Ausnahme der zwischen H-Atomen, und 1,2-gauche-Wechselwirkungen zwischen HO-Gruppen, sowie zwischen HO-Gruppen und $HOCH_2$-Gruppen. Die partiellen Wechselwirkungsenergien sind in Tab. 4.4 zusammengestellt, die daraus für verschiedene Konformere durch Addition berechneten relativen freien Enthalpien ΔG° in Tab. 4.5. Bei der Berechnung ist außer den genannten Wechselwirkungsenergien ein Effekt berücksichtigt, der die HO-Gruppe am anomeren C-Atom in äquatorialer Stellung destabilisiert, in axialer Stellung dagegen stabilisiert. Dieser wird als *anomerer Effekt* bezeichnet und mit der Abstoßung der parallelen Dipole erklärt, die im Falle äquatorialer Stellung der 1-HO-Gruppe (β-Anomer) aus

Tabelle 4.6. Gleichgewichtszusammensetzung[a] von Aldosen und Ketosen in wäßriger Lösung

Verbindung	T (°C)	α-Pyranose	β-Pyranose	α-Furanose	β-Furanose
D-Glucose	20	36	64	–	–
D-Mannose	20	67	33	–	–
D-Galactose	20	32	64	1	3
D-Idose	60	31	37	16	16
D-Ribose	40	20	56	6	18
D-Xylose	20	35	65	–	–
D-Fructose	20	–	76	4	20

[a] Werte in %.

den polarisierten Bindungen Kohlenstoffatom5–Ringsauerstoff und Kohlenstoffatom1–Sauerstoff der anomeren HO-Gruppe resultieren. Die Abstoßung drückt die anomere HO-Gruppe in die α-Position:

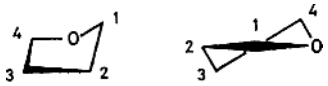


(4.17)

Die übrigen Substituenten sind ebenfalls von Einfluß auf den anomeren Effekt, bes. die HO-Gruppe in 2-Position: axiale Stellung verstärkt infolge Ausbildung antiparalleler Dipole die Stabilisierung des α-Anomeren mehr als äquatoriale Stellung. Entsprechend ist die α-D-Mannose im Gleichgewicht in wäßriger Lösung mit 67%, α-D-Glucose bzw. α-D-Galactose dagegen nur mit 36% bzw. 32% vertreten (Tab. 4.6).

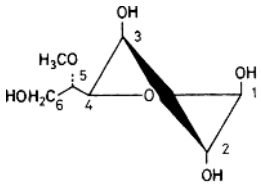
Eine Alkylierung der Lactol-HO-Gruppe verstärkt den anomeren Effekt ebenso (Tab. 4.7) wie eine Herabsetzung der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels (z.B. beim Übergang von Wasser zu Methanol), die eine Verstärkung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Folge hat.

Bei den Furanosen sind die Briefumschlag-Konformationen E (envelope) und die verdrehten Konformationen T (twisted) am stabilsten, wobei in Lösung immer ein Gemisch energetisch ähnlicher Konformerer vorliegen wird:



^1E $^4T_3$ (4.18)

Ein anomerer Effekt wird wie bei den Pyranosen die anomere HO-Gruppe bevorzugt in die axiale Position lenken, besonders dann, wenn die HO-Gruppe am C-Atom 2 ebenfalls axial steht. Bei 5-O-Methyl-D-glucose, die keine Pyranose-Form ausbilden kann, wird deshalb das $^3T_2$-Konformere besonders stabil sein:



5-O-Methyl-β-D-glucose ($^3T_2$) (4.19)

Die Pyranosen sind im allgemeinen stabiler als die Furanosen, so daß sie bei den meisten Monosacchariden stark überwiegen (Tab. 4.6).

Die Gleichgewichtsanteile der verschiedenen isomeren Formen in neutraler wäßriger Lösung sind für eine Reihe von Monosacchariden in Tab. 4.6 zusammengestellt. Aussagen über diese Anteile sind mit Hilfe der Polarimetrie, mit Hilfe der Bromoxidation, bei der β-Pyranosen wesentlich schneller reagieren als α-Pyranosen, und vor allem mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie (^{1}H-NMR) möglich.

Bei der Protonenresonanz schaltet man die an Sauerstoff gebundenen Protonen, die das Spektrum komplizieren würden, durch Derivatisierung (O-Acylderivate) oder durch Austausch gegen Deuterium und Messung in D_2O aus. Die chemische Verschiebung der verbleibenden, an Kohlenstoff gebundenen Protonen ist unterschiedlich. Das Proton am anomeren C-Atom erscheint infolge geringerer Abschirmung durch die beiden α-ständigen Sauerstoffatome bei tieferem magnetischem Feld als die übrigen Protonen, wobei die chemische Verschiebung in der Reihenfolge Pyranosen < Furanosen im Bereich von $\delta = 4{,}5-5{,}5$ (freie Monosaccharide) zunimmt. Aufgrund der Kopplung mit dem H-Atom an C-2 erscheint das anomere Proton

Tabelle 4.7. Gleichgewichtszusammensetzung[a] von Methylglykosiden in Methanol (1% HCl)

Verbindung	α-Pyranosid	β-Pyranosid	α-Furanosid	β-Furanosid
Methyl-D-glucosid	66	32,5	0,6	0,9
Methyl-D-mannosid	94	5,3	0,7	0
Methyl-D-galactosid	58	20	6	16
Methyl-D-xylosid	65	30	2	3

[a] Werte in %.

als Dublett. Weiterhin erscheint im allgemeinen ein axiales Proton (β-Form in der D-Reihe) bei höherem Feld (niedrigerer δ-Wert) als ein äquatoriales Proton (α-Form in der D-Reihe). Aus der Kopplungskonstante benachbarter Protonen ist weiterhin auf deren Anordnung äq-äq-, äq-ax- (kleine Kopplungskonstanten) oder ax-ax (große Kopplungskonstante) und damit auf die vorliegende Konformation zu schließen.

Abb. 4.3 zeigt am Beispiel des Protonenresonanzspektrums der D-Glucose ($^1C_4$-Konformation) aufgenommen in D_2O zunächst die Signale der Protonen an C-2 bis C-6 im Bereich von 3,2–3,9 ppm. Die große Kopplungskonstante des Dubletts bei δ 4,62 (7,96 Hz) zeigt eine diaxiale Stellung der H-Atome an C-1/C-2 und damit die *aeq*-Stellung der Hydroxygruppe an C-1 an. Diese Konformation liegt an der β-D-Glucopyranose vor. Das aequatoriale Proton in der α-D-Glucopyranose (5,2 ppm) erscheint bei tieferem Feld (höheres ppm). Die kleinere Kopplungskonstante des Dubletts bei δ 5,2 (J = 3,53 Hz) bestätigt die axiale/aequatoriale Anordnung der H-Atome an C-1/C-2 der α-D-Glucopyranose. Aus den Signalflächen kann der Gehalt beider Anomere in wäßriger Lösung berechnet werden, α- und β-Glucofuranosen liegen in wäßriger Lösung nicht vor (Tab. 4.6).

Konformationsaussagen sind auch durch ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie zu erhalten, da hier ebenfalls die chemische Verschiebung der verschiedenen C-Atome unterschiedlich ist und

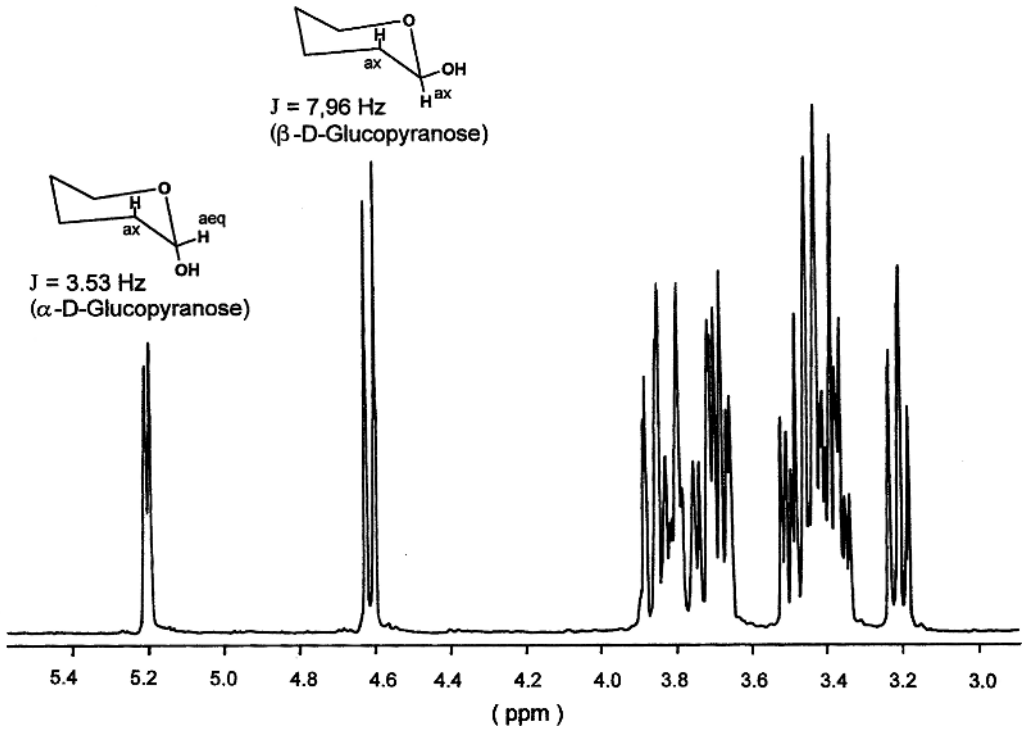


Abb. 4.3. Protonenresonanzspektrum von D-Glucose (in D_2O)

von der räumlichen Anordnung der Substituenten beeinflußt wird.

4.2.2 Physikalische Eigenschaften

4.2.2.1 Hygroskopizität und Löslichkeit

Die Wasseraufnahme von Zuckern in kristallisierter Form ist sehr unterschiedlich und hängt u.a. von der Struktur, vom vorliegenden Isomerengemisch und der Reinheit ab. Sie kann störend sein bei zuckerhaltigen Pulvern und Granulaten, deren Löslichkeitseigenschaften sich durch Zusammenbacken verschlechtern. Andererseits trägt die Hygroskopizität von konzentrierten Zuckerlösungen, wie z.B. Glucosesirup, zur Feuchthaltung von Lebensmitteln, z.B. Backwaren bei. Die Löslichkeit von Mono- und Oligosacchariden in Wasser ist gut. Anomere können sich aber in der Löslichkeit beträchtlich unterschieden z.B. α- und β-Lactose (cf. 10.1.2.2). In Ethanol sind Monosaccharide schwerlöslich, in anderen organischen Lösungsmitteln, wie Ether, Chloroform oder Benzol dagegen unlöslich.

4.2.2.2 Optische Drehung, Mutarotation

In Tab. 4.8 sind die spezifischen Drehwerte einiger wichtiger Mono- und Oligosaccharide zusammengestellt. Die spezifische Drehung $[\alpha]^t_\lambda$ folgt aus dem bei der Wellenlänge λ und der Temperatur t gemessenen Drehwinkel α durch die Beziehung:

$$[\alpha]^t_\lambda = \frac{\alpha}{\iota \cdot c} \tag{4.20}$$

worin l die Länge des Polarimeterrohrs und c die Konzentration des Zuckers in g/100 ml Lösung ist. Für den Vergleich der Drehung verschiedener Verbindungen mit unterschiedlichen Molekulargewichten eignet sich die molekulare Drehung [M]:

$$[M]^t_\lambda = M[\alpha]^t_\lambda \tag{4.21}$$

worin M das Molekulargewicht ist.

Tabelle 4.8. Spezifische Drehung einiger Mono- und Oligosaccharide

Verbindung	$[\alpha]_D$[a]	Verbindung	$[\alpha]_D$[a]
Monosaccharide		*Oligosaccharide* (Forts.)	
L-Arabinose	+105	Kestose	+28
α-	+55,4	Lactose	+53,6
β-	+190,6	β-	+34,2
D-Fructose	−92	Maltose	+130
β-	−133,5	α-	+173
D-Galactose	+80,2	β-	+112
α-	+150,7	Maltotriose	+160
β-	+52,8	Maltotetraose	+166
D-Glucose	+52,7	Maltopentaose	+178
α-	+112	Maltulose	+64
β-	+18,7	Manninotriose	+167
D-manno-2-	+29,4	Melezitose	+88,2
Heptulose	+14,5	Melibiose	+143
D-Mannose	+29,3	β-	+123
α-	−17	Palatinose	+97,2
β-	−7,0	Panose	+154
D-Rhamnose	−23,7	Raffinose	+101
D-Ribose	+18,8	Saccharose	+66,5
D-Xylose	+93,6	α-Schardinger-Dextrin	+151
α-		β-Schardinger-Dextrin	+162
Oligosaccharide (einschl. Disaccharide)		γ-Schardinger-Dextrin	+180
Cellobiose	+34,6	Stachyose	+146
β-	+14,2		
Gentianose	+33,4		
Gentiobiose	+10		
α-	+31		
β-	−3		

[a] Temperatur: 20–25 °C.

Da sich Anomere und auch Pyranosen und Furanosen in ihren Drehwerten unterscheiden, ändert sich der Drehwert einer frischbereiteten Lösung eines Isomeren so lange, bis das Gleichgewichtsgemisch vorliegt. Die Erscheinung wird als Mutarotation bezeichnet. In Fällen, in denen im Gleichgewicht praktisch nur zwei Isomere vorliegen, z.B. bei Glucose die α- und β-Pyranose, folgt die Gleichgewichtseinstellung einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$-\frac{d\,c_\alpha}{dt} = k \cdot c_\alpha - k' \cdot c_\beta \qquad (4.22)$$

Man spricht von einfacher Mutarotation, im Gegensatz zur komplexen Mutarotation anderer Zucker, z.B. Idose, bei denen die Furanosen einen beträchtlichen Anteil haben und das Geschwindigkeitsgesetz demzufolge komplizierter ist.

4.2.3 Sensorische Eigenschaften

Mono- und Oligosaccharide, sowie die entsprechenden Zuckeralkohole sind mit wenigen Ausnahmen süß. Für β-D-Mannose wird z.B. süßbitterer Geschmack berichtet, ebenso sind einige Oligosaccharide bitter.

Die größte Bedeutung als Süßungsmittel haben Saccharose, Stärkesirupe (Gemische aus Glucose, Maltose, Malto-Oligosacchariden) und Glucose. Daneben spielen Invertzucker, fructosehaltige Glucosesirupe (*high fructose corn syrup*), Fructose, Lactose und die Alkohole Sorbit, Mannit und Xylit eine Rolle.

Die Zucker unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Qualität als auch hinsichtlich der Intensität des süßen Geschmacks. Saccharose zeichnet sich durch einen besonders vollen und auch bei höheren Konzentrationen noch angenehmen Geschmack vor anderen Zuckern aus. Die Geschmacksintensität nimmt bei Oligosacchariden im allgemeinen mit der Kettenlänge ab.

Aussagen über die Intensität des Geschmacks sind durch den Erkennungsschwellenwert (niedrigste Konzentration, bei der ein süßer Geschmackseindruck wahrnehmbar ist) oder durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz (Konzentrationen isosüßer Lösungen) möglich (cf. 8.8.1.1). Der Schwellenwert steht in Beziehung zur Affinität des süßen Stoffes zum Geschmacksrezeptor und ist deshalb in erster Linie bei Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und Geschmack von Bedeutung. Für praktische Zwecke ist die zweite genannte Methode wichtiger, da die Konzentrationsabhängigkeit der Geschmacksintensität von Verbindung zu Verbindung meist sehr unterschiedlich ist. Als Referenzsubstanz dient im allgemeinen Saccharose. In den Tab. 4.9, 4.10 und 4.11 sind Süßschwellenwerte und relative Süßwerte einiger Zucker zusammengestellt. Es handelt sich dabei um Mittelwerte mit einer gewissen Schwankungsbreite. Für den Erkennungsschwellenwert von Saccharose sind in der Literatur z.B. Werte im Bereich von 0,01–0,037 mol/l zu finden. Qualität und Intensität des Geschmacks ei-

Tabelle 4.9. Geschmacksschwellenwerte von Zuckern in Wasser

Verbindung	Erkennungsschwellenwert (recognition threshold)		Wahrnehmungsschwellenwert (detection threshold)	
	mol/l	%	mol/l	%
Fructose	0,052	0,94	0,02	0,24
Glucose	0,090	1,63	0,065	1,17
Lactose	0,116	4,19	0,072	2,60
Maltose	0,080	2,89	0,038	1,36
Saccharose	0,024	0,81	0,011	0,36

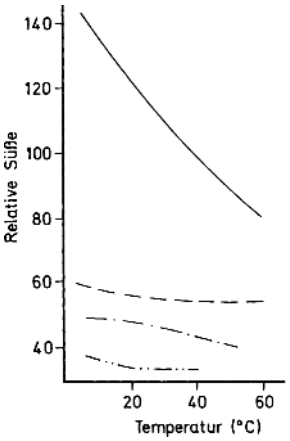


Abb. 4.4. Temperaturabhängigkeit der relativen Süße einiger Zucker (bezogen auf Saccharose ≙ 100 bei der jeweiligen Temperatur; —— D-Fructose, – – – – D-Glucose, — · — · — D-Galactose, — · · — · · — Maltose) (nach *Shallenberger, Birch*, 1975)

ner Verbindung hängen nicht nur von der Struktur, sondern auch von anderen Parametern, z.B. Temperatur, pH-Wert und Anwesenheit weiterer süßer oder nicht-süßer Verbindungen ab. Die Temperaturabhängigkeit der Geschmacksintensität ist bei D-Fructose besonders ausgeprägt (Abb. 4.4). Sie beruht auf der unterschiedlichen Intensität des Süßgeschmacks der verschiedenen Isomeren: β-D-Fructopyranose ist das süßeste Isomere, und seine Konzentration nimmt mit steigender Temperatur ab (Abb. 4.5).

Weiterhin bestehen gleichzeitig Wechselbeziehungen zwischen dem Zuckergehalt einer Lösung und der sensorischen Beurteilung ebenfalls anwesender flüchtiger Aromastoffe. Auch die Farbe einer Lösung kann das Urteil über den Geschmack beeinflussen. Die Abb. 4.6–4.9

Tabelle 4.10. Relative Süßwerte[a] von Zuckern und Zuckeralkoholen bezogen auf Saccharose

Verbindung	Relative Süßwerte	Verbindung	Relative Süßwerte
Saccharose	100	D-Mannit	69
Dulcit	41	D-Mannose	59
D-Fructose	114	Raffinose	22
D-Galactose	63	D-Rhamnose	33
D-Glucose	69	D-Glucit	51
Invertzucker	95	Xylit	102
Lactose	39	D-Xylose	67
Maltose	46		

[a] 10%ige Lösungen in Wasser.

Tabelle 4.11. Konzentrationen (%) isosüßer wäßriger Lösungen verschiedener Zucker und Zuckeralkohole

D-Fructose	D-Glucose	Lactose	Saccharose	D-Glucit	Xylit
0,8	1,8	3,5	1,0		
1,7	3,6	6,5	2,0		
4,2	8,3	15,7	5,0	9,3	8,5
8,6	13,9	25,9	10,0	17,2	9,8
13,0	20,0	34,6	15,0		
16,1	27,8		20,0	28,2	18,5
	39,0		30,0		25,4
	48,2		40,0	48,8	

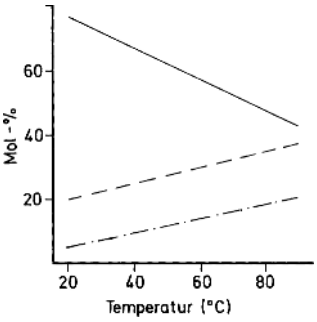


Abb. 4.5. Temperaturabhängigkeit des Mutarotationsgleichgewichts von D-Fructose (—— β-D-Fructopyranose, – – – – β-D-Fructofuranose, —·—·— α-D-Fructo-furanose) (nach *Shallenberger, Birch*, 1975)

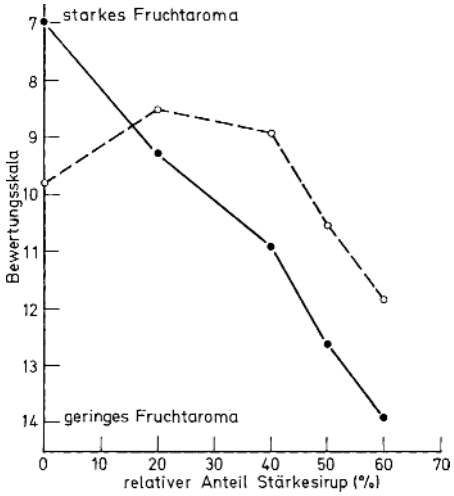


Abb. 4.6. Sensorische Bewertung des „fruit flavor" von Pfirsichkonserven in Abhängigkeit vom Verhältnis Saccharose/Stärkesirup (●—● 60° Brix, ○– –○ 50° Brix) (nach *Pangborn*, 1959)

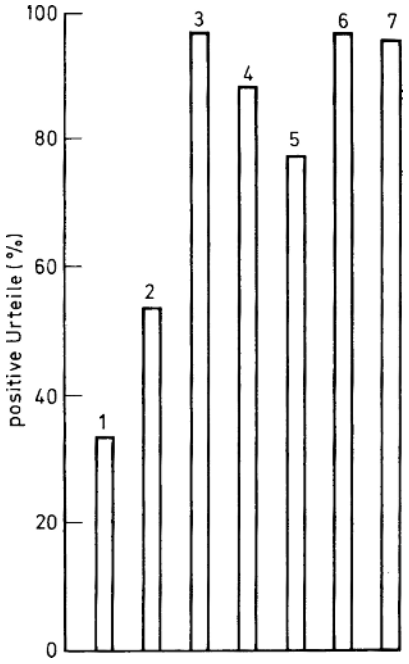


Abb. 4.7. Sensorische Bewertung von unterschiedlich gesüßten Kirschkonserven (*1*, *2*, *3*: 60, 50, 40% Saccharose, *4*: 0,15% Cyclamat, *5*: 0,05% Saccharin, *6*: 10% Saccharose + 0,10% Cyclamat, *7*: 10% Saccharose + 0,02% Saccharin) (nach *Salunkhe*, 1963)

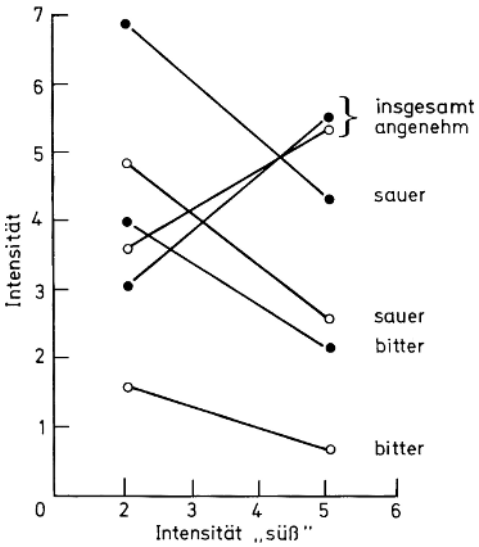


Abb. 4.8. Sensorische Bewertung der Kategorien „over-all pleasantness", „sour" und „bitter" bei Heidelbeer- und Preiselbeersaft in Abhängigkeit vom Süßungsgrad (○—○ Heidelbeere, ●—● Preiselbeere) (nach *Sydow*, 1974)

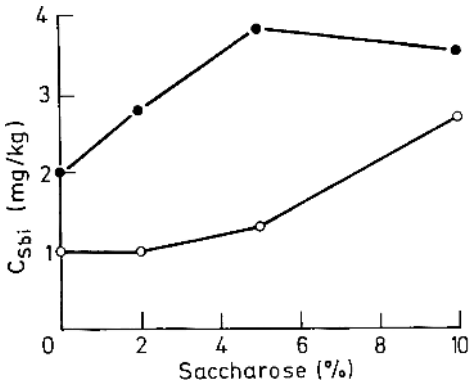
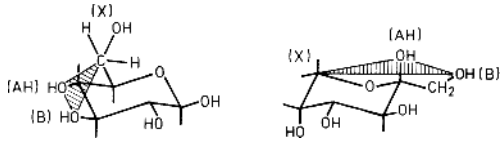


Abb. 4.9. Bitterschwellenwert von Limonin (○—○) und Naringin ($\times 10^{-1}$,●—●) in wäßriger Saccharoselösung (nach *Guadagni*, 1973)

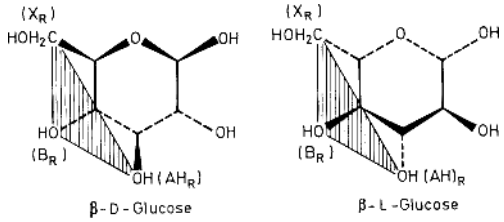
erläutern die genannten Phänomene am Beispiel von Fruchtsäften und Obstkonserven. Insgesamt folgt, daß ein Süßungsmittel sowohl hinsichtlich seiner Zusammensetzung als auch seiner Konzentration der Gesamtrezeptur des jeweiligen Lebensmittels angepaßt werden muß, damit ein optimaler sensorischer Eindruck resultiert.

Voraussetzung für das Auftreten von süßem Geschmack ist ein Protonendonator/-acceptor-System (AH/B-System), das durch eine hydrophobe Gruppe X ergänzt werden kann und das mit einem komplementären System des Rezeptors in Wechselwirkung tritt. Auf Grund von Untersuchungen über die Geschmackseigenschaften von Zuckerderivaten und Desoxyzuckern werden folgende AH/B/X-Systeme für β-D-Glucopyranose und β-D-Fructopyranose angenommen:



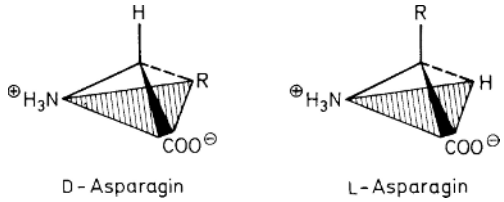
(4.23)

Sowohl β-D-Glucopyranose als auch β-L-Glucopyranose sind süß, und es läßt sich zeigen, daß die AH/B/X-Systeme beider Verbindungen mit dem gleichen komplementären $AH_R/B_R/X_R$-System eines Rezeptors in Kontakt zu bringen sind:



(4.24)

Für die enantiomeren Asparagine gilt, daß die D-Verbindung süß, die L-Verbindung dagegen ohne Geschmack ist. Hier ist, im Gegensatz zu D- und L-Glucose, nur die D-Verbindung mit dem komplementären $AH_R/B_R/X_R$-System eines Rezeptors in Kontakt zu bringen:



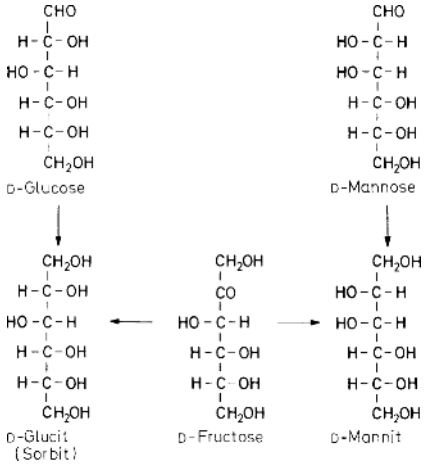
(4.25)

Wie unter 8.8.1.1 näher erläutert wird, ist das AH/B/X-System erweitert worden zur Erklärung der großen Unterschiede, die in der Struktur und Süßkraft von Verbindungen aus unterschiedlichen Substanzklassen bestehen können.

4.2.4 Chemische Reaktionen und Derivate

4.2.4.1 Reduktion zu Zuckeralkoholen

Monosaccharide können z.B. mit $NaBH_4$, durch katalytische Hydrierung oder elektrolytisch zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Aus Ketosen, z.B. Fructose, entstehen jeweils zwei Alkohole, da ein zusätzliches Asymmetriezentrum gebildet wird:



(4.26)

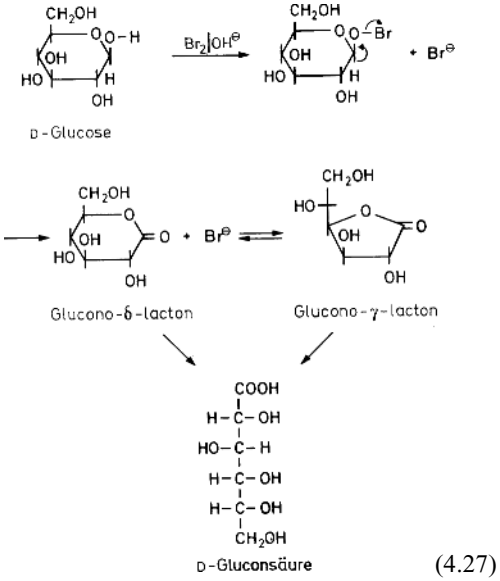
Der Name des Alkohols leitet sich vom jeweiligen Zucker durch Ersatz der Endung -ose oder -ulose durch die Endung -it ab.

Für Lebensmittel haben von den vier existierenden Pentiten (meso-Ribit, D-, L-Arabinit, meso-Xylit) nur der Xylit, von den zehn Hexiten (meso-Allit, meso-Galactit (Dulcit), D-, L-Glucit (Sorbit), D-, L-Idit, D-, L-Mannit und D-, L-Altrit) nur D-Glucit (Sorbit) und D-Mannit Bedeutung. Verwendet werden sie u.a. als Zuckeraustauschstoffe bei diätetischen Lebensmitteln, zur Herabsetzung der Wasseraktivität bei „*intermediate moisture foods*“ (cf. 0.3.2), als Feuchthaltemittel, als Weichmacher, als Kristallisationsverzögerer und zur Verbesserung der Rehydratation von Trockenprodukten. Sorbit kommt in der Natur in ver-

schiedenen Früchten vor, z.B. in Birnen, Äpfeln und Pflaumen. Ein zugelassener Zuckeralkohol ist Palatinit (Mischung aus Glucopyranosylglucit und Glucopyranosylmannit) der biotechnologisch durch Umlagerung von Saccharose ($1 \rightarrow 2$ in $1 \rightarrow 6$) und anschließender Reduktion hergestellt wird. Maltit, das Reduktionsprodukt des Disaccharids Maltose, wird neuerdings ebenfalls hinsichtlich einer Verwendung in Lebensmitteln diskutiert.

4.2.4.2 Oxidation zu Glykonsäuren, Glykarsäuren und Glykuronsäuren

Unter milden Bedingungen, z.B. mit Brom in gepufferter neutraler oder alkalischer Lösung wird bei Aldosen ausschließlich die Lactolgruppe angegriffen. Die β-Pyranose wird bedeutend schneller umgesetzt als die α-Pyranose. Da sie die stärkere Säure ist (cf. 4.2.1.3) kann davon ausgegangen werden, daß das Pyranose-Anion die reaktionsfähige Form ist. Es entsteht das δ-Lacton, das mit dem γ-Lacton und der freien Glykonsäure, die ab $pH > 3$ überwiegt, im Gleichgewicht vorliegt:



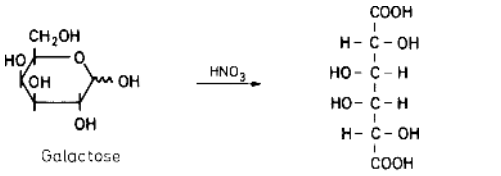
(4.27)

Der Übergang der beiden Lactone ineinander erfolgt wahrscheinlich über eine bicyclische Form.

Der Name der Säuren wird durch Anhängen der Endung -onsäure an die Stammsilbe der Aldosen gebildet.

In Lebensmitteln kann Glucono-δ-lacton überall da eingesetzt werden, wo es auf eine langsame Säureproduktion ankommt, also z.B. bei Backpulver, bei Rohwurst, bei Milchprodukten.

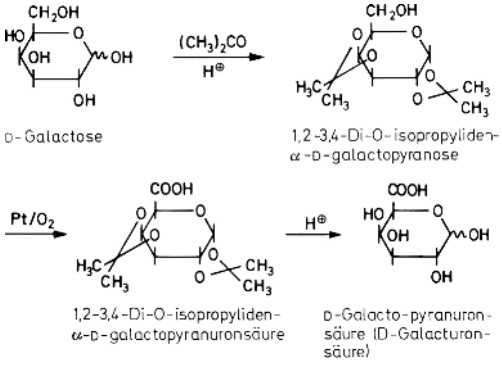
Stärkere Oxidationsmittel, z.B. Salpetersäure, greifen bei Aldosen am C-1 und an der $HOCH_2$-Gruppe unter Bildung von Glykarsäuren an. Aus Galactose entsteht auf diesem Wege Galactarsäure oder Schleimsäure:



(4.28)

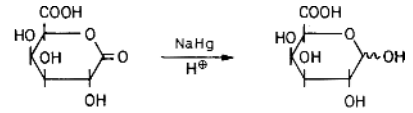
Die Glykarsäuren können je nach Konfiguration Mono- oder Dilactone bilden.

Eine Oxidation der $HOCH_2$-Gruppe unter Erhaltung der Carbonylfunktion am C-1 zu Glykuronsäuren ist nur unter Verwendung von Schutzgruppen möglich. Sehr geeignet ist die Umsetzung vicinaler HO-Gruppen mit Aceton, da die entstehenden Ketale nach erfolgter Oxidation am C-6 unter milden Bedingungen im Sauren wieder abspaltbar sind:



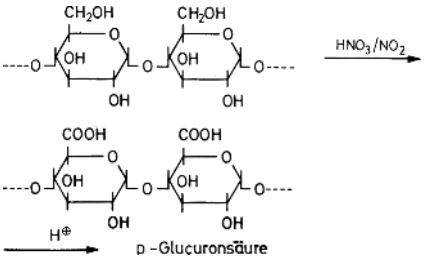
(4.29)

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Glykuronsäuren ist die Reduktion des Monolactons der entsprechenden Glykarsäure:



(4.30)

Ein auch industriell genutzter Weg zu Glucuronsäure führt über die Oxidation und anschließende Hydrolyse von Stärke:



(4.31)

Je nach der vorliegenden Konfiguration können Glykuronsäuren als Pyranosen oder Furanosen Lactone bilden.

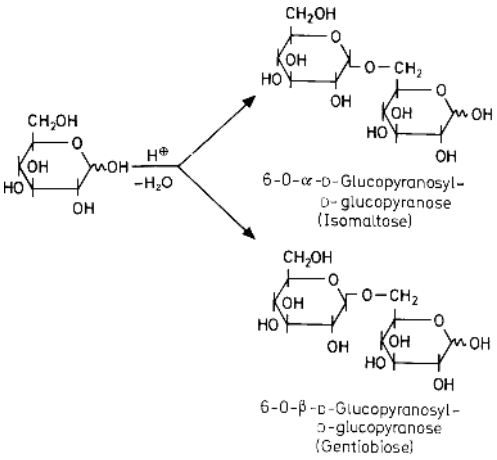
Eine Reihe von Glykuronsäuren sind Bausteine von Polysacchariden, die in der Lebensmitteltechnik als Gelbildner von Bedeutung sind, wie Pektin (D-Galacturonsäure) und Alginsäure (D-Mannuronsäure, L-Guluronsäure).

4.2.4.3 Reaktionen in Gegenwart von Säuren und Basen

Monosaccharide sind in Abwesenheit von Amin-Komponenten im pH-bereich von 3–7 relativ stabil; jenseits dieser Grenzen treten je nach den Bedingungen mehr oder weniger weitgehende Umwandlungen ein. Während im sauren Milieu Enolisierungen mit anschließenden Eliminierungen von Wasser unter Erhalt der C-Kette überwiegen, stehen im basischen Milieu Enolisierungen mit nachfolgender Fragmentierung (*retro*-Aldol-Reaktionen) und Sekundärreaktionen der Fragmente (Aldol-Additionen) im Vordergrund.

4.2.4.3.1 Reaktionen in stark saurer Lösung

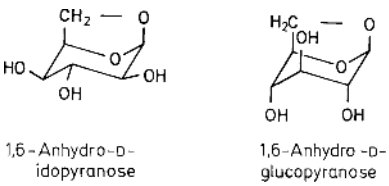
In verdünnten Mineralsäuren erfolgt in Umkehrung der Glykosidhydrolyse (cf. 4.2.4.5) eine deshalb als *Reversion* bezeichnete Neubildung von Glykosiden. Im Falle von Glucose wurden alle in Frage kommenden Disaccharide und auch höhere Oligosaccharide nachgewiesen, im Vordergrund stehen aber Isomaltose und daneben auch Gentiobiose:



(4.32)

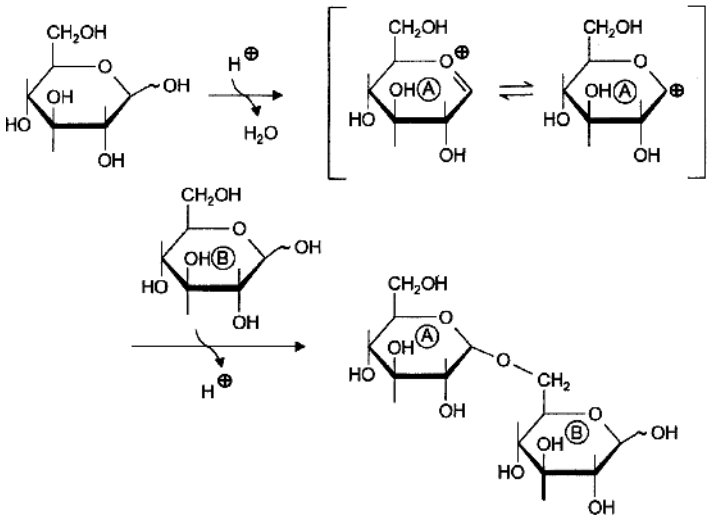
Solche Reversionsprodukte werden z.B. bei der Säurehydrolyse von Stärke beobachtet.

Neben intermolekularer Glykosidbildung kann auch intramolekulare Glykosidbildung auftreten, besonders leicht dann, wenn die konformativen Voraussetzungen günstig sind. β-Idopyranose, die in der $^1C_4$-Konformation vorliegt, geht z.B. in saurer Lösung sehr leicht in die 1,6-Anhydro-idopyranose über, während bei β-D-Glucopyranose ($^4C_1$-Konformation) die gleiche Reaktion nur unter drastischeren Bedingungen eintritt, z.B. bei der Pyrolyse von Glucose, Stärke oder Cellulose. Beim Erhitzen von Glucosesirup auf Temperaturen > 100 °C kann 1,6-Anhydroglucopyranose in Spuren auftreten:



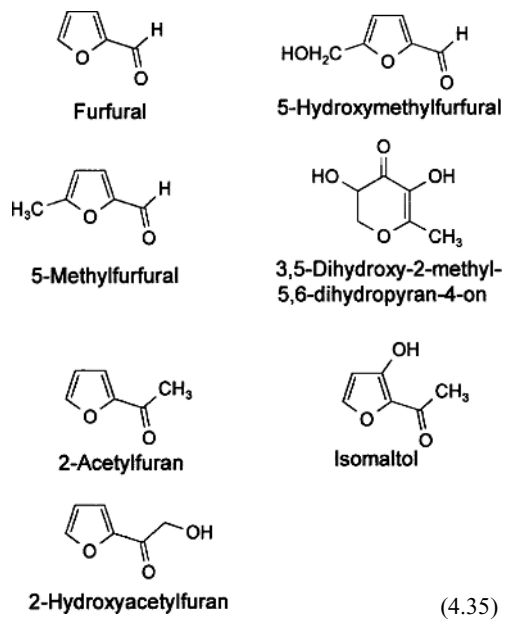
(4.33)

Zur Bildung der Reversionsprodukte wird angenommen, daß in Gegenwart starker Säuren ein Oxoniumkation entsteht, das als alkylierendes Agens mit den nucleophilen Hydroxygruppen unter H^+-Abspaltung reagiert (Formel 4.34).



(4.34)

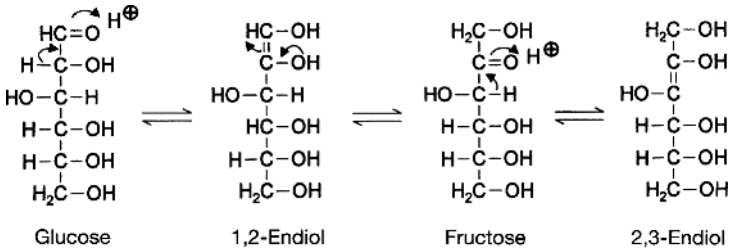
Dehydratisierungsreaktionen. Beim Erhitzen von Monosacchariden unter sauren Bedingungen, z.B. bei der Pasteurisierung von Fruchtsäften, dem Backen von Roggenbrot entsteht eine Vielzahl von Furan- und Pyranverbindungen (Beispiele in Formel 4.35), deren Bildung über Enolisierungen und Dehydratisierungsreaktionen der Kohlenhydrate erklärt werden kann. Auffällig ist, daß in manchen Verbindungen formal die Aldehydgruppe einer Aldose an C-1 erhalten geblieben ist (Furfural, 5-Hydroxy-methylfurfural, 5-Methylfurfural), in anderen Komponenten die Aldehydgruppe zur Methyl-gruppe reduziert wurde. Wie später erläutert, ist daran der jeweilige Bildungsablauf ablesbar.



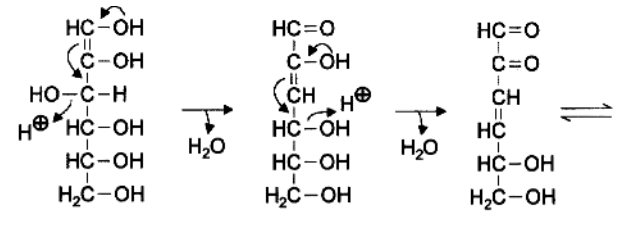
(4.35)

Der Reaktionsablauf beginnt mit der im Sauren langsam verlaufenden Enolisierung zu wichtigen Intermediaten, den sog. Endiolen. Aus der Glucose entsteht dabei das 1,2-Endiol, aus der Fructose zusätzlich das 2,3-Endiol (Formel 4.36). Ausgehend von den Endiolen wird im Folgenden der weitere Reaktionsablauf betrachtet:

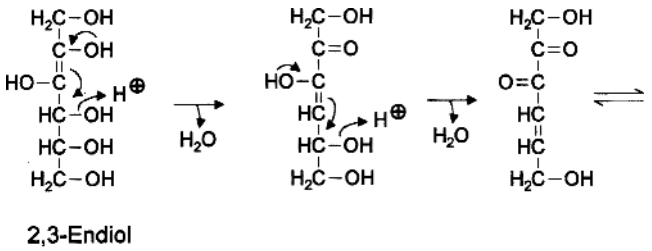
Der Verlauf der Bildung von 5-Hydroxmethylfurfural (HMF), das u.a. als Indikator für die Erhitzung kohlenhydrathaltiger Lebensmittel, z.B. Honig, genutzt wird, ist im folgenden Schema (Formel 4.37) aus dem 1,2-Endiol gezeigt: Die als *retro-Michael*-Addition aufzufassende Wassereliminierung an C-3 und nachfolgend an C-4 führt zu einer 1,2-Diulose (3,4-Didesoxyoson), die nach Cyclisierung zum Halbacetal, einem Dihydrofuran, ein weiteres Molekül Wasser abgibt, wobei HMF entsteht. Auf dem gleichen Weg kann z.B. aus Pentosen Furfural, aus der 6-Methylpentose Rhamnose das 5-Methylfurfural gebildet werden.



(4.36)



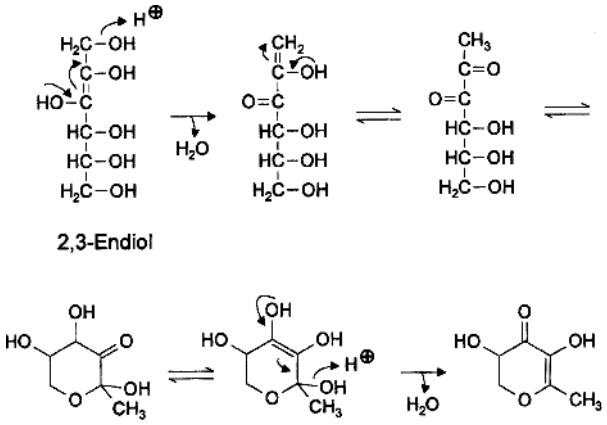
(4.37)



(4.38)

2-Hydroxyacetylfuran, das bevorzugt aus Fructose hervorgeht, kann ausgehend vom entsprechenden 2,3-Endiol durch Wasserelimination an C-4 und nachfolgend C-5 formuliert werden (Formel 4.38).

Aus dem 2,3-Endiol ist neben der Wasserelimination an C-4 auch die Eliminierung der Hydroxygruppe an C-1 möglich (Formel 4.39). Über diesen Reaktionsweg entsteht u.a. das 3,5-Dihydroxy-2-methyl-5,6-dihydropyran-4-on, das ebenfalls als Indikatorverbindung für die Erhitzung von Lebensmitteln genutzt wird. Die Bildung von zwei verschiedenen Endiolen ist der Grund für das breitere Produktspektrum aus Ketosen, wie Fructose, im Vergleich zu Aldosen. In Gegenwart von Aminoverbindungen laufen alle hier besprochenen Reaktionen auch im pH-Bereich von 3–7 sehr leicht ab. Da freie Aminosäuren in sehr vielen Lebensmitteln vorliegen, finden die hier gezeigten Reaktionen auch in

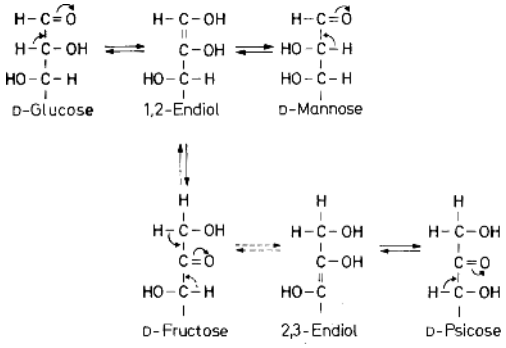


(4.39)

Verbindung mit den unter 4.2.4.4 diskutierten Wegen statt.

4.2.4.3.2 Reaktionen in stark basischer Lösung

Basische Reaktionsbedingungen treten in Lebensmitteln z.B. bei der Isolierung von Saccharose aus der Zuckerrübe sowie bei der Herstellung von Laugengebäck auf. Neben den auch unter sauren Bedingungen möglichen Enolisierungsreaktionen, die allerdings im Basischen wesentlich schneller verlaufen, ist der Abbau des Kohlenhydratskeletts ein wesentliches Kennzeichen basenkatalysierter Abbau-Reaktionen. Glucose, Mannose und Fructose stehen über das gemeinsame 1,2-Endiol miteinander im Gleichgewicht. In geringem Umfang tritt auch Psicose über eine 2,3-Enolisierung von Fructose im Gleichgewichtsgemisch auf:



(4.40)

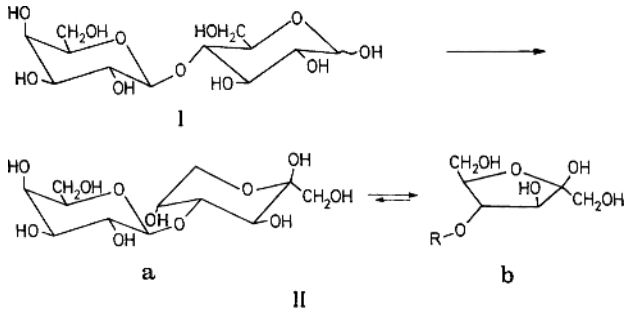
Bei dieser als *Lobry de Bruyn-van Ekenstein*-Umlagerung bekannten Isomerisierung werden je nach Ausgangszucker sehr unterschiedliche Mengen an den verschiedenen Zuckern erhalten. Die Reaktion spielt eine Rolle zur Überführung von Aldosen in Ketosen. So wird mit Natriumaluminat als Katalysator Lactose (4-O-β-D-Galactopyranosyl-D-glucopyranose) in Lactulose (4-O-β-D-Galactopyranosyl-D-fructose) überführt (Formel 4.41). Die Fructose liegt in diesem Disaccharid überwiegend als Pyranose (IIa) und zum kleineren Teil als Furanose (IIb) vor.

Lactulose wird für den Einsatz in der Säuglingsernährung diskutiert, da sie als Bifidus-Faktor wirkt und auch Obstipation verhindert.

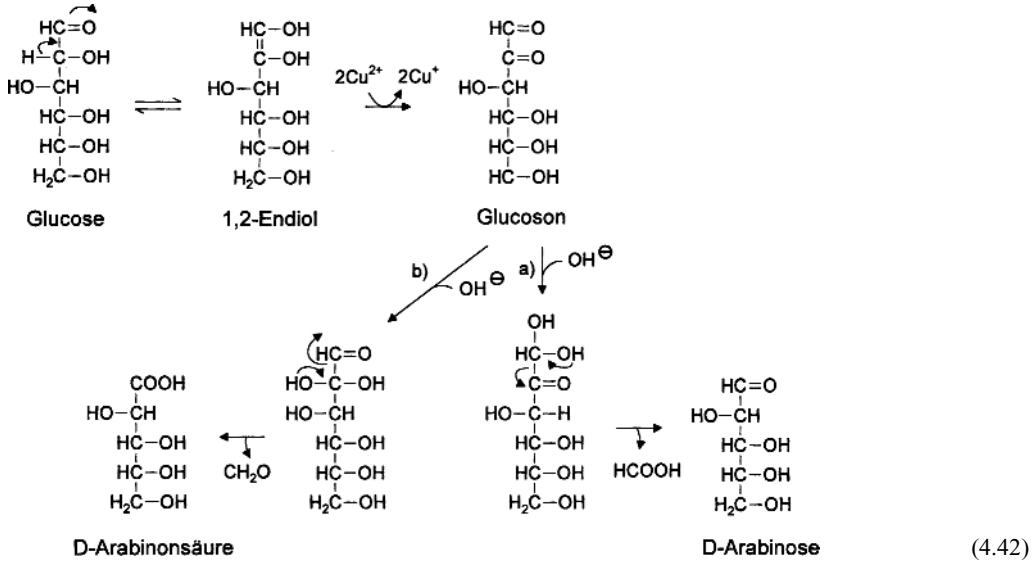
In Gegenwart von Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln, z.B. $Cu^{2\oplus}$ kommt es zur Oxidation des Endiols unter Bildung von Carbonsäuren. Hauptprodukte der Reaktion mit Glucose sind D-Arabinonsäure und Ameisensäure neben Formaldehyd und D-Arabinose (Formel 4.42).

Je nach Reaktionsbedingungen, insbesondere in Abhängigkeit von der Basizität des Ansatzes, treten infolge der durch das Molekül laufenden Enolisierung auch weitere Hydroxycarbonsäuren auf. Die nicht stöchiometrisch verlaufende alkalische Oxidation hat für den qualitativen Nachweis und für die quantitative Bestimmung von reduzierenden Zuckern Bedeutung (*Fehling*sche und *Nylandiers*che Reaktion).

Unter nicht oxidativen Bedingungen kommt es mit verdünntem Alkali in der Hitze und mit kon-



(4.41)

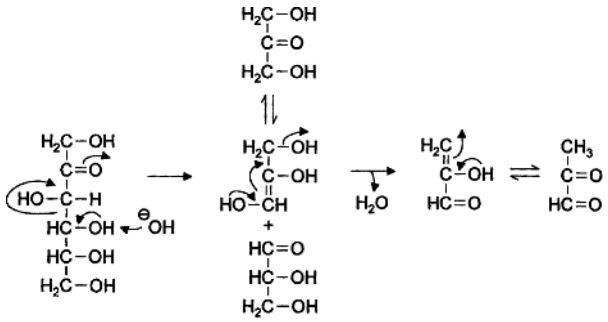


(4.42)

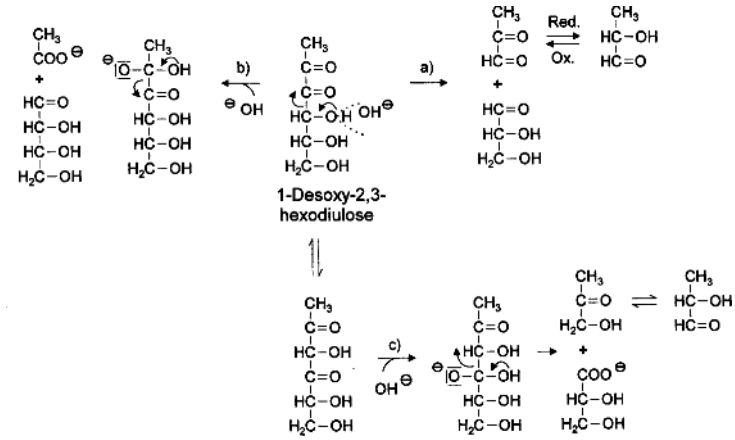
zentriertem Alkali bereits in der Kälte zum Kettenbruch durch Retroaldolreaktion unter Bildung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen.
So kann z.B. aus Fructose Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton gebildet werden (Formel 4.43); aus letzterem entsteht durch Wassereliminierung leicht 2-Oxopropanal (Methylglyoxal). Aus der 1-Desoxy-2,3-hexodiulose sind mehrere Abbauwege zu kurzkettigen Verbindungen möglich (Formel 4.44). Dabei können durch *retro*-Aldolreaktionen (a), α-Dicarbonylspaltungen (b) und β-Dicarbonylspaltungen (c) u.a. 2-Oxopropanal, Monohydroxyaceton, Essigsäure, Glycerinaldehyd oder Glycerinsäure gebildet werden.
Da die Enolisierung, wie bereits erwähnt, durch das gesamte Molekül laufen kann und da auch

Tabelle 4.12. Flüchtige Reaktionsprodukte bei alkalischem Abbau von Fructose (pH 8–10)

Essigsäure
Hydroxyaceton
1-Hydroxy-2-butanon
3-Hydroxy-2-butanon
4-Hydroxy-2-butanon
Furfurylalkohol
5-Methyl-2-furfurylalkohol
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3-(2H)-furanon
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on
3,4-Dimethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on
3,5-Dimethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on
γ-Butyrolacton

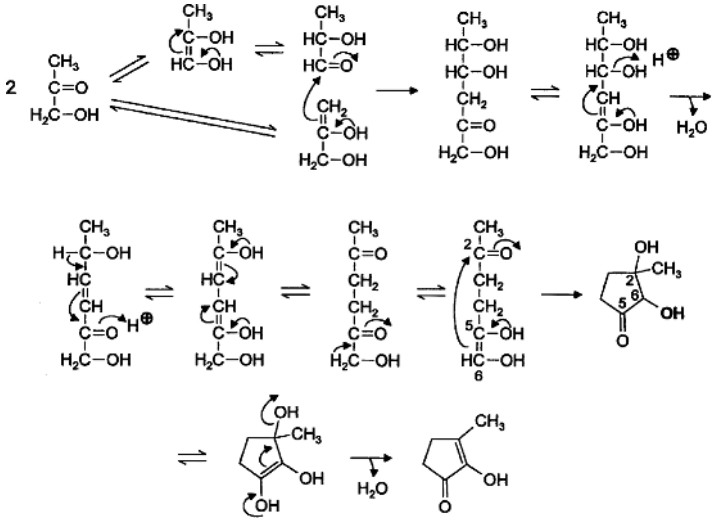


(4.43)

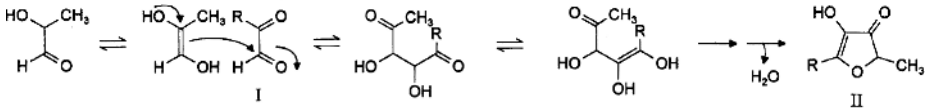


(4.44)

Wasserabspaltungen und Redox-Reaktionen in unterschiedlichem Maße auftreten können, ist bereits das Spektrum der Primärprodukte groß. Diese sind sehr reaktionsfähig und können, z.B. über Aldolkondensationen (*retro*-Reaktionen) und *Cannizzaro*-Reaktionen, eine große Zahl von Sekundärprodukten bilden. In Fructosesirup, der bei pH 8–10 über 3 h erhitzt wurde, konnten die in Tab. 4.12 zusammengestellten Verbindungen nachgewiesen werden. Die Cyclopentenolone sind typische Karamel-Aromastoffe. Die Bildung des 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-ons ist beispielhaft in Formel 4.45 gezeigt. Über eine Aldoladdition von 2 Molekülen Monohydroxyaceton (bzw. dem Isomeren 2-Hydroxypropanon) entsteht ein als 1,3,5-Tridesoxy-2,5-hexulose aufzufassendes Intermediat, das unter Verknüpfung der C-Atome 6 und 2 zu einem Carboxyclus führt, aus dem durch Wasserabspaltung die Zielverbindung entsteht. Ersatz eines Moleküls Hydroxyaceton durch 1-Hydroxy-2-butanon bzw. 3-Hydroxy-2-butanon kann analog zum 3-Ethyl- bzw. 2-Hydroxy-3,4-dimethyl-2-cyclopenten-1-on führen. C-3 Fragmente sind u.a. auch die Vorstufen für die Bildung von 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (II, Furaneol), das wie in Formel 4.46 dargestellt, z.B. aus 2-Hydroxypropanal und seinem Oxidationsprodukt, dem 2-Oxopro-panal (I in Formel 4.46) gebildet werden kann. Ersatz von 2-Oxopropanal durch 2-Oxobutanal ergibt das homologe Ethylfuraneol. Auf einem ähnlichen Weg kann die Bildung von 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon) aus 2,3-Butandion (Diacetyl) und Glykolaldehyd formuliert werden (Formel 4.47). Charakteristische Reaktionsprodukte von Monosacchariden in starkem Alkali und besonders Erdalkali sind die verschiedenen Saccharinsäuren. Sie entstehen jeweils als Diastereomerenpaar durch Benzilsäure-Umlagerungen aus den Des-

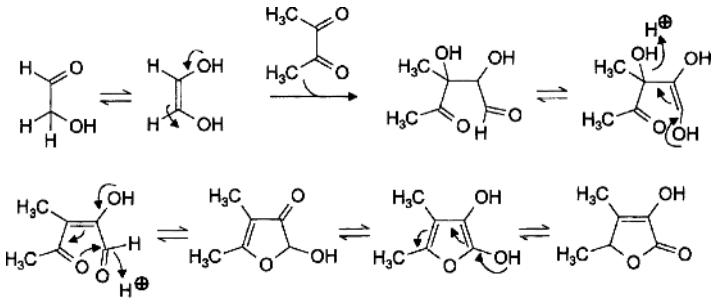


(4.45)



R = Methyl (I : 2-Oxopropanal; II : Furaneol)
R = Ethyl (I : 2-Oxobutanal; II : Ethylfuraneol)

(4.46)



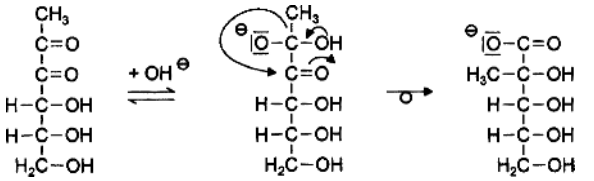
(4.47)

oxy-hexodiulosen gemäß Formel 4.48 a. Aus der 1-Desoxy-2,3-hexodiulose geht dabei die Saccharinsäure, aus der 3-Desoxy-1,2-hexodiulose die Metasaccharinsäure und aus der 4-Desoxy-2,3-hexodiulose die Isosaccharinsäure hervor (Formel 4.48 b).

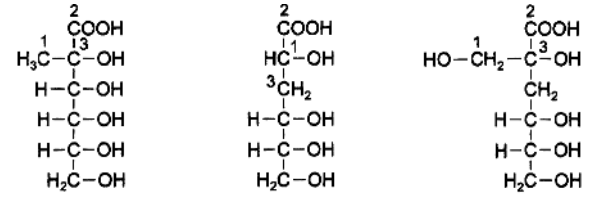
Ammoniak katalysiert die gleichen Reaktionen wie Alkali und Erdalkali. Reaktionsfähige Zwischenprodukte können einerseits zu hochmolekularen braunen Verbindungen polymerisieren (Zuckercouleur), andererseits eine Reihe von Imidazol-, Pyrazin- und Pyridinderivaten liefern.

4.2.4.3.3 Karamelisierung

Das Schmelzen von Zucker oder das Erhitzen von Zuckersirup in Gegenwart saurer und/oder basischer Katalysatoren führt zu braungefärbten Produkten mit typischem Karamelaroma. Dabei laufen die in den beiden vorhergehenden Abschnitten behandelten Reaktionen ab. Der Prozeß kann mehr in Richtung auf Aromabildung und mehr in Richtung auf Farbbildung gelenkt werden. So führt das Erhitzen von Saccharosesirup in gepufferter Lösung z.B. zu starker Fragmen-



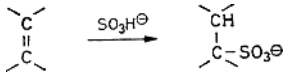
(4.48 a)



Saccharinsäure Metasaccharinsäure Isosaccharinsäure

(4.48 b)

tierung und damit sekundär zu starker Bildung von Aromastoffen. Es handelt sich dabei vorwiegend um Dihydrofuranone, Cyclopentenolone, Cyclohexenolone und Pyrone (cf. 4.2.4.3.2). Das Erhitzen von Glucosesirup mit Schwefelsäure in Gegenwart von Ammoniak führt andererseits z.B. zu stark gefärbten polymeren Produkten (Zuckercouleur), deren Löslichkeit und Stabilität im Sauren durch Einführung von Sulfonsäuregruppen über eine Addition von Sulfit an Doppelbindungen erhöht werden kann:



(4.49)

4.2.4.4 Reaktionen mit Amino-Verbindungen (*Maillard*-Reaktion)

In diesem Abschnitt werden sowohl die Bildung der N-Glykoside als auch die zahlreichen Folgereaktionen behandelt, die unter dem Begriff *Maillard*-Reaktion oder nichtenzymatische Bräunung zusammengefaßt werden.

N-Glykoside sind in der Natur weit verbreitet (Nukleinsäuren, NAD, Coenzym A). In Lebensmitteln entstehen sie immer dann, wenn reduzierende Zucker mit Proteinen, Peptiden, Aminosäuren oder Aminen gemeinsam vorkommen, besonders leicht bei höherer Temperatur, bei geringer Wasseraktivität und bei längerer Lagerung.

Reaktanten auf der Zuckerseite sind vorwiegend Glucose, Fructose, Maltose, Lactose und in geringerem Umfang reduzierende Pentosen, z.B. Ribose. Auf der Seite der Aminokomponente haben Aminosäuren mit primärer Aminogruppe größere Bedeutung als mit sekundärer, da ihre Konzentration in Lebensmitteln meist höher ist. Ausnahmen sind z.B. Malz und Maisprodukte, in denen sehr viel Prolin vorkommt. Bei Proteinen reagieren vorwiegend die ε-Aminogruppen des Lysins. Es sind allerdings auch Folgeprodukte aus Reaktionen mit der Guanidinogruppe von Arginin bekannt. So wurden Imidazolinone und Pyrimidine gefaßt, die aus Arginin und reaktiven α- und β-Dicarbonylverbindungen aus dem Zuckerabbau entstanden sind. Die Folgereaktionen der N-Glykoside entsprechen teilweise denen, die bei den Umwandlungen von Monosacchariden unter Säure-Base-Katalyse bereits behandelt wurden. Ausgehend von den N-haltigen Zwischenverbindungen, die mit der Stickstoffunktion einen Katalysator im Molekül enthalten, verlaufen diese Reaktionen allerdings unter wesentlich milderen Bedingungen, wie sie bei vielen Lebensmitteln gegeben sind, mit hoher Geschwindigkeit ab.

Die Reaktionen führen zu

- braunen Pigmenten, die als Melanoidine bezeichnet werden, Stickstoff in wechselnden Mengen enthalten, unterschiedliche Molekulargewichte und auch unterschiedliche Löslichkeit in Wasser besitzen. Über ihre

Struktur ist noch wenig bekannt. Es liegen Untersuchungen an Fragmenten vor, die nach *Curie*-Punktpyrolyse bzw. nach Oxidation mit Ozon oder Natriumperjodat erhalten wurden. Bräunungen sind erwünscht beim Backen und Braten, unerwünscht dagegen bei Lebensmitteln, für die eine schwache oder andere Eigenfarbe typisch ist (Kondensmilch, helle Trockensuppen, Tomatensuppe).

- flüchtigen Verbindungen, die vielfach aromawirksam sind. Für die erwünschte Aromabildung bei Koch-, Back- und Bratprozessen ist die *Maillard*- Reaktion ebenso wichtig wie für die Entstehung von Fehlaromen bei der Lagerung von Lebensmitteln, insbesondere in getrocknetem Zustand oder bei der thermischen Behandlung zum Zweck der Pasteurisierung, Sterilisierung und Röstung.
- Geschmacksstoffen, insbesondere Bitterstoffen, die zum Teil erwünscht sind (Kaffee), aber auch einen Fehlgeschmack verursachen können, z.B. bei gegrilltem Fleisch oder Fisch (Röstbitterstoffe).
- Verbindungen mit stark reduzierenden Eigenschaften (Reduktone), die zur Stabilisierung von Lebensmitteln gegen oxidativen Verderb beitragen können.
- Verlusten an essentiellen Aminosäuren (Lysin, Arginin, Cystein, Methionin).
- Verbindungen mit potentiell mutagenen Eigenschaften.
- Verbindungen, die eine Quervernetzung von Proteinen verursachen können. Solche Reaktionen spielen offensichtlich auch in vivo eine Rolle (Diabetes).

4.2.4.4.1 Anfangsphase der Maillard-Reaktion

Im Folgenden werden am Beispiel der D-Glucose die in der frühen Phase der *Maillard*-Reaktion ablaufenden Reaktionen dargestellt. Zur Vereinfachung werden die offenkettigen Strukturen benutzt; es sei aber darauf hingewiesen, daß in Lösung überwiegend die Halbacetal-Formen vorliegen.

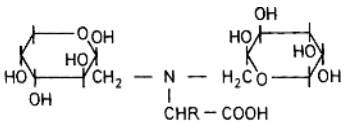
Amine (bzw. Aminosäuren) addieren als nucleophile Verbindungen leicht an die Carbonylfunktion von reduzierenden Kohlenhydraten unter Bildung von Iminen (*Schiffsche* Basen). Aufgrund der in der α-Position vorliegenden Hydroxygruppe (Formel 4.50) können die Imine über die dem 1,2-Endiol (cf. Formel 4.36) entsprechenden 1,2-Enaminole umlagern. Diese Umlagerung führt zur Aminoketose, die nach ihrem Entdecker als *Amadori*-Verbindung bezeichnet wird (1-Amino-1-desoxyketose). Reagiert Fructose in entsprechender Weise mit einem Amin bzw. einer Aminosäure (Formel 4.51) entsteht eine Aminoaldose, die sog. *Heyns*-Verbindung (2-Amino-2-desoxy-aldose). Da die Addition des Amins an Fructose bzw. die Addition des H-Atoms an das intermediäre Aminoenol von zwei Seiten erfolgen kann, entsteht jeweils ein Enantiomerenpaar.

Amadori-Verbindungen mit verschiedenen Aminosäure-Resten sind in vielen erhitzten und gelagerten Lebensmitteln nachgewiesen worden, z.B. in Trockenobst und -gemüse, Milchprodukten, Kakaobohnen oder auch Sojasoße. Insbesondere bei Diabetes mellitus-Erkrankung finden sich *Amadori*-Verbindungen auch im Blutserum. Als sekundäre Aminosäuren lassen sich die *Amadori*- und *Heyns*- Verbindungen mittels Aminosäureanalyse (cf. Proteinteil) analytisch erfassen.

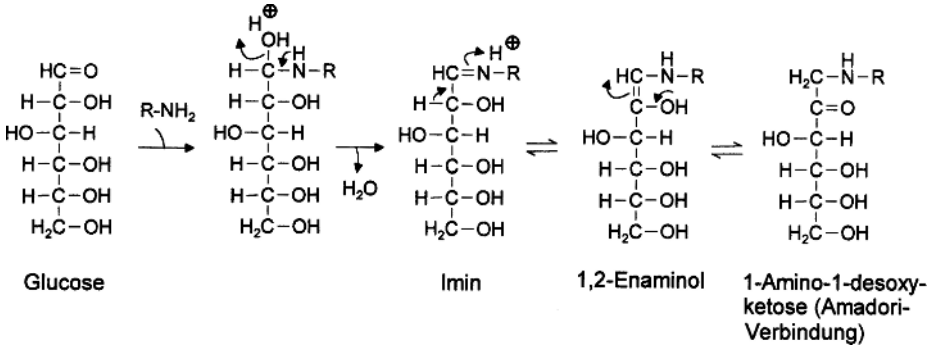
Die Gründe für die partielle Stabilität solcher *Amadori*-Verbindungen im Vergleich zu den Iminen läßt sich anhand der cyclischen Molekülstrukturen erklären.

Das aus der Reaktion der Glucose mit dem Amin entstehende Imin (Formel 4.52) geht leicht in das cyclische Halbaminal, das sog. α- und β-Glucosylamin über. Solche N-Glykoside sind aber relativ instabil, da sie sehr leicht mutarotieren, d.h. über das offenkettige Imin leicht hydrolysiert werden bzw. in das jeweilige α-bzw. β-Anomer übergehen. Die *Amadori*-Umlagerung führt hingegen zur Furanose, die als Halbacetal eine den Kohlenhydraten vergleichbare Stabilität bezüglich der Mutarotation aufweist.

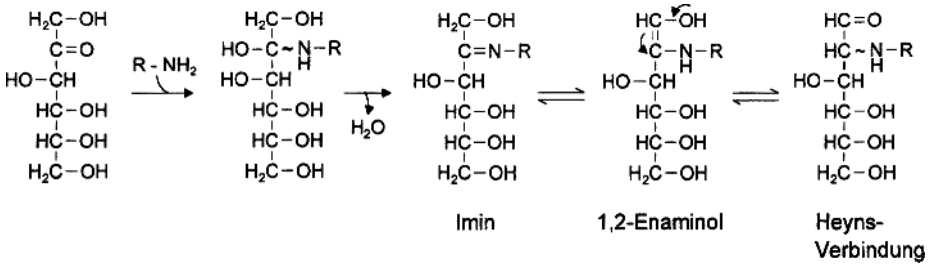
Die *Amadori*-Verbindungen können mit einem zweiten Zuckermolekül unter Glykosylaminbildung und anschließender *Amadori*-Umlagerung zu Di-D- ketosylaminosäuren („Diketose-Aminosäuren“) weiterreagieren:



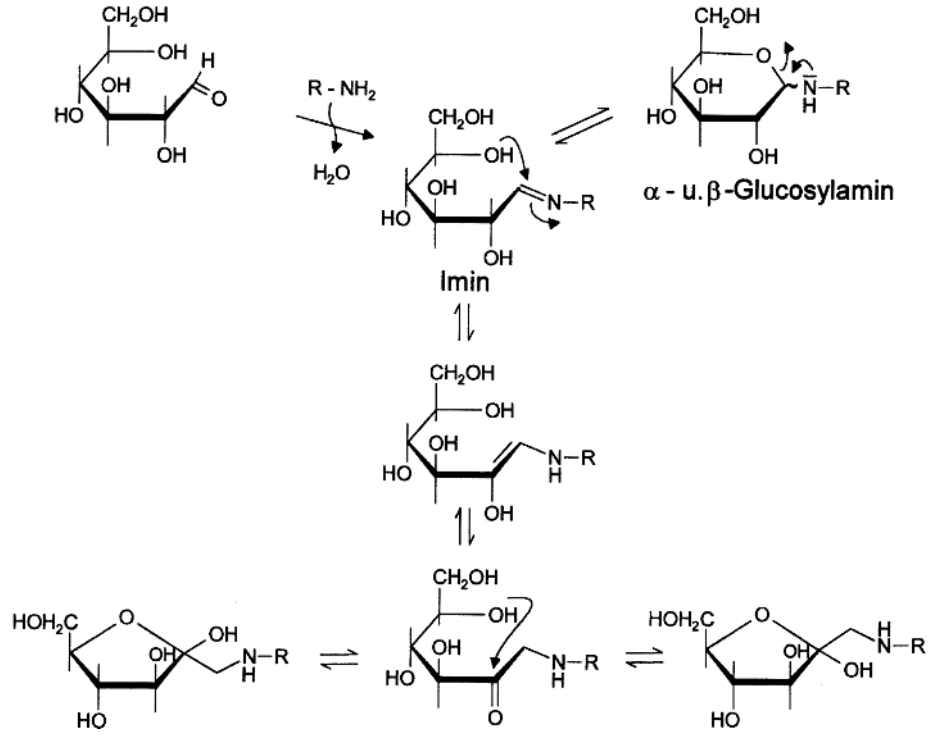
Di-D-fructosylsaminosäure (4.53)


Glucose
Imin
1,2-Enaminol
1-Amino-1-desoxy-ketose (Amadori-Verbindung)

(4.50)


Imin
1,2-Enaminol
Heyns-Verbindung

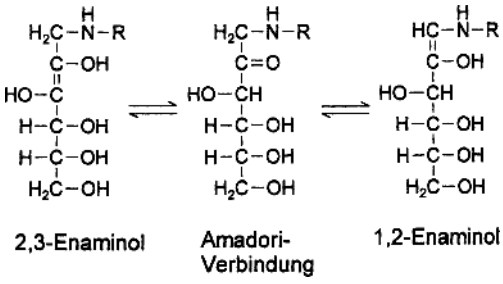
(4.51)


α - u. β -Glucosylamin
Imin

(4.52)

4.2.4.4.2 Bildung von Desoxyosonen

Amadori-Produkte sind nur Zwischenverbindungen im Ablauf der *Maillard*-Reaktion, die aber trotz ihrer begrenzten Stabilität unter bestimmten Voraussetzungen als analytische Indikatoren für den Umfang der Erhitzung von Lebensmitteln genutzt werden können. Im Unterschied zu den im Sauren (pH < 3) sowie im Alkalischen (pH > 8) beschriebenen Zuckerabbaureaktionen werden die *Amadori*-Verbindungen bereits im pH-Bereich 4–7 zu den 1-, 3- und 4-Desoxydicarbonylverbindungen (Desoxyosone) abgebaut, die als reaktive α-Dicarbonylverbindungen viele Folgeprodukte liefern. Die Formeln 4.54–4.57 fassen die Abbaureaktionen beginnend mit der *Amadori*-Verbindung zusammen.



(4.54)

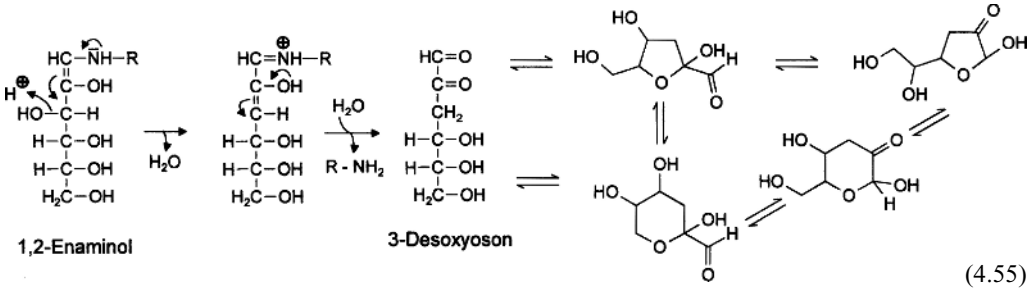
Die Amino-1-desoxyketose kann in Analogie zur Fructose (cf. Formel 4.37) durch Enolisierung in das 2,3-Enaminol sowie das 1,2-Enaminol überführt werden (Formel 4.54). In Analogie zum entsprechenden 1,2-Endiol erfolgt Wassereliminierung und Hydrolyse des Imin-Kations zur 3-Desoxy-1,2-diulose, dem sog. 3-Desoxyoson (Formel 4.55).

Das 2,3-Enaminol hat wie das entsprechende 2,3-Endiol zwei verschiedene β-Eliminierungsmöglichkeiten. Formel 4.56 zeigt die Eliminierung der Aminosäure durch *retro-Michael*-Reaktion unter Bildung der 1-Desoxy-2,3-diulose, des sog. 1-Desoxyosons. Daneben kann durch Wassereliminierung an C-4 des 2,3-Enaminols (Formel 4.57) die 4-Desoxy-2,3-diulose, das sog. 4-Desoxyoson gebildet werden. Bei diesem Reaktionsweg bleibt der Aminosäurerest im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Wegen am Kohlenhydrat gebunden. Wie in den Reaktionsschemata dargestellt, liegen alle drei Desoxyosone in verschiedenen cyclischen Halbacetal-Formen vor.

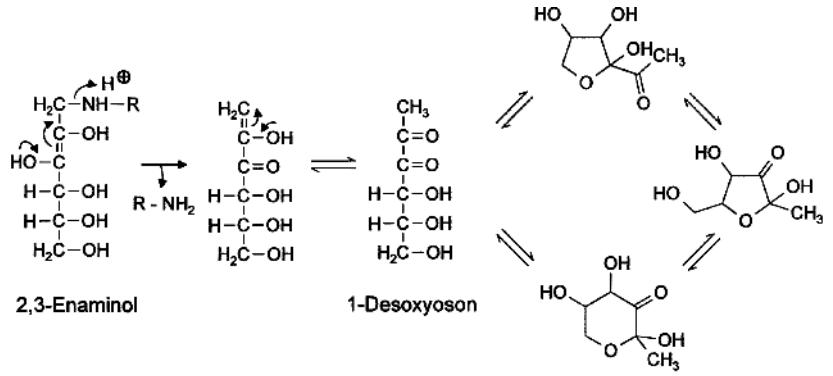
Die Konzentrationen der *Amadori*- und *Heyns*-Verbindungen variieren ebenso wie die der Desoxyosone in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, Zeit, Art und Konzentration der Edukte). Als Folge ändert sich das Produktspektrum und damit Farbe, Geschmack, Geruch und weitere Eigenschaften des jeweiligen Lebensmittels.

Wie alle α-Dicarbonylverbindungen können Desoxyosone durch eine Abfangreaktion mit o-Phenylendiamin als Chinoxaline stabilisiert werden (Formel 4.58) und anschließend durch flüssigchromatographische Techniken quantitativ bestimmt werden. Auf diese Weise gelang erstmals der Nachweis von Desoxyosonen als Intermediate des Kohlenhydratabbaus.

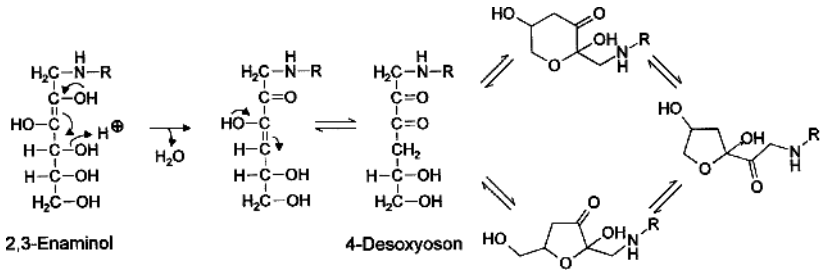
Die aus den verschiedensten Reaktionsgemischen isolierten und in ihrer Struktur aufgeklärten stabilen Folgeprodukte der *Maillard*-Reaktion lassen sich im allgemeinen einem bestimmten Desoxyoson durch eine Reihe von plausiblen Reaktionsschritten (Enolisierung, Wasserabspaltung, Retroaldolreaktion, Ersatz einer Hydroxyfunktion durch eine Aminofunktion etc.) zuordnen.



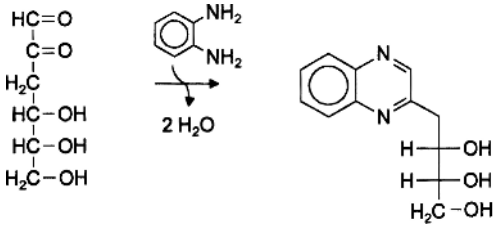
(4.55)



(4.56)



(4.57)



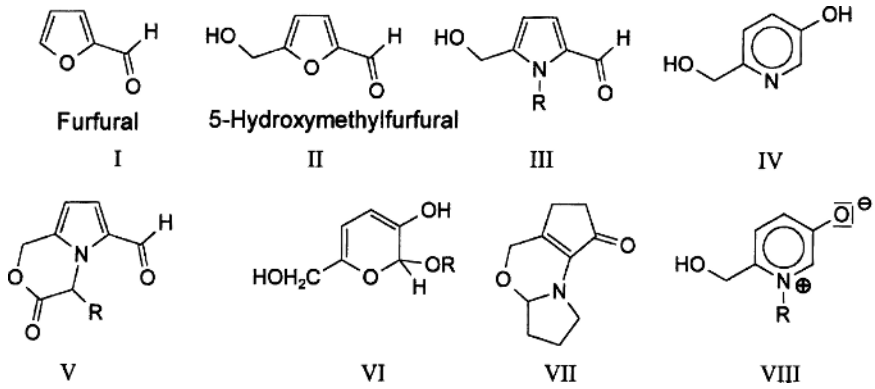
(4.58)

Aus der Vielzahl der bis heute bekannten Folgeprodukte werden für jedes Desoxyoson im Folgenden einige typische Beispiele behandelt.

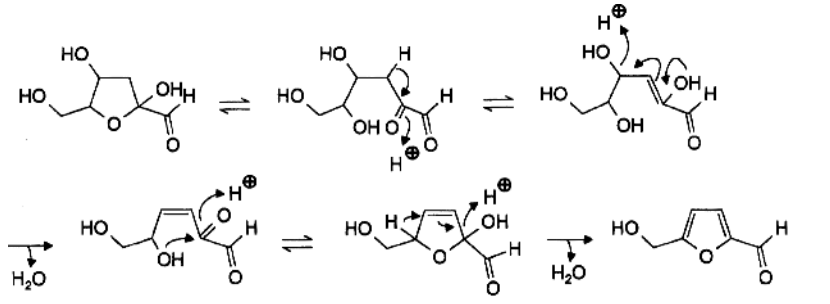
4.2.4.4.3 Folgeprodukte der 3-Desoxyosone

Produkte aus dem Zerfall von 3-Desoxyosonen sind in Formel 4.59 beispielhaft zusammengestellt. Bekannteste Verbindungen sind das aus Hexosen hervorgehende 5-Hydroxymethylfurfural (HMF, II in Formel 4.59) und das aus Pentosen entstehende Furfural (I in Formel 4.59). Legt man die furanoiden Strukturen des 3-Desoxyosons zugrunde (Formel 4.55), so geht nach Ringöffnung, Enolisierung und Wasserabspaltung das 3,4-Didesoxyoson hervor (Formel 4.60), aus dessen Halbacetalform die Wasserelimination direkt zum HMF führt. Unter Einbeziehung der zur Bildung des 3-Desoxyosons notwendigen Wasserabspaltung (cf. Formel 4.55) ist 5-Hydroxymethylfurfural aus stöchiometrischer Sicht durch Abspaltung von 3 Mol Wasser aus der Hexose entstanden.

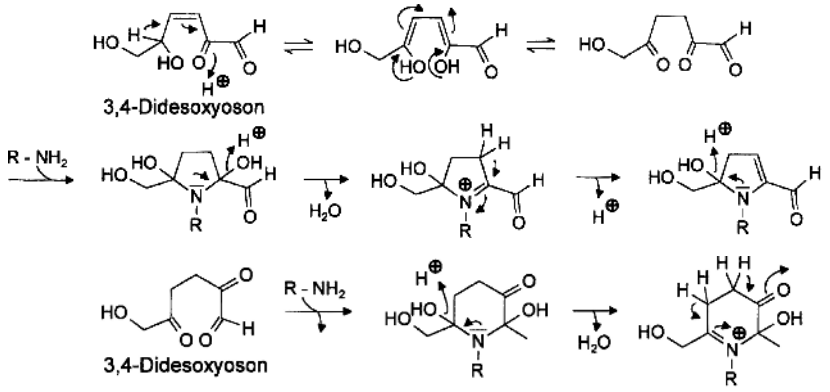
In Gegenwart höherer Konzentrationen an Ammoniak, primären Aminen oder Aminosäuren entsteht aus dem 3-Desoxyoson nicht das HMF sondern bevorzugt 2-Formyl-5-hydroxymethylpyrrol (III in Formel 4.59) bzw. die entsprechenden N-alkylierten Derivate. Wichtigstes Reaktionsintermediat ist das 3,4-Didesoxyoson (cf. Formel 4.60), das mit Amino-Verbindungen unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Pyrrol- (Formel 4.61) bzw. Pyridinderivaten (Formel 4.62) reagieren kann. Die Reaktion mit Ammoniak spielt insbesondere bei der Herstellung von Zuckercouleur eine Rolle. Hat die Pyrrolbildung mit einer Aminosäure stattgefunden, so kann dieses Produkt zu einem bicyclischen Lacton (V in Formel 4.59) weiterreagieren (Formel 4.63). Weitere Folgeprodukte des 3-Desoxyosons sind Verbindungen mit Pyranon-Struktur. Als wichtigstes Intermediat



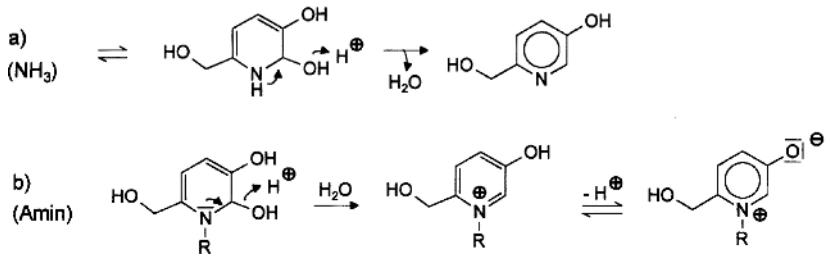
(4.59)



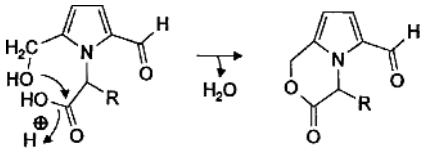
(4.60)



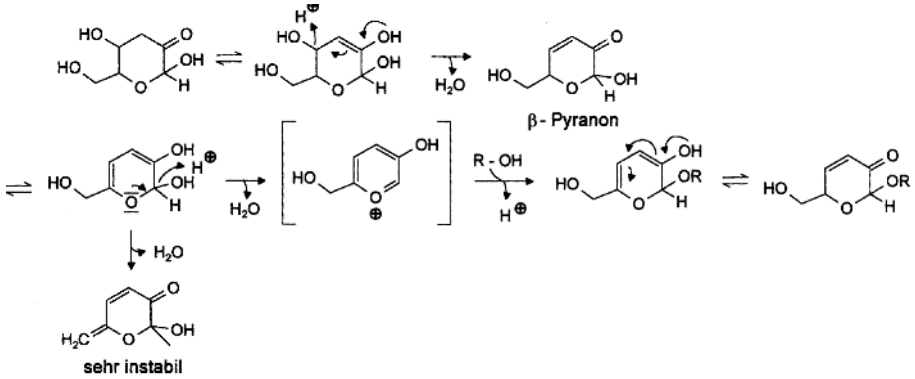
(4.61)



(4.62)



(4.63)



(4.64)

wird ein β-Pyranon diskutiert (VI in Formel 4.59), das aus der pyranosen Halbacetalform des 3-Desoxyosons hervorgehen kann (Formel 4.64). Die Verbindung wurde nur als Vollacetal identifiziert (z.B. mit Kohlenhydraten bei der Trocknung), da nur diese Struktur ein relativ stabiles Endprodukt ermöglicht. Die genannten Verbindungen besitzen in der 4-Position acide Wasserstoffatome, so daß hier leicht Kondensationsreaktionen mit Aldehyden unter Polymerisation bzw. Bildung von braunen Farbstoffen möglich sind.

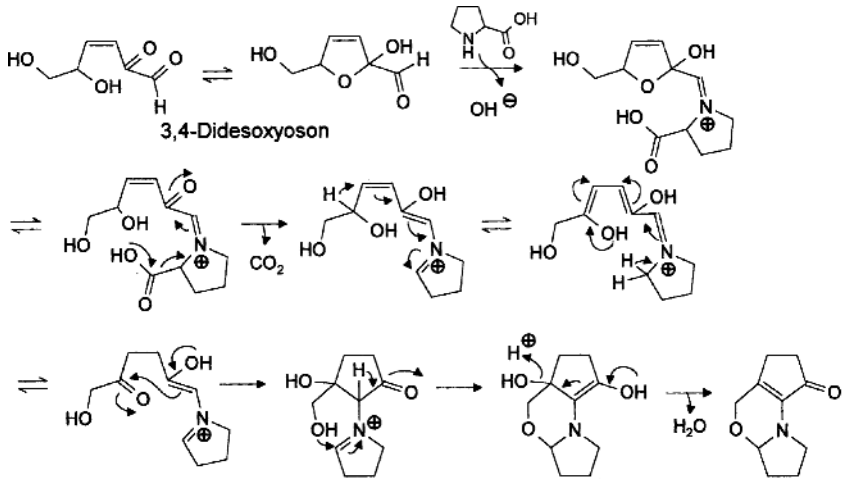
Eine weitere Verbindung, die aus dem 3-Desoxyoson über einen relativ komplexen Reaktionsablauf hervorgeht, ist das Malzoxazin (VII in Formel 4.59), das in Malz und Bier identifiziert wurde. Die Bildung kann ausgehend vom 3,4-Didesoxyoson diskutiert werden, das mit der sekundären Aminosäure Prolin zunächst in einer *Strecker*-Reaktion unter Decarboxylierung zum 1-Pyrrolinderivat regiert (Formel 4.65). Enolisierungen, Bildung eines 5-gliedrigen Carbocyclus und nucleophile Addition der Hydroxymethylgruppe an das Pyrrolin-Kation führt zum tricyclischen Malzoxazin. Die Bildung solcher Carbocyclen ist generell in Gegenwart sekundärer Aminosäuren wie Prolin begünstigt.

Mit Ammoniak bilden 3-Desoxyosone vorwiegend Pyrazine und Imidazole. Die folgenden Verbindungen wurden aus Zuckercouleur isoliert (Formel 4.66).

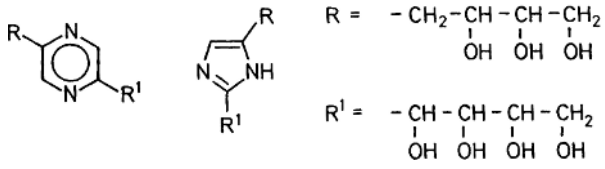
4.2.4.4.4 Folgeprodukte der 1-Desoxyosone

Im Gegensatz zu den 3-Desoxyosonen, die bereits seit langem bekannt sind, ist der Nachweis der 1-Desoxyosone erst vor wenigen Jahren gelungen. Bekannte Verbindungen, die sich von 1-Desoxyoson ableiten, sind in Formel 4.67 zusammengestellt. Da die 1-Desoxyosone formal durch eine Reduktion an C-1 des Kohlenhydrates entstehen (cf. Formel 4.56), enthalten alle Verbindungen eine Methyl- bzw. Acetylgruppe in der Position 2 der Furan- bzw. Pyranderivate. Den Produktstrukturen ist zu entnehmen, daß neben der zur 1-Desoxyoson führenden Wassereliminierung an C-1 weitere Dehydratisierungen an C-2, C-5 und/oder C-6 stattgefunden haben.

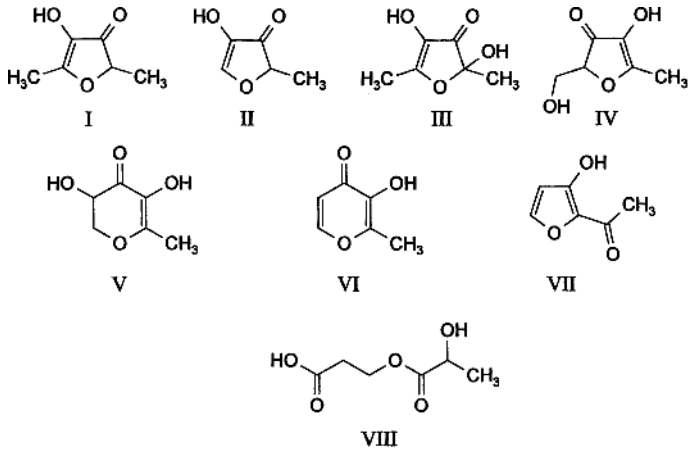
Betrachtet wird zunächst der Bildungsverlauf zum 3-Hydroxy-5-hydroxymethyl-2-methyl-(5H)-furan-4-on (IV in Formel 4.67). Die Verbindung kann direkt durch Wasserabspaltung aus dem furanoiden Halbacetal des 1-Desoxyosons gebildet werden (Formel 4.68). Es wurde gefunden, daß die Isomerisierung zur 4-Hydroxy-3-oxo-Verbindung unter den im



(4.65)



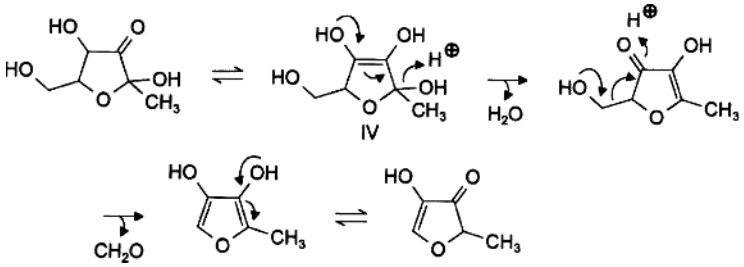
(4.66)



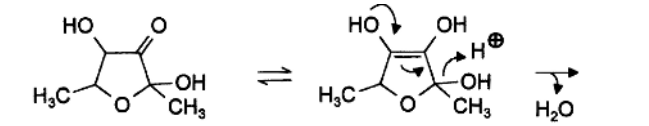
(4.67)

Lebensmittel relevanten Bedingungen nicht erfolgt. Andererseits findet interessanterweise ein signifikanter Abbau zum sog. Norfuraneol statt (Formel 4.68). Die letztgenannte Verbindung entsteht auch aus dem Abbau des 1-Desoxyosons von Pentosen als Hauptreaktionsprodukt.

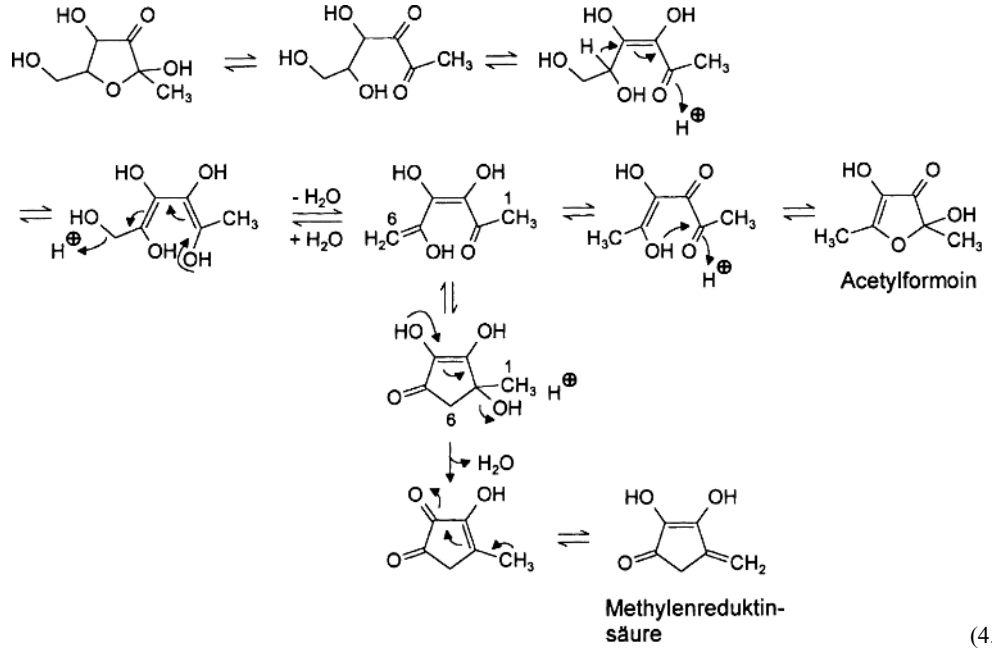
Das 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (Furaneol; I in Formel 4.67) ist als entsprechendes Abbauprodukt aus der 6-Methylpentose Rhamnose anzusehen (Formel 4.69). Furaneol kann aber auch aus Hexosephosphaten unter reduzierenden Bedingungen (cf. 4.2.4.4.6) sowie



(4.68)



(4.69)



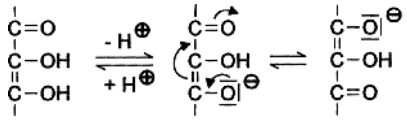
(4.70)

aus C-3 Fragmenten gebildet werden (cf. Formel 4.46). Das Furanon besitzt bei einem relativ niedrigen Geruchsschwellenwert eine intensiv karamelartige Geruchsnote. Interessanterweise entsteht Furaneol auch biosynthetisch in Pflanzen, z.B. in Erdbeeren (cf. 18.1.2.6.9) und Ananas (cf. 18.1.2.6.10).

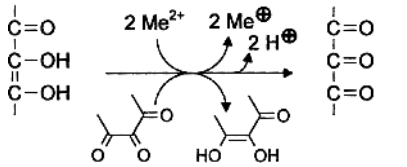
Ein weiteres Abbauprodukt des 1-Desoxyosons ist Acetylformoin (III in Formel 4.67), dessen Bildung in (4.70) gezeigt ist. Im Unterschied zur Bildung des in Formel 4.68 dargestellten Furanons, findet zur Bildung von Acetylformoin die erneute Wasserabspaltung an C-6 des Kohlenhydratskeletts *vor* der Cyclisierung zum Furanderivat statt.

Eine weitere Wasserabspaltung ist nun nicht mehr leicht möglich. Diese kann allerdings noch bei der Bildung der Methylenreduktinsäure erfolgen (Formel 4.70).

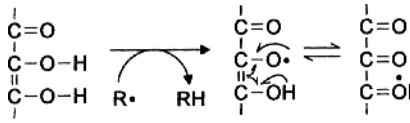
Aufgrund des in den offenkettigen Strukturen des Acetylformoins vorhandenen Strukturelements eines Endiols in α-Stellung zur Oxofunktion gehört die Verbindung zu den sog. Reduktonen. Solche Stoffe, z.B. auch Vitamin C (Ascorbinsäure), wirken schwach sauer (Formel 4.71), reduzierend (Formel 4.72) und weisen antioxidative Eigenschaften auf. Letztere sind zum einen auf die Möglichkeit der Bildung resonanzstabilisierter Radikale (Formel 4.73), zum anderen auf eine Disproportionierung zweier Radikale unter Rückbildung der Reduktonstruktur (Formel 4.74) zurückzuführen. $Ag^{\oplus}$-, $Au^{3\oplus}$- und $Pt^{4\oplus}$ werden von Reduktonen zu den Metallen reduziert, $Cu^{2\oplus}$ zu $Cu^{\oplus}$, $Fe^{3\oplus}$ zu $Fe^{2\oplus}$ und Br_2 bzw. J_2 zu $Br^{\ominus}$ bzw. $J^{\ominus}$. Reduktone liegen bei pH-Werten < 6 als Mono-Anionen vor. Das im Alkalischen auftretende Di-Anion wird in Gegenwart von O_2 leicht oxidiert.



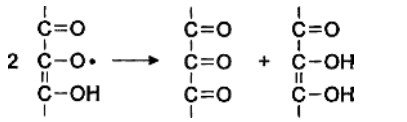
(4.71)



(4.72)



(4.73)



(4.74)

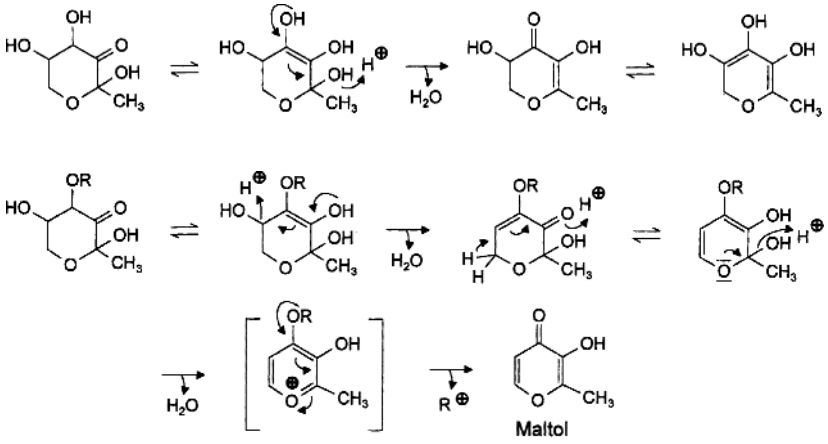
3,5-Dihydroxy-2-methyl-5,6-dihydropyran-4-on (V in Formel 4.67) entsteht ebenfalls aus den pyranoiden Halbacetalen der 1-Desoxy-2,3-hexodiulose (Formel 4.75). Das aus dem Dihydroxypyranon durch Wasserabspaltung denkbare Maltol geht dagegen bevorzugt aus Disacchariden wie Maltose oder Lactose hervor (Formel 4.76). Die Bildung von Maltol aus Monosacchariden ist hingegen vernachlässigbar. Aus einem Vergleich des Zerfalls der 1-Desoxyosone aus der jeweils cyclischen Pyranonstruktur wird deutlich (cf. Formel 4.75 und 4.76, daß das glykosidisch gebundene Kohlenhydrat im Disaccharid den Ablauf der Wasserabspaltung in eine andere Richtung lenkt (Formel 4.76). Est die Stabilisierung der Intermediate zum quasi-aromatischen Maltol ermöglicht hier die Spaltung der glykosidischen Bindung unter Bildung von Maltol.

Parallel zur Maltolbildung entstehen aus Disacchariden auch Isomaltolderivate, die noch das 2. Kohlenhydratmolekül enthalten (Formel 4.77). Durch Hydrolyse der glykosidischen Bindung ist daraus die Bildung des freien Isomaltols möglich. β-Galactosyl-isomaltol wurde in erhitzter Milch als Hauptprodukt nachgewiesen, das Glucosyl-isomaltol entsteht hingegen in wesentlich geringeren Mengen aus Maltose. Hier ist die Maltolbildung dominierend. Offensichtlich begünstigt somit der Galaktosylrest die Bildung des furanoiden 1-Desoxyosons aus Lactose, wohingegen aus Maltose bevorzugt das pyranoide 1-Desoxyoson entsteht (cf. Formel 4.76 und 4.77).

Eine offenkettige Verbindung, der Milchsäureester der β-Hydroxypropionsäure (VIII in Formel 4.67), kann ebenfalls aus dem 1-Desoxyoson über das 1,5-Didesoxyoson formuliert werden. Hydratisierung dieser β-Dicarbonylverbindung und anschließende Spaltung der Bindung zwischen C-2 und C-3 ergibt direkt den Milchsäureester (Formel 4.78).

Unter den genannten Verbindungen gehört Acetylformoin zu den vergleichsweise instabilen Verbindungen, die mit weiteren im Reaktionssystem vorliegenden Amino-Komponenten Reaktionen eingehen. So entstehen in Anwesenheit von vorwiegend primären Aminen (Aminosäuren) die sog. Aminoreduktone (Pyrrolinone; Formel 4.79), in Gegenwart von sekundären Aminosäuren relativ stabile carbocyclische Verbindungen (Formel 4.80).

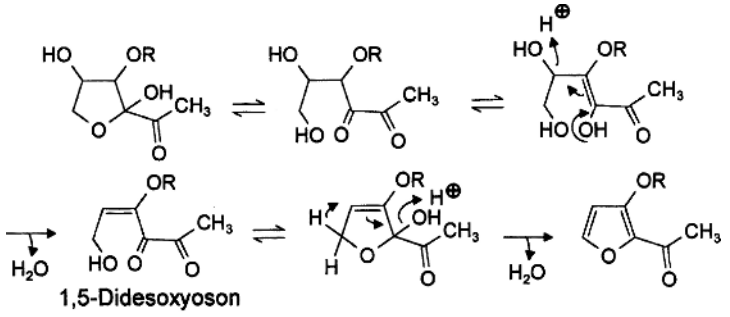
In prolin- und hydroxyprolinhaltigen Reaktionsgemischen wurden folgende Verbindungen



(4.75)

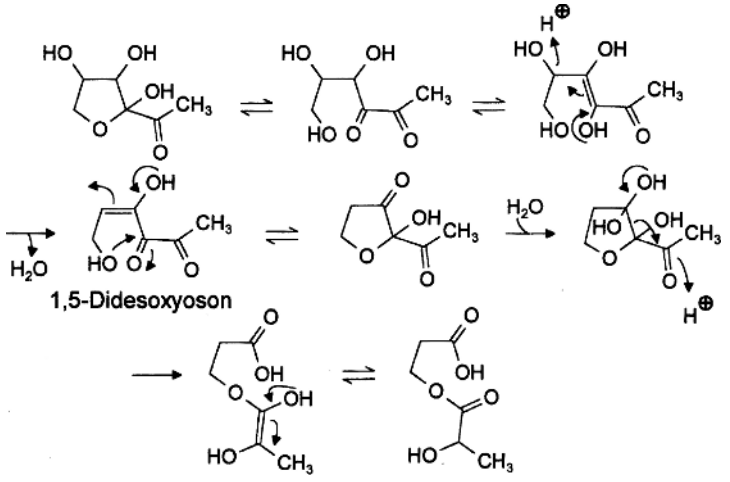
R = Glucose oder Galaktose

(4.76)

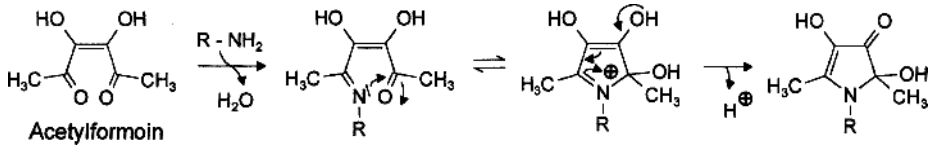


R = Glucosyl (Maltose); Galaktosyl (Lactose)

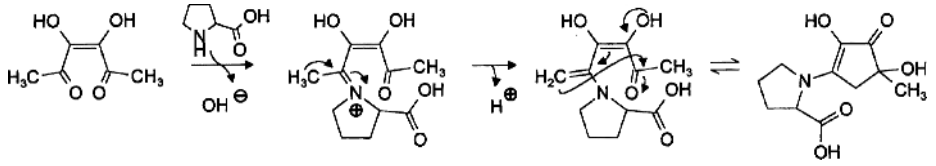
(4.77)



(4.78)

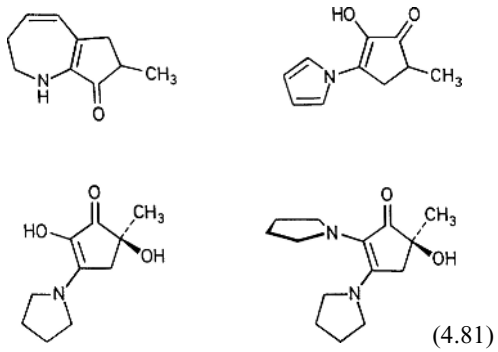


(4.79)



(4.80)

gefaßt, deren Bildung ebenfalls über die 1-Desoxyosone laufen dürfte:

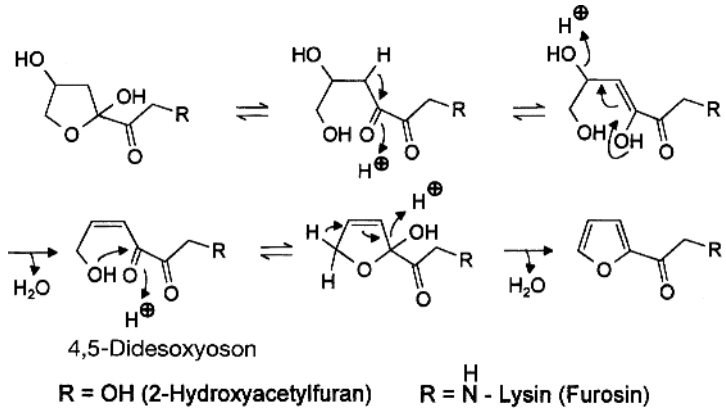


(4.81)

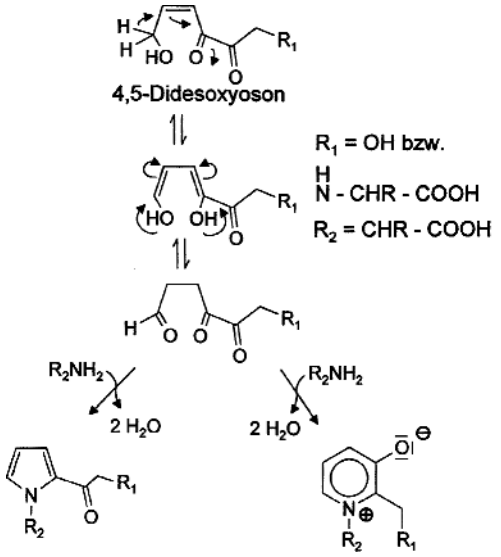
Die Pyrrolidino- bzw. Dipyrrolidinohexosereduktone wurden als Bitterstoffe aus erhitzten Prolin/Saccharose-Gemischen (190 °C, 30 min, Molverhältnis 3:1; c_{sbi}: 0,8 und 0,03 mmol/l) charakterisiert.

4.2.4.4.5 Folgeprodukte der 4-Desoxyosone

Wie in Formel (4.38) gezeigt, ist das 2-Hydroxyacetylfuran eines der Reaktionsprodukte des 4-Desoxyosons. Diese Verbindung entsteht aber bevorzugt beim Kohlenhydratabbau in Abwesenheit von Amin-Komponenten. Hat entsprechend Formel 4.57 dessen Bildung aus dem *Amadori*-Produkt stattgefunden, so verbleibt die Aminosäure im Reaktionsprodukt, es entsteht das sog. Furosin (Formel 4.82). In Gegenwart höherer Konzentrationen von primären Aminen wird die Bildung von 2-Hydroxyacetylfuran (bzw. auch Furosin) signifikant zu Gunsten des entsprechenden Pyrrols und des Pyridinium-Betains unterdrückt (Formel 4.84). Der Grund liegt darin, daß die aus dem 4,5-Didesoxyoson durch Enolisierung hervorgehenden Triketo-Strukturen mit primären Aminen, Aminosäuren oder Ammoniak zu Pyrrol- bzw. Pyridinderivaten reagieren (Formel 4.83).

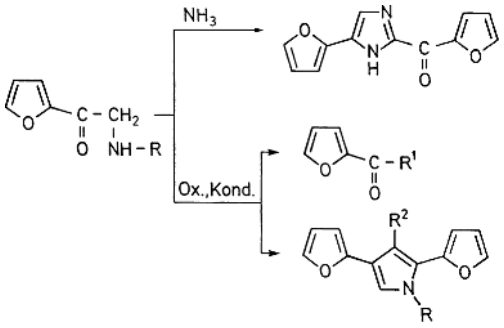


(4.82)

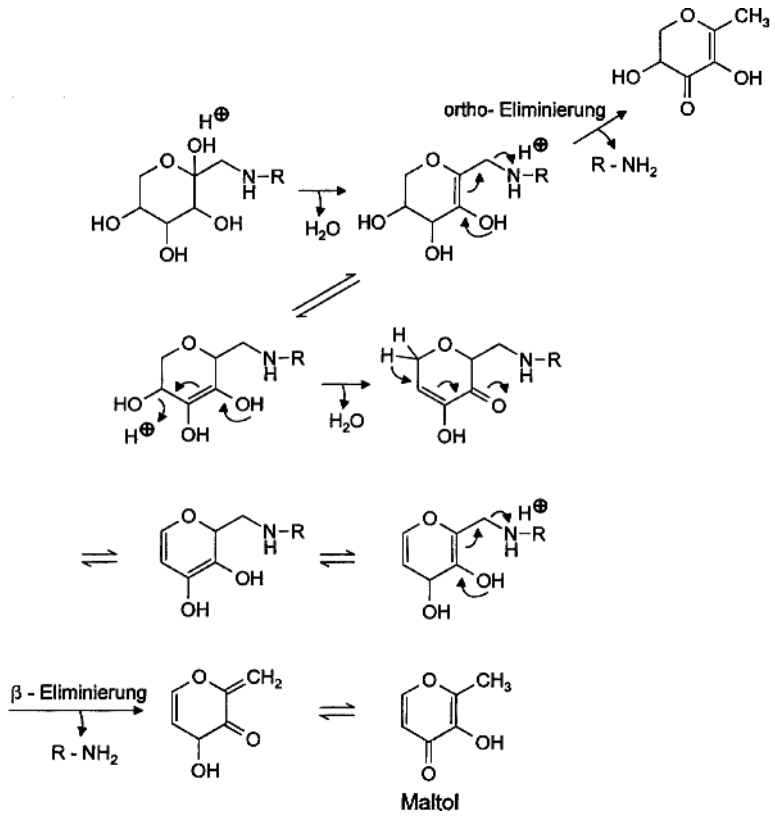


(4.83)

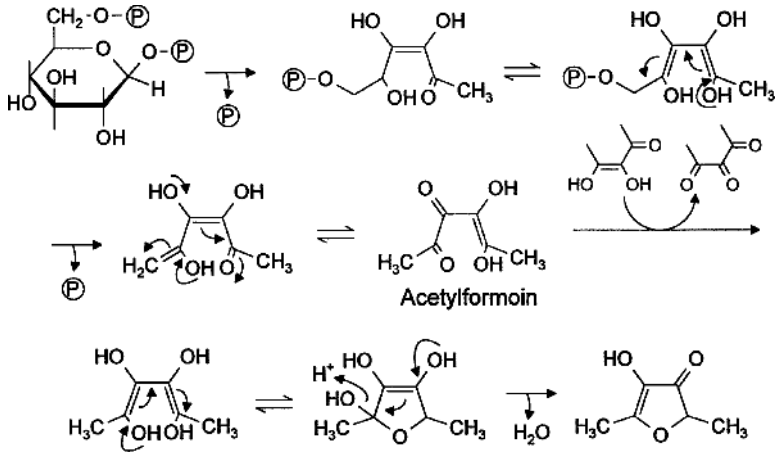
Mit Ammoniak geht das Aminoacetylfuran sehr leicht in das als FFI bezeichnete 2-(2-Furoyl)-5-(2-furyl)-1H-imidazol über, das zuvor bereits aus Säurehydrolysaten von Protein/Glucose-Reaktionsgemischen erhalten worden war (Formel 4.89).



(4.84)



(4.85)



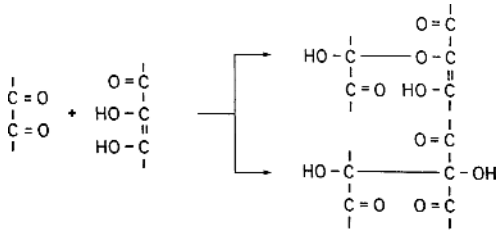
(4.87)

Aus einer erhitzten, neutralen Lösung wurden verschiedene Oxidations- und Kondensationsprodukte isoliert (R^1 = OH, CONHR; R^2 = OH, NHR). Aufgrund der gezeigten Strukturen ist anzunehmen, daß darüber Proteinquervernetzungen möglich sind, wenn z.B. R_1 und R_2 (in Formel 4.83) die ε-Aminogruppe des Lysins darstellen.

Abschließend zu den vorgestellten Reaktionsabläufen soll noch darauf hingewiesen werden, daß neuere Arbeiten auch von der direkten Wasserelimination aus den cyclischen Halbacetalen ausgehen. Dies wird in Formel (4.85) am Beispiel der Bildung von Maltol direkt aus dem *Amadori*-Produkt gezeigt.

4.2.4.4.6 Redoxreaktionen

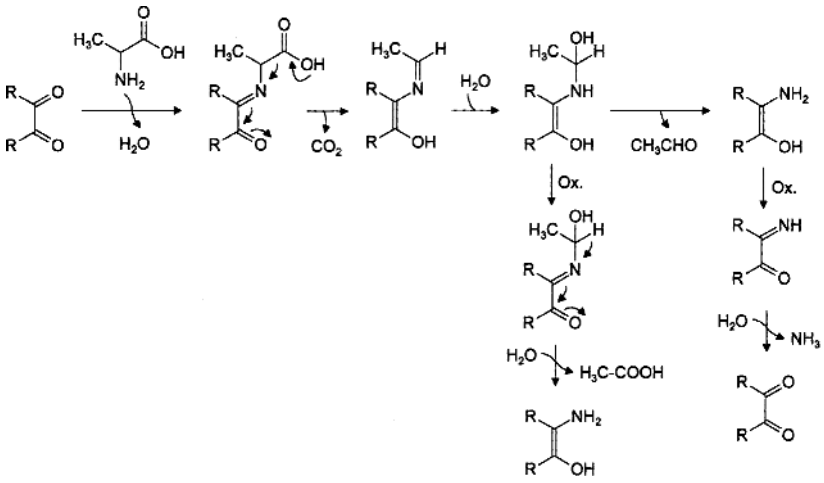
Im Laufe der *Maillard*-Reaktion entstehen Desoxyosone und Reduktone, wie z.B. Acetylformoin (cf. III in Formel 4.67), die über eine Addition unter Disproportionierung zur Enol- und Triketoverbindung reagieren können (Formel 4.86). Solche Redoxreaktionen können die Bildung von Produkten erklären, die anhand der bisher vorgestellten Reaktionen nicht möglich sind. So wurde kürzlich gefunden, daß z.B. Glucose-6-phosphat und Fructose-1,6-diphosphat, die in Bäckerhefe sowie Muskelfleisch vorkommen, in beträchtlichem Umfang das 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon bilden. Da die Bildung aus Hexosen (bzw. Hexosephosphaten) nicht erklärbar ist, muß eine Reduktion des intermediär gebildeten Acetylformoins (Formel 4.87) angenommen werden. Wie gezeigt wurde, kann diese Reduktion durch Acetylformoin selbst oder andere Reduktone, z.B. Ascorbinsäure erfolgen. Solche Redoxreaktionen spielen auch eine entscheidende Rolle bei der Bildung der Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin und 2-Acetyltetrahydropyridin, bei denen eine leichte Oxidierbarkeit von α-Enaminolen bewiesen werden konnte (cf. 5.3.1.6). Weiterhin spielen solche Vorgänge bei der Bildung des sog. Carboxymethyl-Lysins (cf. 4.2.4.4.9) auch eine Rolle.



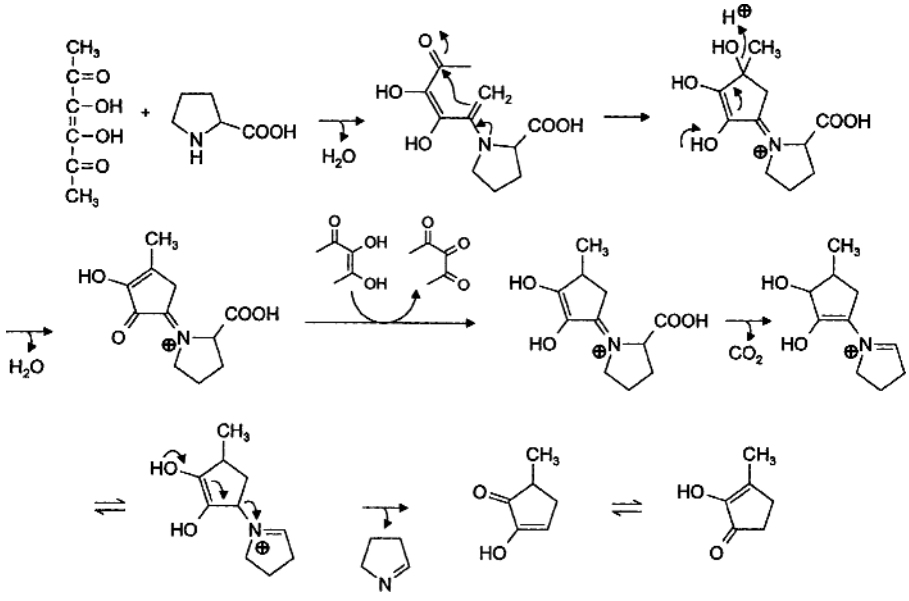
(4.86)

4.2.4.4.7 Strecker-Reaktion

Die Reaktionen zwischen α-Dicarbonylverbindungen, wie sie bei der *Maillard*-Reaktion als Desoxyosone auftreten, und Aminosäuren werden als *Strecker*-Reaktion zusammengefaßt. Diese führt unter oxidativer Decarboxylierung der α-Aminosäuren zur Bildung von Aldehyden



(4.88)



(4.89)

(*Strecker*-Aldehyden), CO_2 und α-Aminoketonen (Formel 4.88). Die Reaktion läuft in Lebensmitteln bei höheren Konzentrationen an freien Aminosäuren und unter drastischeren Reaktionsbedingungen, z.B. bei höheren Temperaturen oder unter Druck ab.

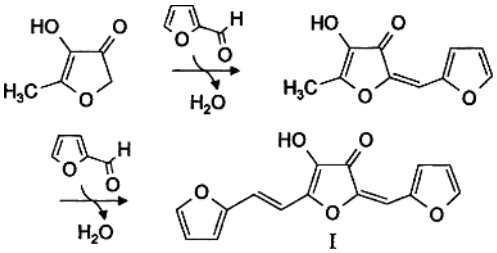
Die im Vergleich zu den Aminosäuren um ein C-Atom verkürzten Aldehyde besitzen in Abhängigkeit von der abgebauten Aminosäure ein erhebliches Aromapotential. Wichtige, aromarelevante *Strecker*-Aldehyde sind Methional, Phenylacetaldehyd, 3- und 2-Methylbutanal sowie Methylpropanal (cf. 5.3.1.1). Weitere über den *Strecker*-Abbau entstehende Verbindungen, die das Aroma von Lebensmitteln beeinflussen, sind H_2S, NH_3, 1-Pyrrolin (cf. 5.3.1.6) und Cysteamin (cf. 5.3.1.4). Kürzlich wurde gefunden, daß insbesondere in Anwesenheit von Sauerstoff auch die entsprechenden *Strecker*-Säuren gebildet werden, deren Bildung über eine Oxidation des intermediär entstehenden Enaminols formuliert werden kann (Formel

4.88). Alle beim Abbau von Kohlenhydraten entstehenden α-Dicarbonylverbindungen und auch die Reduktone können *Strecker*-Reaktionen eingehen. Durch Redox-Reaktionen der dabei entstehenden Intermediate vergrößert sich das Produktspektrum signifikant. Ein solcher komplexer Verlauf einer *Strecker*-Reaktion ist in Formel 4.89 anhand der Bildung des 2-Hydroxy-3-methyl-cyclopent-2-enons gezeigt. Wie kürzlich gezeigt wurde, ist dieser Reaktionsablauf, neben dem in Formel 4.45 gezeigten Weg, von Bedeutung.

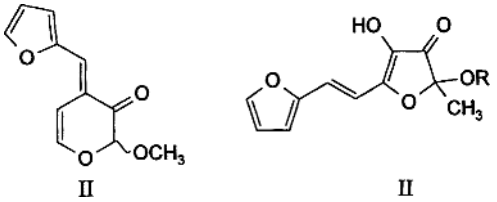
Bei der Beteiligung von Aminosäuren mit funktionellen Gruppen in der Seitenkette sind noch komplexere Reaktionen möglich (cf. 5.3.1.4–5.3.1.8).

4.2.4.4.8 Bildung farbiger Verbindungen

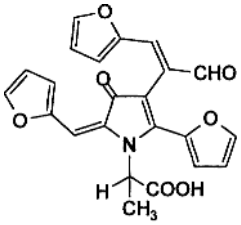
Die *Maillard*-Reaktion wird aufgrund der bei der Erhitzung von reduzierenden Kohlenhydraten mit Amin-Komponenten gebildeten, meist braunen Färbung (Brotkruste, Fleisch), auch als nicht-enzymatische Bräunung bezeichnet. Studien in der klinischen Biochemie haben kürzlich gezeigt, daß solche Bräunungsprodukte z.T. antimutagene und antikarzinogene Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der komplexen Reaktionsabläufe ist es allerdings bisher nur selten gelungen, farbige Verbindungen zu identifizieren. Eine der ersten farbigen Verbindungen, die in Modellansätzen von Xylose/Aminen bzw. Furfural/Norfuraneol identifiziert wurde, ist Verbindung I in Formel 4.90. Die Bildung wird über Kondensationsreaktionen der CH-aciden Verbindung Norfuraneol mit der Aldehydgruppe von Furfural diskutiert. Ähnliche Kondensationsreaktionen des 3-Desoxyosons mit Furfural sowie des Acetylformoins mit Furfural führten in Modellreaktionen zur Bildung der gelb gefärbten Produkte II und III (Formel 4.91). Beide Verbindungen konnten aber bisher nur als Vollacetal, z.B. in alkoholischen Lösungen, stabilisiert werden. Generell wird heute davon ausgegangen, daß Kondensationsreaktionen zwischen nucleophilen/elektrophilen Intermediaten der *Maillard*-Reaktion zur Bildung der farbigen Komponenten führen, die auch als *Melanoidine* bezeichnet werden.



(4.90)

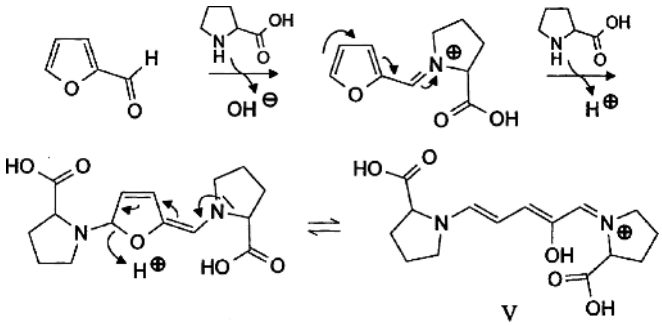


(4.91)



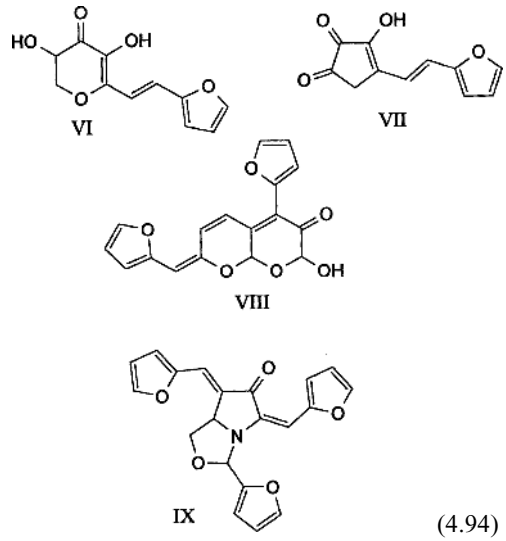
(4.92)

In einem Modellansatz von Furfural und Alanin konnte kürzlich der rotgefärbte Pyrrolinfarbstoff IV (Formel 4.92) identifiziert werden. Die Bildung wird aus 4 Molekülen Furfural und einem 1 Molekül Alanin formuliert, wobei durch Markierungsversuche mit ^{13}C gezeigt wurde, daß ein Molekül Furfural offenkettig in die Struktur des Pyrrolinons eingebaut wird. Am System Prolin/Furfural konnte gezeigt werden, daß die Ringöffnung über einen Cyaninfarbstoff erfolgt, der in der Struktur bewiesen wurde (V in Formel 4.93). Weitere farbige Verbindungen konnten durch Kondensation von 3,5-Dihydroxy-2-methyl-5,6-dihydropyran-4-on mit Furfural (VI in Formel 4.94) sowie von 3-Hydroxy-4-methyl-3-cyclopenten-1,2-dion (Methylenreduktinsäure) mit Furfural (VII in Formel 4.94) erhalten werden. Beide Farbstoffe entstanden auch aus dem in Gegenwart von Furfural erhitzten *Amadori*-Produkt aus Prolin



(4.93)

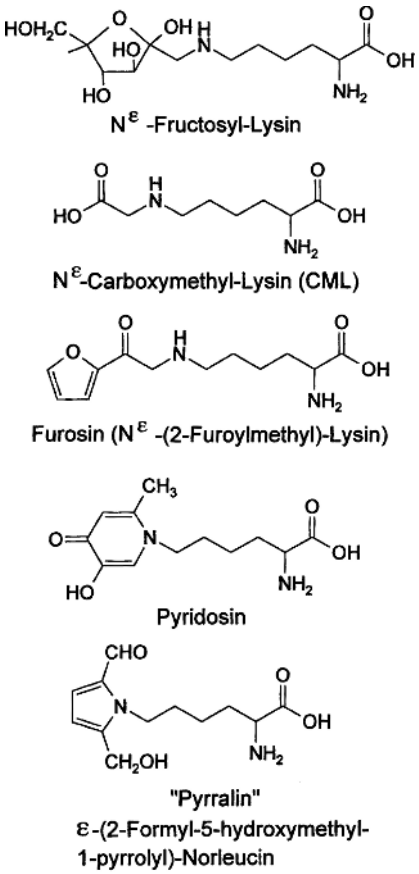
und Glucose. In einem Reaktionssystem aus Xylose/Alanin/Furfural wurden kürzlich die orange-gefärbte Verbindung VIII sowie die rotgefärbte Verbindung IX identifiziert (Formel 4.94).



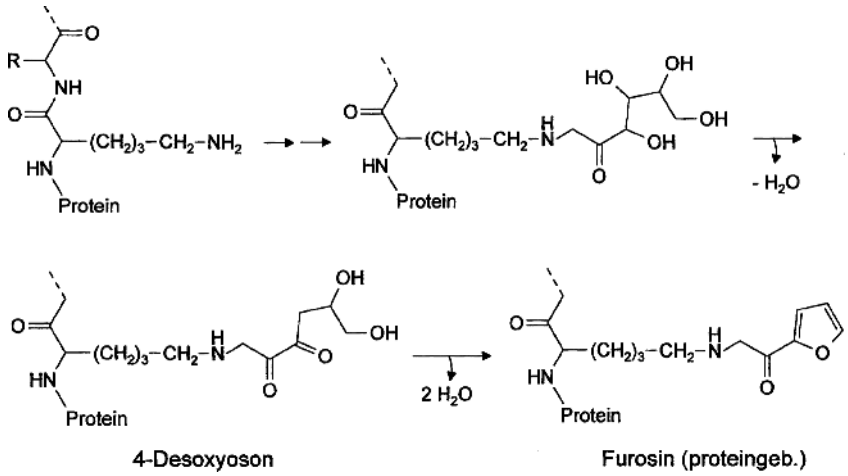
(4.94)

4.2.4.4.9 Proteinmodifikationen

Proteine können im Verlauf thermischer Prozesse an den Seitenketten posttranslational modifiziert werden. Die Reaktion kann auch zur Proteinquervernetzung, d.h. zur Bildung sog. *Cross-links* führen. Eine bekannte Reaktion, die vorwiegend in Abwesenheit von Kohlenhydraten abläuft, ist z.B. die Bildung von Dehydroalanin aus Serin, Cystein oder Serinphosphat durch Abspaltung von H_2O, H_2S oder Phosphat. Das Dehydroalanin kann dann mit den nucleophilen Seitenketten von Lysin oder Cystein zur Proteinvernetzung führen (cf. 1.4.4.11). In Gegenwart von Kohlenhydraten bzw. deren Abbauprodukten unterliegen insbesondere die Seitenketten von Lysin und Arginin einer Modifizierung, die ebenfalls mit einer Minderung der biologi-



(4.95)



(4.96)

schen Wertigkeit der Proteine einhergeht. Die Strukturen der wichtigsten, bisher bekannten Lysinmodifikationen sind in Formel 4.95 zusammengefaßt. Die am längsten bekannten Verbindungen sind das *Amadori*-Produkt N^{ε}-Fructosyl-Lysin und das sog. Furosin, welches aus der erstgenannten Verbindung über das intermediäre 4-Desoxyoson gebildet werden kann (Formel 4.96). Zum analytischen Nachweis des Umfangs einer thermischen Behandlung, z.B. bei wärmebehandelten Milchprodukten, wird Furosin durch Säurehydrolyse der Proteine freigesetzt und durch Aminosäureanalyse quantitativ bestimmt. Dabei werden naturgemäß auch alle Intermediate, die zur Bildung von Furosin führen, abgebaut bzw. auch bereits vorhandenes Furosin zerstört. Die Hydrolyse muß daher unter standardisierten Bedingungen bzw. besser durch Enzymeinsatz erfolgen. Konzentrationen von Furosin in Lebensmitteln zeigt Tab. 4.13.

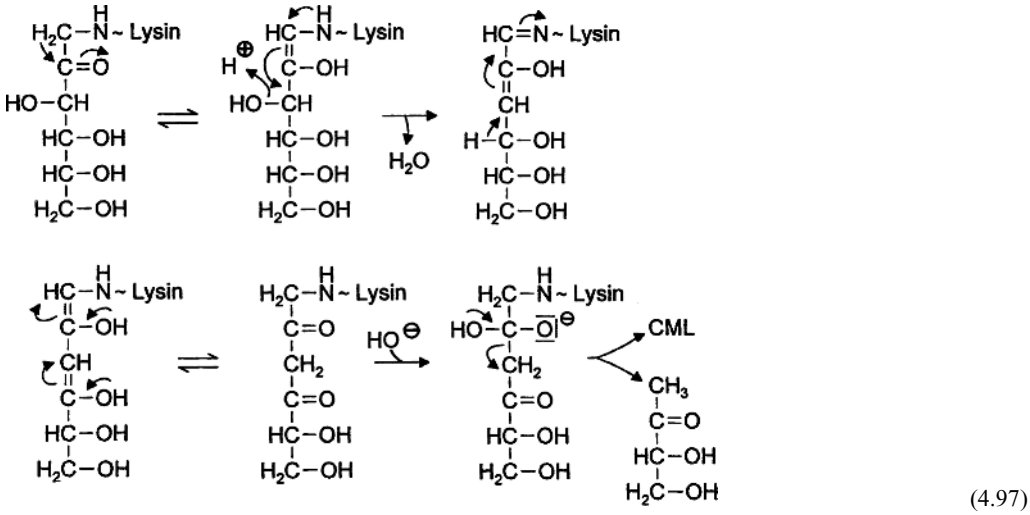
Pyridosin (Formel 4.95) entsteht ebenfalls durch Abbau des N^{ε}-Fructoselysins, allerdings in niedrigeren Mengen als Furosin (Verhältnis ca. 3 : 1). Als Vorstufe der Bildung kann das 1-Desoxyoson angenommen werden.

Auch das sog. Carboxymethyl-Lysin entsteht aus N^{ε}-Fructosyl-Lysin und wird ebenfalls als Indikator für den Umfang einer thermischen Behandlung von proteinhaltigen Lebensmitteln genutzt. Zum Bildungsablauf werden verschiedene Vorschläge ausgehend von oxidiertem N^{ε}-Fructoselysin oder der Reaktion von Glyoxal mit der Lysinseitenkette gemacht. Der in Formel 4.97 vorgestellte Reaktionsweg berücksichtigt allgemeine Mechanismen des Kohlenhydratabbaus unter Spaltung von β-Dicarbonylverbindungen.

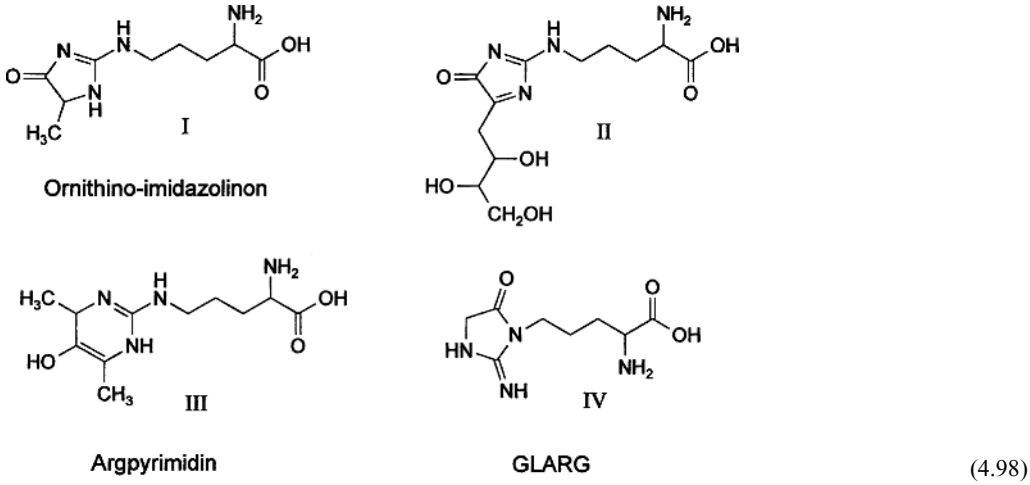
Tabelle 4.13. Konzentrationen von Furosin in erhitzten Milchprodukten

Produkt	Furosin (mg/kg Protein)
Rohmilch	35–55
Milch (pasteurisiert)	48–75
Milch (ultrahocherhitzt)	500–1 800
Sterilmilch	5 000–12 000
Milchpulver	1 800–12 000
Babynahrung (Pulver)	9 300–18 900
Nudeln	400–8 500
Backwaren	200–6 000

Pyrralin (Formel 4.95) entsteht ebenfalls als Modifikation der Aminosäure Lysin im Proteinverband. Als Reaktionspartner ist entsprechend Formel 4.61 das aus dem 4-Desoxyoson entstehende 3,4-Didesoxyoson anzusehen. Pyrralin kommt insbesondere in thermisch hochbelasteten Lebensmitteln, z.B. Gebäck, in hohen Konzentrationen vor (Tab. 4.14). In Milch sind die Konzentrationen im Vergleich zu Furosin (Tab. 4.13) deutlich niedriger. Über die Pyrrolreste von



(4.97)



(4.98)

2 Molekülen Pyrralin ist auch die Vernetzung von Proteinen denkbar. Entsprechende Dimere (vgl. Formel 4.100) wurden bereits in Modellansätzen nachgewiesen.

Auch die Aminosäure Arginin kann an der Guanidinogruppe z.B. durch Reaktion mit α-Dicarbonylverbindungen aus dem Kohlenhydratabbau, modifiziert werden. Charakterisiert wurden u.a. Verbindungen, die aus der Reaktion mit Methylglyoxal (I in Formel 4.98), dem 3-Desoxyoson (II in Formel 4.98), einem Pentandion (III in Formel 4.98) sowie mit Glyoxal (IV in Formel 4.98) gebildet werden. In Formel 4.99 ist der Bildungsweg zum GLARG dargestellt.

Tabelle 4.14. Konzentrationen von Pyrralin in Lebensmitteln

Lebensmittel	Pyrralin (mg/kg Protein)
UHT-Milch	< 2–5
Sterilmilch	60–80
Kondensmilch	30–135
Brezeln	220–230
Weißbrotkruste	540–3 680
Weißbrotkrume	25–110
Knabbergebäck	970–1 320

Tabelle 4.15. Konzentrationen von Ornithino-imidazolinon (OIZ) in Lebensmitteln

Lebensmittel	OIZ (mg/kg Protein)	Argininverlust (%)
Laugengebäck	9 000–13 000	20–30
Brezelkruste	25 000–28 000	60–70
Kaffeebohnen (geröstet)	7 000–9 000	20–25
Knabbergebäck	6 000–20 000	15–40

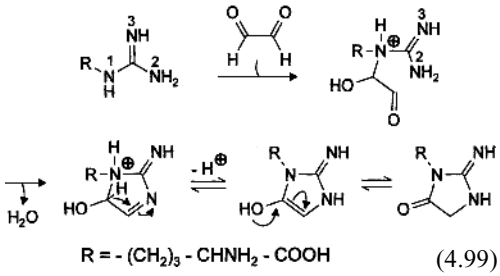
Tabelle 4.16. Konzentrationen von Pentosidin in Lebensmitteln

Lebensmittel	Konz. (mg/kg Protein)
Sterilmilch	0,1–2,6
Kondensmilch	0,3–0,6
Brotkruste	0,4–2,6
Laugenbrezeln	9,3–22,8
Röstkaffeepulver	10,8–39,9

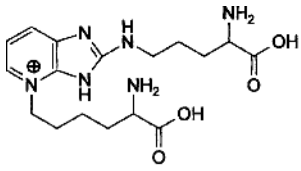
Interessanterweise reagiert Glyoxal mit den N-Atomen 1 und 2 der Guanidinogruppe (Formel 4.99), wohingegen Methylglyoxal N-2 und N-3 verbrückt.

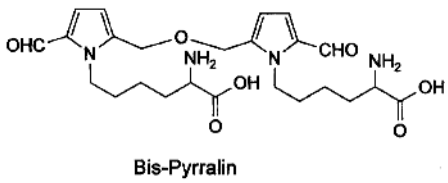
Von den identifizierten Verbindungen wurde nur das Ornithino-Imidazolinon (I in Formel 4.98) quantitativ in verschiedenen Lebensmitteln bestimmt. Die Daten (Tab. 4.15) zeigen, daß insbesondere in Laugengebäck etwa 60–70% des im Mehl vorhandenen Arginins zum Imidazolinon reagiert haben.

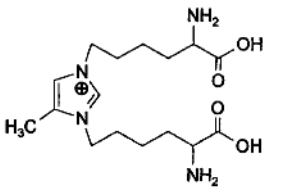
Neben der Modifikation von Aminosäureseitenketten in einzelnen Proteinsträngen kann auch eine Quervernetzung von 2 Proteinketten erfolgen. Einige der bisher bekannten Strukturen sind in Formel 4.100 angegeben. Pentosidin, das zuerst in physiologischem Protein gefunden wurde und stark fluoresziert, entsteht durch Verbrückung eines Argininrestes mit einem Lysinrest über eine Pentose. Die Konzentrationen von Pentosidin in Lebensmitteln sind vergleichsweise gering (Tab. 4.16). Der Bildungsablauf kann entsprechend (4.101) angenommen werden. Nach Bildung des *Amadori*-Produktes mit der ε-Aminogruppe des Lysins erfolgt Wassereliminierung an C-2 und C-3 der Pentose unter Bildung der 4,5-Diulose, die mit der Guanidinogruppe von Arginin kondensiert. Bisarg (Formel 4.100), ist ein Kondensationsprodukt aus je 2 Molekülen Arginin, Glyoxal und Furfural. Neben den proteinvernetzenden Eigenschaften ist die intensive braunorange Färbung von Bisarg zu erwähnen.

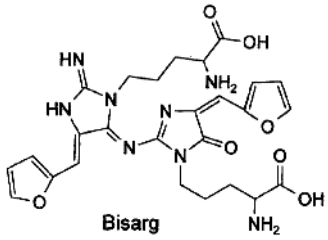


(4.99)

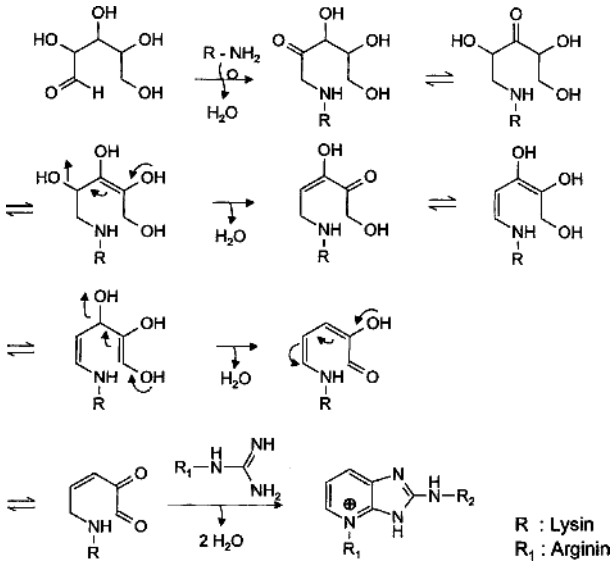








(4.100)



(4.101)

4.2.4.4.10 Hemmung der Maillard-Reaktion

Maßnahmen zur Hemmung der *Maillard*-Reaktion in Fällen, in denen sie unerwünscht ist, sind Herabsetzung des pH-Werts, Einhaltung möglichst niedriger Temperaturen und Vermeidung kritischer Wassergehalte (cf. 0.3.2) bei Verarbeitung und Lagerung, Einsatz nichtreduzierender Zucker sowie Zusatz von Sulfit.

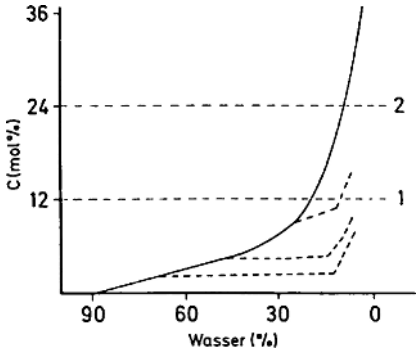


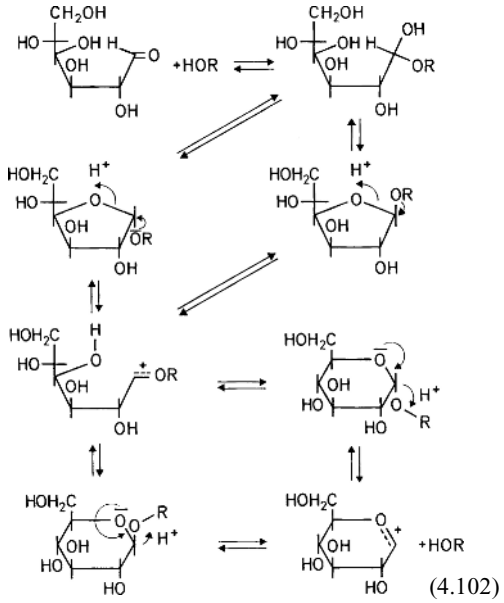
Abb. 4.10. Zunahme der Konzentration an *Amadori*-Verbindungen bei zweistufiger Lufttrocknung von Karotten in Abhängigkeit vom Wassergehalt (—— 10, 20, 30 min bei 110 °C; – – – – 60 °C; sensorische Prüfung: *1*) Wahrnehmungsschwelle, *2*) Qualitätsgrenze) (nach *Eichner* und *Wolf*, in *Waller, Feather*, 1983)

Abb. 4.10 zeigt am Beispiel der Trocknung von Karotten den Vorteil einer zweistufigen Prozeßführung.

4.2.4.5 Reaktionen mit Hydroxy-Verbindungen (O-Glykoside)

Erhitzen von Monosacchariden in Alkoholen in Gegenwart eines sauren Katalysators führt zum Ersatz der Lactolgruppe durch eine Alkoxy- oder Aryloxygruppe, die als Aglykon bezeichnet wird (*Fischer*-Synthese). Es resultieren Alkyl- oder Arylglykoside. Die Reaktion erfolgt wahrscheinlich zunächst mit der offenen Form. Bei den meisten Zuckern kommt es in der ersten Phase bevorzugt zur Bildung der Furanoside, die sich dann mit den Pyranosiden ins Gleichgewicht setzen. Der Übergang Furanosid-Pyranosid erfolgt wahrscheinlich über ein offenes, die Isomerisierung der Pyranoside über ein cyclisches Carboxonium-Ion (Formel 4.102).

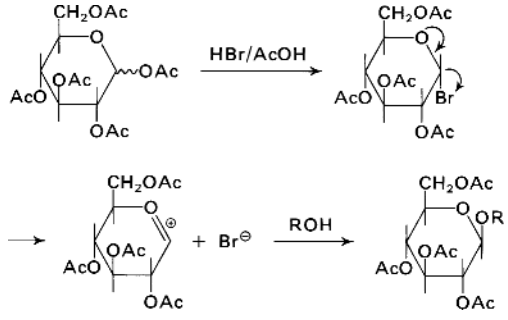
Durch Abbrechen der Reaktion zu einem geeigneten Zeitpunkt sind auf diesem Wege Furanoside zugänglich. Das Gleichgewicht hängt wie dasjenige in wäßriger Lösung von konformativen Faktoren ab. Das alkoholische Milieu und der Rest R verstärken den anomeren



(4.102)

Effekt, so daß das α-Pyranosid stärker begünstigt ist als die α-Pyranose beim freien Zucker in Wasser (cf. Tab. 4.7). Bei D-Glucose liegen in Methanol in Gegenwart von 1% HCl z.B. 66% des Methylglucosids als α-Pyranosid, 32,5% als β-Pyranosid und 0,6% bzw. 0,9% als α- bzw. β-Furanosid vor. Bei D-Mannose und bei D-Galactose sind es unter gleichen Bedingungen 94% bzw. 58% α-Pyranosid.

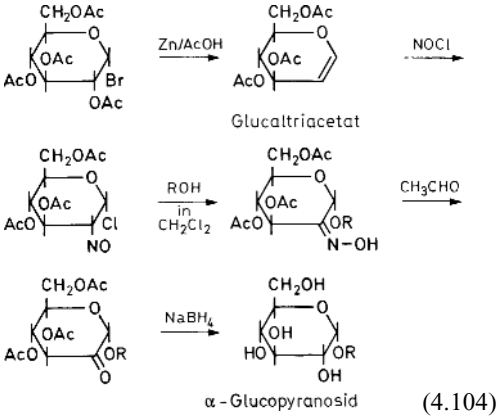
Ein weitgehend stereospezifischer Zugang zu Glykosiden ist über die Acetylglykosylhalogenide möglich (cf. Formel 4.103).



(4.103)

Bei der Umsetzung der peracetylierten Monosaccharide mit HBr wird durch den starken anomeren Effekt praktisch ausschließlich das α-Halogenid gebildet. Dieses reagiert wahrscheinlich über das Glykosylkation auf Grund der abschirmenden Wirkung des Acetylsubstituenten in 2-Position ganz überwiegend zum 1,2-trans-Glykosid, im Falle der D-Glucose also zum β-Glucosid.

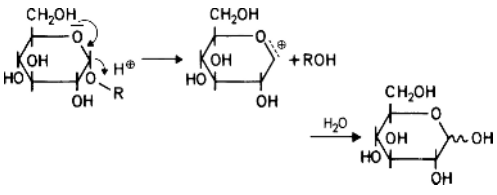
Von den Acetylglykosylhalogeniden führt auch ein weitgehend stereoselektiver Weg zu den α-Glykosiden. Zunächst wird zum Glykal dehalogeniert. Addition von Nitrosylchlorid führt zum 2-Desoxy-2-nitroso-glykosylchlorid, das mit Alkoholen unter HCl-Abspaltung zum 2-Desoxy-2-oximino-α-glykosid reagiert. Umsetzung mit Ethanal ergibt die 2-Oxoverbindung, die zum α-Glucosid reduziert wird:



(4.104)

O-Glykoside sind in der Natur weit verbreitet und demzufolge auch Bestandteile von Lebensmitteln, z.B. als Glykolipide, Glykoproteine, Flavonoidglykoside, Saponine.

O-Glykoside werden im Sauren leicht hydrolysiert. Im Alkalischen erfolgt die Hydrolyse im allgemeinen nur unter drastischen Bedingungen, unter denen die Monosaccharide nicht stabil sind. Die Säurehydrolyse wird durch Protonierung des Glykosids eingeleitet. Der Abspaltung des Alkohols folgt die Anlagerung von Wasser:



(4.105)

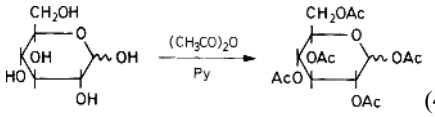
Tabelle 4.17. Relative Hydrolysegeschwindigkeit von Glykosiden (a: 2 mol/l HCl, 60 °C; b: 0,5 mol/l HCl, 75 °C)

Verbindung	Bedingung	k_{rel}
Methyl-α-D-glucopyranosid	a	1,0
Methyl-β-D-glucopyranosid	a	1,8
Phenyl-α-D-glucopyranosid	a	53,7
Phenyl-β-D-glucopyranosid	a	13,2
Methyl-α-D-glucopyranosid	b	1,0
Methyl-β-D-glucopyranosid	b	1,9
Methyl-α-D-mannopyranosid	b	2,4
Methyl-β-D-mannopyranosid	b	5,7
Methyl-α-D-galactopyranosid	b	5,2
Methyl-β-D-galactopyranosid	b	9,2

Die Hydrolysegeschwindigkeit ist vom Aglykon und vom Monosaccharid abhängig. Bei Alkylglykosiden ist meist das α-Pyranosid als bevorzugtes Isomeres auch stabiler gegen Hydrolyse. Entsprechendes gilt für Arylglykoside, bei denen umgekehrt aus sterischen Gründen das β-Pyranosid bevorzugt gebildet wird und auch stabiler gegen Hydrolyse ist. Beim Zuckerrest scheint ein Zusammenhang mit der konformativen Stabilität zu bestehen. Die konformativ sehr stabilen Glucoside werden langsamer als andere Glykoside hydrolysiert. In Tab. 4.17 sind einige Daten zusammengestellt.

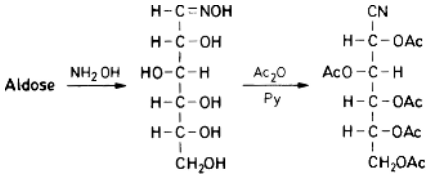
4.2.4.6 Ester

Eine Veresterung von Monosacchariden ist mit Säurehalogeniden oder Säureanhydriden möglich. Die Acetylierung kann z.B. mit Acetanhydrid in Pyridin erfolgen (Formel 4.106).



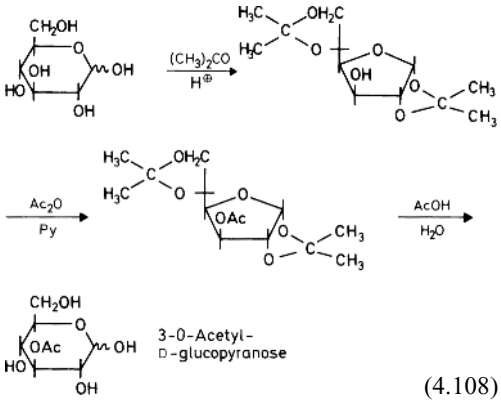
(4.106)

Acylgruppen spielen als Schutzgruppen bei synthetischen Reaktionen eine Rolle. Analytisch spielen die Glykonsäurenitrilacetate (Aldonitrilacetate) als geeignete Derivate für die gaschromatographische Trennung eine Rolle. Ein besonderer Vorteil ist, daß die Chromatogramme nicht durch Anomere kompliziert werden:



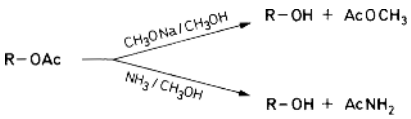
(4.107)

Mit bestimmten Kunstgriffen ist die selektive Veresterung einzelner Hydroxygruppen möglich, bei Glucose z.B. eine selektive Acetylierung in 3-Stellung durch Umsetzung der 1,2-5,6-Di-O-isopropyliden-α-D-glucofuranose mit Acetanhydrid und anschließende Spaltung des Diketals mit Essigsäure:



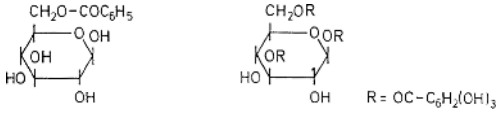
(4.108)

Die Abspaltung von Acylgruppen kann durch Umesterung oder durch Ammonolyse erfolgen:



(4.109)

Zuckerester sind auch in der Natur weit verbreitet. Phosphorsäureester sind wichtige Stoffwechselzwischenprodukte, Schwefelsäureester sind Bestandteile von Polysacchariden. Als Beispiele für eine Veresterung mit organischen Säuren seien das in Blaubeeren vorkommende Vaccinin (6-Benzoyl-D-glucose) und der Gerbstoff der Tannin-Gruppe Corilagin (1,3,6-Tri-galloyl-D-glucose) angeführt:



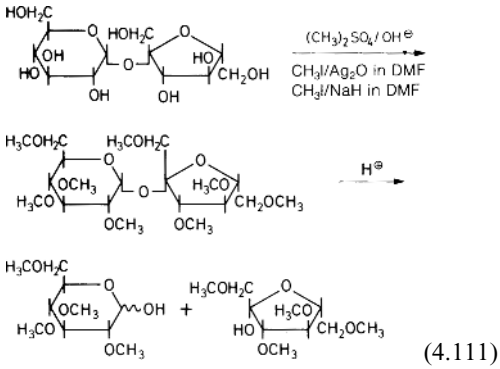
(4.110)

Ester von Zuckern oder Zuckeralkoholen mit langkettigen Fettsäuren (Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure) werden industriell hergestellt und haben als grenzflächenaktive Substanzen große Bedeutung. Zu erwähnen sind die Fettsäureester des Sorbitans (cf. 8.15.3.3) und der Saccharose (cf. 8.15.3.2), für die es im Lebensmittelbereich viele Anwendungsmöglichkeiten gibt.

4.2.4.7 Ether

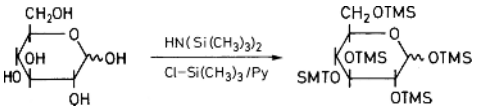
Eine Methylierung der HO-Gruppen ist mit Dimethylsulfat oder Methyljodid möglich. Die Methylether haben Bedeutung für die Strukturanalyse von Kohlenhydraten, da sie Aussagen über Ringgrößen und über Verknüpfungsstellen erlauben.

Permethylierte Saccharose liefert z.B. nach Säurehydrolyse 2,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-glucose und 1,3,4,6-Tetra-O-methyl-D-fructose. Daraus folgen eine 1,2′-Verknüpfung der beiden Zucker und die Pyranose- bzw. Furanose-Struktur von Glucose bzw. Fructose:



(4.111)

Die Trimethylsilylether (TMS-Ether) sind zwar sehr labil gegenüber Hydrolyse und Alkoholyse, aber auf Grund ihrer Thermostabilität für die gaschromatographische Trennung und Identifizierung von Zuckern sehr geeignet. Durch Umsetzung der Zucker mit Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorsilan in Pyridin sind sie gut zugänglich:



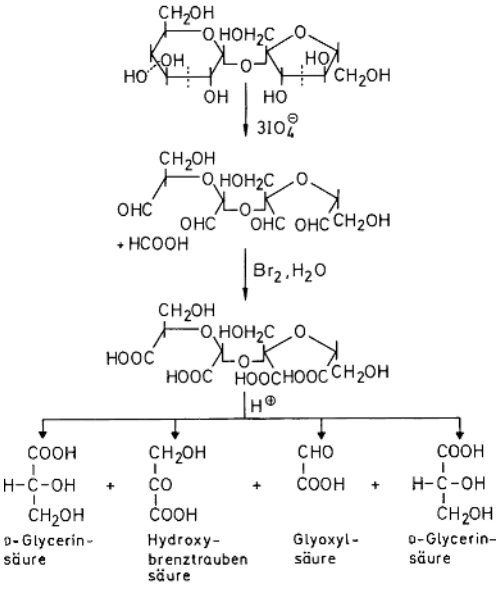
(4.112)

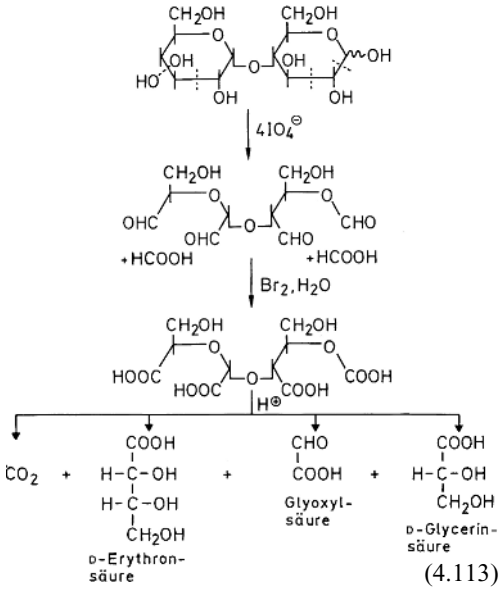
4.2.4.8 Glykolspaltung

Die oxidative Spaltung von Glykolen mit Bleitetraacetat oder Perjodat hat für die Strukturanalyse bei Kohlenhydraten Bedeutung, da sie die quantitative Beurteilung benachbarter freier HO-Gruppen erlaubt. Auch Hydroxy-Amine werden gespalten, falls der Stickstoff noch ein Wasserstoffatom enthält.

Saccharose verbraucht z.B. 3 Mole Perjodat, Maltose dagegen 4 Mole (Formel 4.113).

Aus dem Verbrauch an Perjodat, aus der Menge der gebildeten Ameisensäure – bei Saccharose 1 Mol, bei Maltose 2 Mole – und aus den übrigen Bruchstücken, die durch Oxidation mit Br_2 in die stabilen Carbonsäuren überführt und dann hydrolysiert werden, lassen sich ebenso wie durch Permethylierung Rückschlüsse auf Verknüpfung und Ringstruktur ziehen.



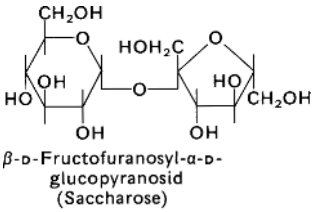


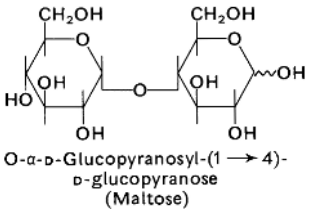
(4.113)

4.3 Oligosaccharide

4.3.1 Struktur und Nomenklatur

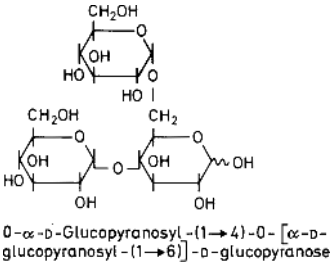
Monosaccharide bilden Glykoside (cf. 4.2.4.5). Findet diese zwischen der Lactolgruppe eines Monosaccharids und einer beliebigen HO-Gruppe eines zweiten Monosaccharids statt, dann resultiert ein Disaccharid. Durch entsprechende Kettenverlängerung entstehen Verbindungen, die bis zu ca. 10 Monosaccharidresten als Oligosaccharide, darüber als Polysaccharide bezeichnet werden. Ist die Glykosidbindung zwischen zwei Monosacchariden unter Beteiligung beider Lactolgruppen gebildet worden, dann liegt ein *nicht reduzierendes Disaccharid* vor, im Fall der Beteiligung einer Lactolgruppe und einer alkoholischen HO-Gruppe dagegen ein *reduzierendes Disaccharid*. Ersteres wird als Glykosylglykosid aufgefaßt, letzteres als Glykosylglykose, unter Angabe von Verknüpfungsrichtung und Position. Beispiele sind Saccharose und Maltose:
Eine abgekürzte Schreibweise bedient sich dreibuchstabiger Kurzbezeichnungen für die Monosaccharide und der Suffixe *f* und *p* für Furanose und Pyranose. Saccharose und Maltose erscheinen in dieser Schreibweise als O-β-D-Fru*f* (2 → 1)α-D-Glc*p* und O-α-D-Glc*p*(1 → 4)D-Glc*p*.





(4.114)

Verzweigungen treten auf, wenn ein Monosaccharidrest mit zwei Glykosylresten verbunden ist. Zur Kennzeichnung wird im Namen der zweite Glykosylrest in eckige Klammern gesetzt. Als Beispiel ist ein Trisaccharid aufgeführt, das als Baustein in den Polysacchariden Amylopektin und Glykogen vorkommt:

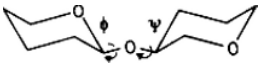


(4.115)

Die Kurzschreibweise für dieses Trisaccharid lautet:

α-D-Glc*p* (1 → 4) Glc*p*
(6
↑
1)-α-D-Glc*p* (4.116)

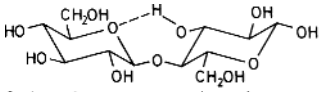
Die Konformation von Oligo- und Polysacchariden läßt sich, ähnlich wie die von Peptiden, durch Angabe von Winkelpaaren ϕ,ψ beschreiben:



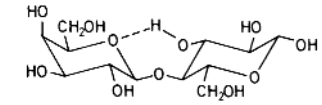
(4.117)

Die Berechnung von Konformationsenergien für alle möglichen ϕ,ψ-Paare führt zu ϕ,ψ-Diagrammen mit Linien gleicher Konformationsenergie. Die auf diesem rechnerischen

Wege ermittelten Konformationen niedriger Energie stimmen mit experimentellen Daten (Röntgenstrukturanalyse, NMR, ORD) für Oligo- und Polysaccharide gut überein. Wasserstoffbrücken spielen bei der Stabilisierung von Konformeren eine große Rolle. So werden Cellobiose und Lactose jeweils durch eine Wasserstoffbrücke zwischen der HO-Gruppe am C-3 des Glykoserestes und dem Ringsauerstoff des Glykosylrestes stabilisiert. Die Konformation in wäßriger Lösung scheint der in kristallinem Zustand sehr ähnlich zu sein:



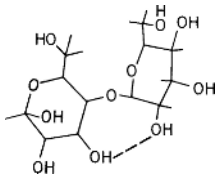
O-β-D-Glucopyranosyl-(1→4)-D-glucopyranose (Cellobiose)



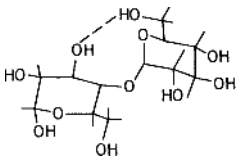
O-β-D-Galactopyranosyl-(1→4)-D-glucopyranose (Lactose)

(4.118)

Bei Maltose liegt im kristallinen Zustand und in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln eine Wasserstoffbrücke zwischen der HO-Gruppe am C-2 des Glucosylrestes und der HO-Gruppe am C-3 des Glucoserestes vor (Formel 4.119), während in wäßriger Lösung partiell ein Konformeres vorzuliegen scheint, das durch eine Wasserstoffbrücke zwischen der $HOCH_2$-Gruppe des Glucosylrestes und der HO-Gruppe am C-3 des Glucoserestes (Formel 4.120) stabilisiert wird. Den beiden Konformeren entsprechen zwei Energieminima im ϕ,ψ-Diagramm.

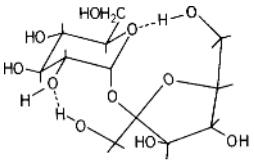


(4.119)



(4.120)

Bei Saccharose ist die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken möglich und zwar zwischen den HO-Gruppen am C-1 bzw. C-6 des Fructoserestes und der HO-Gruppe am C-2 bzw. dem Ringsauerstoff des Glucoserestes:



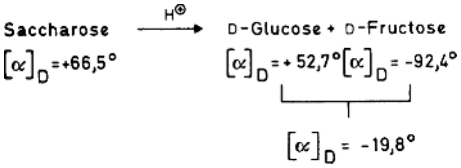
β-D-Fructofuranosyl-α-D-glucopyranosid (Saccharose)

(4.121)

4.3.2 Eigenschaften und Reaktionen

In Tab. 4.18 sind für den Lebensmittelbereich wichtige Oligosaccharide mit Angaben über ihr Vorkommen zusammengestellt. Die physikalischen und sensorischen Eigenschaften wurden bereits bei den Monosacchariden abgehandelt. Das gilt auch für die Reaktionen, bei denen allerdings der Unterschied zwischen reduzierenden und nicht-reduzierenden Oligosacchariden zu beachten ist. Letztere zeigen nicht das für eine freie Lactolgruppe typische Verhalten, wie Reduktionsvermögen, Mutarotation, Reaktionen mit Alkoholen und Aminen.

Als Glykoside sind Oligosaccharide durch Säuren leicht hydrolysierbar, während sie gegenüber Basen relativ stabil sind. Die Hydrolyse der Saccharose wird auch als Inversion und das resultierende äquimolare Glucose-Fructose-Gemisch als Invertzucker bezeichnet, da die spezifische Drehung des Rohrzuckers positiv und die des Hydrolysats infolge der gegenüber der rechtsdrehenden D-Glucose (Dextrose) wesentlich stärker linksdrehenden Fructose (Lävulose) negativ ist:



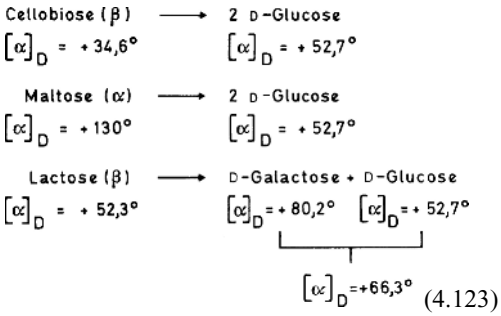
(4.122)

Bei reduzierenden Disacchariden sind aus der Mutarotation während der Hydrolyse Rück-

Tabelle 4.18. Struktur und Vorkommen von Oligosacchariden

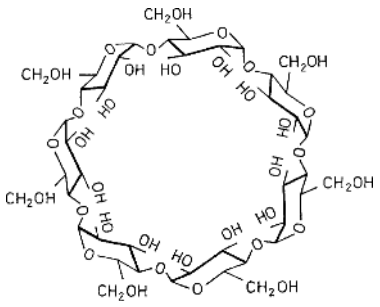
Name	Struktur	Vorkommen
Disaccharide		
Cellobiose	O-β-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Cellulosebaustein
Gentiobiose	O-β-D-Glc*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Glykoside (Amygdalin)
Isomaltose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Glucosegewinnung aus Stärke, Mutterlaugen
Lactose	O-β-D-Gal*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Milch
Lactulose	O-β-D-Gal*p*-(1 → 4)-D-Fru*p*	Reversionsprodukt der Lactose
Maltose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Stärkebaustein, Zuckerrübe, Bienenhonig
Maltulose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Fru*f*	Reversionsprodukt der Maltose, Bienenhonig, Bier
Melibiose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Kakaobohne
Neohesperidose	O-α-L-Rha*p*-(1 → 2)-D-Glc*p*	Glykoside (Naringin, Neohesperidin)
Neotrehalose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 1)-β-D-Glc*p*	Kojiextrakt
Nigerose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 3)-D-Glc*p*	Bienenhonig, Bier
Palatinose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 6)-D-Fru*f*	Mikrobiell aus Saccharose
Rutinose	O-α-L-Rha*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Glykoside (Hesperidin)
Saccharose	O-β-D-Fru*f*-(2 → 1)-α-D-Glc*p*	Zuckerrübe, Zuckerrohr, in Pflanzen weit verbreitet
Sophorose	O-β-D-Glc*p*-(1 → 2)-D-Glc*p*	Leguminosen
Trehalose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 1)-α-D-Glc*p*	Mutterkorn, junge Pilze
Trisaccharide		
Fucosidolactose	O-α-D-Fuc*p*-(1 → 2)-O-β-α-Gal*p*-(1 → 4)-D-Gal*p*	Frauenmilch
Gentianose	O-β-D-Glc*p*-(1 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Rhizom von Enzianarten
Isokestose (1-Kestose)	O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-O-β-D-Fru*f*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Einwirkung von Saccharasen auf Saccharose
Kestose (6-Kestose)	O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-O-β-D-Fru*f*-(6 → 2)-β-D-Fru*f*	Einwirkung von Saccharasen (Hefe) auf Saccharose, Bienenhonig
Maltotriose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Abbauprodukt von Stärke, Stärkesirup
Manninotriose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-D-Glc*p*	Manna
Melezitose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 3)-O-β-D-Fru*f*-(2 → 1)-α-D-Glc*p*	Manna, Nektar
Neokestose	O-β-D-Fru*f*-(2 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Einwirkung von Saccharasen auf Saccharose
Panose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Abbauprodukt von Amylopektin, Bienenhonig
Raffinose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Zuckerrübe, Zuckerrohr, weit verbreitet in Pflanzen
Umbelliferose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 2)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	Wurzeln von Umbelliferen
Tetrasaccharide		
Maltotetraose	O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)-D-Glc*p*	Stärkesirup
Stachyose	O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-O-α-D-Gal*p*-(1 → 6)-O-α-D-Glc*p*-(1 → 2)-β-D-Fru*f*	in Pflanzen weit verbreitet (Artischocke, Sojabohne)
Höhere Oligosaccharide		
Maltopentaose	[O-α-D-Glc*p*-(1 → 4)]$_4$-D-Glc*p*	Stärkesirup
α-*Schardinger*-Dextrin, Cyclohexaglucan (α,1 → 4)		Einwirkung von *Bacillus macerans* auf Stärke
β-*Schardinger*-Dextrin, Cycloheptaglucan (α,1 → 4)		
γ-*Schardinger*-Dextrin, Cyclooctaglucan (α,1 → 4)		

schlüsse auf die Konfiguration am anomeren C-Atom möglich. Da in der D-Reihe die α-Anomeren höhere spezifische Drehwerte haben als die β-Anomeren, wird infolge Anomerisierung der freigesetzten, über die Lactolgruppe gebundenen Zucker die spezifische Drehung während der Spaltung von α-Glykosiden ab- und von β-Glykosiden zunehmen:



(4.123)

Glykosidasen sind spezifisch auf die Konfiguration am anomeren C-Atom und auf den gesamten Glykosylrest eingestellt, während der Glykoserest oder das Aglykon meist in gewissen Grenzen variieren können.
Die Methoden zur Ermittlung der Verknüpfungspositionen (Methylierung, Glykolspaltung) wurden bereits bei den Monosacchariden behandelt.
Die in Tab. 4.18 aufgeführten Cyclodextrine werden aus den durch Abbau von Stärke mit α-Amylase erhaltenen Maltodextrinen mit Hilfe der Cyclomaltodextringlucanotransferase (E.C. 2.4.1.19) aus *Bacillus macerans* hergestellt. Das Enzym überträgt unter Spaltung einer α1,4-Bindung Glucosylreste auf das nichtreduzierende Ende von Maltodextrinen unter Bildung von cyclischen Glucosiden mit 6–12 Glucopyranoseeinheiten. Hauptprodukt ist das aus sieben Glucoseeinheiten bestehende β-Cyclodextrin, eine nicht hygroskopische, leicht süße Verbindung:



(4.124)

Das Molekül ist ein Zylinder (Abb. 4.11), der auf der einen Seite von einem Kranz primärer (C6) und auf der anderen Seite von einem Kranz sekundärer Hydroxygruppen (C2, C3) begrenzt wird, während die aus den Pyranoseringen gebildeten Mantelflächen hydrophob sind. Aus dem hydrophoben Hohlraum wird das Hydratwasser sehr leicht von sterisch geeigneten apolaren Verbindungen verdrängt, die auf diese Weise maskiert werden.
β-Cyclodextrin ist deshalb bei der Lebensmittelverarbeitung zur Stabilisierung lipophiler Vitamine und Aromastoffe sowie zur geschmacklichen Neutralisierung von Bitterstoffen geeignet.

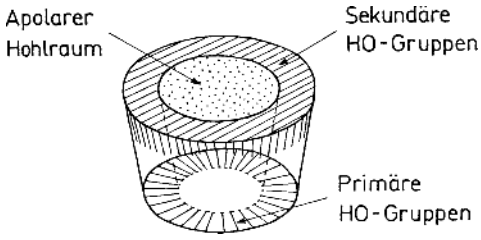


Abb. 4.11. Schematische Darstellung des von β-Cyclodextrin gebildeten Hohlzylinders

4.4 Polysaccharide

4.4.1 Einteilung, kovalente Struktur

Polysaccharide sind wie Oligosaccharide aus Monosacchariden aufgebaut, die über Glykosidbindungen miteinander verknüpft sind. Saure Hydrolyse führt zu den Monosacchariden. Zur Strukturaufklärung ist neben der Totalhydrolyse die chemische oder enzymatische Partialhydrolyse von Bedeutung. Sie liefert Oligosaccharide, deren Analyse Aufschluß über Monosaccharidsequenzen sowie über Position und Typ der Verknüpfungen gibt.
Polysaccharide (Glykane) können aus einem (Homoglykane) oder mehreren (Heteroglykane) Bausteinen bestehen. Die Monosaccharide können linear verknüpft sein (Cellulose, Amylose) oder verzweigt (Amylopektin, Glykogen, Guaran), wobei die Häufigkeit von Verzweigungsstellen und die Länge der Seitenketten sehr unterschiedlich sein können (Glykogen, Guaran). Die Sequenz der Monosaccharidreste kann periodisch sein, wobei die Periode einen oder mehrere Reste umfassen kann (Cellulose, Amylose, Hyaluronsäure), sie kann über mehr oder weniger lange Abschnitte periodisch sein, die durch aperiodische Abschnitte voneinander getrennt werden (Algine, Carrageenane, Pektine), und sie kann durchweg aperiodisch sein (Kohlenhydratkomponenten von Glykoproteinen).

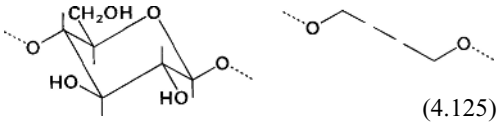
4.4.2 Konformation

Die Art der vorliegenden Monosaccharidreste sowie Position und Typ ihrer Verknüpfung bestimmen die Konformation der Kette. Neben irregulären Konformationen sind reguläre Konformationen bekannt, die zumindest partielle periodische Sequenzen voraussetzen.

Im folgenden sollen einige typische Konformationen am Beispiel von Glucanen und anderen Polysacchariden erläutert werden.

4.4.2.1 Gestreckte, bandförmige Konformation (ribbon type)

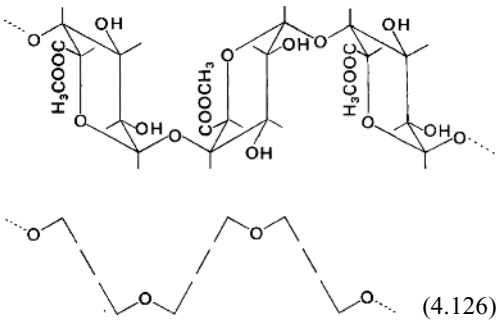
Dieser Typ ist für 1,4-verknüpfte β-D-Glucopyranosereste typisch (Abb. 4.12 a), wie sie z.B. bei Cellulose vorliegen:



(4.125)

Aus der Formel ist zu ersehen, daß die gestreckte Konformation der Kette aus der Zick-Zack-Geometrie der von den Monomeren ausgehenden Bindungen zu den Sauerstoffbrücken folgt. Die Kette kann etwas gestaucht sein, so daß H-Brücken zwischen HO-Gruppen benachbarter Reste möglich werden, die zur Stabilisierung beitragen. Bezeichnet man die Anzahl der Monomeren pro Umdrehung mit n und den Fortgang in Achsrichtung pro Rest mit h, dann liegt bei dieser gestreckten Konformation n im Bereich von 2 bis ±4 und h im Bereich der Länge einer Monomereinheit. Bei der in Abb. 4.12 a dargestellten Kette ist z.B. $n = -2{,}55$ und $h = 5{,}13$ Å.

Eine stärker gefaltete bandförmige Konformation kann ebenfalls auftreten, wie die folgenden Ausschnitte aus einer Pektinkette (1,4-verknüpfte α-D-Galactopyranosyluronatreste)



(4.126)

und aus einer Alginkette (1,4-verknüpfte α-L-Gulopyranosyluronatreste) zeigen:

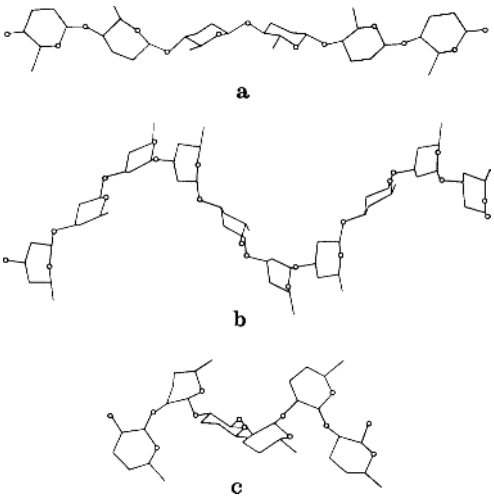
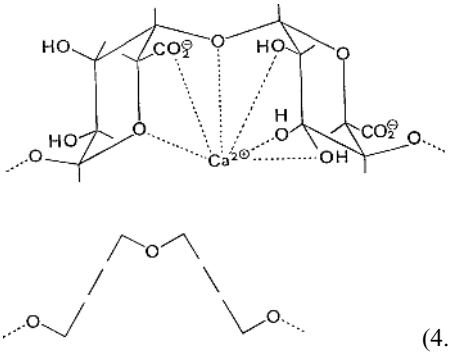
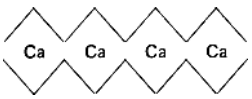


Abb. 4.12. Konformation einiger β-D-Glucane. Bindung: **a** 1 → 4, **b** 1 → 3, **c** 1 → 2 (nach *Rees*, 1977)



(4.127)

Im letzten Fall, in dem die Stabilisierung durch Calciumionen erfolgt, können sich zwei Ketten zusammenlagern zu einer Konformation, die an eine Eierschachtel erinnert (egg box type):

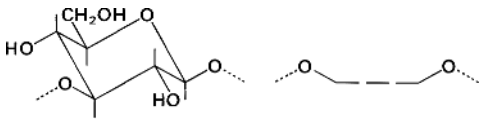


(4.128)

Zusammenfassend ist festzustellen, daß allen hier betrachteten Beispielen mit bandförmiger Konformation eine Zick-Zack-Geometrie der von den Mono- meren ausgehenden Bindungen zu den Sauerstoffbrücken gemeinsam ist.

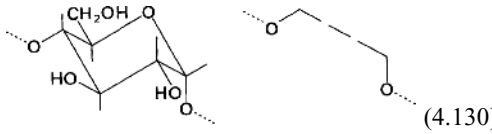
4.4.2.2 Helicale Konformation (hollow helix type)

Dieser Typ ist für 1,3-verknüpfte β-D-Glucopyranosereste typisch (Abb. 4.12 b), wie sie z.B. im Lichenan vorkommen:



(4.129)

Aus der Formel ist zu ersehen, daß die helicale Konformation der Kette aus der U-förmigen Geometrie der von den Monomeren ausgehenden Bindungen zu den Sauerstoffbrücken folgt. Eine entsprechende Geometrie und demzufolge ebenfalls helicale Konformation hat Amylose (1,4-verknüpfte α-D-Glucopyranosylreste):



(4.130)

Die Anzahl der Monomeren pro Umdrehung (n) und der Fortgang in Achsrichtung pro Rest (h) ist bei helicalen Konformationen sehr variabel. n liegt im Bereich von 2 bis ±10 und h kann sich dem Grenzwert 0 nähern. Bei der in Abb. 4.12 b wiedergegebenen Konformation des β(1 → 3)-Glucans ist n = 5,64 und h = 3,16 Å.

Helicale Konformationen können sich auf verschiedene Weise stabilisieren. Wenn der Durchmesser groß genug ist, kann es zur Bildung von Einschlußverbindungen kommen (Abb. 4.13 a, cf. auch 4.4.4.14.3). Bei gestreckteren Ketten bilden sich verdrillte Doppel- oder Tripelhelices aus (Abb. 4.13 b; cf. auch 4.4.4.3.2 und 4.4.4.14.3), und bei noch stärker gestreckten Ketten ist eine Packung ohne Verdrillung möglich (Abb. 4.13 c).

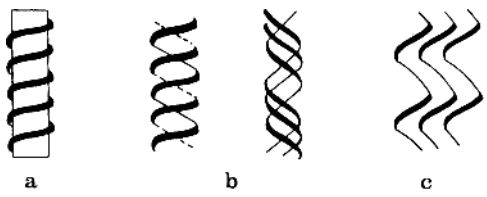
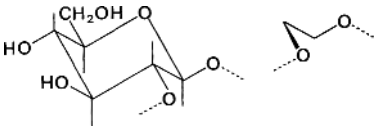


Abb. 4.13. Stabilisierung helicaler Konformationen durch Bildung von **a** Einschlußverbindungen; **b** verdrillten Doppel- oder Tripelhelices; **c** Packungen ohne Verdrillung (nach *Rees*, 1977)

4.4.2.3 Verdrehte Konformation (crumpled type)

Dieser Typ tritt z.B. bei 1,2-verknüpften β-D-Glucopyranoseresten auf (Abb. 4.12 c), der eine verdrehte Geometrie der von den Monomeren ausgehenden Bindungen zu den Sauerstoffbrücken entspricht:

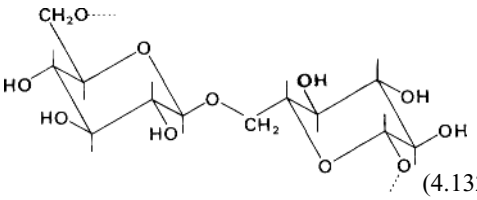


(4.131)

n kann im Bereich von 4 bis −2 variieren, h im Bereich 2–3 Å. Die in Abb. 4.12 c wiedergegebene Konformation hat n = 2,62 und h = 2,79 Å. Die bestehenden Möglichkeiten für die Ausbildung geordneter Konformationen sind für diesen Bindungstyp kleiner als für die anderen besprochenen Fälle. Polysaccharide dieses Typs spielen nur eine geringe Rolle.

4.4.2.4 Locker verbundene Polysaccharide (loosely jointed type)

Besonders große Variabilität hinsichtlich der möglichen Konformationen zeigen Glykane vom Typ 1,6-verknüpfter β-D-Glucopyranosereste:

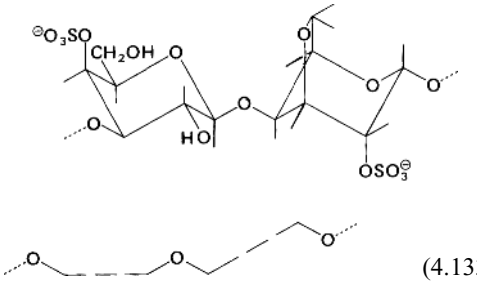


(4.132)

Die große Flexibilität bei diesem Glykan-Typ beruht darauf, daß die Brücke zwischen zwei Monomeren aus drei frei drehbaren Bindungen besteht und daß außerdem die Zuckerreste weiter voneinander entfernt sind.

4.4.2.5 Gemischte Typen

Die bisher betrachteten Beispiele haben gezeigt, daß bei Homoglykanen Voraussagen über zu erwartende Konformationen auf Grund der Geometrie der von den Monomeren ausgehenden Bindungen zu den Sauerstoffbrücken möglich sind. Schwieriger werden Voraussagen im Falle von Heteroglykanen mit periodischen Sequenzen, wenn Monomere vorliegen, die unterschiedliche Konformationstypen implizieren. Ein solcher Fall ist z.B. bei *ι*-Carrageenan gegeben, bei dem der β-D-Galactopyranose-4-sulfatrest U-förmige Geometrie und der 3,6-Anhydro-α-D-galactopyranose-2-sulfatrest Zick-Zack-Geometrie hat:



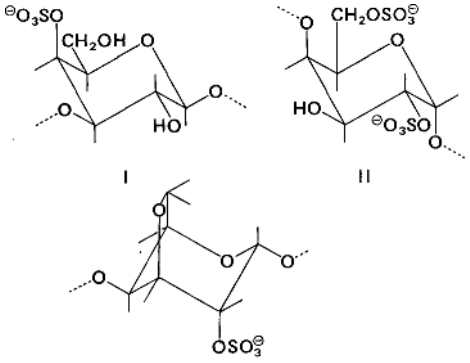
(4.133)

Modellrechnungen haben gezeigt, daß die konformativen Möglichkeiten von einem gestauchten Band bis zu einer gestreckten Helix reichen. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß eine gestreckte Helix vorliegt, die sich als Doppelhelix stabilisiert (cf. 4.4.4.3.2 und Abb. 4.19).

4.4.2.6 Intermolekulare Wechselwirkungen, Gelbildung

Wie in Abschnitt 4.4.1 ausgeführt wurde, können bei einem Polysaccharid periodische Monosaccharidsequenzen durch unperiodische Abschnitte unterbrochen sein. Solche Störungen in der Sequenz haben Störungen der Konformation zur Folge. Die Auswirkung solcher Störungen soll am Beispiel des oben bereits erwähnten *ι*-Carrageenans näher erläutert werden, da sie für das Verständnis der Gelbildung durch Makromoleküle von Bedeutung ist.

Bei der Biosynthese dieser Polysaccharide wird zunächst eine periodische Sequenz aus alternierenden β-D-Galactopyranose-4-sulfatresten (I, Konformation $^4C_1$) und α-D-Galactopyranose-2,6-disulfatresten (II, Konformation $^4C_1$) aufgebaut:



(4.134)

Anschließend wird in der fertigen Kette durch eine enzymkatalysierte Reaktion ein großer Teil der α-D-Galactopyranose-2,6-disulfatreste (II) unter Eliminierung von Sulfat in 3,6-Anhydro-α-D-galactopyranose-2-sulfatreste (III, Konformation $^1C_4$) überführt. Dieser Übergang ist mit einer Änderung der Bindungsgeometrie verbunden. Einige II-Reste bleiben als Störstellen in der Sequenz liegen. Während die nicht gestörten Abschnitte einer Kette mit entsprechenden Abschnitten anderer Ketten Doppelhelices ausbilden können, ist das an den gestörten Stellen nicht möglich (Abb. 4.14). Auf diese Weise entsteht ein Gel, ein dreidimensionales Netzwerk, das große Mengen an Solvens immobilisiert. Die Eigenschaften des Gels, z.B. seine Festigkeit, sind bei der Biosynthese des Polysaccharids durch Anzahl und Verteilung der in Form von α-D-Galactopyranose-2,6-disulfatresten stehenbleibenden Störstellen steuerbar.

Der am Beispiel des τ-Carrageenans geschilderte Vorgang der Gelbildung, der auf der interchenaren Wechselwirkung von Sequenzabschnitten mit regulärer Konformation beruht, die durch irreguläre (random coiled) Abschnitte in den Ketten unterbrochen werden, läßt sich generell auf andere Makromoleküle übertragen. Strukturelle Voraussetzung für die Fähigkeit zur Gelbildung ist, neben einem ausreichend hohen Molekulargewicht, in allen Fällen die Unterbrechung periodischer, zur Ausbildung regulärer Konformationen geeigneter Sequenzen. Die Unterbrechung

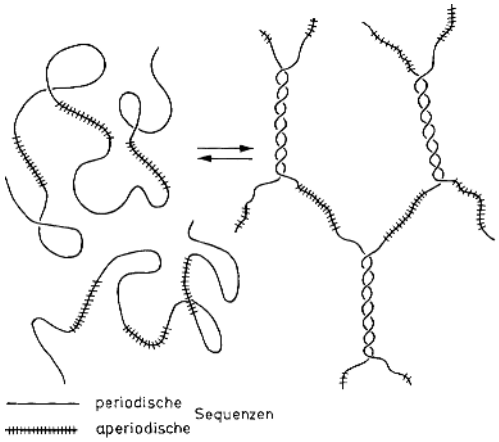


Abb. 4.14. Schematische Darstellung der Gelbildung (nach *Rees*, 1977)

kann durch Einschieben von Zuckerresten mit anderer Bindungsgeometrie (Carrageenane, Algine, Pektine), durch geeignete Verteilung von freien und veresterten Carboxylgruppen (Glykuronane) und durch Seitenketten bedingt sein. Für die interchenaren Kontakte zwischen Abschnitten mit regulärer Konformation kommen sowohl Doppelhelices (Abb. 4.15 a), Bündel von Doppelhelices (Abb. 4.15 b), als auch Wechselwirkungen zwischen gestreckten, bandförmigen Konformationen z.B. in Form der obenerwähnten Eierschachtel (Abb. 4.15 c), oder in Form anderer Packungen (Abb. 4.15 d), sowie Wechselwirkungen zwischen helicalen und gestreckten, bandförmigen Konformationen (Abb. 4.15 e) in Frage.

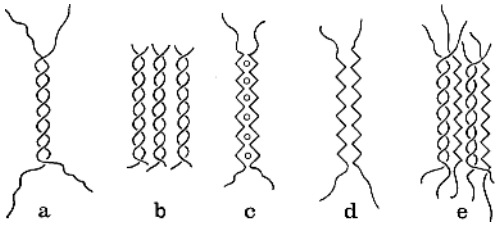


Abb. 4.15. Interchenare Wechselwirkungen regulärer Konformationen; **a** Doppelhelices, **b** Bündel von Doppelhelices, **c** Eierschachtel (egg box), **d** gestreckte, bandförmige Ketten, **e** Doppelhelices und gestreckte Ketten

4.4.3 Eigenschaften

4.4.3.1 Allgemeines

Polysaccharide sind in der Natur in großer Menge weit verbreitet und haben Bedeutung als

- strukturbildende Stoffe (Cellulose, Hemicellulosen, Pektin bei Pflanzen; Chitin, Mucopolysaccharide bei Tieren)
- Reservestoffe (Stärke, Dextrine, Fructane, Galactomannane bei Pflanzen; Glykogen bei Tieren)
- wasserbindende Stoffe (Agar, Pektin, Algin bei Pflanzen; Mucopolysaccharide bei Tieren).

Sie kommen demzufolge in vielen Lebensmitteln vor und haben auch hier Bedeutung als strukturbildende Stoffe (bei Obst und Gemüse) und als Nährstoffe (bei Getreide, Kartoffeln und Hülsenfrüchten). Sie werden darüber hinaus in nativer und modifizierter Form bei der Verarbeitung und Zubereitung von Lebensmitteln in großem Umfang verwendet, z.B. als Dickungs- und Geliermittel (Stärke, Algin, Pektin, Guaran), als Stabilisatoren für Emulsionen und Dispersionen, als Überzugsmaterial zum Schutz empfindlicher Lebensmittel vor unerwünschten Veränderungen, sowie als inertes Füllmaterial zur Erhöhung des Ballaststoffanteiles (cf. 15.2.4.2) in der Nahrung. Tabelle 4.19 gibt einen Überblick über Anwendungen in der Lebensmitteltechnik.

Die genannten Funktionen von Polysacchariden beruhen auf sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Diese reichen von völliger Unlöslichkeit (Cellulose) bis zu guter Quellbarkeit und Löslichkeit in heißem oder auch kaltem Wasser (Stärke, Guaran). Die Lösungen haben zum Teil selbst bei hoher Konzentration nur niedrige Viskosität (Gummi arabicum), zum Teil bereits bei niedriger Konzentration außerordentlich hohe Viskosität (Guaran). Eine Reihe von Polysacchariden bildet bereits bei geringer Konzentration Gele (Algin, Pektin), die vielfach thermoreversibel sind. Während die meisten Gele bei höheren Temperaturen aufschmelzen, gelieren einige Cellulosederivate bei Temperaturerhöhung.

Diese vielfältigen Eigenschaften und ihre Nutzung bei Lebensmitteln werden im Abschnitt 4.4.4 bei den einzelnen Polysacchariden näher

Tabelle 4.19. Beispiele für Anwendungen von Polysacchariden bei Lebensmitteln

Anwendungsgebiet/Lebensmittel	Geeignete Polysaccharide
Stabilisierung der Emulsion/Suspension bei Kondensmilch, Schokoladenmilch	Carrageenan, Algin, Pektin, Carboxymethylcellulose
Stabilisierung der Emulsion bei Kaffeeweißern, fettreduzierten Margarinen	Carrageenan
Stabilisierung von Speiseeis gegen Eiskristallbildung, Aufschmelzen, Phasentrennung; Konsistenzverbesserung (Geschmeidigkeit)	Algin, Carrageenan, Agar, Gummi arabicum, Traganth, Xanthan, Guaran, Johannisbrotkernmehl, Modifizierte Stärken, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose
Wasserbindung, Konsistenzverbesserung, Ausbeuteerhöhung bei Weichkäse, Streichkäse, Käsezubereitungen	Carrageenan, Agar, Traganth, Karaya-Gummi, Guaran, Johannisbrotkernmehl, Algin, Carboxymethylcellulose
Verdickung und Gelierung von Milch in heiß und kalt zubereiteten Puddings, Cremes; Konsistenzverbesserung	Pektin, Algin, Carrageenan, Guaran, Johannisbrotkernmehl, Carboxymethylcellulose, Modifizierte Stärken
Wasserbindung, Stabilisierung der Emulsion bei Fleischprodukten (Corned beef, Wurst)	Agar, Karaya-Gummi, Guaran, Johannisbrotkernmehl
Gelees für Fleisch-, Fisch- und Gemüseprodukte	Algin, Carageenan, Agar
Stabilisierung und Verdickung, Verhinderung von Synärese, Gefrier-Tau-Stabilität bei Suppen, Soßen, Salatcremes, Mayonnaise, Ketchup; Erzielung von „body" bei fett- und stärkereduzierten Produkten	Traganth, Algin, Karaya-Gummi, Xanthan, Guaran, Johannisbrotkernmehl, Carboxymethylcellulose, Propylenglykolalginat, Modifizierte Stärken
Stabilisierung von Proteinschäumen bei Bier, Schlagrahm, Meringues, Negerküssen	Algin, Carrageenan, Agar, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Xanthan
Verhinderung der Stärkeretrogradation bei Backwaren, Wasserbindung bei Teigen	Agar, Guaran, Johannisbrotkernmehl, Carrageenan, Xanthan
Verdickung und Gelierung von Fruchtmassen (Konfitüren, Marmeladen, Gelees, Fruchtmassen für Speiseeis, Yoghurt)	Pektin, Algin
Gelierung von Geleezuckerwaren, Gummibonbons, Tortenguß, Zuckerglasur, Wasser-Dessertgelees	Pektin, Algin, Carrageenan, Agar, Gummi arabicum, Modifizierte Stärken
Trubstabilisierung bei Fruchtsäften, Erzielung von „body" bei Getränkepulvern	Algin, Pektin, Propylenglykolalginat, Gummi arabicum, Xanthan, Guaran, Methylcellulose
Stabilisierung von pulverförmigen Aromastoff-Emulsionen, Verkapselung von Aromastoffen	Gummi arabicum, Ghatti-Gummi, Xanthan

besprochen. Hier soll nur ein kurzer Abriß der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften bei den verschiedenen Gruppen dieser Stoffklasse gegeben werden.

4.4.3.2 Perfekt-lineare Polysaccharide

Verbindungen mit *einem* neutralen Monosaccharidbaustein und *einem* Bindungstyp, die auch als perfekt-lineare Polysaccharide (Cellulose, Amylose) bezeichnet werden, sind in Wasser im allgemeinen unlöslich oder schwerlöslich und können nur unter mehr oder weniger drastischen Bedingungen in Lösung gebracht werden, z.B. bei hohen Temperaturen oder durch Aufbrechen von Wasserstoffbrücken mit geeigneten Reagenzien, z.B. mit starkem Alkali. Aus der Lösung scheidet sich ein perfekt-lineares Polysaccharid leicht wieder ab (Retrogradation der Stärke). Der Grund liegt in den optimalen strukturellen Voraussetzungen für die Ausbildung regulärer Konformationen und für interchenare Wechselwirkungen. Vielfach ist die Ordnung so gut, daß zumindest partiell ein kristalliner Zustand resultiert. Innerhalb der Gruppe können in Abhängigkeit von Baustein, Bindungstyp und Molekulargewicht große Eigenschaftsunterschiede auftreten, wie die Beispiele Cellulose, Amylose und β-1,3-Glucan zeigen.

4.4.3.3 Verzweigte Polysaccharide

Verzweigte Polysaccharide (Amylopektin, Glykogen) sind besser löslich als perfekt-lineare Polysaccharide, da interchenare Wechselwirkungen zurück- treten und damit die Solvatisierung erleichtert ist. Lösungen, die verzweigte Polysaccharide enthalten, sind nach dem Trocknen gut rehydratisierbar. Die Lösungen haben eine geringere Viskosität im Vergleich zu Lösungen linearer Polysaccharide gleicher Konzentration und gleichen Molekulargewichts. Der Grund ist darin zu sehen, daß die Viskosität im allgemeinen vom „effektiven Volumen" abhängt, d.h. vom Volumen der Kugel, deren Durchmesser gleich der größten linearen Ausdehnung des Moleküls ist. Dieses Volumen ist bei linearen Molekülen meist größer als bei verzweigten Molekülen gleichen Molekulargewichts (Abb. 4.16). Ausnahmen sind bei starker Faltung der linearen Kette möglich. Die Neigung zur Präzipitation ist bei dieser Gruppe von Polysacchariden gering. Bei hohen Konzentrationen kann es zur Bildung klebriger Pasten kommen, wahrscheinlich durch Wechselwirkungen (Ineinandergreifen, Verschlingung) von Seitenketten. Die Verbindungen eignen sich deshalb als Adhäsive.

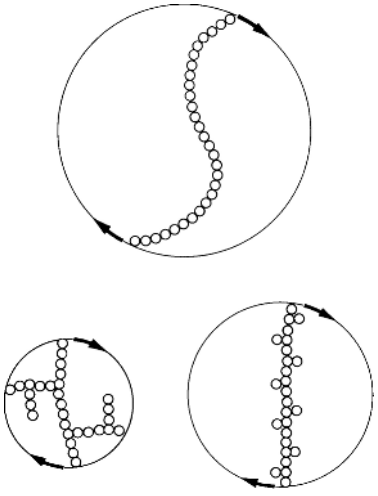


Abb. 4.16. Schematische Darstellung des „effektiven Volumens" linearer, verzweigter und linearverzweigter Polysaccharide

4.4.3.4 Linear verzweigte Polysaccharide

Linear verzweigte Polysaccharide, d.h. Verbindungen mit einer langen Kette und vielen kurzen Seitenketten (Guaran, Alkylcellulosen), vereinigen die Eigenschaften von perfekt-linearen und verzweigten Polysacchariden in sich. Da lange Ketten vorhanden sind, ist die Viskosität der Lösungen hoch. Durch die zahlreichen kurzen Seitenketten werden intermolekulare Wechselwirkungen so stark abgeschwächt, daß Löslichkeit und Rehydratisierbarkeit gut sind und daß auch konzentrierte Lösungen stabil sind.

4.4.3.5 Polysaccharide mit Carboxylgruppen

Polysaccharide mit Carboxylgruppen (Pektin, Algin, Carboxymethylcellulose) sind als Alkalisalze im neutralen und alkalischen Bereich gut löslich. Die Moleküle sind durch Abstoßung der Carboxylationen relativ gestreckt und zeigen aus dem gleichen Grund keine intermolekularen Wechselwirkungen. Die Viskosität der Lösungen ist demzufolge hoch, hängt aber vom pH-Wert ab. Bei $pH \leq 3$ erfolgt Gelbildung oder Präzipitation durch Wegfall der elektrostatischen Abstoßung und Dimerisierung undissoziierter Carboxylgruppen über Wasserstoffbrücken. Eine Gelbildung im neutralen pH-Bereich ist durch bivalente Kationen zu erreichen.

4.4.3.6 Polysaccharide mit starken Säuregruppen

Polysaccharide mit starken Säuregruppen (Schwefelsäureester, Phosphorsäureester wie z.B. Furcellaran, Carrageenan, phosphatierte Stärken) sind ebenfalls gut löslich und bilden hochviskose Lösungen, die im Gegensatz zu denen der carboxylgruppenhaltigen Polysaccharide auch im stark sauren Milieu beständig sind.

4.4.3.7 Modifizierte Polysaccharide

Die Modifizierung von Polysacchariden hat im allgemeinen bereits bei niedrigen Substitutionsgraden merkliche Eigenschaftsänderungen zur Folge.

4.4.3.7.1 Einführung neutraler Gruppen

Die Einführung neutraler Gruppen in lineare Polysaccharide erhöht die Löslichkeit, sowie die Viskosität und Stabilität der Lösungen. So entsprechen z.B. die Eigenschaften von Methyl-, Ethyl- und Hydroxypropylcellulosen denen von Guaran und Johannisbrotkernmehl. Die Effekte gehen auf die Störung interchenarer Wechselwirkungen durch die Alkylgruppen zurück, die eine Hydratisierung erleichtert. Bei höheren Substitutionsgraden steigt durch die Erhöhung der Hydrophobität auch die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

4.4.3.7.2 Einführung saurer Gruppen

Die Einführung saurer Gruppen (Carboxylgruppen, Sulfat- und Phosphatgruppen) erhöht ebenfalls die Löslichkeit und die Viskosität der Lösungen aus den bei nativen Polysacchariden bereits erörterten Gründen. In befeuchtetem Zustand bilden entsprechend derivatisierte Polysaccharide teilweise Systeme von salbenähnlicher Konsistenz.

4.4.4 Einzelne Polysaccharide

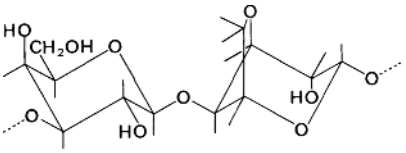
4.4.4.1 Agar

4.4.4.1.1 Vorkommen, Gewinnung

Agar wird aus verschiedenen Rotalgen (*Rhodophyceae*), z.B. aus *Gelidium spp., Pterocladia spp.* und *Gracilaria spp.*, durch Heißwasserextraktion gewonnen. Eine Reinigung ist durch Ausfrieren der Gele möglich.

4.4.4.1.2 Struktur, Eigenschaften

Agar ist ein heterogenes, nicht ganz scharf definiertes Material. Vorherrschende Bausteine sind β-D-Galactopyranose und 3,6-Anhydro-α-L-galactopyranose, die alternierend über (1 → 4)- und (1 → 3)-Bindungen verknüpft sind:



(4.135)

Die Ketten sind in geringem Umfang mit Schwefelsäure verestert. Nach dem Sulfatgehalt lassen sich unterscheiden Agarose, bei der ca. jeder 10. Galactoserest verestert ist, und Agaropektin, bei dem der Veresterungsgrad höher ist und das außerdem Brenztraubensäure, gebunden als Ketal (4,6-(1-Carboxyethyliden)-D-galactose) enthält. Uronsäuren sind abwesend oder nur in Mengen von 1% vorhanden. Agar ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in Ethanolamin und löslich in Formamid. Agar, das aus einer warmen wäßrigen Dispersion mit Ethanol gefällt wurde, ist in feuchtem Zustand in Wasser von 25 °C löslich. Trockenes Agar ist in heißem Wasser löslich. Beim Abkühlen tritt Gelbildung ein. Eigenschaften und Stabilität des Gels hängen von der Konzentration an Agar und vom Molekulargewicht ab. Eine 1,5%ige Lösung geliert z.B. im Bereich von 32–39 °C und schmilzt erst im Bereich von 60–97 °C wieder auf. Die große Differenz zwischen Gelier- und Schmelztemperatur ist eine bemerkenswerte und einzigartige Eigenschaft von Agar.

4.4.4.1.3 Anwendung

Agar wird sehr vielfältig verwendet, z.B. für Nährböden in der Mikrobiologie und als Abformmaterial. Für die Anwendungen in der Lebensmittelindustrie ist maßgeblich, daß Agar praktisch unverdaulich ist, hitzeresistente Gele bildet, sowie emulgierende und stabilisierende Wirkung hat. Agar wird eingesetzt bei Sorbets und Eiscreme (ca. 0,1%), vielfach in Kombination mit Tragacanth oder Johannisbrotkernmehl bzw. Gelatine. Mengen von 0,1–1% sind zur Stabilisierung von Joghurt, bestimmten Käsen, Zuckerwaren, Backwaren (Pastetenfüllungen), Baisers geeignet. Bei Brot verzögert Agar das Altbackenwerden, bei Geflügel- und Fleischkonserven wird es als Geliermittel eingesetzt. Eine Rolle spielt Agar auch bei vegetarischen Lebensmitteln (Fleischsubstitute, Desserts, vorbehandelte Cerealien).

4.4.4.2 Algin

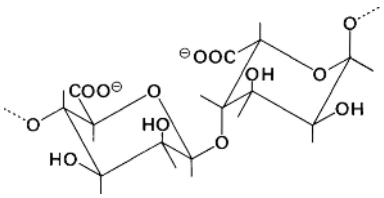
4.4.4.2.1 Vorkommen, Gewinnung

Algin ist der Sammelbegriff für die Alginsäure, ihre Salze und Derivate.

Alginate kommen in allen Braunalgen (*Phaeophyceae)* als Zellwandbestandteile vor. Ausgangsmaterial für die Gewinnung sind z.B. *Macrocystis pyrifera, Laminaria spp., Ascophyllum spp*. und *Sargassum spp*. Die Algen werden mit Alkali extrahiert. Das Polysaccharid wird aus dem Extrakt als Calciumsalz oder als Alginsäure gefällt.

4.4.4.2.2 Struktur, Eigenschaften

Bausteine sind β-D-Mannuronsäure und α-L-Guluronsäure, die über (1 → 4)-Bindungen verknüpft sind:



(4.136)

Das Verhältnis der Bausteine liegt im allgemeinen bei 1,5 (Mannuronsäure/Guluronsäure), kann aber je nach Herkunft der Polysaccharide auch davon abweichen. Bei Alginat aus *Laminaria hyperborea* wurden z.B. Werte im Bereich von 0,4 bis 1,0 beobachtet. Bei partieller Hydrolyse wurden Bruchstücke erhalten, die überwiegend aus Mannuronsäure und solche, die überwiegend aus Guluronsäure aufgebaut sind, sowie Bruchstücke, die beide Uronsäuren im Verhältnis 1:1 enthalten. Im Polysaccharidmolekül kommen demnach folgende strukturelle Einheiten vor:

$$[\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Man}p\text{A}(1\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Man}p\text{A}(1\rightarrow]_n$$

$$[\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Gul}p\text{A}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Gul}p\text{A}(1\rightarrow]_m$$

$$[\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Man}p\text{A}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Gul}p\text{A}(1\rightarrow]_p \quad (4.137)$$

Das Molekulargewicht liegt im Bereich von 32 000–200 000, entsprechend einem Polymerisationsgrad von 180–930. Die Carboxylgruppen haben pK-Werte von 3,4–4,4. Wasserlöslich sind die Salze mit Alkalimetallen, Magnesium, Ammoniak und Aminen. Die Viskosität von Alginatlösungen hängt u.a. vom Molekulargewicht und vom Gegenion ab. In Abwesenheit von bi- und trivalenten Kationen bzw. in Gegenwart

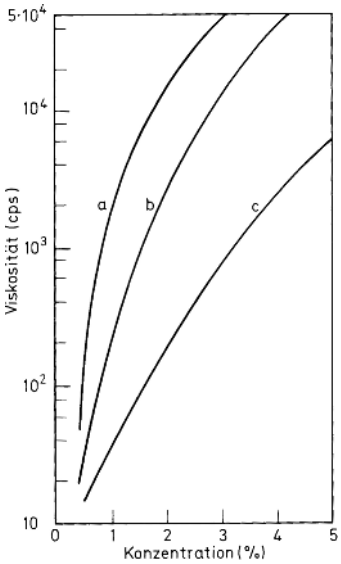


Abb. 4.17. Viskosität von Alginat in wäßriger Lösung (Alginat mit *a* hoher, *b* mittlerer, *c* niedriger Viskosität)

von Komplexbildnern ist die Viskosität niedrig. Sie steigt mit zunehmender Konzentration an mehrwertigen Kationen (z.B. Calcium) und ist auf diese Weise leicht auf gewünschte Werte einzustellen. Einfrieren und Wiederauftauen von calciumhaltigen Natriumalginatlösungen kann zu Viskositätserhöhungen führen. Abb. 4.17 zeigt den Viskositätsverlauf mit der Konzentration am Beispiel von Alginatpräparaten mit niedriger, mittlerer und hoher Viskosität. Aus der Abbildung folgt, daß die Viskosität einer 1%igen Lösung je nach Präparat zwischen 20 und 2 000 cps liegen kann. Im pH-Bereich von 4,5–10 ist die pH-Abhängigkeit der Viskosität gering. Sie steigt bei pH < 4,5 und erreicht im pH-Bereich von 3–3,5 ein Maximum.

Durch Zusatz von Calcium-Ionen oder durch Ansäuern von Natriumalginatlösungen werden Gele, Fasern und Filme erhalten. Für eine gleichmäßige Gelbildung ist eine langsame Reaktion erforderlich, die z.B. in Mischungen aus Natriumalginat, Calciumphosphat und Glucono-δ-lacton oder Natriumalginat und Calciumsulfat gewährleistet ist. In Abhängigkeit von der Konzentration an Calcium-Ionen sind die Gele thermoreversibel (geringe Konzentration) oder nicht (hohe Kon-

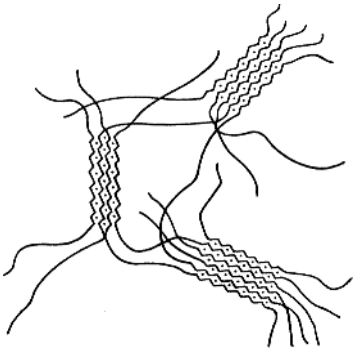


Abb. 4.18. Gel aus Calciumalginat, schematisch (Vernetzung durch egg box Bildung, cf. Formel 4.127; nach *Franz*, 1991)

zentration). Abb. 4.18 zeigt einen schematischen Ausschnitt aus einem Calciumalginatgel.

4.4.4.2.3 Derivate

Ein Derivat mit wirtschaftlicher Bedeutung ist Propylenglykolalginat. Der Ester wird durch Reaktion von Propylenoxid mit partiell neutralisierter Alginsäure erhalten und ist bis zu pH-Werten von ca. 2 löslich. Mit Calcium-Ionen bildet Propylenglykolalginat weiche Gele.

4.4.4.2.4 Anwendung

Alginate sind sehr wirksame Dickungsmittel, Stabilisatoren und Gelbildner. Sie verbessern und stabilisieren in Konzentrationen von 0,25–0,5% die Konsistenz von Füllungen für Backwaren, Baisers, Salatsoßen, Schokoladenmilch und verhindern bei Eiscreme zusätzlich die Bildung großer Eiskristalle bei der Lagerung. Sie dienen zur Herstellung der verschiedensten Gele (Kaltpuddings, Geleefrüchte, Dessertgele) sowie zur Stabilisierung von frischen Fruchtsäften und von Bierschaum.

4.4.4.3 Carrageenan

4.4.4.3.1 Vorkommen, Gewinnung

Rotalgen *(Rhodophyceae)* produzieren zwei Typen von Galactanen und zwar Agar und agarähnliche Polysaccharide mit den Bausteinen D-Galactose und 3,6-Anhydro-L-galactose, sowie Carrageenane und verwandte Verbindungen mit

Tabelle 4.20. Bausteine von Carrageenanen

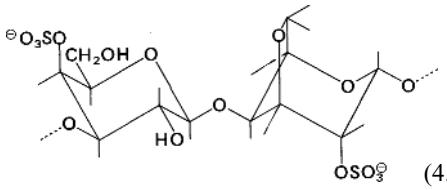
Carrageenan	Monosaccharidbausteine
κ-Carrageenan	D-Galactose-4-sulfat, 3,6-Anhydro-D-galactose-2-sulfat
κ-Carrageenan	D-Galactose-4-sulfat, 3,6-Anhydro-D-galactose
λ-Carrageenan	D-Galactose-2-sulfat, D-Galactose-2,6-disulfat
μ-Carrageenan	D-Galactose-4-sulfat, D-Galactose-6-sulfat, 3,6-Anhydro-D-galactose
ν-Carrageenan	D-Galactose-4-sulfat, D-Galactose-2,6-disulfat, 3,6-Anhydro-D-galactose
Furcellaran	D-Galactose, D-Galactose-2-sulfat, D-Galactose-4-sulfat, D-Galactose-6-sulfat, 3,6-Anhydro-D-galactose

den Bausteinen D-Galactose und 3,6-Anhydro-D-galactose, die partiell als 2-, 4-, 6-Sulfate oder auch als 2,6-Disulfate vorliegen. Isoliert werden Carrageenane z.B. aus *Chondrus spp., Eucheuma spp., Gigartina spp., Gloiopeltis spp.* und *Iridaea spp.* durch Extraktion mit heißem Wasser unter leicht alkalischen Bedingungen und anschließende Trocknung oder Fällung.

4.4.4.3.2 Struktur, Eigenschaften

Carrageenan ist ein komplexes Gemisch verschiedener Polysaccharide, die z.B. durch fraktionierte Fällung mit Kaliumionen zu trennen sind. Tab. 4.20 informiert über die Monosaccharidbausteine. Zwei Hauptkomponenten sind das in Gegenwart von Kalium unlösliche κ-Carrageenan und das unter diesen Bedingungen lösliche λ-Carrageenan.

κ-Carrageenan besteht aus D-Galactose, 3,6-Anhydro-D-galactose und esterartig gebundenem Sulfat im molaren Verhältnis von etwa 6 : 5 : 7. Die Galactosereste sind praktisch vollständig in 4-Stellung sulfatiert, die Anhydrogalactosereste können in 2-Stellung sulfatiert sein oder auch durch α-D-Galactose-6-sulfat bzw. -2,6-disulfat ersetzt sein. Eine typische Sequenz von κ- bzw. ι-Carrageenan ist:



(4.138)

Die Sequenz begünstigt die Ausbildung einer Doppelhelix (Abb. 4.19).

λ-Carrageenan enthält β-D-Gal*p*-(1 → 4)-α-D-Gal*p* als Grundbaustein (cf. Formel 4.139), der 1,3-glykosidisch zum Polymer verknüpft ist. Die 6-Position des zweiten Galactoserestes ist mit Schwefelsäure verestert, ebenso wie ca. 70% der 2-Position beider Reste. Durch den hohen Sulfatgehalt ist die Ausbildung eines Zick-Zack-Bandes begünstigt.

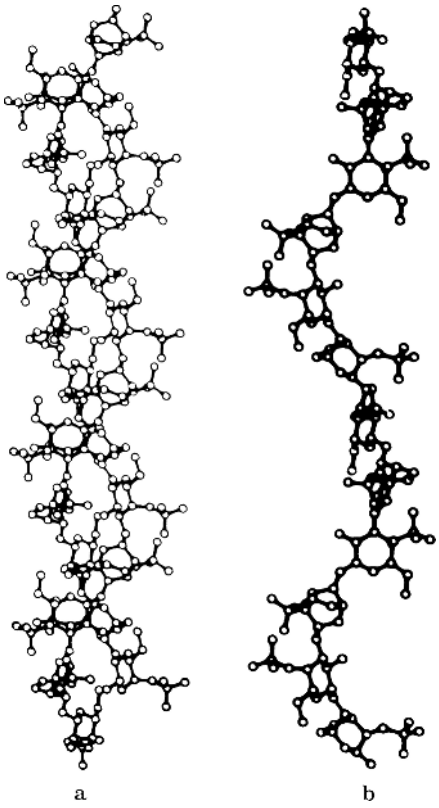
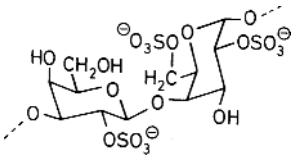


Abb. 4.19. Konformation von *ι*-Carrageenan. **a** Doppelhelix, **b** einfacher Strang zur Verdeutlichung der Konformation (nach *Rees*, 1977)



(4.139)

Die Molekulargewichte von κ- und λ-Carrageenanen liegen im Bereich von 200 000–800 000. Die Wasserlöslichkeit der Carrageenane ist um so besser, je höher der Gehalt an Sulfatresten und je niedriger der Gehalt an Anhydrozuckern ist. Die Viskosität der Lösung hängt vom vorliegenden Carrageenan, vom Molekulargewicht, von der Temperatur, vom Ionenmilieu und von der Konzentration ab. Wie bei allen linearen Makromolekülen mit geladenen Gruppen steigt die Viskosität praktisch exponentiell mit der Konzentration (Abb. 4.20). Wäßrige Lösungen von κ-Carrageenan bilden in Gegenwart von Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Ionen thermisch reversible Gele, nicht dagegen in Gegenwart von Natrium- und Lithiumionen. Daraus folgt, daß die Gelbildung offensichtlich stark vom Radius der hydratisierten Gegenionen abhängt. Er liegt bei der ersten Gruppe im Bereich von 0,23 nm, während hydratisierte Lithium- (0,34 nm) und Natriumionen (0,28 nm) deutlich größer sind. Die Gelbildung beruht wahrscheinlich auf der partiellen Ausbildung von Doppelhelices zwischen verschiedenen Ketten. Das Ausmaß dieser Bildung von intermoleku-

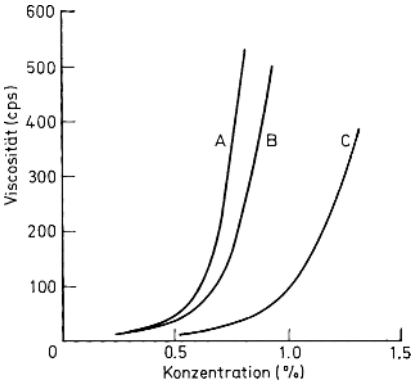


Abb. 4.20. Viskosität von Carrageenanen in wäßriger Lösung. *A Eucheuma spinosum*, *C Chondrus crispus*, *B*: A und C im Verhältnis 2 : 1, 40 °C, 20 Upm (nach *Whistler*, 1973)

laren Doppelhelices und damit die Gelfestigkeit ist um so größer, je regulärer die Sequenz ist. Jeder Ersatz eines 3,6-Anhydrogalactoserestes durch einen anderen Rest, z.B. durch Galactose-6-sulfat, führt zu einem Knick in der Helix und damit zu einer Herabsetzung der Gelfestigkeit. Der Einfluß der Sulfatgruppe auf die Konformation ist in 6-Stellung größer als in 2- oder 4-Stellung, so daß auch die Gelfestigkeit des κ-Carrageenans vorwiegend vom Gehalt an 6-Sulfatgruppen abhängt.
Ein Zusatz des selbst nicht gelierenden Carubins zu κ-Carrageenan führt zu festeren, elastischeren Gelen, die weniger zur Synärese neigen. Offensichtlich verhindert Carubin eine Aggregation von κ-Carrageenan-Helices.
Alkalibehandlung von Carrageenan führt zur Eliminierung von 6-Sulfatgruppen unter Bildung von 3,6-Anhydrogalactoseresten.
Carrageenane und andere saure Polysaccharide fällen Proteine, wenn der pH-Wert der Lösung kleiner als der isoelektrische Punkt des Proteins ist. Der Effekt kann zur Trennung von Proteingemischen ausgenutzt werden.

4.4.4.3.3 Anwendung

Die Anwendung von Carrageenanen in der Lebensmittelverarbeitung beruht auf ihren Eigenschaften, Gele zu bilden, die Viskosität von Lösungen zu erhöhen, zu emulgieren und die verschiedensten Systeme zu stabilisieren. Bei Schokoladenmilch wird z.B. eine Fettabscheidung verhindert und die Suspension stabilisiert, bei Frischkäse wird eine Synärese verhindert. Bei der Herstellung von Backwaren werden die Teigeigenschaften verbessert und die Verarbeitung größerer Milchanteile ermöglicht. Das Geliervermögen der Kaliumsalze wird bei Desserts und Fleischkonserven ausgenutzt. Die Textur von Proteinfasern wird durch Carrageenanzusätze verbessert. Bei Kondensmilch werden Proteinabscheidungen verhindert. Carrageenan scheint hier bereits in Konzentrationen von 0,02% ein schwaches Gelnetz zu bilden, an das die Caseinpartikelchen über elektrostatische Wechselwirkungen fixiert werden. Carrageenane werden weiterhin zur Stabilisierung von Eiscreme und zur Klärung von Getränken eingesetzt.

4.4.4.4 Furcellaran

4.4.4.4.1 Vorkommen, Gewinnung

Furcellaran (Danish Agar) wird aus der Rotalge *Furcellaria fastigiata* gewonnen. Die Produktion begann 1943, da Europa damals von Agarquellen abgeschnitten war. Nach einer Alkalivorbehandlung der Algen wird das Polysaccharid mit heißem Wasser extrahiert. Der im Vakuum eingeengte Extrakt wird in eine 1–1,5%ige KCl-Lösung eingespritzt. Die sich abscheidenden Gelfäden werden durch Ausfrieren konzentriert, abgepreßt oder abzentrifugiert und getrocknet. Das Produkt liegt als Kaliumsalz vor und enthält 8–15% freies KCl.

4.4.4.4.2 Struktur, Eigenschaften

Furcellaran besteht aus D-Galactose (46–53%), 3,6-Anhydro-D-galactose (30–33%) und aus Sulfaten beider Zucker (16–20%).
Die Struktur von Furcellaran ist der von κ-Carrageenan sehr ähnlich, so daß man es heute zu den Carrageenanen rechnet. Der wesentliche Unterschied ist, daß κ-Carrageenan einen Sulfatrest auf zwei Zuckerreste enthält, während bei Furcellaran ein Sulfatrest auf drei bis vier Zuckerreste kommt. Gefunden wurden an Zuckersulfaten D-Galactose-2-sulfat, -4-sulfat, -6-sulfat und 3,6-Anhydro-D-galactose-2-sulfat. Verzweigungen der Polysaccharidkette sind nicht auszuschließen. Furcellaran bildet thermoreversible Gele, wobei das Geliervermögen vom Polymerisationsgrad, vom Gehalt an 3,6-Anhydro-D-galactose und vom Radius der anwesenden Kationen abhängt.
$K^{\oplus}$, $NH_4^{\oplus}$, $Rb^{\oplus}$ und $Cs^{\oplus}$ bilden sehr feste Gele, $Ca^{\oplus}$ hat einen geringeren Effekt und mit $Na^{\oplus}$ erfolgt keine Gelbildung. Ein Zusatz von Zucker beeinflußt die Gelfestigkeit positiv.

4.4.4.4.3 Anwendung

Furcellaran gibt mit Milch sehr gute Gele und wird deshalb bei Puddings eingesetzt. Auch für Tortenguß ist es sehr geeignet, da das Gel in Gegenwart von Zucker sehr schnell gebildet wird und gute Stabilität gegenüber Säure besitzt. Bei Marmeladen hat Furcellaran gegenüber Pektin den Vorteil, daß es auch bei Zuckerkonzentrationen unter 50–60% stabile Gele bildet. Die

notwendige Konzentration an Polysaccharid liegt bei 0,2–0,5%, je nach Zuckermenge und gewünschter Gelfestigkeit. Um eine Hydrolyse möglichst gering zu halten, wird Furcellaran meist als 2–3%ige Lösung in Wasser zu der heißen, fertig gekochten Frucht-Zucker-Mischung zugegeben.
Furcellaran wird auch bei Fleischprodukten eingesetzt, z.B. bei Fleischpasten und Pastetenfüllungen.
Bei der Bierherstellung erleichtert es die Proteinabscheidung und damit die Endfiltration.

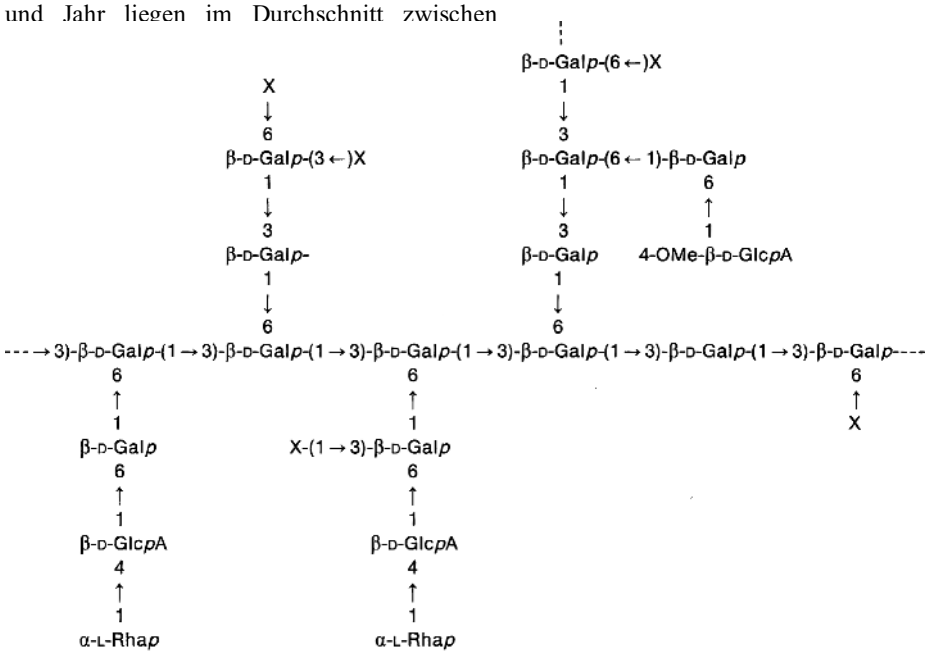
4.4.4.5 Gummi arabicum

4.4.4.5.1 Vorkommen, Gewinnung

Gummi arabicum wird von verschiedenen *Acacia spp.*, vorwiegend *Acacia Senegal*, bei Verwundung der Rinde in Form von Tropfen mit 2–7 cm Durchmesser ausgeschieden, die an der Luft trocknen. Die Ausbeuten pro Baum und Jahr liegen im Durchschnitt zwischen 900 und 2 000 g. Hauptproduzent ist mit 50–60 000 t/a der Sudan, gefolgt von einigen anderen afrikanischen Staaten. Gummi arabicum war bereits im alten Ägypten als „Kami" bekannt und wurde als Adhäsiv für Pigmentfarben verwendet.

4.4.4.5.2 Struktur, Eigenschaften

Gummi arabicum ist ein Gemisch nahe verwandter Polysaccharide mit Molekulargewichten (Gewichtsmittel) im Bereich von 260 000–1160 000. Bausteine sind L-Arabinose (3,5), L-Rhamnose (1,1), D-Galactose (2,9) und D-Glucuronsäure (1,6). Das in Klammern hinter den Zuckern angegebene molare Mengenverhältnis bezieht sich auf *A. Senegal.* Es kann in Abhängigkeit von der Species sehr stark schwanken. Gummi arabicum besteht aus einer Hauptkette von β-D-Galactopyranosylresten, die über (1 → 3)-Bindungen verknüpft sind und zum Teil in 6-Position Seitenketten tragen (Formel 4.140).



X = L-Araf-(1→;
oder α-D-Galp-(1→3)-L-Araf-(1→
oder β-L-Arap-(1→3)-L-Araf-(1→
oder L-Araf-(1→3)-L-Araf-(1→
oder L-Araf-(1→3)-L-Araf-(1→3)-L-Araf-(1→
oder β-L-Arap-(1→3)-L-Araf-(1→3)-L-Araf-(1→

(4.140)

Tabelle 4.21. Dynamische Viskositäten (mPa.s) von wäßrigen Polysaccharidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (25 °C)

Konzentration (%)	Pektin	Gummi-arabicum	Agar	Tragant	Carra-geenan	Natrium-alginat	Methyl-cellulose	Xanthan	Johannis-brotkern-mehl	Guaran
1	50		4	54	57	214	39	2 000	59	3 025
2	200		25	906	397	3 760	512	7 000	1 114	25 060
3	550			10 605	4 411	29 400	3 850	11 500	8 260	111 150
4			400	44 275	25 356		12 750		39 660	302 500
5		7		111 000	51 425		67 575		121 000	510 000
6				183 500						
10		17								
20		41								
30		200								
40		936								
50		4 163								

Gummi arabicum liegt als neutrales oder leicht saures Salz vor. Gegenionen sind $Ca^{2\oplus}$, $Mg^{2\oplus}$ und $K^{\oplus}$. Durch Lösen in 0,1 mol/l HCl und Fällen mit Ethanol ist die freie Säure erhältlich. Gummi arabicum zeigt ausgeprägte emulgierende und filmbildende Eigenschaften. Dafür ist nicht nur eine Struktur maßgebend, sondern auch die geringe Beimengung (ca. 2%) eines Proteins, dessen Serin- und Threoninreste covalent mit dem Kohlenhydrat verbunden sein sollen.

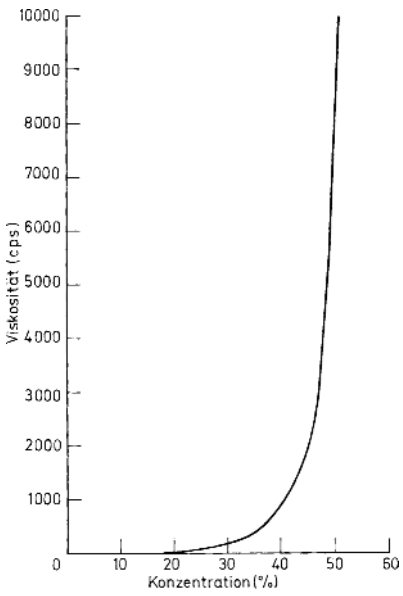


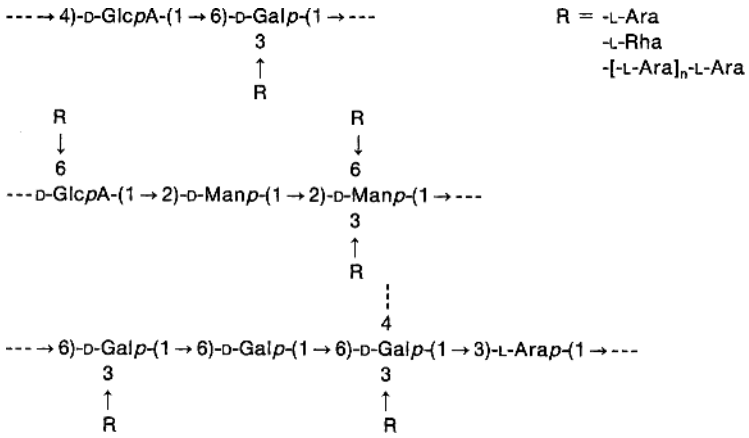
Abb. 4.21. Viskosität von Gummi arabicum in wäßriger Lösung (25,5 °C, Viskosimeter: Brookfield Synchro – Lectric) (nach *Whistler*, 1973)

Die Grenzflächenaktivität des Gummi arabicums ist im Vergleich zu der von Proteinen niedrig. In Rezepturen muß es im Verhältnis zum Öl von ungefähr 1 : 1 eingesetzt werden verglichen mit einem Protein: Öl-Verhältnis von etwa 1 : 10 bei einer Emulsion, die von Milchproteinen stabilisiert wird.

Gummi arabicum ist extrem wasserlöslich, so daß Lösungen mit Konzentrationen bis zu 50% hergestellt werden können. Die Viskosität der Lösung steigt erst bei hohen Konzentrationen stark an (Abb. 4.21), während viele andere Polysaccharide bereits bei niedrigen Konzentrationen hochviskose Lösungen bilden (Tab. 4.21).

4.4.4.5.3 Anwendung

Gummi arabicum wird als Dickungsmittel, Emulgator und Stabilisator eingesetzt, z.B. bei Backwaren. Bei Süßwaren verhindert es Zuckerkristallisation und Fettabscheidung, bei Eiscreme die Bildung großer Eiskristalle, bei Getränken kann es als Schaumstabilisator eingesetzt werden. Gummi arabicum ermöglicht auch die Herstellung von pulverförmigen Aromakonzentraten (flavour fixative). So werden ätherische Öle z.B. in einer Lösung von Gummi arabicum emulgiert und anschließend sprühgetrocknet.



(4.141)

Das Polysaccharid bildet einen Film um die Öltröpfchen und verhindert oxidative und andere Veränderungen.

4.4.4.6 Ghatti-Gummi

4.4.4.6.1 Vorkommen

Ghatti-Gummi ist ein Exsudat des in Indien und Ceylon heimischen Baumes *Anogeissus latifolia.*

4.4.4.6.2 Struktur, Eigenschaften

Bausteine sind L-Arabinose, D-Galactose, D-Mannose, D-Xylose und D-Glucuronsäure. Auch L-Rhamnose wurde nachgewiesen. Die Zucker sind teilweise acetyliert (5,5% Acetylgruppen bez. auf TM). Drei charakteristische Strukturelemente wurden nachgewiesen (cf. Formel 4.141).
Das saure Polysaccharid liegt als Ca/Mg-Salz vor. Ghatti-Gummi ist zu ca. 90% in Wasser löslich bzw. dispergierbar. Er gibt viskosere Lösungen als Gummi arabicum, ist aber schlechter löslich.

4.4.4.6.3 Anwendung

Ghatti-Gummi kann wie Gummi arabicum zur Stabilisierung von Suspensionen und Emulsionen eingesetzt werden.

4.4.4.7 Tragant (Tragacanth)

4.4.4.7.1 Vorkommen

Tragant ist ein Pflanzengummi, der von verschiedenen *Astragalus spp.* ausgeschieden wird, und der vorwiegend in Kleinasien (Iran, Syrien, Türkei) produziert wird.

4.4.4.7.2 Struktur, Eigenschaften

Tragant besteht aus einer in Wasser löslichen (Tragantin, Tragacanthin) und einer unlöslichen, quellbaren Fraktion (Bassorin). Tragantin enthält 43% D-Galacturonsäure, 40% D-Xylose, 10% L-Fucose und 4% D-Galactose. Es besteht wie

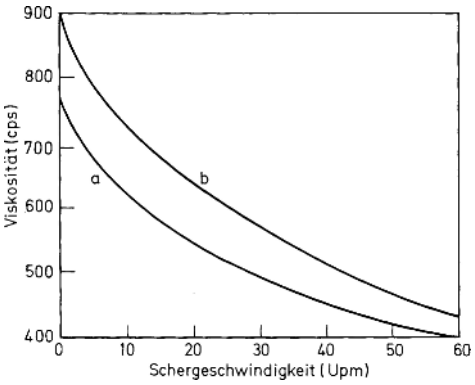
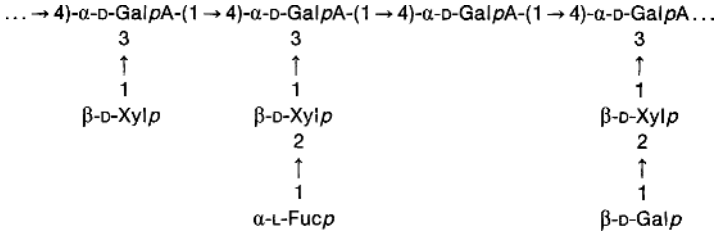
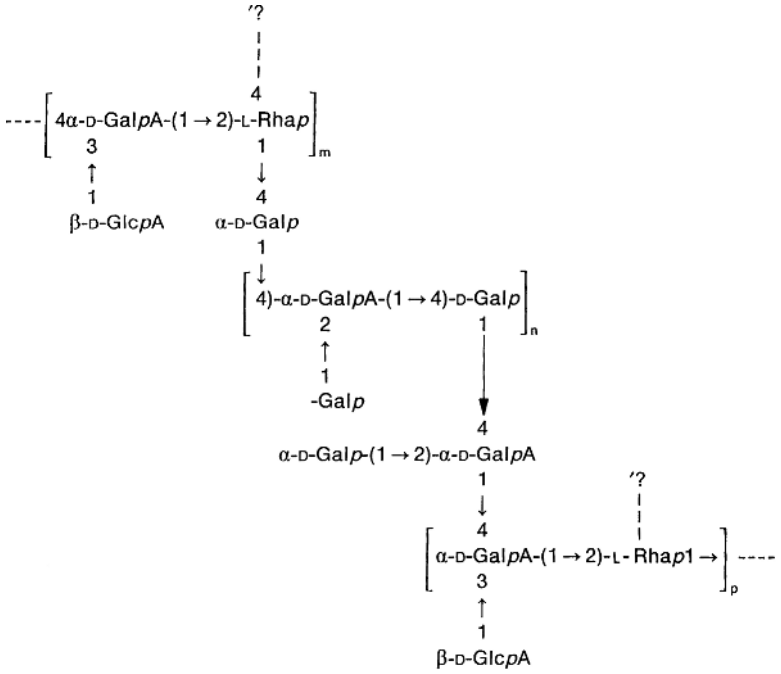


Abb. 4.22. Viskosität wäßriger Tragantlösungen in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit. *a*: Tragant in Flockenform, 1%ig; *b*: Tragant in Bandform, 0,5%ig (nach *Whistler*, 1973)



(4.142)



(4.143)

Pektin aus einer Polygalacturonsäure-Hauptkette, die Seitenketten aus den übrigen Zuckerresten trägt (Formel 4.142). Bassorin besteht aus 75% L-Arabinose, 12% D-Galactose, 3% D-Galacturonsäuremethylester und L-Rhamnose. Das Molekulargewicht liegt bei 840 000. Das Molekül ist stark gestreckt (450 × 1,9 nm), so daß hochviskose Lösungen resultieren (Tab. 4.21), deren Viskosität von der Schergeschwindigkeit abhängt (Abb. 4.22).

4.4.4.7.3 Anwendung

Tragant wird als Dickungsmittel und Stabilisator bei Salatsoßen (0,4–1,2%) und bei Füllungen für Backwaren eingesetzt. Ein Zusatz bei Eiscreme (0,5%) führt zu weicher Konsistenz.

4.4.4.8 Karaya-Gummi

4.4.4.8.1 Vorkommen

Karaya-Gummi, auch als „Indischer Tragant" bezeichnet, ist ein Exsudat des indischen Baumes *Sterculia ureus* und anderer *Sterculia*-Arten.

4.4.4.8.2 Struktur, Eigenschaften

Bausteine sind D-Galactose, L-Rhamnose, D-Galacturonsäure und D-Glucuronsäure. Die Zucker sind teilweise acetyliert (13% Acetylgruppen bez. auf TM). Das Molekül besteht aus drei Hauptketten, die Polymere unterschiedlicher Disaccharideinheiten sind (cf. Formel 4.143). Die Hauptketten tragen Seitenketten und sind auch über Seitenketten kovalent verknüpft.

Auf Grund der starken Vernetzung ist das Polysaccharid unlöslich in Wasser und resistent gegen Enzyme und Mikroorganismen, quillt aber bereits in kaltem Wasser stark. Bei Konzentrationen über 3% haben die Suspensionen pastöse Konsistenz.

4.4.4.8.3 Anwendung

Karaya-Gummi wird eingesetzt zur Wasserbindung (Weichkäse), als Bindemittel (Fleischprodukte wie Corned Beef, Wurst), zur Stabilisierung von Proteinschäumen (Bier, Schlagsahne, Meringues) und als Dickungsmittel (Suppen, Soßen, Salatcremes, Mayonnaise, Ketchup). Er erhöht die Gefrier-Tau-Stabilität von Produkten, verhindert die Synärese von Gelen und trägt zum „body" bei.

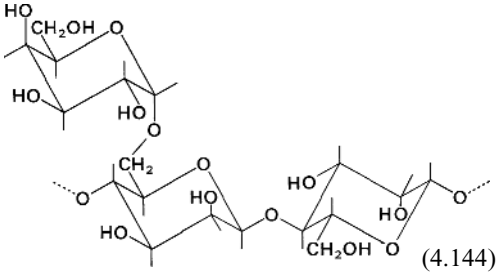
4.4.4.9 Guaran

4.4.4.9.1 Vorkommen, Gewinnung

Guarmehl wird aus den Samen der Leguminose *Cyamopsis tetragonoloba* durch Abtrennung der äußeren Schichten und des Keimlings als weitgehend reines Endosperm gewonnen. Neben dem Polysaccharid Guaran enthält Guarmehl 10–15% Wasser, 5–6% Protein, 2,5% Rohfaser und 0,5–0,8% Asche. Hauptanbaugebiete für die Guarpflanze sind die USA (Texas), Indien und Pakistan.

4.4.4.9.2 Struktur, Eigenschaften

Guaran ist ein Galactomannan. Es besteht aus einer Hauptkette von (1 → 4)-verknüpften β-D-Mannopyranosylresten. Jeder zweite Rest trägt über eine (1 → 6)-Bindung α-D-Galactopyranosylreste als Seitenkette:



(4.144)

Guaran bildet hochviskose Lösungen (Tab. 4.21), deren Viskosität von der Schergeschwindigkeit abhängt (Abb. 4.23).

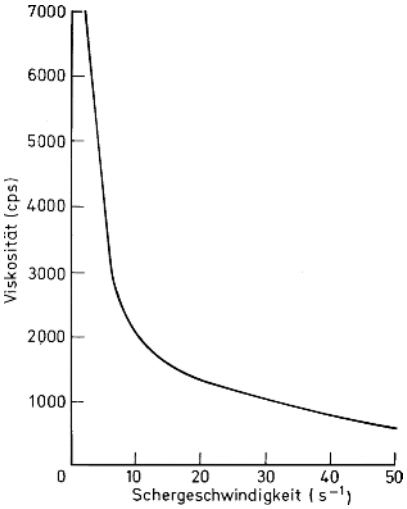


Abb. 4.23. Viskosität einer 1%igen wäßrigen Guaranlösung (25 °C) in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit. Viskosimeter: Haake, Rotovisko (nach *Whistler*, 1973)

4.4.4.9.3 Anwendung

Guaran wird als Dickungsmittel und Stabilisator u.a. bei Salatsoßen und Eiscreme (0,3%) verwendet. Daneben findet es breite Anwendung in der Papier-, Kosmetik- und Arzneimittelindustrie.

4.4.4.10 Johannisbrotkernmehl (Carubin)

4.4.4.10.1 Vorkommen, Gewinnung

Der Johannisbrotbaum *(Ceratonia siliqua)* ist im gesamten Mittelmeergebiet von alters her heimisch. Die in Schoten befindlichen Samen werden von den Arabern Karat genannt und dienten in getrocknetem Zustand als Gewichtseinheit (ca. 200 mg). Bis heute hat sich die Gewichtseinheit Karat für Edelsteine und für Feingehaltsangaben bei Edelmetallen gehalten.
Die Samen bestehen zu 30–33% aus Schalenmaterial, zu 23–25% aus dem Keimling und zu 42–46% aus Endosperm. Die Samen werden vermahlen, das Endosperm wird abgetrennt und wie Guarmehl verwendet. Das Mehl enthält ca. 88% Galactomannoglykane, 5% andere Polysaccharide, 6% Protein und 1% Mineralstoffe.

4.4.4.10.2 Struktur, Eigenschaften

Das Hauptpolysaccharid des Johannisbrotkernmehls besteht wie Guaran aus einer Kette von (1 → 4)-verknüpften β-D-Mannopyranosylresten, die (1 → 6)-gebundene α-D-Galactopyranosylreste als Seitenketten enthält. Aus dem Verhältnis Mannose/Galactose, das mit 3–6 angegeben wird, folgt, daß im Unterschied zu Guaran durchschnittlich nur jeder 4. bis 5. Mannoserest eine Seitenkette trägt.
Das Molekulargewicht des Galactomannans liegt bei 310 000. Die physikalischen Eigenschaften entsprechen denen von Guaran, nur ist die Viskosität von Lösungen nicht so hoch (cf. Tab. 4.21). Wie bei Guaran liegt Strukturviskosität vor.

4.4.4.10.3 Anwendung

Johannisbrotkernmehl wird als Dickungs- und Bindemittel sowie als Stabilisator u.a. bei Fleischkonserven, Salatsoßen, Wurstwaren, Weichkäse und Eiscreme eingesetzt. Es verbessert auch das Wasserbindungsvermögen von Teigen, insbesondere wenn der Klebergehalt gering ist.

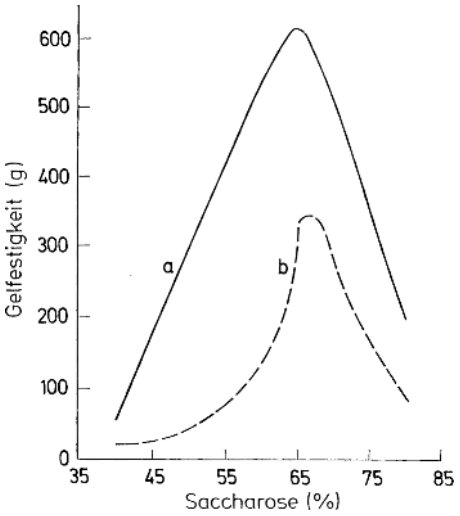


Abb. 4.24. Festigkeit von Gelen aus Tamarindenkernmehl (*a*) und Pektin aus Zitronen (*b*) in Abhängigkeit von der Saccharosekonzentration (nach *Whistler*, 1973)

4.4.4.11 Tamarindenkernmehl

4.4.4.11.1 Vorkommen, Gewinnung

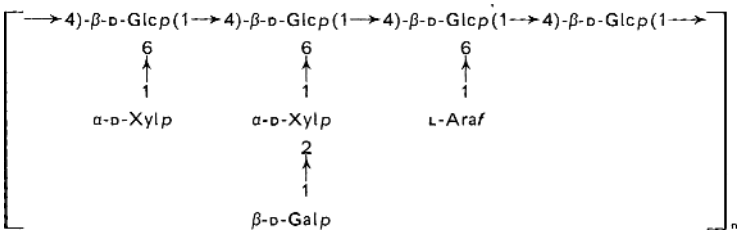
Die Tamarinde *(Tamarindus indica)* ist einer der wichtigsten und verbreitetsten Bäume Indiens. Die in Schoten befindlichen Samen enthalten ein Polysaccharid, das durch Extraktion mit heißem Wasser und Trocknung der Extrakte isoliert werden kann.

4.4.4.11.2 Struktur, Eigenschaften

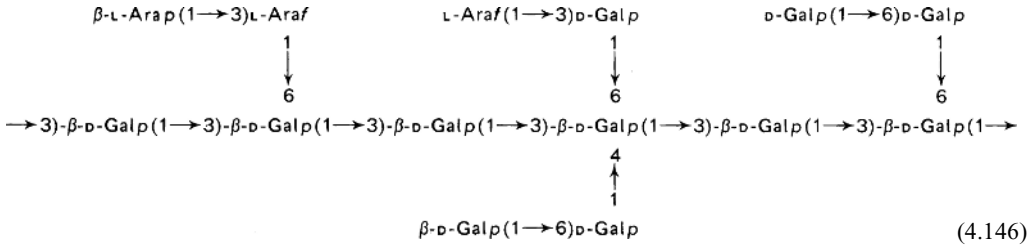
Das Polysaccharid besteht aus D-Galactose (1), D-Xylose (2) und D-Glucose (3), in dem in Klammern angegebenen molaren Verhältnis. Außerdem ist L-Arabinose anwesend. Es wird die in Formel (4.145) angegebene Struktur vorgeschlagen.
Das Polysaccharid bildet in einem breiten pH-Bereich stabile Gele. Die für eine bestimmte Gelfestigkeit erforderliche Zuckerkonzentration ist niedriger als bei Pektin (Abb. 4.24). Die Gele zeigen nur geringe Synärese.

4.4.4.11.3 Anwendung

Das Polysaccharid aus Tamarindensamen ist für die Herstellung von Marmeladen und Gelees an Stelle von Pektin gut geeignet. Außerdem kommt es als Verdickungsmittel und Stabilisator z.B. für Eiscreme und Mayonnaise in Frage.



(4.145)



(4.146)

4.4.4.12 Arabinogalactan aus Lärchen

4.4.4.12.1 Vorkommen, Gewinnung

Alle Lärchenarten *(Larix spp.)* enthalten im Kernholz in Mengen zwischen 5–35% der Trockensubstanz ein wasserlösliches Arabinogalactan, das durch Gegenstromextraktion des zerkleinerten Holzes mit Wasser oder verdünnten Säuren und anschließende Walzentrocknung des Extrakts gewonnen werden kann.

4.4.4.12.2 Struktur, Eigenschaften

Das Polysaccharid besteht aus einer Kette (1 → 3)-verknüpfter β-D-Galactopyranosylreste, die teilweise in 4- und 6-Position Seitenketten aus Galactose- und Arabinoseresten tragen. Es wird die in Formel 4.146 angegebene Struktur vorgeschlagen.

Der Verzweigungsgrad ist hoch. Das Molekulargewicht liegt im Bereich von 50 bis 70 000. Das Molekül hat annähernd sphärische Gestalt. Infolgedessen verhält sich die wäßrige Lösung wie eine *Newton*sche Flüssigkeit. Die Viskosität ist außerordentlich niedrig. Bei einer 10%igen Lösung beträgt sie 1,74 cps (20 °C), bei einer 30%igen Lösung 7,8 cps (pH 4,20 °C) bzw. 8,15 cps (pH 11,20 °C) und bei einer 40%igen Lösung 23,5 cps (20 °C). Die Daten zeigen, daß die Viskosität praktisch nicht vom pH-Wert abhängt. Erst bei Konzentrationen > 60% geht die Lösung in eine dicke Paste über.

4.4.4.12.3 Anwendung

Das Arabinogalactan wird auf Grund der sehr guten Löslichkeit bei geringer Viskosität als Emulgator, Stabilisator und Trägermaterial u.a. bei ätherischen Ölen, Aroma-Formulierungen und Süßstoffen eingesetzt.

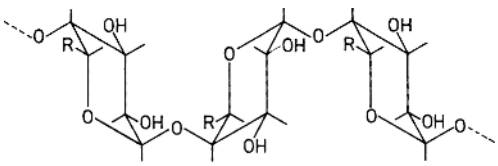
4.4.4.13 Pektin

4.4.4.13.1 Vorkommen, Gewinnung

Pektin ist in Pflanzen weit verbreitet. Gewonnen wird es aus den Schalen von Citrusfrüchten und aus Apfeltrestern, die in der Trockenmasse 20–40% bzw. 10–20% davon enthalten. Die Extraktion erfolgt bei pH 1,5–3 und 60–100 °C. Der Prozeß muß wegen der möglichen Hydrolyse von Glykosid- und Esterbindungen sorgfältig kontrolliert werden. Der Extrakt wird entweder zu flüssigen Pektinpräparaten konzentriert oder er wird getrocknet (Sprüh- oder Walzenverfahren). Reinere Präparate werden erhalten durch Fällung des Pektins mit Ionen, die unlösliche Salze bilden (z.B. $Al^{3\oplus}$) und anschließendes Waschen mit angesäuertem Alkohol zur Entfernung der zugesetzten Ionen, oder durch Fällung mit Alkohol, wobei Isopropanol und Ethanol verwendet werden.

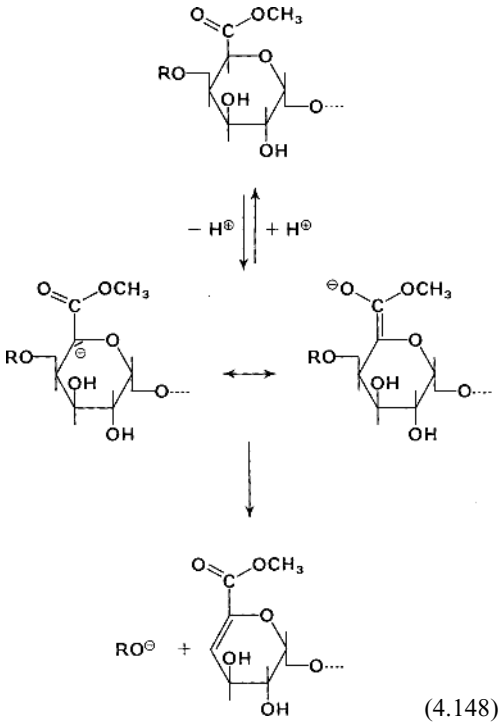
4.4.4.13.2 Struktur, Eigenschaften

Pektin ist ein kompliziert zusammengesetztes Polysaccharid-Gemisch, das mindestens 65% Galacturonsäure (GalA) enthält. Am Aufbau eines Pektinmoleküls sind drei Strukturelemente beteiligt: ein aus (1 → 4) verknüpfter α-D-GalA bestehendes Homogalacturonan (cf. Formel 4.147), ein Galacturonan mit unterschiedlich



(4.147)

zusammengesetzten Seitenketten (Bausteine: Apiose, Fucose, Arabinose, Xylose) sowie ein Rhamnogalacturonan, dessen Rückgrat aus den Disaccharid-Einheiten [(→ 4)-α-D-GalA-(1 → 2)-α-L-Rha-(1 →)] besteht, und dessen Rhamnosereste mit Arabinan- und Galactanketten verbunden sind. In den Pektinen sind die GalA-Reste in unterschiedlichem Maße mit Methanol verestert, die HO-Gruppen in 2- und 3-Stellung können in geringem Umfang acetyliert sein. Die Stabilität von Pektin ist bei pH 3–4 am größten. Im stärker sauren Gebiet erfolgt Hydrolyse von Glykosidbindungen. Im alkalischen Gebiet werden sowohl Esterbindungen als auch Glykosidbindungen gespalten, letztere durch Eliminierung:



(4.148)

Die Eliminierung erfolgt wesentlich leichter an Galacturonsäureresten mit veresterter Carboxylgruppe, da hier das H-Atom am C-5 saurer ist als bei Resten mit freier Carboxylgruppe.

Pektin bildet bei pH ∼ 3, in Gegenwart von Calciumionen auch bei höheren pH-Werten, thermoreversible Gele. Das Gelbildungsvermögen ist unter sonst vergleichbaren Bedingungen proportional dem Molekulargewicht und umgekehrt proportional dem Veresterungsgrad. Niedrigveresterte Pektine benötigen zur Gelbildung sehr niedrige pH-Werte und/oder Calciumionen, gelieren dafür aber bei relativ niedriger Zuckerkonzentration. Hochveresterte Pektine benötigen dagegen mit zunehmendem Veresterungsgrad steigende Zuckerkonzentrationen. Die Geschwindigkeit der Gelbildung ist bei hochveresterten Pektinen größer als bei niedrigveresterten (Tab. 4.22).

Tabelle 4.22. Gelierzeit von Pektinen mit unterschiedlichem Veresterungsgrad

Pektintyp	Veresterungsgrad (%)	Gelierzeit[a] (s)
schnell gelierend	72–75	20–70
normal	68–71	100–135
langsam gelierend	62–66	180–250

[a] Differenz zwischen Zeitpunkt, zu dem die für die Gelbildung erforderlichen Voraussetzungen erfüllt sind und Zeitpunkt der einsetzenden Gelbildung.

Neben dem Grad der Veresterung wird die Gelbildung auch von der Verteilung der Estergruppen im Pektinmolekül beeinflußt.

4.4.4.13.3 Anwendung

Auf Grund seines Geliervermögens wird Pektin in großem Umfang bei Marmeladen und Gelees eingesetzt. Standardbedingungen für die Bildung eines stabilen Gels sind z.B. Pektingehalte < 1%, Zuckergehalte von 58–75% und ein pH-Wert von 2,8–3,5. Bei zuckerarmen Erzeugnissen werden niedrig veresterte Pektine in Gegenwart von Calcium verwendet. Zur Stabilisierung von angesäuerten Milchgetränken, Joghurts und Eiscremes wird Pektin ebenfalls eingesetzt.

4.4.4.14 Stärke

4.4.4.14.1 Vorkommen, Gewinnung

Stärke ist bei Pflanzen als Reservekohlenhydrat in den verschiedensten Organen weit verbreitet. Sie ist als Bestandteil vieler Lebensmittel auch die wichtigste Kohlenhydratquelle für die menschliche Ernährung. Daneben haben Stärke und ihre Derivate Bedeutung für viele Industriezweige,

Tabelle 4.23. Rohstoffe für Stärke

Rohstoff	Stärkeproduktion 1980[a]
Rohstoffe mit industrieller Bedeutung	
Mais	
Wachsmais	77
Kartoffel	10
Maniok	8
Weizen	4
Reis	
Wachsreis	
Sonstige Rohstoffe	
Sagopalme	Kouzu
Süßkartoffel	Wasserkastanie
Pfeilwurz	Eßbare Canna
Mohrenhirse	Mungobohne
Lotuswurzel	Palerbse
Taro	Linse

[a] In % der Weltproduktion

z.B. für die Lebensmittelindustrie, die Papierindustrie und die Textilindustrie.

Die Gewinnung von Stärke erfolgt vorwiegend aus den in Tab. 4.23 aufgeführten Quellen. Die Stärken aus Mais, Kartoffeln, Maniok und Weizen stellten 1980 in nativer und modifizierter Form 99% der Weltproduktion. Einige weitere Stärken sind ebenfalls im Handel erhältlich. Neuerdings finden Stärken aus Leguminosen (Erbsen, Linsen) verstärktes Interesse, da sie Eigenschaften mitbringen, die sie bei einer Reihe von Produkten als Substitute für chemisch modifizierte Stärken geeignet erscheinen lassen.

Stärken verschiedener Herkunft haben charakteristische, unterschiedliche Eigenschaften, die auf Form, Größe, Größenverteilung, Zusammensetzung und Kristallinität der Körner zurückgehen. Die bestehenden Zusammenhänge werden auf molekularer Basis noch nicht voll verstanden.

In manchen Fällen, z.B. bei der Kartoffel, liegen die Stärkekörner frei in den Zellen, so daß die Isolierung ein relativ einfacher Prozeß ist. Das pflanzliche Material wird zerkleinert, die Stärke mit Wasser ausgeschwemmt, aus der Suspension (Stärkemilch) abgeschieden und getrocknet.

In anderen Fällen, z.B. bei den Getreidearten, ist die Stärke im Endosperm in eine Proteinmatrix eingelagert, so daß die Isolierung aufwendiger ist. Mais wird z.B. zunächst 36–48 h im Gegenstromverfahren in Wasser von ca. 50 °C eingeweicht. Das Einweichwasser enthält zur Auflockerung der Proteinmatrix ca. 0,2% SO_2. Dadurch wird der Prozeß beschleunigt und die Stärkeausbeute erhöht. Anschließend werden die Maiskörner zerkleinert. Die Keime lassen sich auf Grund ihrer durch den hohen Fettgehalt bedingten niedrigen Dichte durch Flotation abtrennen. Sie werden auf Keimöl verarbeitet (cf. 14.3.2.2.4). Kleber und Stärke werden auf Grund ihres Dichteunterschiedes (Kleber < Stärke) in Hydrozyklonen getrennt. Der Kleber wird als Viehfutter oder für die Herstellung von Proteinhydrolysaten (Würze) verwendet. Die Stärke wird gewaschen und getrocknet.

Aus Weizenmehl wird nach dem Anteigen eine Rohstärkesuspension herausgewaschen, aus der, nach Abtrennung von Faserteilchen, die Stärke fraktioniert abzentrifugiert wird. Neben der relativ reinen Primastärke wird eine feinkörnigere Sekundastärke gewonnen, die Pentosane enthält. Die Stärke wird getrocknet und weiter klassiert. Der als Rückstand verbleibende Kleber (cf. 15.1.5) dient u.a. als Rohstoff für die Herstellung von Würzen (cf. 12.7.3.5) und die Gewinnung von Glutaminsäure. Schonend getrocknet behält er seine Backfähigkeit („Vitalkleber“) und wird als Mehlverbesserungsmittel eingesetzt.

Beim Roggen ist die Isolierung der Stärke durch den relativ hohen Gehalt an Quellstoffen behindert. Die in tropischen Ländern aus den Knollen verschiedener Pflanzen gewonnene Stärke kommt unter einer Reihe von Namen in den Handel (z.B. Canna-, Maranta-, Taccastärke). Beim echten Sago handelt es sich um das Produkt aus dem Mark der Sagopalme.

Stärke ist ein Gemisch von zwei Glucanen, Amylose und Amylopektin (cf. 4.4.4.14.3 und 4.4.4.14.4). Die meisten Stärken enthalten 20–30% Amylose (Tab. 4.24). Inzwischen sind aber Maissorten (Amylomais) bekannt, deren Stärke einen Amyloseanteil von 50–80% hat. Amylose kann aus Stärke gewonnen werden, z.B. durch Kristallisation aus einer Stärkedispersion, meist in Gegenwart von Salzen ($MgSO_4$) oder polaren organischen Verbindungen (Alkohole wie 1-Butanol oder niedermolekulare Fettsäuren wie Capryl- bzw. Caprinsäure), die mit Amylose Komplexe bilden.

Tabelle 4.24. Form, Zusammensetzung und Eigenschaften verschiedener Stärkekörner

Quelle	Form[a]	Durchmesser (μm)	Kristallinität (%)	Verkleisterungstemperatur (°C)	Quellung bei 95 °C[b]	Amylose		Amylopektin	
						Anteil (%)[c]	Polymerisationsgrad	Jodbindungskonstante[d]	Polymerisationsgrad[e]
Getreide									
Weizen	1,p	2–38	36	53–65	21	22–28	2 100	0,21	19–20
Roggen	1	12–40		57–70		28		0,74	26
Gerste	1	2–5		56–62		22–29	1 850		26
Mais	p	5–25		62–70	24	28	940	0,91	25–26
Amylomais			20–25	67–87		52–80	1 300	0,11	23
Wachsmais	p		39	63–72	64	0–1			20–22
Hafer		5–15		56–62		27	1 300		20
Reis	p	3–8	38	61–78	19	14–32		0,59	
Wachsreis				55–65	56	1			
Millethirse	p,s	4–12		69–75[g]	22[g]				
Sorghumhirse	p,s	4–24				21–34			
Wachshirse				68–74	49				
Hülsenfrüchte									
Bohne (Horsebean)	s,ei	17–31		64–67		32–34	1 800	1,03	23
Erbse (Smooth pea)	n(einf)	5–10		57–70[h]		33–35	1 300	1,66	26
Erbse (Wrinkled pea)	n(z)	30–40				63–75	1 100	0,91	27
Wurzeln und Knollen									
Kartoffel	e	15–100	25	58–66		23	3 200	0,58	24
Maniok	semi-s,s	5–35	38[f]	52–64		17		1,06	

[a] 1 = linsenförmig, p = polyedrisch, s = sphärisch, ei = eiförmig, n = nierenförmig, el = elliptisch, einf = einfach, z = zusammengesetzt.
[b] Gewicht der gequollenen Stärke, bezogen auf ihr Trockengewicht; der Verlust an löslichen Polysacchariden ist berücksichtigt.
[c] Bezogen auf die Summe Amylose und Amylopektin.
[d] mg Jod/100 mg Stärke.
[e] Mittlerer Polymerisationsgrad, bestimmt durch Abbau der Verzweigungen mit Pullulanase oder Isoamylase.
[f] Tapioka.
[g] Hirse.
[h] Erbse.

Normale Stärken enthalten 70–80% Amylopektin, die Stärken bestimmter Mais- und Hirsesorten, die als Wachsmais bzw. Wachshirse bezeichnet werden, dagegen praktisch 100%.

4.4.4.14.2 Bau und Eigenschaften der Stärkekörner

Die Stärkekörner werden in den Amyloplasten gebildet, sind einfach oder zusammengesetzt, bestehen aus konzentrischen oder exzentrischen Schichten unterschiedlicher Dichte und haben eine unterschiedliche Größe (2–150 μm), Größenverteilung und Form (Tab. 4.24). Neben Amylose und Amylopektin enthalten sie meist geringe Mengen an Proteinen und Lipiden. Ihre Untersuchung erfolgt mit verschiedenen physikalischen Methoden, darunter Lichtmikroskopie, Kleinwinkellichtstreuung, Elektronenmikroskopie, Röntgenbeugung, Kleinwinkelneutronenstreuung und Kleinwinkelröntgenstreuung. Auf Grund von Röntgenbeugungsexperimenten ist ihnen ein semikristalliner Charakter zuzuschreiben, der auf einen hohen Orientierungsgrad der Glucanmoleküle schließen läßt. Ca. 70% der Masse eines Stärkekorns werden als amorph angesehen und ca. 30% als kristallin (Tab. 4.24). In den amorphen Bereichen ist die Hauptmenge der Amylose lokalisiert, aber auch ein beträchtlicher Teil des Amylopektins. Die kristallinen Bereiche bestehen überwiegend aus Amylopektin. Dieser, auf Grund der verzweigten Struktur des Amylopektins (cf. 4.4.4.14.4) zunächst überraschende Befund, folgt u.a. daraus, daß Amylose ohne Störung des kristallinen Charakters aus dem Korn herausgelöst werden kann und daß auch amylosefreie Stärken, wie Wachsmaisstärke, semikristallin sind. Der Grad der Kristallinität hängt vom Wassergehalt ab. Er liegt für lufttrockene Kartoffelstärke

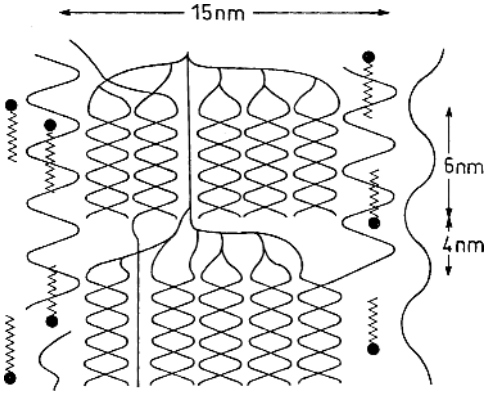


Abb. 4.25. Modell eines kristallinen Bereichs in einem Stärkekorn (nach *Galliard*, 1987). Amylopektindoppelhelix; Gemischte Doppelhelix aus Amylose und Amylopektin; V-Helix aus Amylose mit eingelagertem Lipid; Freies Lipid; Freie Amylose

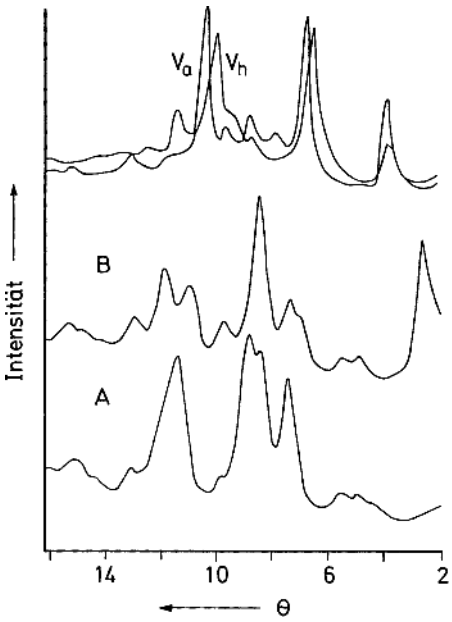


Abb. 4.26. Röntgenbeugungsdiagramme von Stärken: *A*-Typ (Getreide), *B*-Typ (Kartoffel) und *V*-Typ (gequollene Stärke, V_a: wasserfrei, V_h: hydratisiert) (nach *Galliard*, 1987)

(19,8% Wasser) bei 24%, für das befeuchtete Produkt (45–55% Wasser) bei 29–35% und für eine über P_2O_5 getrocknete und anschließend rehydratisierte Stärke bei nur 17%.

Für die kristallinen Bereiche des Stärkekorns wird auf Grund der mit verschiedenen physikalischen Methoden erhaltenen Ergebnisse das in Abb. 4.25 wiedergegebene Modell diskutiert. Es enthält Amylopektindoppelhelices (cf. 4.4.4.14.4), gemischte Amylose/Amylopektindoppelhelices, V-Helices aus Amylose mit eingeschlossenem Lipid (cf. 4.4.4.14.3), freie Amylose und freies Lipid.

Native Stärken lassen sich nach den Röntgenbeugungsdiagrammen in A-, B- und C-Typen einteilen. In gequollenen Körnern tritt eine weitere, als V-Typ bezeichnete Form auf (Abb. 4.26). Während die A- und B-Typen echte kristalline Modifikationen sind, handelt es sich beim C-Typ um eine Mischform. Der A-Typ ist vorwiegend in Getreidestärken anzutreffen, der B-Typ bei der Kartoffel, beim Amylomais und bei retrogradierten Stärken (resistente Stärke, cf. 4.4.4.16.3). Der C-Typ wird einerseits in Gemischen von Mais- und Kartoffelstärke beobachtet, kommt andererseits aber auch in verschiedenen Leguminosenstärken vor.

Luftgetrocknete Stärkekörner quellen beim Suspendieren in kaltem Wasser unter Zunahme des Durchmessers um 30–40%. Beim Erwärmen der Suspension treten ab einer bestimmten, für die jeweilige Stärke charakteristischen Temperatur (50–70 °C, cf. Tab. 4.24), der Verkleisterungstemperatur, irreversible Veränderungen auf. Die Stärkekörner nehmen 20–40 g Wasser/g Stärke auf und die Viskosität der Suspension steigt stark an. Gleichzeitig diffundiert ein Teil der Amylose aus dem Korn und geht in Lösung. Schließlich platzt das Korn. Auf dieser ersten Stufe der Verkleisterung schmelzen die Stärkekristallite und bilden ein Polymernetzwerk. Bei höherer Temperatur (ca. 100 °C) wird dieses Netzwerk aufgebrochen und es resultiert eine Lösung von Amylose und Amylopektin. Bei diesem Prozeß der Verkleisterung, bei dem es zunächst zu einer Diffusion von Wasser in das Korn, dann zu einem durch Hydratation erleichterten Aufschmelzen kristalliner Bereiche und schließlich zu einer bis zur Lösung gehenden Quellung durch weitere Diffusion von Wasser kommt, werden hauptsächlich Wasserstoffbrücken zwischen Glucoseketten in den Kristalliten gelöst, vielleicht teilweise

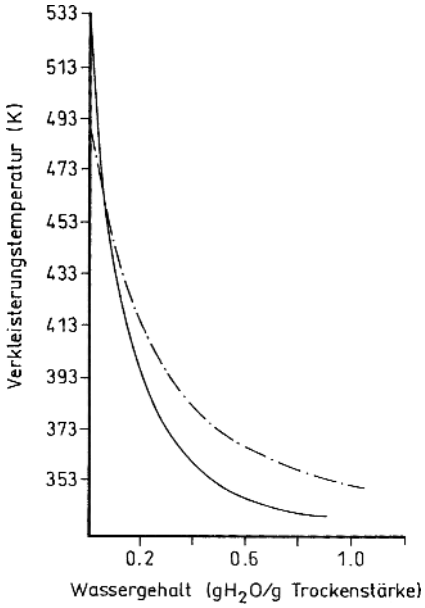


Abb. 4.27. Verkleisterungstemperatur von unterschiedlich hydratisierter Stärke (– Kartoffelstärke, –·– Weizenstärke; bestimmt über Differentialthermoanalyse, Differentialcalorimetrie und Doppelbrechung) (nach *Galliard*, 1987)

auch solche in amorphen Bereichen. Wahrscheinlich erleichtert die Quellung der amorphen Bereiche das Herauslösen der Amylose aus den Kristalliten, die dadurch destabilisiert werden. Der gleiche Effekt wie beim Erhitzen in Wasser tritt auch beim Suspendieren von Stärke in anderen Lösungsmitteln ein, z.B. in flüssigem Ammoniak oder in Dimethylsulfoxid, und durch mechanische Beschädigung von Stärke, wie sie z.B. beim trockenen Vermahlen auftritt.

Der Verlauf der Verkleisterung hängt sowohl von der botanischen Herkunft der Stärke und der angewendeten Temperatur, als auch vom Wassergehalt der Suspension ab (Abb. 4.27). So erfährt getrocknete Stärke mit 1–3% Wasser bis zu einer Temperatur von 180 °C nur geringe Veränderungen, während Stärke mit 60% Wasser bereits bei 70 °C vollständig verkleistert wird.

Wird eine wäßrige Stärkesuspension einige Zeit bei Temperaturen unterhalb der Verkleisterungstemperatur gehalten, ein als „Tempern" bezeichneter Prozeß, so erhöht sich, offensichtlich durch Reorganisation der Struktur des

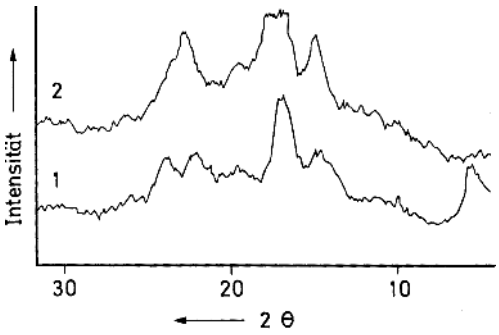


Abb. 4.28. Röntgenbeugungsdiagramme von Kartoffelstärke vor (*1*) und nach (*2*) thermischer Behandlung (102 °C/16h) bei 40% Wassergehalt. Das Muster der nativen Stärke (18,3% Wasser) entspricht dem B-Typ, das der behandelten Stärke (24,2% Wasser) dem A-Typ (nach *Galliard*, 1987)

Korns, die Verkleisterungstemperatur. Auch eine Behandlung der Stärke bei niedrigen Wassergehalten und höheren Temperaturen führt zu einer Stabilisierung der Kristallite und damit zu einer Herabsetzung der Quellbarkeit. Abb. 4.28 zeigt am Beispiel der Kartoffelstärke die damit verbundene Änderung des Röntgenbeugungsspektrums vom B-Typ zum A-Typ.

Die durch solche Behandlungsverfahren bewirkten Änderungen der physikalischen Eigenschaften können allerdings in Abhängigkeit von der botanischen Herkunft der Stärken sehr unterschiedlich sein, wie Tab. 4.25 am Beispiel von Kartoffel- und Weizenstärke zeigt. Während das Quellungsvermögen durch feuchtes Erhitzen bei beiden Stärken abfällt, wenn auch in unterschiedlichem Maße, wird die Löslichkeit nur bei Kartoffelstärke geringer, bei Weizenstärke dagegen deutlich größer. Zur Erklärung dieser noch nicht verstandenen Zusammenhänge wird angeführt, daß die amorphe Amylose der Kartoffelstärke in einen geordneteren, weniger löslichen Zustand überführt wird, während die partiell in Form von Helices mit eingeschlossenen Lipiden vorliegende Amylose der Getreidestärke in einen leichter auslaugbaren Zustand übergeht.

In Abb. 4.29 ist eine Verkleisterungskurve für Kartoffelstärke wiedergegeben. Der Anteil verkleisterter Stärkekörner wurde dabei durch mikroskopische Beobachtung ermittelt. Eine andere Möglichkeit, die Verkleisterung in

Tabelle 4.25. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Stärken vor (1) und nach (2) einer Hitzebehandlung in feuchtem Zustand (T = 100 °C, t = 16 h, H_2O = 27%)

Eigenschaft	Weizenstärke		Kartoffelstärke	
	1	2	1	2
Beginn der Verkleisterung (°C)	56,5	61	60	60,5
Ende der Verkleisterung (°C)	62	74	68	79
Quellungsvermögen bei 80 °C (Verhältnis)	7,15	5,94	62,30	19,05
Löslichkeit bei 80 °C (%)	2,59	5,93	31,0	10,10
Wasserbindungskapazität(%)	89,1	182,6	102,00	108,7
Enzymatische Angreifbarkeit (% gelöst)	0,44	48,55	0,57	40,35

Abhängigkeit von der Temperatur zu verfolgen, ist die Messung der Viskosität der Stärkesuspension. Aus den Viskositätskurven in Abb. 4.30 ist zu entnehmen, daß zunächst, wie oben erwähnt, unter Quellung des Korns ein Viskositätsanstieg erfolgt. Der anschließende Zerfall des gequollenen Korns ist von einem Viskositätsabfall begleitet. Der Kurvenverlauf ist bei verschiedenen Stärken sehr unterschiedlich. Kartoffelstärke zeigt ein sehr großes Maximum (∼ 4 000 *Brabender*-Einheiten), auf das ein steiler Abfall folgt. Wachsmaisstärke zeigt ein ähnliches Verhalten, nur liegt das Maximum nicht so hoch. Bei normaler Maisstärke ist das Maximum noch kleiner, aber der nachfolgende Abfall ist gering, d.h. die Stabilität des Korns ist größer. Amylomaisstärke quillt unter den Versuchsbedingungen nicht, obwohl ca. 35% der Amylose in Lösung gehen. Beim schnellen Abkühlen eines Stärkekleisters unter Rühren steigt im allgemeinen die Viskosität, beim schnellen Abkühlen ohne Rühren bildet sich ein Stärkegel.

Amylosegele neigen zur Retrogradation. Man bezeichnet damit den weitgehend irreversiblen

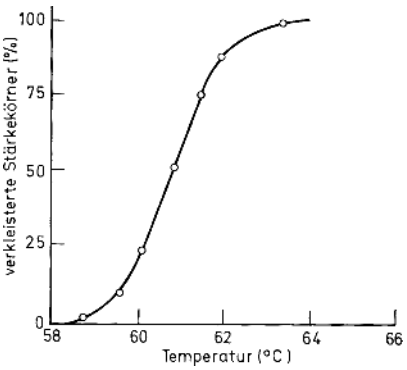


Abb. 4.29. Verkleisterungskurve von Kartoffelstärke (nach *Banks* und *Muir*, 1980)

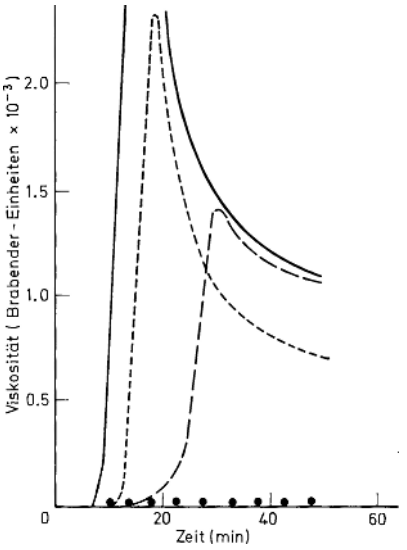


Abb. 4.30. Verkleisterungsverhalten verschiedener Stärken. Visko-Amylograph, Brabender; 40 g Stärke/460 ml Wasser, Temperaturprogramm: Start bei 50 °C, Heizen auf 95 °C mit 1,5 °C/min, Halten auf 95 °C für 30 min; —— Kartoffelstärke, - - - - Wachsmaisstärke, – – normale Maisstärke. ● ● ● Amylomaisstärke (nach *Banks* und *Muir*, 1980)

Übergang vom gelösten bzw. stark gequollenen Zustand in einen unlöslichen, entquollenen, mikrokristallinen Zustand (Abb. 4.31), der durch langsames Abkühlen eines Stärkekleisters auch direkt erreicht werden kann. Die Neigung zur Retrogradation wird gefördert durch niedrige

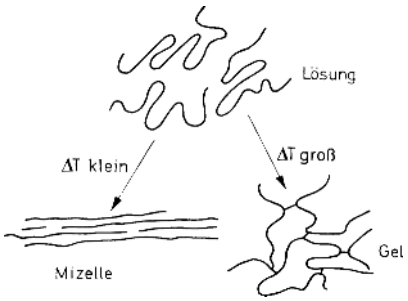


Abb. 4.31. Verhalten von Amylosemolekülen beim Abkühlen einer konzentrierten wäßrigen Lösung

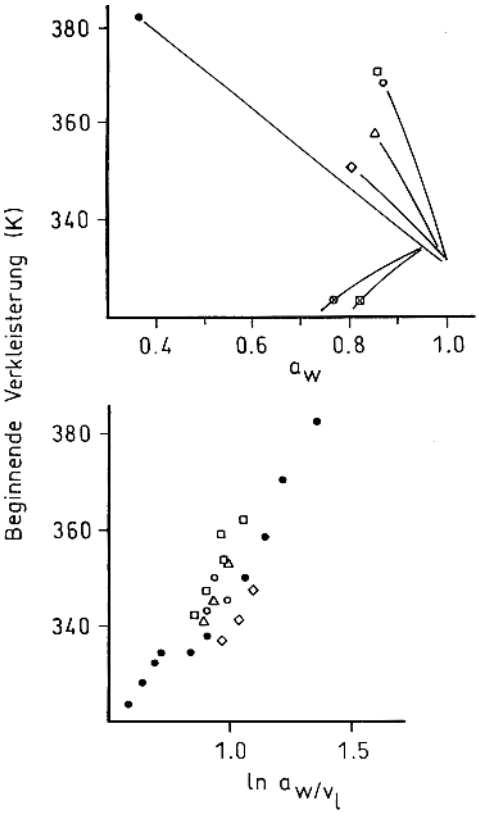


Abb. 4.32. Verkleisterungstemperatur von Kartoffelstärke in Abhängigkeit von der Wasseraktivität a_w (oben) bzw. vom Logarithmus naturalis des Quotienten aus Aktivität a_w und Volumenfraktion V_1 des Wassers (unten); • Glycerin, ◯ Maltose, □ Saccharose, Δ Glucose, ◊ Ribose, ⊗ NaCl, ⊠ $CaCl_2$ (nach *Galliard*, 1987)

Temperaturen, insbesondere im Bereich um 0 °C, neutralen pH-Wert, hohe Konzentration und Abwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe. Sie hängt auch vom Molekulargewicht und vom Typ der Stärke ab und nimmt z.B. in der Reihe Kartoffel < Mais < Weizen zu. Die geschilderten Übergänge von sehr wasserarmen Ausgangszuständen über sehr stark gequollene Zustände oder Lösungen in mehr oder weniger stark entquollene Zustände sind mit Änderungen der Wechselwirkungen zwischen den Glucanen und mit Konformationsänderungen verbunden, die noch nicht vollständig beschrieben werden können, da sie sehr stark von den jeweiligen Bedingungen, z.B. auch von der Anwesenheit niedermolekularer Verbindungen abhängen (cf. 15.4.4).

Bekannt ist die Erhöhung der Verkleisterungstemperatur durch Polyhydroxyverbindungen (Glycerin, Zucker) und ihre Erniedrigung durch Salze (NaCl, $CaCl_2$), die in Abb. 4.32 (oben) in Abhängigkeit von der durch die gelösten Stoffe erniedrigten Wasseraktivität (a_w, cf. 0.3.1) wiedergegeben ist. Berücksichtigt man neben der Aktivität des Lösungsmittels Wasser seine Volumenfraktion (v_1), die sich umgekehrt zur Volumenfraktion des Gelösten verändert, und trägt die Verkleisterungstemperatur nicht gegen a_w allein sondern gegen ln a_w/v_1 auf, dann vereinheitlicht sich der Effekt der verschiedenen gelösten Stoffe (Abb. 4.32, unten), da die Polyhydroxyverbindungen eine große Änderung von v_e und eine kleine Änderung von a_w verursachen, während bei den Salzen eine kleine Änderung von v_e mit einer großen Änderung von a_w verbunden ist.

Auch Lipide haben Einfluß auf die Eigenschaften von Stärke, sei es, daß sie wie freie Aminosäuren, Monoglyceride oder Fettsäureester von Hydroxysäuren Einschlußverbindungen mit Amylose bilden (cf. 4.4.4.14.3), oder daß sie wie Di- und Triglyceride die Quellbarkeit und Löslichkeit durch Hemmung der Wasserdiffusion herabsetzen. Deshalb spielen sowohl Entfettung als auch Lipidzusatz eine Rolle als physikalische Modifizierungsmethoden von Stärken.

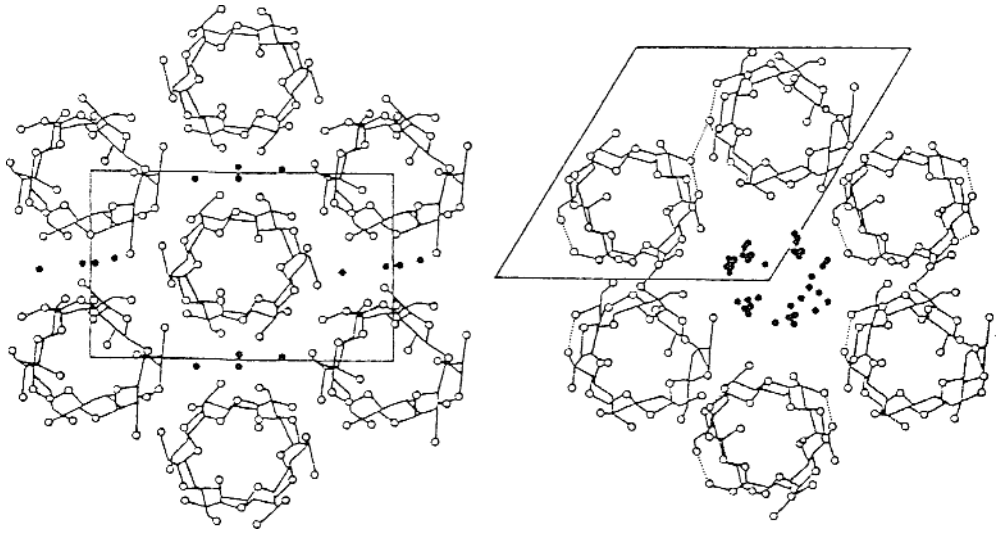
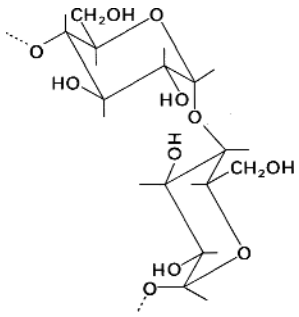


Abb. 4.33. Elementarzellen und Anordnung von Doppelhelices (Querschnitt) bei A-Amylose (**links**) und B-Amylose (**rechts**) (nach *Galliard*, 1987)

4.4.4.14.3 Struktur und Eigenschaften von Amylose

Amylose besteht aus Ketten von (1 → 4)-verknüpften-α-D-Glucopyranosylresten:



(4.149)

Die enzymatische Hydrolyse erfolgt durch α-Amylase, β-Amylase und Glucoamylase. Da β-Amylase vielfach Amylose nicht ganz vollständig zu Maltose abbaut, wird eine sehr geringe Verzweigung über α(1 → 6)-Bindungen angenommen. Die Molekülgröße von Amylose ist unterschiedlich. Der Polymerisationsgrad liegt bei Weizenstärke zwischen 500 und 6 000, bei Kartoffelstärke kann er bis zu 4 500 betragen. Das entspricht Molekulargewichten von 150 000 bis 750 000.

Röntgenbeugungsexperimente an orientierten Amylosefasern ermöglichten die Zuordnung der oben erwähnten Stärketypen zu bestimmten molekularen Strukturelementen. Orientierte Fasern vom A-Typ wurden erhalten durch Schneiden und Strecken dünner Filme aus Acetylamylose bei 150 °C, Deacetylieren in alkoholischem Alkali und Konditionieren bei 80% relativer Luftfeuchtigkeit und 85 °C. Entsprechend wurden Fasern vom B-Typ erhalten durch Konditionieren des deacetylierten Materials bei Raumtemperatur über drei Tage bei 80% und über weitere drei Tage bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit sowie anschließende einstündige Nachbehandlung in Wasser von 90 °C. Die mit diesen orientierten Fasern erhaltenen Beugungsmuster entsprachen den mit nativen Stärkepulvern erhaltenen Mustern vom A- und B-Typ und erlaubten die Entwicklung von Strukturmodellen.

Strukturelemente des B-Typs sind linksgängige Doppelhelices (Abb. 4.34, a) die parallel angeordnet sind (Abb. 4.33). Eine Umdrehung der Doppelhelix ist 2,1 nm lang, was 6 Glucoseresten entspricht, d.h. drei Reste von jeder Glucankette. H-Brücken zwischen den Amylosemolekülen stabilisieren die Doppelhelix. Der von sechs Doppelhelices umschlossene zentrale Kanal ist mit Wasser gefüllt (36 H_2O/Elementarzelle). Der A-Typ

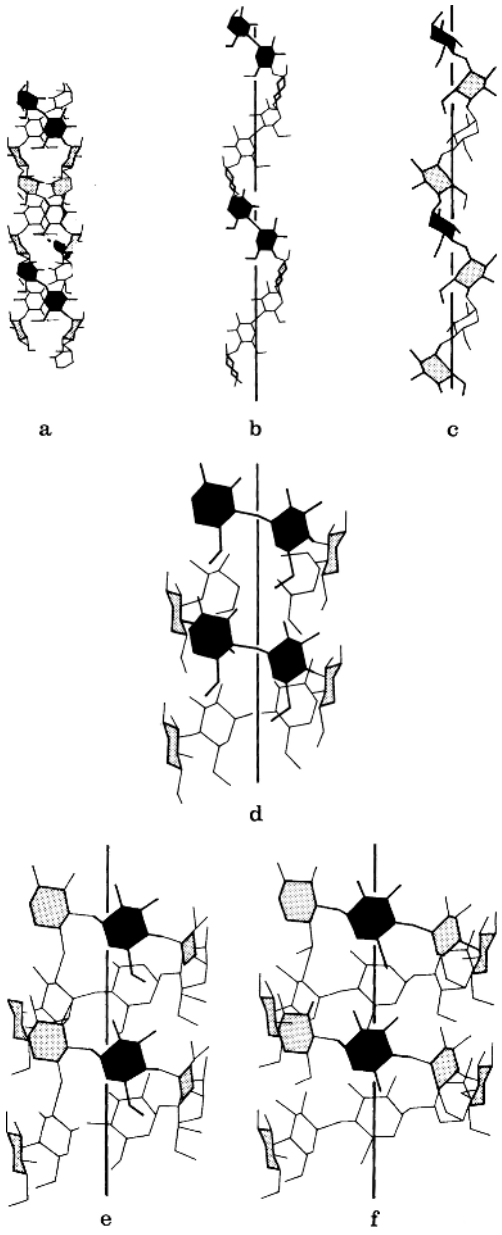


Abb. 4.34. Konformationen von Amylose (Erklärung s. Text) (nach *Rees*, 1977)

ist dem B-Typ sehr ähnlich, nur ist hier der zentrale Kanal mit einer weiteren Doppelhelix gefüllt, so daß die Packung dichter ist. Nur acht Moleküle Wasser pro Elementarzelle sind bei diesem Typ zwischen die Doppelhelices eingelagert (Abb. 4.33). Der durch feuchtes Erhitzen zu erzielende Übergang vom B-Typ in den A-Typ wurde bereits erwähnt (4.4.4.14.2, Abb. 4.28). Die postulierte antiparallele Anordnung der Doppelhelices ist schwer mit den Erfordernissen bei der Biosynthese in Einklang zu bringen, die eine parallele Anordnung erwarten lassen. Möglicherweise schließen die vorliegenden experimentellen Daten eine solche Anordnung nicht aus.

Die genannte Doppelhelix (Abb. 4.34, a) kann je nach den herrschenden Bedingungen in verschiedene andere helicale Konformationen übergehen. In Gegenwart von KOH ist z.B. eine gestrecktere Helix mit 6 Glucoseresten pro Umdrehung (Abb. 4.34, b), in Gegenwart von KBr eine noch stärker gestreckte Helix mit 4 Resten pro Umdrehung (Abb. 4.34, c) stabil. In Gegenwart von kleinen Molekülen, die Einschlußverbindungen bilden, wird die oben erwähnte, als V-Stärke bezeichnete Konformation stabilisiert (Abb. 4.34, d), die ebenfalls 6 Glucosereste pro Umdrehung enthält. Die Stabilisierung erfolgt u.a. durch H-Brücken zwischen O-2 und O-3 von in der Kette benachbarten Resten sowie zwischen O-2 und O-6 von Resten i und i + 6, die auf der Helixoberfläche benachbart sind. Viele Moleküle, z.B. Jod, Fettsäuren, Fettsäureester von Hydroxycarbonsäuren (z.B. Stearyllactat), Monoglyceride, Phenole, Arylhalogenide, n-Butanol, t-Butanol, Cyclohexan, sind zur Bildung von Einschlußverbindungen mit Amylose befähigt. Der Helixdurchmesser kann sich in gewissem Umfang an das eingeschlossene Molekül anpassen und liegt im Bereich von 13,7 Å bis 16,2 Å. Während der Jodstärkekomplex und der Komplex mit n-Butanol die beschriebene V-Konformation mit 6 Glucoseresten/Umdrehung haben, liegt im Komplex mit t-Butanol eine Helix mit 7 Glucoseresten/Umdrehung vor (Abb. 4.34, e). Offensichtlich ist eine Aufweitung der Helix bis zu 8 Resten/Umdrehung möglich, z.B. in Gegenwart von α-Naphthol (Abb. 4.34, f). Da das Innere der Helix hydrophob ist, müssen die eingeschlossenen Moleküle ebenfalls ausreichend lipophil sein.

Die eingeschlossenen Moleküle tragen wesentlich zur Stabilität einer bestimmten Konformation bei. So ist z.B. bekannt, daß die V-Konformation nach Entfernung der eingeschlossenen Ver-

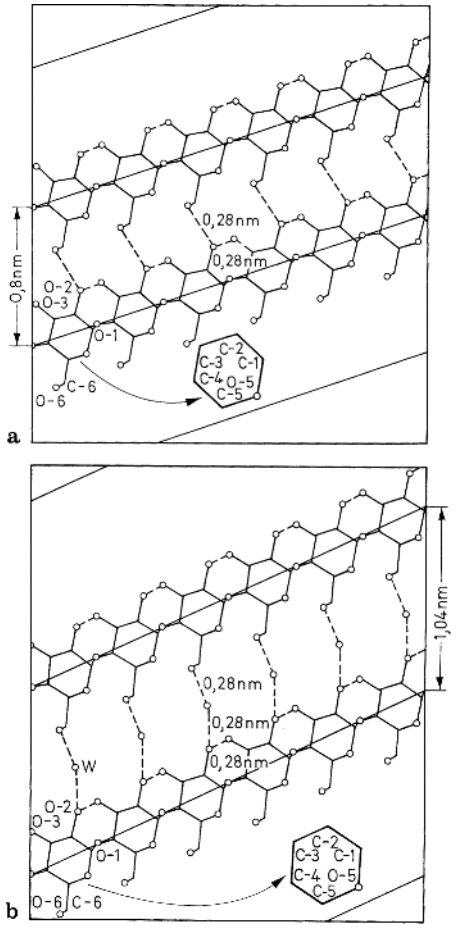


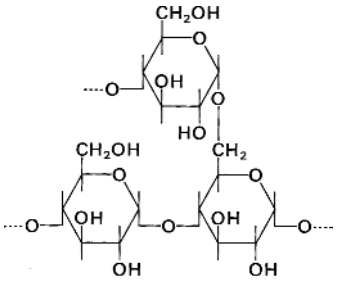
Abb. 4.35. Amylose: V-Konformation (**a**) und B-Konformation (**b**) in Zylinderprojektion (nach *Ebert*, 1980)

bindung in feuchter Atmosphäre langsam in die gestrecktere B-Konformation übergeht (cf. 15.4.4). Dieser Übergang tritt auch bei der Alterung von Brot und anderem Gebäck auf. Während frisch gebackenes Brot das V-Spektrum verkleisterter Stärke zeigt, ist für altbackenes Brot das B-Spektrum retrogradierter Stärke typisch. Abb. 4.35 zeigt die beiden Konformationen in Zylinderprojektion. Während bei V-Amylose, wie bereits ausgeführt, O-2 der Reste i und O-6 der Reste i + 6 direkt über H-Brücken in Kontakt treten, sind bei B-Amylose Wassermoleküle eingeschoben, so daß der Fortgang in Achsrichtung (h) von 0,8 nm bei der V-Helix auf 1 nm bei der B-Helix vergrößert wird.

Getreidestärken werden durch eingeschlossene Lipide stabilisiert, so daß sie schlecht quellen. In Gegenwart von Alkoholen (Ethanol, Amylalkohol, tert. Amylalkohol) ist die Quellung verbessert. Offensichtlich verdrängen diese Alkohole die eingeschlossenen Lipide.

4.4.4.14.4 Struktur und Eigenschaften von Amylopektin

Amylopektin ist ein verzweigtes Glucan mit folgender Struktur:



(4.150)

Im Durchschnitt kommt auf 20–60 Glucosereste ein Verzweigungspunkt, doch ist die Verteilung der Verzweigungen unregelmäßig. Die vorgeschlagenen Strukturmodelle (Abb. 4.36) nehmen an, daß auch bei Amylopektin Doppelhelices vorliegen, die parallel angeordnet sind. Wie erwähnt, geht offensichtlich der Hauptanteil kristalliner Strukturen im Stärkekorn auf Amylopektin zurück. Das Strukturmodell II in Abb. 4.36 läßt von links nach rechts deutlich die Aufeinanderfolge dichterer (kristalliner) und weniger dichter (amorpher) Abschnitte erkennen. Man unterscheidet in diesem Modell kürzere, seitenkettenfreie A-Ketten von längeren, seitenkettentragenden B-Ketten. Bei den B-Ketten wechseln Abschnitte mit dicht aufeinanderfolgenden Seitenketten (Cluster) und verzweigungsfreie Abschnitte.

Der Polymerisationsgrad des Amylopektins (Weizen) liegt im Bereich von $3 \times 10^5 - 3 \times 10^6$ Glucoseeinheiten, entsprechend beträgt die molekulare Masse $5 \times 10^7 - 5 \times 10^8$. Auf ca. 400 Glucosereste kommt ein Phosphatrest.

Die Anordnung der Amylopektinmoleküle im Stärkekorn zeigt Abb. 4.37: Sie ist radial, wobei

das reduzierende Ende nach außen gerichtet ist. Über den enzymatischen Abbau gilt das bei Amylose Gesagte. β-Amylase baut bis zu den Verzweigungspunkten ab, unter Zurücklassung von Bruchstücken, die als Grenzdextrine bezeichnet werden.

Amylopektin gibt beim Erhitzen in Wasser klare, hochviskose Lösungen, die fadenziehend und kohäsiv sind. Im Gegensatz zu Amylose ist eine Neigung zur Retrogradation kaum vorhanden, es erfolgt keine Alterung und keine Gelbildung, es sei denn, die Konzentration ist sehr hoch. Die Viskosität fällt aber leicht ab im sauren Milieu, beim Autoklavieren und bei starker mechanischer Scherbeanspruchung.

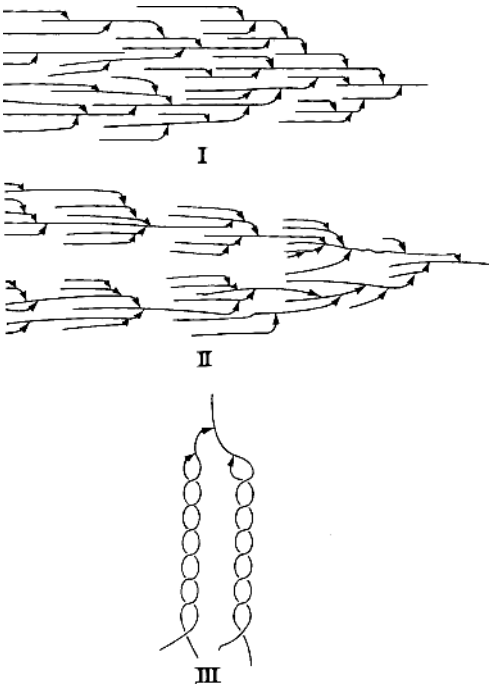


Abb. 4.36. Strukturmodelle (**I**, **II**) für Amylopektin mit parallelen Doppelhelices. **III** ist ein vergrößerter Ausschnitt von I bzw. II (nach *Banks* und *Muir*, 1980)

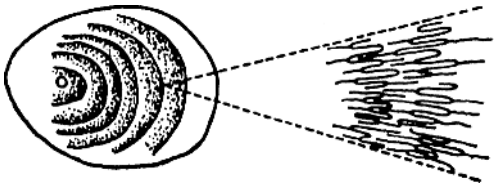


Abb. 4.37. Anordnung von Amylopektinmolekülen im Stärkekorn

4.4.4.14.5 Anwendung

Stärke ist ein wichtiges Dickungs- und Bindemittel, z.B. bei Puddings, Suppen, Soßen, Kindernährmitteln, Backwaren, Mayonnaisen. Maisstärke ist die Hauptspeisestärke und ein wichtiger Rohstoff für die Gewinnung von Stärkesirup und Glucose (cf. 19.1.4.3).

Amylose eignet sich für Schutzüberzüge bei Früchten (Datteln, Feigen), Trockenfrüchten und kandierten Früchten, die ein Zusammenkleben verhindern. Eine entsprechende Behandlung von Pommes frites setzt die Oxidationsanfälligkeit herab. Das gute Gelbildungsvermögen von dispergierbarer Amylose macht sie für Instantpuddings und Instantsoßen geeignet. Amylosefilme können zur Verpackung von Lebensmitteln, z.B. von Instantprodukten aus Kaffee, Tee, eingesetzt werden.

Amylopektin wird in großem Umfang als Dikkungsmittel, Stabilisator und Adhäsiv eingesetzt. Tabelle 4.26 gibt einen Überblick.

4.4.4.14.6 Resistente Stärke

Stärke und ihre Abbauprodukte, die nicht im Dünndarm absorbiert werden, bezeichnet man als resistente Stärke (RS). Die RS kann jedoch von Bakterien des Dickdarms metabolisiert werden. Es werden Essig-, Propion- und Buttersäure gebildet, die das Wachstum von Zellen des Darmepithels stimulieren. Insbesondere für die Buttersäure sind positive Wirkungen auf die Gesundheit nachgewiesen worden. Bei der RS werden vier Formen unterschieden: Typ I, in Zellen eingeschlossene Stärke (z.B. grob gemahlenes Getreide oder Leguminosen); Typ II, native Stärkegranula (z.B. in Bananen, Kartoffeln); Typ III, Stärkefraktionen, die bei der Retrogradation entstehen (z.B. in gekochten Kartoffeln, Brotkrume); Typ IV, Stärke, die bei der *Maillard*-Reaktion oder Karamelisierung modifiziert wird (Bildung glycosidischer Bindungen, die von der α-Amylase nicht hydrolysiert werden).

An der Typ III-RS ist nur Amylose nicht aber Amylopektin beteiligt. Die Bildung von RS ist von der

Tabelle 4.26. Verwendung von Amylopektin und seinen Derivaten

Stärke	Verwendung
Unmodifizierte Wachsstärken (auch im Verschnitt mit normalen Stärken oder Mehlen)	Salatsoßen, Sterilkonserven und Gefrierkonserven, Suppen, Bratensoßen, gepuffte Cerealien, Snack Foods
Vorverkleisterte sterilisiertes isoliertes Amylopektin	Backwaren, Pastetenfüllungen, sterilisiertes oder Brot, Salatsoßen, Puddingmischungen
Dünnkochende Wachsstärken	Schutzfilme für Lebensmittel
Quervernetzte Wachsstärken	Pastetenfüllungen, weiße und braune Soßen, Bratensoßen, Steril- und Gefrierkonserven, Puddings, Salatsoßen, Suppen, Aufstrichmassen für Sandwiches, Kindernahrung
Hydroxypropylether von Wachsstärken	Steril- und Gefrierkonserven
Carboxymethylether von Wachsstärken	Stabilisator für Emulsionen
Essigsäureester von Wachsstärken	Steril- und Gefrierkonserven, Kindernahrung
Bernsteinsäure- und Adipinsäureester von Wachsstärken	Steril- und Gefrierkonserven, Einkapselung von Aromen
Schwefelsäureester von Wachsstärken	Dickungsmittel, Stabilisator für Emulsionen, Behandlung von Magengeschwüren (Pepsininhibitor)

Temperatur, dem Wasser- und Lipidgehalt abhängig. Beim Autoklavieren von Maisstärke entstehen 20% RS. Durch Erhitzen unter Druck und Abkühlung (ca. 20 Cyclen) kann die Ausbeute auf etwa 40% gesteigert werden. Das optimale Amylose/Wasser-Verhältnis liegt bei 1:3,5 (g/g). Lipide, die von der Amylose komplexiert werden (cf. 15.2.4.1), hemmen die RS-Bildung.
Die Typ III-RS besteht zu 60–70% aus doppelhelicalen α(1–4)Polyglucan-Aggregaten und nur zu 25–30% aus kristallinen Ordnungszuständen. Es wird angenommen, daß der hohe Anteil des doppelhelicalen Strukturelements, der dem der Amylose von B-Typ ähnelt, die Aktivität von α-Amylasen behindert.
Zur Bestimmung der RS sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, z.B. RS gleich Gesamtstärke minus verdaulicher Stärke. Die Ergebnisse sind aber nur vergleichbar, wenn die Inkubationsbedingungen und die verwendeten α-Amylasen übereinstimmen.

4.4.4.15 Modifizierte Stärken

Die Eigenschaften von Stärke und von Stärkefraktionen (Amylose, Amylopektin) lassen sich durch physikalische oder chemische Modifizierung verbessern und bestimmten Verwendungszwecken anpassen.

4.4.4.15.1 Mechanisch beschädigte Stärke

Die Beschädigung von Stärkekörnern durch Vermahlen oder durch Anwendung von Druck bei verschiedenen Wassergehalten erhöht den amorphen Anteil und führt zu verbesserter Dispergierbarkeit, Quellbarkeit in kaltem Wasser, Erniedrigung der Verkleisterungstemperatur um 5–10 °C und zu erhöhter enzymatischer Angreifbarkeit. Bei Brotteigen aus Mehlen mit beschädigter Stärke ist z.B. die Wasseraufnahme schneller und höher und der Amyloseabbau größer.

4.4.4.15.2 Extrudierte Stärke

Beim Extrudieren von Stärke ändert sich das Röntgenbeugungsdiagramm. Zunächst erscheint der V-Typ, der bei höheren Temperaturen (> 185 °C) in einen E-Typ übergeht, aus dem sich beim Abkühlen der V-Typ rückbildet. Offensichtlich unterscheidet sich der E-Typ nur im Abstand der V-Helices der Amylose vom V-Typ.
Extrudierte Stärken sind gut dispergierbar, besser löslich und zeigen geringere Viskosität. Daß bei Temperaturen von 185–200 °C auch chemische Veränderungen eintreten, zeigt sich beim partiellen Abbau entsprechend erhitzter Amylose: Neben Maltose traten Isomaltose, Gentiobiose, Sophorose und 1,6-Anhydroglucopyranose auf.

4.4.4.15.3 Dextrine

Das Erhitzen von Stärke (< 15% Wasser) auf 100–200 °C mit kleinen Mengen an sauren oder basischen Katalysatoren führt zu einem mehr oder weniger weitgehenden Abbau. Es werden weiße und gelbe Pulver erhalten, die klare oder trübe, stark klebende Lösungen unterschiedlicher Viskosität liefern. Die Produkte werden als Klebstoffe, bei Süßwaren und als Fettaustauschstoffe eingesetzt.

4.4.4.15.4 Quellstärke

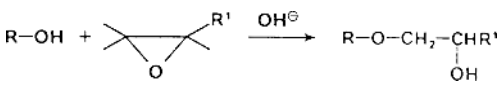
Durch Erhitzen von Stärkesuspensionen und anschließendes Trocknen erhält man Produkte, die in kaltem Wasser quellbar sind und beim Erhitzen Pasten bzw. Gele bilden. Sie werden bei Instanterzeugnissen, z.B. bei Pudding, und als Backhilfsmittel verwendet (cf. Tab. 4.26).

4.4.4.15.5 Dünnkochende Stärke

Durch partielle Säurehydrolyse von Stärke erhält man Produkte, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser aber gut löslich sind. Die Lösungen haben eine geringere Viskosität als die Ausgangsstärken und bleiben auch beim Abkühlen dünnflüssig. Die Neigung zur Retrogradation ist gering. Verwendet werden dünnkochende Stärken als Dickungsmittel und als Schutzfilme (cf. Tab. 4.26).

4.4.4.15.6 Stärkeether

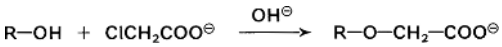
Die Umsetzung von 30–40%igen Stärkesuspensionen mit Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden (pH 11–13) führt zu Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylderivaten ($R^1 = H, CH_3$):



(4.151)

Zu den gleichen Derivaten kommt man auch durch Umsetzung mit den entsprechenden Chlorhydrinen. Der Substitutionsgrad kann durch geeignete Prozeßführung in weiten Grenzen gesteuert werden. Niedrig substituierte Produkte enthalten bis zu 0,1 mol Alkylgruppen pro Mol Glucose, höher substituierte 0,8–1 mol. Durch die Einführung von Hydroxyalkylgruppen, vielfach in Kombination mit einer geringen Quervernetzung (cf. 4.4.4.15.8), werden das Quellungsvermögen und die Löslichkeit stark verbessert, die Verkleisterungstemperatur herabgesetzt und die Gefrier-Tau-Stabilität der hochviskosen Lösungen wesentlich erhöht. Die Produkte sind deshalb als Dickungsmittel bei Gefrierlebensmitteln und bei hitzesterilisierten Konserven sehr gut geeignet (cf. Tab. 4.26).

Die Umsetzung von Stärke mit Chloressigsäure im alkalischen Milieu führt zu Carboxymethylstärken:

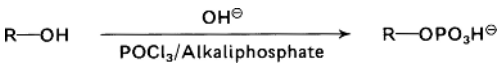


(4.152)

Die Produkte quellen sofort in kaltem Wasser und in Ethanol. 1–3%ige Dispersionen haben salbenartige, 3–4%ige Dispersionen gelartige Konsistenz. Die Produkte sind als Dickungsmittel und Gelbildner interessant.

4.4.4.15.7 Stärkeester

Stärkemonophosphate werden u.a. durch trockenes Erhitzen von Stärke mit Alkaliorthophosphaten oder Alkalitripolyphosphaten auf 120–175 °C erhalten:



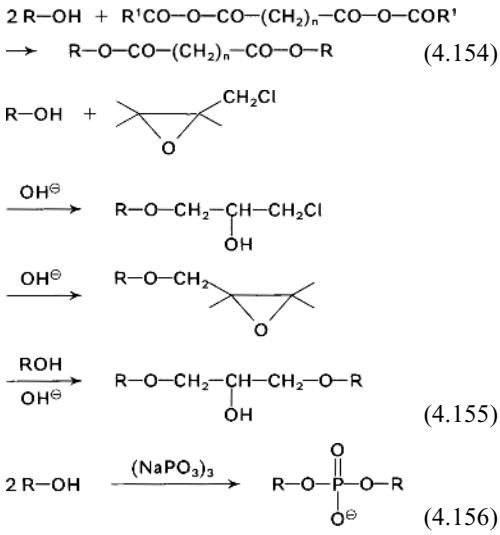
(4.153)

Entsprechend werden Ester der Stärke mit organischen Säuren, z.B. mit Essigsäure und höheren Fettsäuren (C_6–C_{26}), sowie mit Bernsteinsäure, Adipinsäure und Citronensäure durch Umsetzung mit geeigneten aktivierten Derivaten der Säuren, z.B. mit Vinylacetat, oder auch durch Erhitzen von Stärke mit den Säuren bzw. ihren Salzen erhalten. Das Dickungsvermögen von Stärkeestern ist besser als das von nativer Stärke. Die Derivate besitzen auch eine gute Gefrier-Tau-Stabilität. Sie werden als Dickungsmittel und Stabilisatoren eingesetzt, z.B. bei Backwaren, Trockensuppen und -soßen, Puddings, Gefrierlebensmitteln, hitzesterilisierten Konserven, Margarine. Sie sind auch für Schutzüberzüge z.B. bei Trockenfrüchten oder

zum Einkapseln von Aromen gut geeignet (cf. Tab. 4.26).

4.4.4.15.8 Vernetzte Stärke

Die Umsetzung von Stärke mit bi- oder polyfunktionellen Reagenzien, z.B. mit Trinatriummetaphosphat, Phosphoroxychlorid, Epichlorhydrin oder gemischten Anhydriden aus Essigsäure und Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, führt zu vernetzten Produkten (Stärke: R—OH):



(4.154)

(4.155)

(4.156)

Je nach Vernetzungsgrad werden die Verkleisterungstemperatur mehr oder weniger stark herauf- und das Quellungsvermögen herabgesetzt (Abb. 4.38). Die Stabilität gegen Scherbeanspruchung und extremere pH-Werte wird vergrößert. Vernetzte Stärken werden überall dort eingesetzt, wo es auf große Stabilität ankommt.

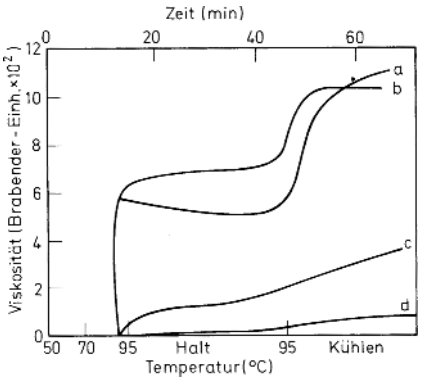
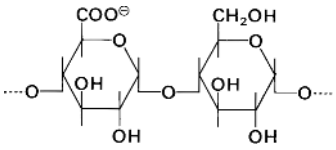


Abb. 4.38. Viskosität von Maisstärke in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad. Meßgerät: *Brabender* Amylograph, (*a*) Kontrolle; Vernetzung mit (*b*) 0,05%, (*c*) 0,10%, (*d*) 0,15% Epichlorhydrin (nach *Pigman*, 1970)

4.4.4.15.9 Oxidierte Stärke

Die Umsetzung von Stärke mit alkalischer Hypochloritlösung bei Temperaturen unter dem Verkleisterungspunkt führt unter Hydrolyse und Oxidation zu Produkten mit Carboxylgruppen, wobei im Durchschnitt eine Carboxylgruppe auf 25–50 Glucosereste kommt:



(4.157)

Sie werden als Füllmaterial niedriger Viskosität z.B. bei Salatsoßen und Mayonnaisen eingesetzt. Im Gegensatz zu den dünnkochenden Stärken zeigen oxidierte Stärken keine Retrogradation und keine Gelbildung.

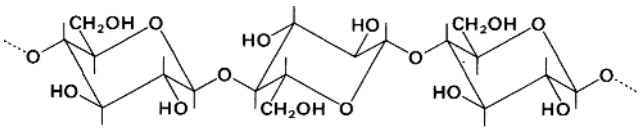
4.4.4.16 Cellulose

4.4.4.16.1 Vorkommen, Gewinnung

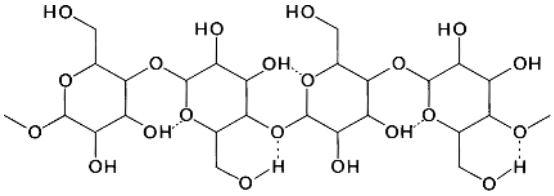
Cellulose ist der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände und kommt zusammen mit Hemicellulosen, Pektin und Lignin vor. Sie wird durch körpereigene Enzyme des menschlichen Intestinaltrakts nicht angegriffen und bildet mit den anderen genannten inerten Polysacchariden zusammen den als Rohfaser bezeichneten Ballaststoffanteil von Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft (Gemüse, Obst, Getreide), der Bedeutung für die Anregung der Darmperistaltik haben soll.

4.4.4.16.2 Struktur, Eigenschaften

Cellulose besteht aus β-Glucopyranoseresten, die über (1 → 4)-Bindungen verknüpft sind (cf. Formel 4.158).
Sie kristallisiert monoklin, wobei die in Faserrichtung angeordneten Ketten die b-Achse der Elementarzelle bilden (Abb. 4.39). Die Ketten sind wahrscheinlich etwas gefaltet, so daß sich intramolekulare H-Brücken zwischen O-4 und O-6 so-



(4.158)



(4.159)

wie zwischen O-3 und O-5 bilden können (cf. Formel 4.159). In Richtung der a-Achse liegen intermolekulare Wasserstoffbrücken vor, in Richtung der c-Achse hydrophobe Wechselwirkungen.

Der Anteil kristalliner Abschnitte beträgt bei nativer Cellulose im Durchschnitt 60%. Sie werden durch amorphe Abschnitte unterbrochen, in denen offensichtlich auch säure- und alkalilabile Bindungen liegen, deren Hydrolyse mikrokristalline Cellulose liefert. Es handelt sich dabei um partiell depolymerisierte Cellulose, die ebenso wie das Ausgangsmaterial unlöslich ist, aber bei Molekulargewichten von 30–50 000 keine Faserstruktur mehr besitzt.

Cellulose ist sehr hochmolekular. Je nach Herkunft werden Polymerisationsgrade von 1 000 bis 14 000 angegeben. Auf Grund des hohen Molekulargewichts und der hochgeordneten Struktur ist Cellulose in Wasser unlöslich. Auch ihr Quellungsvermögen, das in Abhängigkeit von der Herkunft schwankt, ist gering.

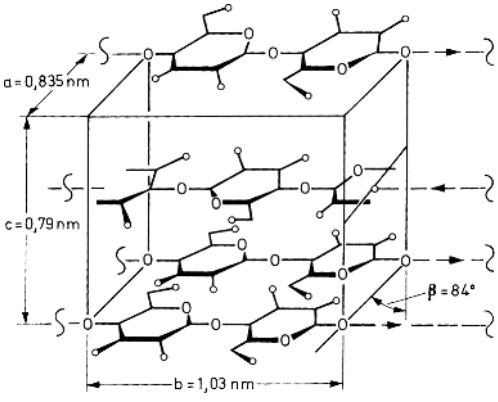


Abb. 4.39. Elementarzelle der Cellulose (nach *Meyer* und *Misch*)

4.4.4.16.3 Anwendung

Mikrokristalline Cellulose wird u.a. bei kalorienverminderten Lebensmitteln, bei Salatsoßen, Desserts und Eiscremes verwendet. Die Hydratisierbarkeit und die Dispergierbarkeit der mikrokristallinen Cellulose werden durch kleine Mengen Carboxymethylcellulose wesentlich verbessert.

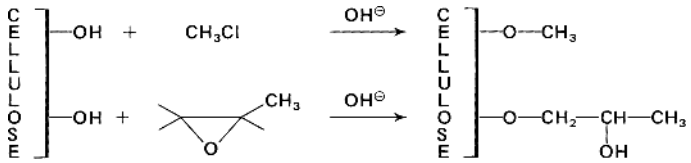
4.4.4.17 Cellulosederivate

Die völlig inerte Cellulose kann durch Alkylierung in eine Reihe von Derivaten überführt werden, die gut quellbar bzw. löslich sind und die viele Anwendungsgebiete haben.

4.4.4.17.1 Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen

Durch Umsetzung von Cellulose mit Alkali und Methylchlorid bzw. Propylenoxid werden Methylgruppen bzw. Hydroxypropylgruppen eingeführt, wobei der Substitutionsgrad von den Reaktionsbedingungen abhängt (cf. Formel 4.160). Es werden auch gemischt-substituierte Produkte hergestellt, z.B. Methylhydroxypropylcellulose und Methylethylcellulose.

Die Substituenten bewirken eine Störung der regelmäßigen Packung der Celluloseketten und erleichtern damit eine Solvatisierung. Je nach Art der Substituenten und je nach Substitutionsgrad werden unterschiedlich gut quellbare bzw. wasserlösliche Produkte erhalten.



(4.160)

Charakteristisch für Methylcellulosen und Methylhydroxypropylcellulosen ist, daß die Viskosität der Lösungen zunächst mit steigender Temperatur in der üblichen Weise abfällt, daß dann aber bei einer vom Substituenten und Substitutionsgrad abhängigen Temperatur reversible Gelbildung auftritt. In Abb. 4.40 ist die Abhängigkeit der Geliertemperatur von der Art der Substitution und von der Konzentration an einigen Beispielen wiedergegeben. Hydroxyalkylsubstituenten stabilisieren die Hydrathülle um das Makromolekül und setzen deshalb die Geliertemperatur herauf. Durch Änderung des Verhältnisses von Methyl- zu Hydroxypropylgruppen kann die Geliertemperatur in weiten Grenzen variiert werden. Die genannten Eigenschaften führen zu einer Reihe von interessanten Anwendungen (Tab. 4.27). Bei Backwaren aus glutenarmen oder glutenfreien Mehlen (Reis, Mais, Roggen) reduzieren Methyl- und Methylhydroxypropylcellulosen die Krümeligkeit, erlauben die Einarbeitung größerer Wassermengen in den Teig und verbessern damit die Quellung der Stärke beim Backprozeß. Da verschieden substituierte Cellulosen sehr variierende Gelierpunkte haben, kann für jeden Zweck das geeignetste Produkt angewendet werden. Zusatz zu Paniermassen setzt die Fettaufnahme beim Braten herab, Zusatz bei der Herstellung von Trockenprodukten aus Obst und Gemüse verbessert die Rehydratisierbarkeit und die Konsistenz des rehydratisierten Produktes. Empfindliche Lebensmittel können durch Schutzfilme aus Alkylcellulosen vor unerwünschten Veränderungen bewahrt werden. Schließlich können die genannten Cellulosederivate als Dickungsmittel eingesetzt werden, insbesondere bei diätetischen Lebensmitteln. Hydroxypropylcellulose ist ein wirksamer Stabilisator für Emulsionen und Methylethylcellulose läßt sich zu stabilen Schäumen aufschlagen.

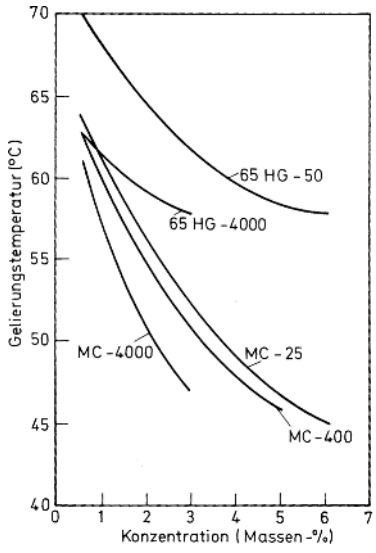


Abb. 4.40. Gelierverhalten von Alkylcellulosen. MC: Methylcellulosen, HG: Hydroxypropylmethylcellulosen, Hydroxypropylgehalt ca. 6,5%; die Zahlen hinter den Bezeichnungen geben die Viskosität (cps) in 2%iger Lösung an (nach *Balser*, 1975)

4.4.4.17.2 Carboxymethylcellulose

Umsetzung von Cellulose mit Alkali und Chloressigsäure führt zu Carboxymethylcellulose. Die Eigenschaften hängen vom Substitutionsgrad (0,3–0,9) und vom Polymerisationsgrad (500–2 000) ab. Niedrig substituierte Typen ($\leq 0{,}3$) sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkali, während höher substituierte Typen ($> 0{,}4$) wasserlöslich sind. Löslichkeit und Viskosität sind pH-abhängig.

Carboxymethylcellulose ist ein inertes Binde- und Dickungsmittel, das zur Konsistenzverbesserung bei vielen Lebensmitteln, z.B. bei Gelees, Pastetenfüllungen, Streich- und Schmelzkäsen, Salatsoßen und Tortenbelägen eingesetzt wird (Tab. 4.27). Bei Eiscreme wird die Eiskristallbildung zurückgedrängt und dadurch eine weiche

Tabelle 4.27. Anwendung von Cellulosederivaten (Menge: 0,01–0,8%)

Lebensmittel	Cellulosederivat[a]			Wirkung								
	1	2	3	A[b]	B	C	D	E	F	G	H	I
Backwaren	+		+		+		+		+			
Kartoffelprodukte	+	+			+		+					+
Fleisch, Fisch	+		+	+		+						+
Mayonnaise, Soßen	+		+	+	+			+				
Fruchtpasteten, Gelees	+			+	+	+						
Fruchtsaft	+			+								
Brauerei	+	+								+	+	
Wein	+	+								+	+	
Eiscreme, Baiser	+			+	+			+				
Diätetik	+	+	+		+							

[a] 1: Carboxymethylcellulose, Na-Salz; 2: Methylcellulose; 3: Hydroxypropylmethylcellulose.

[b] A: Verdickung; B: Wasserbindung; C: Gelieren kalt; D: Gelieren heiß; E: Emulgieren; F: Suspendieren; G: Oberflächenaktivität; H: Adsorption; I: Filmbildung.

Konsistenz stabilisiert, bei Zuckerwaren wird eine unerwünschte Zuckerkristallisation, bei Backwaren die Retrogradation der Stärke und damit das Altbackenwerden verzögert. Bei Trockenprodukten erhöhen Zusätze von Carboxymethylcellulose die Stabilität und verbessern die Rehydratisierbarkeit.

4.4.4.18 Hemicellulosen

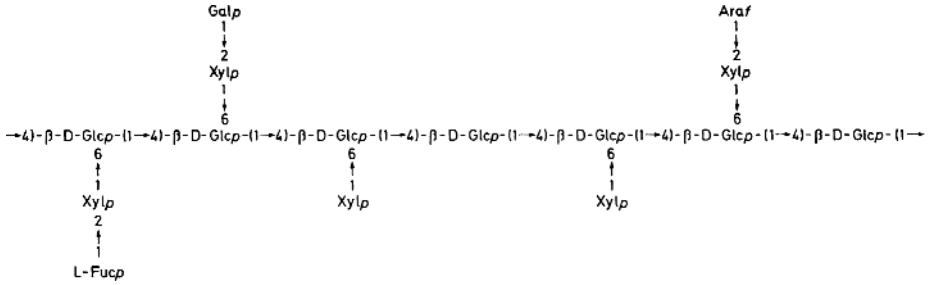
Unter dem Begriff „Hemicellulosen“ werden Substanzen zusammengefaßt, die innerhalb der Zellwände von Pflanzen die Räume zwischen den Cellulosefibrillen ausfüllen. Untersuchungen u.a. von Äpfeln, Kartoffeln und Bohnen zeigen, daß Xyloglucane in der Klasse der *Dicotyledoneae* dominieren; einen Ausschnitt aus der Struktur eines Xyloglucans aus einer Bohnensorte (*„runner beans“*) zeigt Formel 4.161).

In der Klasse der *Monocotyledoneae* ist die Zusammensetzung der Hemicellulosen des Endospermgewebes sehr unterschiedlich, z.B. enthalten Weizen und Roggen überwiegend Arabinoxylane (Pentosane, cf. 15.2.4.2.1), während in der Gerste und im Hafer β-Glucane (cf. 15.2.4.2.2) vorherrschend sind.

4.4.4.19 Xanthan

4.4.4.19.1 Vorkommen, Gewinnung

Xanthan wird von *Xanthomonas campestris* und einigen verwandten Mikroorganismen in Medien produziert, die neben Glucose und NH_4Cl ein Aminosäuregemisch sowie Mineralstoffe enthalten. Das Polysaccharid wird aus dem Medium durch Fällung mit Isopropanol in Gegenwart von KCl abgeschieden.



(4.161)

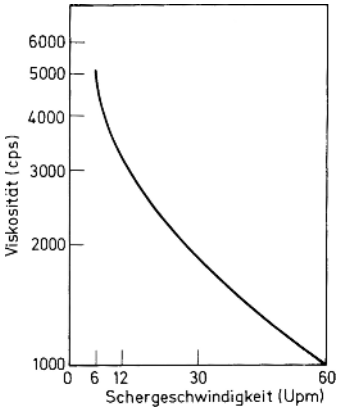
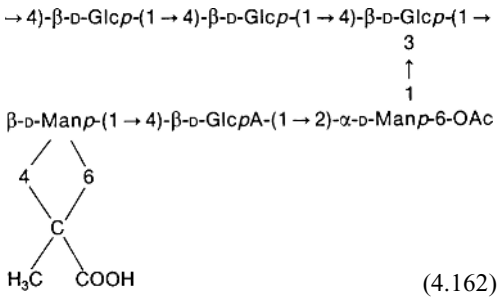


Abb. 4.41. Viskosität einer wäßrigen Xanthanlösung in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit (Viskosimeter: *Brookfield* Model LVF) (nach *Whistler*, 1973)

4.4.4.19.2 Struktur, Eigenschaften

Xanthan kann als Cellulosederivat aufgefaßt werden. Die Hauptkette besteht aus 1,4-verknüpften β-Glucopyranoseresten. Im Durchschnitt trägt jeder zweite Glucoserest in der 3-Position ein Trisaccharid der Struktur β-D-Man*p*-(1 → 4)-β-D-Glc*p*A(1 → 2)-α-D-Man*p* als Seitenkette. Die an die Hauptkette gebundene Mannose ist in der 6-Position acetyliert, und ca. 50% der endständigen Mannosereste liegen ketalisiert mit Pyruvat als 4,6-O-(1-Carboxyethyliden)-D-mannopyranose vor (cf. Formel 4.162). Das Molekulargewicht ist $M_r > 10^6$. Xanthan ist in Wasser gut löslich. Die hochviskosen Lösungen zeigen pseudoplastisches Verhalten (Abb. 4.41). Die Viskosität ist weitgehend temperaturunabhängig. Lösungen, Emulsionen und Gele besitzen in Gegenwart von Xanthan eine hohe Gefrier-Tau-Stabilität.



(4.162)

4.4.4.19.3 Anwendung

Xanthan ist sowohl zur Trubstabilisierung als auch zur Stabilisierung von Emulsionen ätherischer Öle in Getränken geeignet. Wegen seiner großen thermischen Stabilität ist es ein brauchbares Dickungsmittel für Konserven. Bei Stärkegelen erhöhen Zusätze von Xanthan die Gefrier-Tau-Stabilität beträchtlich. Für Instant-Puddings kann die Eigenschaft von Xanthan ausgenutzt werden, im Gemisch mit Johannisbrotkernmehl, Tetranatriumpyrophosphat und Milch Gele zu bilden. Die pseudoplastischen Eigenschaften können bei Salatsoßen von Interesse sein: Die hohe Viskosität im Ruhezustand bedingt eine große Stabilität und der Viskositätsabfall bei Scherbeanspruchung bedingt leichtes Fließen.

4.4.4.20 Scleroglucan

4.4.4.20.1 Vorkommen, Gewinnung

Sclerotium species, z.B. S. *glucanicum* produzieren Scleroglucan in Medien, die Glucose, Nitrat als N-Quelle und Mineralsalze enthalten. Das Polysaccharid wird aus dem Filtrat eines Homogenats mit Alkohol gefällt.

4.4.4.20.2 Struktur, Eigenschaften

Scleroglucan ist ein β-1,3-Glucan, das im Durchschnitt an jedem dritten Zucker einen Glucoserest als Seitenkette trägt (cf. Formel 4.163).
Das Polysaccharid hat Molekulargewichte im Bereich von 130 000 und ist gut löslich in Wasser. Die Lösungen haben hohe Viskosität und zeigen pseudoplastisches Verhalten.

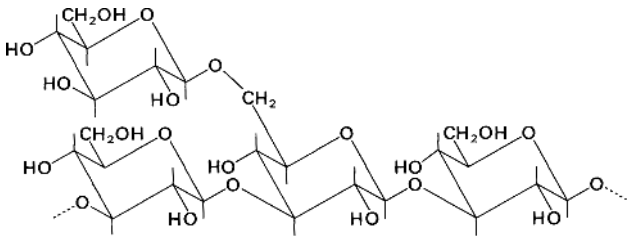
4.4.4.20.3 Anwendung

Scleroglucan kommt im Lebensmittelbereich als Dickungsmittel und auf Grund seiner guten filmbildenden Eigenschaften beim Trocknen für Schutzüberzüge in Frage.

4.4.4.21 Dextran

4.4.4.21.1 Vorkommen

Leuconostoc mesenteroides, Streptobacterium dextranicum, Streptococcus mutans und einige

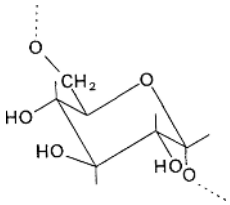


(4.163)

andere Bakterien produzieren extracellulär Dextran aus Saccharose mit Hilfe von α-1,6-Glucan: D-Fructose-2-Glucosyl-Transferase (Dextransucrase, EC 2.4.1.5).

4.4.4.21.2 Struktur, Eigenschaften

Dextran ist ein α-1,6-Glucan (Molekulargewicht $M_r = 4 - 5 \times 10^7$) mit einigen Glucoseseitenketten, die vorwiegend über 1,3-, zum Teil aber auch über 1,4- bzw. 1,2-Bindungen mit der Hauptkette verknüpft sind:



(4.164)

Im Durchschnitt befinden sich 95% der Glucosereste in der Hauptkette. Dextran ist in Wasser gut löslich.

4.4.4.21.3 Anwendung

Dextran wird vorwiegend in der Medizin als Blutersatzmittel verwendet. Im Lebensmittelbereich kommt es als Verdickungsmittel und Stabilisator, z.B. bei Backwaren, Süßwaren, Getränken und Speiseeis in Frage.

4.4.4.22 Inulin und Oligofructose

4.4.4.22.1 Vorkommen

Inulin kommt als Reservekohlenhydrat in vielen Pflanzenfamilien vor, z.B. Schwarzwurzel, Topinambur, Zichorie, Roggen, Zwiebel, Dahlienknolle.

4.4.4.22.2 Struktur

Inulin enthält ca. 30 furanoide D-Fructoseeinheiten, die β-1,2-verknüpft sind. Die Enden des linearen Polysaccharids tragen in 2,1-Bindung α-Glucosereste. Einzelne α-Glucosereste in 1,3-Bindung wurden auch im Innern des Polysaccharids nachgewiesen. Inulin (M_r 5 000–6 000) ist löslich im warmen Wasser und beständig gegenüber Alkali.

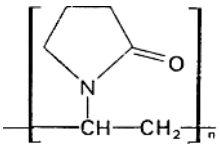
4.4.4.22.3 Anwendung

Inulin ist im Dünndarm unverdaulich, wird aber von den Bakterien im Dickdarm abgebaut. Es läßt sich in vielen Lebensmitteln zum Zucker- und Fettaustausch (cf. 8.16.1.2) verwenden, z.B. Gebäck, Joghurt, Dessert, Süßwaren. Inulin liefert bei saurer oder enzymatischer Hydrolyse D-Fructose. Bedingt durch den niedrigeren Polymerisationsgrad schmecken Oligofructane leicht süß.

4.4.4.23 Polyvinylpyrrolidon (PVP)

4.4.4.23.1 Struktur, Eigenschaften

Die Verbindung wird wie ein Polysaccharid eingesetzt und soll deshalb hier behandelt werden. Das Molekulargewicht von PVP liegt im Bereich von 10 000–360 000. Es ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die Viskosität der Lösung hängt vom Molekulargewicht ab.



(4.165)

4.4.4.23.2 Anwendung

Mit phenolischen Verbindungen bildet PVP unlösliche Komplexe und wird deshalb als Klärmittel bei Getränken (Bier, Wein, Fruchtsäfte) eingesetzt. Weiterhin dient es als Binde- und Verdickungsmittel, sowie als Stabilisator, z.B. von Vitaminen. Seine Neigung zur Filmbildung macht es für Schutzüber- züge geeignet (Verbesserung der Löslichkeit und Aromafixierung bei Kaffee- und Teepulvern).

4.4.5 Enzymatischer Abbau von Polysacchariden

Enzyme, die Polysaccharide spalten, sind bei pflanzlichen Lebensmitteln von Interesse. Beispiele sind Vorgänge bei der Reifung von Obst (cf. 18.1.3.3.2), die Verarbeitung von Mehl zu Gebäck (cf. 15.2.2.1) und der Abbau von Getreide zur Vorbereitung einer alkoholischen Gärung (cf. 20.1.4). Außerdem werden solche Enzyme in der Lebensmitteltechnik (cf. 2.7.2.2) und in der Kohlenhydratanalytik (cf. Tab. 2.16 u. 4.4.6) eingesetzt. Die folgenden Hydrolasen sind von besonderer Bedeutung.

4.4.5.1 Amylasen

Amylasen hydrolysieren die Polysaccharide der Stärke.

4.4.5.1.1 α-Amylase

α-Amylase hydrolysiert Stärke, Glykogen und andere 1,4-α-Glucane. Der Angriff erfolgt im Innern des Moleküls, d.h., das Enzym ist den Endopeptidasen vergleichbar. Aus Amylose werden Oligosaccharide von 6–7 Glucoseeinheiten freigesetzt. Offensichtlich greift das Enzym an der Amylose-Helix (cf. 4.4.4.14.3) an und hydrolysiert „benachbarte“, um eine Windung entfernte Glykosidbindungen. Amylopektin wird wahllos gespalten; die Verzweigungsstellen (cf. 4.4.4.14.4) werden übersprungen. $Ca^{2\oplus}$-Ionen aktivieren die α-Amylase (cf. 2.3.3.1 u. 2.7.2.2.2). Die Viskosität einer Stärkelösung nimmt bei der Hydrolyse durch α-Amylase rasch ab („Stärkeverflüssigung“) und die Jodfärbung verschwindet. Die zunächst entstehenden Dextrine werden bei längerer Inkubation weiter abgebaut, reduzierende Zucker treten auf und schließlich entsteht α-Maltose. Die Aktivität des Enzyms sinkt mit fallendem Polymerisationsgrad des Substrates schnell ab.
Durch eine Verkleisterung der Stärke (cf. 4.4.4.14.2) wird die Katalyse beschleunigt; das gequollene Substrat wird z.B. von einer Bakterienamylase 300mal und von einer Pilzamylase 10^5mal schneller abgebaut als native Stärke.

4.4.5.1.2 β-Amylase

Das Enzym katalysiert die Hydrolyse von 1,4-α-D-glukosidischen Bindungen in Polysacchariden (Mechanismus cf. 2.4.2.5), wobei vom nicht reduzierenden Ende eine Maltoseeinheit nach der anderen abgespalten wird. Die Hydrolyse ist mit *Walden*scher Umkehr am C-1 verbunden, so daß β-Maltose entsteht. Diese Inversion, die polarimetrisch nachgewiesen werden kann, ist das eindeutige Kennzeichen für eine Exoglykanase. Im Unterschied zur Amylose wird Amylopektin nicht vollständig hydrolysiert; schon vor Erreichen der Verzweigungsstellen kommt die Reaktion zum Stillstand.

4.4.5.1.3 exo-1,4-α-D-Glucosidase (Glucoamylase)

Die Glucoamylase setzt vom nicht reduzierenden Ende der 1,4-α-D-Glucane schrittweise β-D-Glucose frei. Im Amylopektin werden α-1,6-Verzweigungen etwa 30mal langsamer als α-1,4-Bindungen gespalten.

4.4.5.1.4 α-Dextrin endo-1,6-α-Glucosidase (Pullulanase)

Das Enzym hydrolysiert 1,6-α-D-glukosidische Bindungen in Polysacchariden, z.B. in Amylopektin, Glykogen und Pullulan. Aus Amylopektin entstehen lineare Amylosebruchstücke.

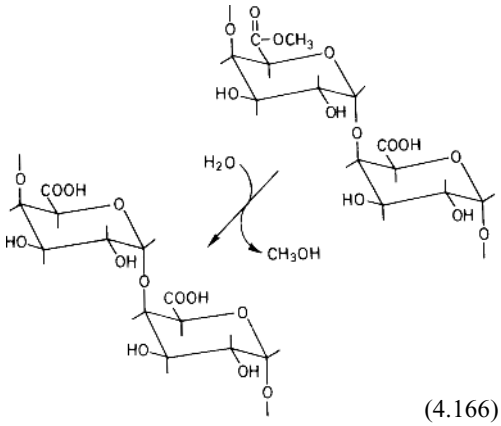
4.4.5.2 Pektinolytische Enzyme

Pektine (cf. 4.4.4.13) in pflanzlichen Lebensmitteln werden durch eine Reihe von Enzymen angegriffen. Man unterscheidet

- Pektinesterasen, die in Pflanzen und Mikroorganismen verbreitet vorkommen und das

Pektin zur Pektinsäure entmethylieren (Formel 4.166).

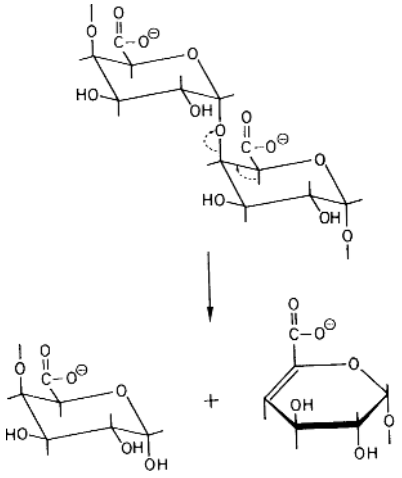
- Enzyme, welche die glykosidische Bindung in Polygalacturoniden angreifen (Tab. 4.28). Hierzu gehören Hydrolasen und Lyasen, die eine Transeliminierung katalysieren (cf. Formel 4.167). Die bei der zuletzt genannten Reaktion im Produkt entstehende Doppelbindung führt zu einem Anstieg in der Absorption bei 235 nm.



(4.166)

Tabelle 4.28. Enzyme, die Pektin oder Pektinsäure spalten

Enzym	EC-Nr.	Substrat
Polygalacturonase	3.2.1.15	
Endo-Polymethyl-galacturonase		Pektin
Endo-Polygalacturonase		Pektin-säure
Exo-Polygalacturonase	3.2.1.67	
Exo-Polymethyl-galacturonase		Pektin
Exo-Polygalacturonase		Pektin-säure
Pektinlyase	4.2.2.10	
Endo-Polymethyl-galacturonlyase		Pektin
Pektatlyase	4.2.2.2	
Endo-Polygalacturonatlyase		Pektin-säure
Exo-Polygalacturonatlyase	4.2.2.9	Pektin-säure



(4.167)

Aus Tab. 4.28 folgt eine weitere Unterteilung der zweiten Gruppe nach dem Substrat (Pektin oder Pektinsäure) und nach dem Ort des Angriffs (Endo-/Exo-Enzyme). Die Endo-Enzyme depolymerisieren stark und reduzieren die Viskosität einer Pektinlösung rasch.

Die Polygalacturonasen kommen in Pflanzen und Mikroorganismen vor; sie werden durch NaCl und manche zusätzlich durch $Ca^{2\oplus}$-Ionen aktiviert.

Die Pektin- und Pektatlyasen werden nur von Mikroorganismen produziert. Sie werden durch $Ca^{2\oplus}$-Ionen aktiviert und unterscheiden sich im pH-Optimum (pH 8,5–9,5) von den Polygalacturonasen (pH 5–6,5).

4.4.5.3 Cellulasen

Die Hydrolyse der völlig unlöslichen, mikrokristallinen Cellulose ist ein komplizierter Vorgang. Von bestimmten Mikroorganismen werden dafür Partikel, die Cellusomen, produziert (Partikelgewicht ca. 10^6), die bei der Isolierung leicht in Enzyme zerfallen, die den Cellulose-Abbau synergistisch vollziehen und in Komponenten, die u.a. die Substratbindung unterstützen. Am Abbau der Cellulose zur Cellubiose bzw. zur Glucose sind mindestens drei Enzyme beteiligt:

$$\text{Cellulose} \xrightarrow[C_1]{C_x} \text{Cellobiose} \xrightarrow{\text{Cellobiase}} \text{Glucose} \qquad (4.168)$$

Tabelle 4.29. Cellulasen

EC-Nr.	Name	Synonyme	Reaktion
3.2.1.4	Cellulase	C_x-Faktor CMCase[a] Endo-1,4-β-Glucanase	Endohydrolyse von 1,4-β-D-glucosidischen Bindungen
3.2.1.91	Cellulose 1,4-β-Cellobiosidase	C_1-Faktor Avicellase	Exohydrolyse von 1,4-β-D-glucosidischen Bindungen unter Bildung von Cellobiose aus Cellulose oder 1,4-β-Glucooligosacchariden. Der Angriff erfolgt vom nichtreduzierenden Ende.
3.2.1.21	β-Glucosidase	Cellobiase Amygdalase	Hydrolyse terminaler β-D-Glucosereste in β-Glucanen.

[a] CMC: Carboxymethylcellulose; die Aktivität des Enzyms kann über die Viskositätsabnahme der CMC-Lösung gemessen werden.

Der C_1- bzw. C_x-Faktor, die wie in Tab. 4.29 angeben, als Endo- bzw. Exo-1,4-β-Glucanasen erkannt worden sind, hydrolysieren die Cellulose zur Cellobiose. Da der C_1-Faktor durch sein Produkt zunehmend gehemmt wird, bedarf es noch einer Cellobiase, damit der Cellulose-Abbau nicht rasch zum Erliegen kommt. Aber auch die Cellobiase unterliegt der Produkthemmung. Ein vollständiger Cellulose-Abbau ist deshalb nur möglich, wenn entweder die Cellobiase in großem Überschuß eingesetzt wird oder die Glucose schnell abgeführt wird.

4.4.5.4 endo-1,3(4)-β-Glucanase

Diese Hydrolase, die auch Laminarinase genannt wird, hydrolysiert 1,3(4)-β-Glucane. Das Enzym kommt gemeinsam mit Cellulasen u.a. im Gerstenmalz vor und ist am Abbau der β-Glucane (cf. 15.2.4.2.2) bei der Herstellung von Bier beteiligt.

4.4.5.5 Hemicellulasen

Auch der Abbau von Hemicellulosen erfolgt durch Endo- und Exo-Hydrolasen. Die Substratspezifität richtet sich nach den Monosaccharidbausteinen und dem Bindungstyp; z.B. Endo-1,4-β-D-Xylanase, Endo-1,5-α-L-Arabinase. Die Enzyme kommen in Pflanzen und Mikroorganismen vor, häufig vergesellschaftet mit Cellulasen.

4.4.6 Analytik von Polysacchariden

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung von Polysacchariden spielt u.a. bei der Untersuchung auf Dickungsmittel und Ballaststoffe eine Rolle.

4.4.6.1 Dickungsmittel

Die Dickungsmittel müssen zunächst angereichert werden, wobei das Verfahren je nach Zusammensetzung der Lebensmittel abzuwandeln ist. Im allgemeinen werden die Dickungsmittel aus der entfetteten Probe mit heißem Wasser extrahiert. Extrahierte Stärke wird durch enzymatische Hydrolyse (α-Amylase, Glucoamylase) abgebaut, und Proteine werden durch Fällung (z.B. mit Sulfosalicylsäure) abgetrennt. Die in Lösung verbleibenden Polysaccharide werden mit Ethanol abgeschieden. Einen ersten Überblick über die anwesenden Dickungsmittel gibt ein Elektropherogramm der in einem Boratpuffer gelösten Polysaccharide. Die Identifizierung und damit auch die Abgrenzung der zugesetzten von den in vielen Lebensmitteln endogen vorkommenden Polysacchariden ist unterschiedlich schwierig. In einfach gelagerten Fällen genügt die Absicherung des Elektropherogramms durch eine Bausteinanalyse. Dazu werden die Polysaccharide nach Permethylierung (cf. 4.2.4.7) sauer hydrolysiert, mit Natriumborhydrid reduziert (cf. 4.2.4.1) und durch Acetylierung der

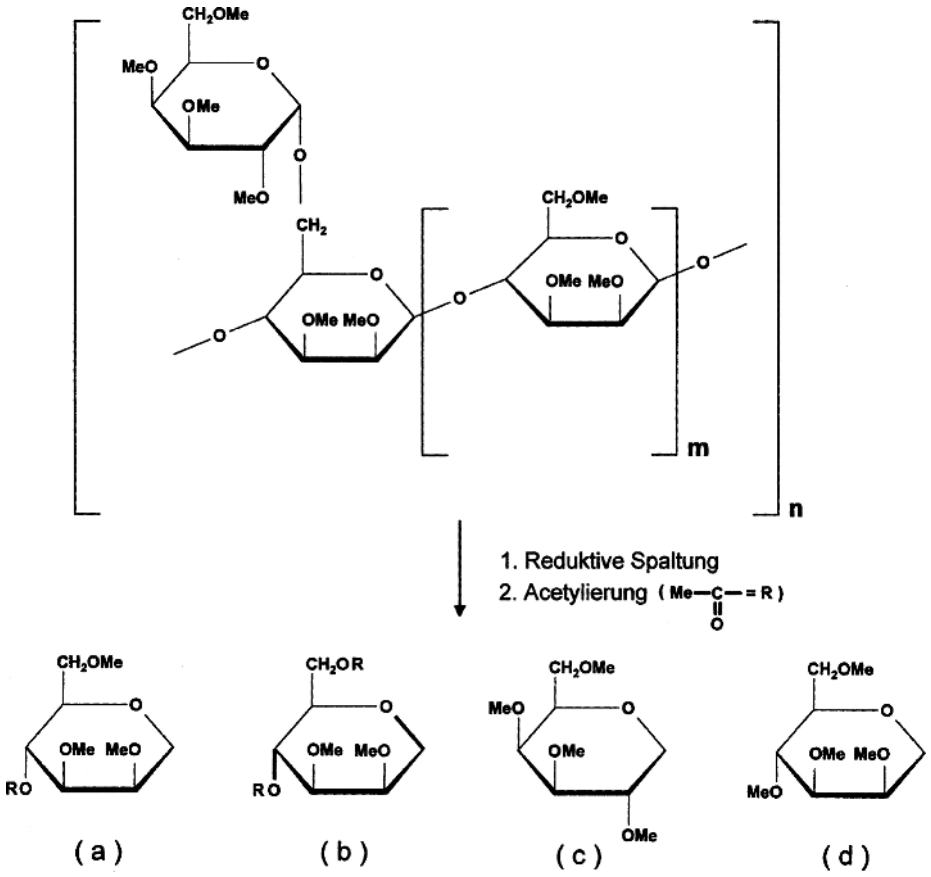


Abb. 4.42. Reduktive Depolymerisation eines permethylierten Galactomannans (nach *Kiwitt-Haschemie* et al., 1996).
1. Reduktive Spaltung mit Triethylsilan und Trimethylsilylmethansulfonat/ Bortrifluorid.
2. Acetylierung mit Acetanhydrid und N-Methylimidazol

OH-Gruppen (cf. 4.2.4.6) in partiell methylierte Alditolacetate überführt. Diese Derivate der Monosaccharidbausteine werden dann gaschromatographisch an Kapillarsäulen qualitativ und quantitativ analysiert. In schwierigeren Fällen empfiehlt sich zunächst eine Vortrennung der sauren und neutralen Polysaccharide an einem Ionenaustauscher. Mit Verlusten verbunden und deshalb kritisch an der Bausteinanalyse sind die Methanolyse bzw. Hydrolyse der Polysaccharide und die Erfassung der labilen Uronsäuren sowie der Anhydrozucker. Als schonende Alternative zur Hydrolyse wird die reduktive Spaltung des permethylierten Polysaccharids empfohlen. Abb. 4.42 zeigt am Beispiel eines Galactomannans, daß dabei partiell methylierte Anhydroalditolacetate entstehen. Das Ergebnis der qualitativen und quantitativen Analyse, die gaschromatographisch / massenspektrometrisch durchgeführt wird, erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur des Polysaccharids. In unserem Beispiel stammt das Derivat 4-O-Acetyl-1,5-anhydro-2,3,6-tri-O-methyl-D-mannit (*a* in Abb. 4.42) von der 1,4-verknüpften D-Mannose, dem Baustein der Hauptkette. Derivat *b* (4,6-Di-O-acetyl-1,5-anhydro-2,3-di-O-methyl-D-mannit) zeigt den Baustein an, der die Verzweigung bildet, Derivat *c* (1,5-Anhydro-2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-galactit) die terminale D-Galactopyranose der Seitenkette und das in geringen Mengen entstehende

Derivat *d* (1,5-Anhydro-2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-mannit) das Ende der Hauptkette, das von D-Mannopyranose gebildet wird. Ein Auftreten von Glucose bei der Bausteinanalyse weist u.a. auf modifizierte Glucane hin, z.B. auf modifizierte Stärken oder Cellulosen. Die Identifizierung solcher Dickungsmittel erfolgt durch einen gezielten Nachweis der Heterobestandteile, z.B. Acetat oder Phosphat.

4.4.6.2 Ballaststoffe

Zur Bestimmung der Ballaststoffe (cf. 15.2.4.2) werden bevorzugt die sogenannten „gravimetrischen Methoden" angewandt: In der entfetteten Probe werden die verdaulichen Bestandteile (1,4-α-Glucane, Proteine) enzymatisch (hitzestabile α-Amylase, Glucoamylase, Proteinase) hydrolysiert; nach der Zentrifugation verbleiben im Rückstand die unlöslichen Ballaststoffe. Die Isolierung der wasserlöslichen Balaststoffe im Überstand, die schwierig ist, erfolgt durch Fällung mit Ethanol, Ultrafiltration oder Dialyse. Die in den löslichen und unlöslichen Ballaststoffen noch enthaltenen Proteinreste und Mineralstoffe werden mit Hilfe von Korrekturfaktoren in Abzug gebracht.

4.5 Literatur[a]

Angyal, S.J.: Zusammensetzung und Konformation von Zuckern in Lösung. Angew. Chem. *81*, 172 (1969)

Balser, K.: Celluloseäther. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 9, S. 192. Verlag Chemie: Weinheim. 1975

Banks, W., Muir, D.D.: Structure and chemistry of the starch granule. In: The biochemistry of plants (Eds.: Stumpf, P.K., Conn, E.E.), Vol. 3, p. 321, Academic Press: New York. 1980

Birch, G.G. (Ed.): Developments in food carbohydrate-1 ff, Applied Science Publ.: London. 1977 ff.

Birch, G.G., Parker, K.J. (Eds.): Nutritive sweeteners. Applied Science Publ.: London. 1982

Birch, G.G., Parker, K.J. (Eds.): Dietary fibre. Applied Science Publ.: London. 1983

Birch, G.G. (Ed.): Analysis of food carbohydrate. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1985

Blanshard, J.M.V., Mitchell, J.R. (Eds.): Polysaccharides in food. Butterworths: London. 1979

Brouns, F., Kettlitz, B., Arrigoni, E.: Resistance starch and „the butyrate revolution". Trends Food Sci. Technol. *13*, 251 (2002)

Büser, W., Erbersdobler, H.F.: Carboxymethyllysine, a new compound of heat damage in milk products. Milchwissenschaft *41*, 780 (1986)

Davidson, R.L. (Ed.): Handbook of water-soluble gums and resins. McGraw-Hill Book Co.: New York. 1980

Ebert, G.: Biopolymere. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt. 1980

Erlingen, R.C., Delcour, J.A.: Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. J. Cereal Sci. *22*, 129 (1995)

Friedman, M.: Food browning and its prevention: An Overview. J. Agric. Food. Chem. *44*, 631 (1996)

Galliard, T. (Ed.): Starch: Properties and Potential. John Wiley and Sons: Chichester. 1987

Gidley, M.J., Cooke, D., Darke, A.H., Hoffmann, R.A., Russell, A.L., Greenwell, P.: Molecular order and structure in enzyme-resistant retrograded starch. Carbohydrate Polymers *28*, 23 (1995)

Glomb, M.A., Monnier, V.M.: Mechanism of protein modification by glyoxal and glycolaldehyde, reactive intermediates of the *Maillard* reaction. J. Biol. Chem. *270*, 10017 (1995)

Guadagni, D.G., Maier, V.P., Turnbaugh, J.G.: Effect of some citrus juice constituents on taste thresholds for limonine and naringin bitterness. J. Sci. Food Agric. *24*, 1277 (1973)

Henle, T., Zehetner, G., Klostermeyer, H.: Fast and sensitive determination of furosine. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *200*, 235 (1995)

Henle, T., Schwarzenbolz, U., Klostermeyer, H.: Detection and quantification of pentosidine in foods. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *204*, 95 (1997)

Hill, R.D., Munck, L. (Eds.): New approaches to research on cereal carbohydrates. Elsevier Science Publ.: Amsterdam. 1985

Hofmann, T.: Characterization of the chemical structure of novel colored *Maillard* reaction products from furan-2-carboxaldehyde and

[a] cf. 19.3.

amino acids. J. Agric. Food Chem. *46*, 932 (1998)

Hofmann, T.: 4-Alkylidene-2-imino-5-[4-alkylidene-5-oxo-1,3-imidazol-2-inyl]azamethylidene-1,3-imidazolidine. A novel colored substructure in melanoidins formed by *Maillard* reactions of bound arginine with glyoxal and furan-2-carboxaldehyde. J. Agric. Food Chem. *46*, 3896 (1998)

Hofmann, T., Münch, P., Schieberle, P.: Quantitative model studies on the formation of aroma-active aldehydes and acids by *Strecker* type reactions. J. Agric. Food Chem. *48*, 434 (2000)

Hough, L., Phadnis, S.P.: Enhancement in the sweetness of sucrose. Nature *263*, 800 (1976)

Jenner, M.R.: Sucralose. How to make sugar sweeter. ACS Symposium Series *450*, p. 68 (1991)

Kiwitt-Haschemie, K., Renger, A., Steinhart, H.: A comparison between reductive-cleavage and standard methylation analysis for determining structural features of galactomannans. Carbohydrate Polymers *30*, 31 (1996)

Ledl, F., Severin, T.: Untersuchungen zur Maillard-Reaktion. XIII. Bräunungsreaktion von Pentosen mit Aminen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *167*, 410 (1978)

Ledl, F., Severin, T.: Untersuchungen zur Maillard-Reaktion. XVI. Bildung farbiger Produkte aus Hexosen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *175*, 262 (1982)

Ledl, F., Krönig, U., Severin, T., Lotter, H.: Untersuchungen zur *Maillard*-Reaktion. XVIII. Isolierung N-haltiger farbiger Verbindungen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *177*, 267 (1983)

Ledl, F.: Low molecular products, intermediates and reaction mechanisms. In: Amino-carbonyl reactions in food and biological systems (Eds.: Fujimaki, M., Namiki, M., Kato, H.), p. 569, Elsevier: Amsterdam. 1986

Ledl, F., Fritul, G., Hiebl, H., Pachmayr, O., Severin, T.: Degradation of *Maillard* products. In: Aminocarbonyl reactions in food and biological systems (Eds.: Fujimaki, M., Namiki, M., Kato, H.), p. 173, Elsevier: Amsterdam. 1986

Ledl, F.: Chemical Pathways of the *Maillard* Reaction. In: The *Maillard* Reaction in Food Processing, Human Nutrition and Physiology (Eds.: Finot, P.A. et al.) p. 19, Birkhäuser Verlag: Basel. 1990

Ledl, F., Schleicher, E.: Die *Maillard*-Reaktion in Lebensmitteln und im menschlichen Körper – neue Ergebnisse zu Chemie, Biochemie und Medizin. Angewandte Chemie *102*, 597 (1990)

Ledl, F., Glomb, M., Lederer, M.: Nachweis reaktiver *Maillard*-Produkte. Lebensmittelchemie *45*, 119 (1991)

Lehmann, J.: Chemie der Kohlenhydrate. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1976

Loewus, F.A., Tanner, W. (Eds.): Plant carbohydrates I, II. Springer-Verlag: Berlin. 1981/82

Nedvidek, W., Noll, P., Ledl, F.: Der Einfluß des *Strecker*abbaus auf die *Maillard*-Reaktion. Lebensmittelchemie *45*, 119 (1991)

Pagington, J.S.: β-Cyclodextrin and its uses in the flavour industry. In: Developments in food flavours (Eds.: Birch, G.G., Kindley, M.G.), p. 131, Elsevier Applied Science: London. 1986

Pigman, W., Horton, D. (Eds.): The Carbohydrates. 2nd edn., Academic Press: New York. 1970–1980

Pilnik, W., Voragen, F., Neukom, H., Nittner, E.: Polysaccharide. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 19, S. 233, Verlag Chemie: Weinheim. 1980

Preuß, A., Thier, H.-P.: Isolierung natürlicher Dickungsmittel aus Lebensmitteln zur capillargaschromatographischen Bestimmung. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *176*, 5 (1983)

Radley, J.A. (Ed.): Starch production technology. Applied Science Publ.: London. 1976

Rees, D.A.: Polysaccharide shapes. Chapman and Hall: London. 1977

Reilly, P.J.: Xylanases: structure and function. Basic Life Sci. *18*, 111 (1981)

Rodriguez, R., Jimenez, A., Fernandez-Bolanos, J., Guillen, R., Heredia, A.: Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. Trends Food Sci. Technol. *17*, 3 (2006)

Salunkhe, D.K., McLaughlin, R.L., Day, S.L., Merkley, M.B.: Preparation and quality evaluation of processed fruits and fruit products with sucrose and synthetic sweeteners. Food Technol. *17*, 203 (1963)

Scherz, H.: Verwendung der Polysaccharide in der Lebensmittelverarbeitung. In: Polysaccharide.

Eigenschaften und Nutzung (Hrsg.: Burchard, W.), S. 142, Springer-Verlag: Berlin. 1985

Scherz, H., Bonn, G.: Analytical Chemistry of Carbohydrates, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998

Scherz, H., Mergenthaler, E.: Analytik der als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Polysaccharide. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *170*, 280 (1980)

Schweizer, T.F.: Fortschritte in der Bestimmung von Nahrungsfasern. Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. *75*, 469 (1984)

Shallenberger, R.S.: Advanced sugar chemistry, principles of sugar stereochemistry. Ellis Horwood Publ.: Chichester. 1982

Sutherland, I.W.: Extracellular polysaccharides. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 531, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Von Sydow, E., Moskowitz, H., Jacobs, H., Meiselman, H.: Odor – Taste interaction in fruit juices. Lebensm. Wiss. Technol. *7*, 18 (1974)

Szente, L., Szeijtli, J.: Cyclodextrins as food ingredients. Trends Food Sci Technol. *15*, 137 (2004)

Voragen, A.G.J.: Technological aspects of functional food-related carbohydrates. Trends Food Sci. Technol. *9*, 328 (1998)

Waller, G.R., Feather, M.S. (Eds.): The *Maillard* reaction in foods and nutrition. ACS Symposium Series 215, American Chemical Society: Washington, D.C. 1983

Wells-Knecht, K.J., Brinkmann, E., Baynes, J.W.: Characterization of an imidazolium salt formed from glyoxal and N-hippuryllysine: a model for *Maillard* reaction crosslinks in proteins. J. Org. Chem. *60*, 6246 (1995)

Whistler, R.L. (Ed.): Industrial gums. 2nd edn., Academic Press: New York. 1973

Willats, W.G.T., Knox, J.P., Mikkelsen, J.D.: Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. Trends Food Sci. Technol. *17*, 97 (2006)

Yaylayan, V.: In search of alternative mechanisms for the *Maillard* reaction, Trends Food Sci Technol *1*, 20 (1990)

5 Aromastoffe

5.1 Einführung

5.1.1 Abgrenzung der Begriffe

Beim Verzehr eines Lebensmittels entsteht durch das Zusammenwirken von Geschmacks-, Geruchs- und Tastempfindungen ein Gesamtsinneseindruck, der im Deutschen mit „Geschmack“ und im Englischen mit „Flavour“ bezeichnet wird. Die am Zustandekommen des Geschmackseindruckes beteiligten Verbindungen lassen sich in *Geschmacksstoffe* und *Geruchsstoffe* oder *Aromastoffe* unterteilen. Es gibt aber auch Verbindungen, die sowohl auf den Geschmacks- als auch auf den Geruchssinn wirken.

Geschmacksstoffe sind bei Zimmertemperatur im allgemeinen nicht flüchtig. Sie werden deshalb nur mit den Geschmacksrezeptoren wahrgenommen. Als Geschmacksstoffe sind saure, süße, bittere und salzige Verbindungen von Bedeutung, die in verschiedenen Kapiteln behandelt werden (cf. z.B. 1.2.6, 1.3.3, 4.2.3, 8.8, 8.10, 22.3). Glutamat stimuliert den fünften Grundgeschmack (cf. 8.6.1).

Aromastoffe sind flüchtige Verbindungen, die mit den Geruchsrezeptoren wahrgenommen werden können. Sie erreichen die Rezeptoren beim Einziehen durch die Nase (orthonasale Wahrnehmung) und über den Rachenraum, nachdem sie beim Kauen freigesetzt worden sind (retronasale Wahrnehmung). Der Begriff Aromastoff wird ebenso wie der Begriff Geschmacksstoff wertfrei verwendet, denn dieselbe Verbindung kann in einem Lebensmittel an der Ausbildung der typischen Geruchs- und Geschmacksnote beteiligt sein und in einem anderen an einem Fehlgeruch oder Fehlgeschmack (*off-flavour*).

Tabelle 5.1. Beispiele für Schlüsselaromastoffe

Verbindung	Aroma	Vorkommen
(R)-Limonen	citrusartig	Orangensaft
(R)-1-p-Menthen-8-thiol	grapefruitartig	Grapefruitsaft
Benzaldehyd	bittermandelartig	Mandeln, Kirschen, Pflaumen
Neral/Geranial	zitronenartig	Zitrone
1-(p-Hydroxyphenyl)-3-butanon (Himbeerketon)	himbeerartig	Himbeere
(R)-(–)-1-Octen-3-ol	pilzartig	Champignons, Camembertkäse
(E,Z)-2,6-Nonadienal	gurkenartig	Gurke
Geosmin	erdig	Rote Rübe
trans-5-Methyl-2-hepten-4-on(Filberton)	nußartig	Haselnüsse
2-Furfurylthiol	röstig	Kaffee
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	karamelartig	Gebäck, Bier, Kaffee
2-Acetyl-1-pyrrolin	röstig	Weißbrotkruste

5.1.2 „Impact Compounds“ natürlicher Aromen

Die Menge der in einem Lebensmittel vorkommenden flüchtigen Verbindungen ist sehr gering (ca. 10–50 mg/kg). Sie besteht jedoch im allgemeinen aus einer Vielzahl von Komponenten. Insbesondere enthalten Lebensmittel, die durch thermische Prozesse allein (z.B. Kaffee) oder in Kombination mit einer Fermentation (z.B. Brot, Bier, Kakao, Tee) hergestellt werden, weit mehr als 800 flüchtige Verbindungen. Aber auch bei Obst und Gemüse ist häufig die Vielfalt sehr groß.
Sämtliche bekannten flüchtigen Verbindungen werden, nach Lebensmitteln und nach Verbindungsklassen geordnet, in einem Tabellenwerk (*Nijssen, L.M.* et al. 1999) publiziert. In der Ausgabe 1999, die auch als Database im Internet angeboten wird, sind insgesamt 7 100 Verbindungen bei über 450 Lebensmitteln aufgeführt.

Von den flüchtigen Verbindungen ist aber nur eine beschränkte Anzahl für das Aroma von Bedeutung. Als Aromastoffe kommen in erster Linie diejenigen Verbindungen in Betracht, deren Konzentrationen im Lebensmittel höher liegen als die Geruchs- und/oder Geschmacksschwellen (cf. „Aromawert“: 5.1.4). Von den Verbindungen, die unterhalb der Geruchs- und/oder Geschmacksschwelle liegen, tragen noch diejenigen zum Aroma bei, die in Mischungen diese Schwellen überschreiten (Beispiele für additive Effekte in 3.2.1.1, 20.1.7.8, 21.1.3.4).

Unter den Aromastoffen verdienen diejenigen Verbindungen besondere Beachtung, die das charakteristische Aroma eines Lebensmittels prägen und deshalb als Schlüsselaromastoffe („*character impact compounds*“) bezeichnet werden. Beispiele sind in Tab. 5.1 angegeben.

Die Abgrenzung der Aromastoffe von den übrigen flüchtigen Verbindungen ist bei wichtigen Lebensmitteln weit fortgeschritten. In den entsprechenden Kapiteln orientiert der Abschnitt „Aromastoffe“ jeweils über den gegenwärtigen Stand.

Tabelle 5.2. Geruchsschwellen einiger Aromastoffe in Wasser (20 °C)

Verbindung	Schwellenwert (mg/l)
Ethanol	100
Maltol	9
Furfural	3,0
Hexanol	2,5
Benzaldehyd	0,35
Vanillin	0,02
Himbeerketon	0,01
Limonen	0,01
Linalool	0,006
Hexanal	0,0045
2-Phenylethanal	0,004
Methylpropanal	0,001
Ethylbutyrat	0,001
(+)-Nootkaton	0,001
(−)-Nootkaton	1,0
Filberton	0,000 05
Methylthiol	0,000 02
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	0,000 002
1-p-Menthen-8-thiol	0,000 000 02

5.1.3 Schwellenkonzentration

Die Konzentration einer Verbindung, die gerade noch zur Erkennung ihres Geruches ausreicht, bezeichnet man als Geruchsschwelle (Erkennungsschwelle). Niedriger liegt die Wahrnehmungsschwelle, d.h. diejenige Konzentration, bei der die Verbindung schon wahrzunehmen ist, bei der aber noch nicht die Aromaqualität eindeutig festgestellt werden kann. Häufig werden Schwellenwerte durch Riechen (orthonasaler Wert) und durch Verkosten der Probe (retronasaler Wert) bestimmt. Von Ausnahmen abgesehen, sind in diesem Kapitel sind nur die orthonasalen Werte angegeben. Wie stark sich die ortho- und die retronasale Schwelle unterscheiden können, zeigt das Beispiel Carbonylverbindungen (cf. 3.7.2.1.9).

Anhand der Schwellenkonzentration kann die Aromawirksamkeit von Inhaltsstoffen verglichen werden. Tab. 5.2 zeigt an einigen Beispielen, daß zwischen einzelnen Aromastoffen große Unterschiede bestehen können, die sich über Konzentrationsbereiche von mehreren Zehnerpotenzen erstrecken.

Am Nootkaton, einem wesentlichen Aromastoff des Grapefruitschalenöls (cf. 18.1.2.6.3), wird sichtbar, daß sich Enantiomere erheblich in der Aromaintensität und gegebenenfalls (cf. 5.2.5 und 5.3.2.4) auch in der Aromaqualität unterscheiden können.

Die Schwellenkonzentration eines Aromastoffes ist u.a. von seinem Dampfdruck abhängig, der sich mit der Temperatur und mit dem Medium ändert. Wechselwirkungen mit anderen Geruchsstoffen können dazu führen, daß die Geruchsschwellen stark ansteigen. Wie groß der Effekt sein kann, zeigt ein Modellversuch, in dem die Geruchsschwellen von Verbindungen in Wasser bei An- und Abwesenheit von 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F) bestimmt wurden. Die Ergebnisse in Tab. 5.3 zeigen, daß HD3F den Schwellenwert des 4-Vinylguajacols nicht beeinflußt. Die Schwellenwerte der anderen Aromastoffe steigen dagegen in Gegenwart von HD3F an. Am stärksten ist der Effekt beim β-Damascenon, dessen Schwelle um den Faktor 90 zunimmt.

Tabelle 5.3. Einfluß von 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F) auf die Geruchsschwelle von Aromastoffen in Wasser

Verbindung	Schwellenwert (μg/l)		Verhältnis
	I[a]	II[b]	II zu I
4-Vinylguajacol	100	90	≈ 1
2,3-Butandion	15	105	7
2,3-Pentandion	30	150	5
2-Furfurylthiol	0,012	0,25	20
β-Damascenon	2×10^{-3}	0,18	90

[a] I, Geruchsschwelle der Verbindung in Wasser.
[b] II, Geruchsschwelle der Verbindung in einer wäßrigen HD3F-Lösung, deren Konzentration (6,75 mg/l, Konzentration (6,75 mg/l, Aromawert A = 115) so hoch ist wie in einem Kaffeegetränk.

Tabelle 5.4. Vergleich von Schwellenwerten[a] in Wasser und Bier

Verbindung	Schwelle (mg/kg) in	
	Wasser	Bier
n-Butanol	0,5	200
3-Methylbutanol	0,25	70
Dimethylsulfid	0,000 33	0,05
(E)-2-Nonenal	0,000 08	0,000 11

[a] Geruch und Geschmack.

Weitere Beispiele in diesem Buch, die zeigen, daß die Geruchsschwelle einer Verbindung ansteigt, wenn sie durch andere Geruchsstoffe beeinflußt wird, sind ein Vergleich von Schwellenwerten in Wasser und Bier (cf. Tab. 5.4) sowie in Wasser und in wäßrigem Ethanol (cf. 20.2.6.9).

5.1.4 Aromawert

Wie schon angedeutet, leisten Verbindungen mit hohen „Aromawerten" wesentliche Beiträge zum Aroma eines Lebensmittels. Der „Aromawert" A_x einer Verbindung wird gemäß der Definition

$$A_x = \frac{c_x}{a_x} \tag{5.1}$$

(c_x: Konzentration der Verbindung X im Lebensmittel, a_x: Geruchsschwelle (cf. 5.1.3) der Verbindung X im Lebensmittel) berechnet. Methoden zur Identifizierung entsprechender Verbindungen werden unter Punkt 5.2.2 besprochen.

Die Beurteilung flüchtiger Verbindungen auf der Basis des Aromawertes ist zunächst nur ein grobes Raster. Zusätzlich berücksichtigt werden muß die Abhängigkeit der Geruchsintensität von der Konzentration, die entsprechend einem allgemeingültigen Gesetz für physiologische Reize von *Stevens* wie folgt formuliert wird:

$$E = k \cdot (S - S_o)^n \tag{5.2}$$

E: Empfindungsintensität; k: Konstante; S: Reizstärke (Stimulanskonzentration); S_o: Schwellenreizstärke.

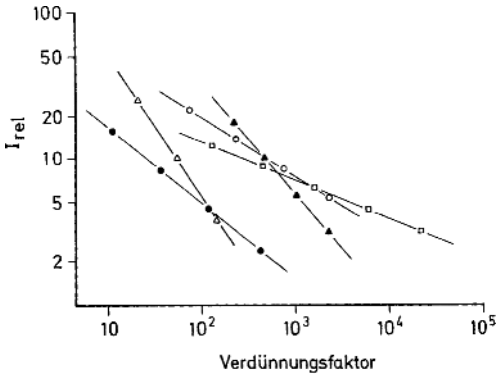


Abb. 5.1. Relative Geruchsintensität I_{rel} (Bezug: n-Butanol) in Abhängigkeit von der Stimulanskonzentration (nach *Dravnieks*, 1977)
Luft, gesättigt mit dem Aromastoff, wurde verdünnt. • – • – • α-Pinen, ○ – ○ – ○ 3-Methylbuttersäuremethylester, Δ – Δ – Δ Capronsäure, ▲ – ▲ – ▲ 2,4-Hexadienal, □ – □ – □ Hexylamin

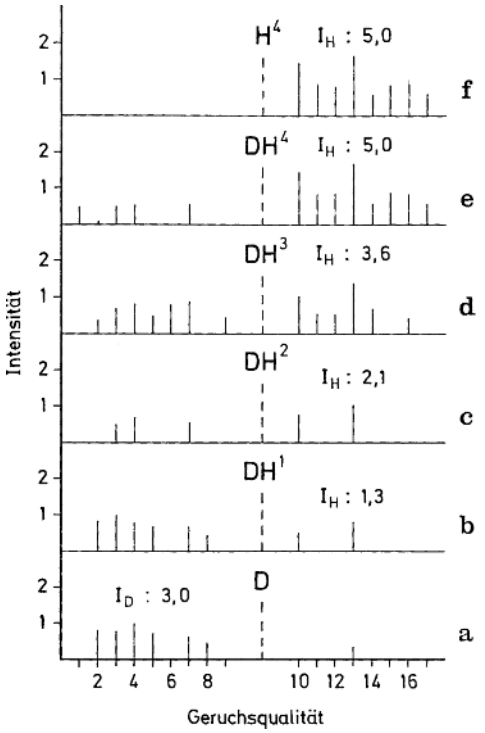


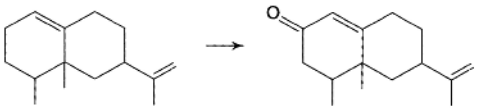
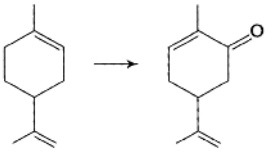
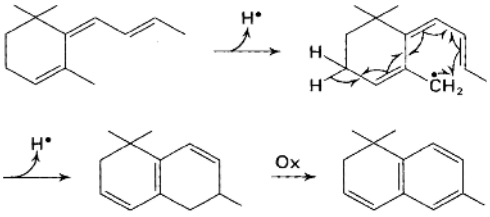
Abb. 5.2. Geruchsprofile von (E)-2-Decenal (D), (E)-2-Hexenal (H) und von Gemischen beider Aldehyde (nach *Laing u. Willcox*, 1983)
Folgende Konzentrationen (mg/kg) gelöst in Di-2-ethylhexylphthalat wurden untersucht: 50 (D); 2 (H^1); 3,7 (H^2); 11 (H^3) und 33 (H^4)
I_D bzw. I_H: Geruchsintensität der jeweiligen Konzentration von 2-trans-Decenal bzw. 2-trans-Hexenal. Geruchsqualität: *1* warm, *2* wie frisch gewaschen, *3* n. Karton, *4* ölig-fettig, *5* schal, *6* n. Farbe, *7* n. Kerzen, *8* ranzig, *9* n. Wanzen, *10* fruchtig, *11* n. Äpfeln, *12* n. Mandeln, *13* grün-grasig, *14* scharfstechend, *15* süß, *16* n. Bananen, *17* blumig. Die gestrichelte Linie trennt Aromaqualitäten von (E)-2-Decenal (linke Seite) und (E)-2-Hexenal

Die Beispiele in Abb. 5.1 zeigen, daß der Exponent n und damit die Abhängigkeit der Geruchsintensität von der Konzentration sehr unterschiedlich sein kann. Innerhalb einer Verbindungsklasse ist die Schwankungsbreite nicht so groß, z.B. $n = 0{,}50-0{,}63$ für Alkanale C_4-C_9.
Außerdem kommen additive Effekte in Betracht, die aber schwer abzuschätzen sind. Erste Aufschlüsse haben Untersuchungen von Mischungen ergeben. Sie zeigen, daß bei Komponenten mit ähnlichen Aromanoten sich die Intensitäten addieren, doch ist die Intensität der Mischung meist geringer als die Summe der Einzelintensitäten (cf. 3.2.1.1). Für Aromastoffe, die sich deutlich in der Note unterscheiden, wurde dagegen gefunden, daß sich das Geruchsprofil einer Mischung nur dann aus den Profilen der Komponenten additiv zusammensetzt, wenn die Geruchsintensitäten etwa gleich sind. Ist das Konzentrationsverhältnis so beschaffen, daß die Geruchsintensität einer Komponente überwiegt, dann bestimmt diese auch weitgehend bis vollständig das Geruchsprofil. Beispiele sind (E)-2-Hexenal und (E)-2-Decenal, deren Geruchsprofile sich deutlich unterscheiden (cf. Abb. 5.2, a u. 5.2, f). Die Geruchsnoten beider Aldehyde sind bei einem Verhältnis der Geruchsintensitäten von annähernd eins im Geruchsprofil der Mischung zu erkennen (Abb. 5.2, d). Dominiert jedoch die Geruchsintensität des Decenals (Abb. 5.2, b) bzw. Hexenals (Abb. 5.2, e), dann bestimmt die jeweilige Note das Geruchsprofil der Mischung.
Die Mischung in Abb. 5.2, c ergibt ein neuartiges Geruchsprofil, weil darin bestimmte Noten des Decenals (schal, n. Farbe, ranzig) und des Hexenals (n. Äpfeln, Mandeln, süß) nicht mehr zu erkennen sind.
Die Beispiele verdeutlichen, daß die Aromaprofile von Lebensmitteln, in denen dieselben Aromastoffe vorkommen, schon auf Grund quantitativer Unterschiede völlig verschieden sein können. Änderungen, z.B. in der Rezeptur oder im Herstellungsverfahren, die zu Konzentrationsverschiebungen bei den Aromastoffen führen, können die Balance so stören, daß ein Aromaprofil mit ungewohnten Merkmalen resultiert.

5.1.5 Aromafehler

Durch artfremde, in den betreffenden Lebensmitteln normalerweise nicht vorkommende Aromastoffe, durch den Verlust von Schlüsselaromastoffen oder durch Veränderungen im Konzentrationsverhältnis einzelner Aromastoffe kann ein Aromafehler („*off-flavour*“) entstehen. Über Ursachen für Aromafehler orientiert Abb. 5.3.

Tabelle 5.5. Aromafehler in Lebensmitteln

Lebensmittel	Aromafehler	Ursache
Milch	Sonnenlichtgeschmack	Fotooxidation (Riboflavin wirkt als Sensibilisator) von Methionin → Methional
Trockenmilch	bohnig	O_3-Gehalt der Luft zu hoch: Ozonolyse von 8,15- und 9,15-Isolinolsäure → 6-trans-Nonenal
Trockenmilch	leimig	Abbau von Tryptophan zu o-Aminoacetophenon
Milchfett	metallisch	Autoxidation von Pentaen- und Hexaenfettsäuren → Octa-1,cis-5-dien-3-on
Milchprodukte	malzig	Fehlfermentation durch *Streptococcus lactis var. maltigenes;* Bildung von Phenylacetaldehyd und 2-Phenylethanol aus Phenylalanin
Erbsen, tiefgefroren	heuartig	Gesättigte u. ungesättigte Aldehyde, Octa-3,5-dien-2-on, 3-Alkyl-2-methoxy-pyrazine, Hexanal
Orangensaft	Grapefruitnote	Oxidation (Metallkatalyse) oder Fotooxidation von Valencen zum Nootkaton: 
Orangensaft	Terpennote	Oxidation von d-Limonen zum Carvon 
Saft der Passionsfrucht	Aromaverflachung beim Pasteurisieren	Oxidation von (6-trans-2′-trans)-6-(But-2′-enyliden)-1,5,5-trimethylcyclohex-1-en zu 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin: 
Bier	Sonnenlichtgeschmack	Fotolyse von Humulon: Reaktion eines Spaltproduktes mit H_2S zu 3-Methyl-2-buten-1-thiol
Bier	Phenolische Note	Fehlfermentation: Decarboxylierung von Hydroxyzimtsäuren durch *Hafnia protea*

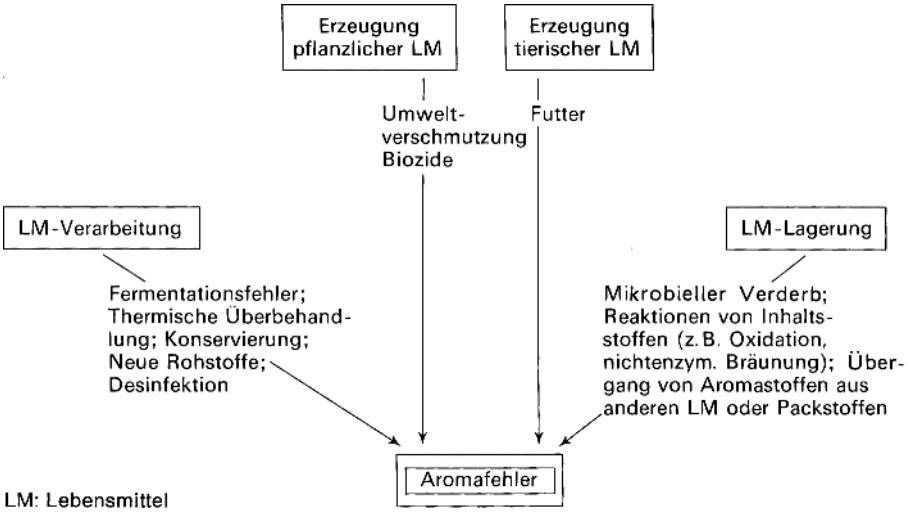
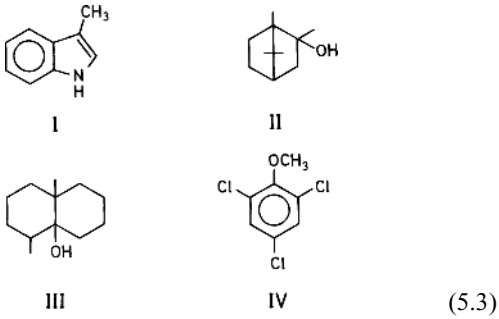


Abb. 5.3. Ursachen für das Auftreten von Aromafehlern

Bei einer geruchsaktiven Kontaminante, die über die Luft oder das Wasser ins Lebensmittel gelangt und sich dort anreichert, kann die Ermittlung der Herkunft recht schwierig sein, wenn erst durch die Anreicherung die Grenzkonzentration zur geruchlichen Wahrnehmung überschritten wird. In Tab. 5.5 sind Beispiele für einige Aromafehler angegeben, die bei der Herstellung und Lagerung von Lebensmitteln auftreten können.



(5.3)

Aus dem Stoffwechsel von Mikroorganismen stammen folgende Verbindungen, die in verschiedenen Lebensmitteln als Ursache von Aromafehlern identifiziert worden sind: Skatol (I; faekalisch, 10 μg/kg*), 2-Methylisoborneol (II; erdigmuffig, 0,03 μg/kg*) und Geosmin (III; erdig, (-) III: 0,01 μg/kg*, (+) III: 0,08 μg/kg*).

* Geruchsschwelle in Wasser.

Beim mikrobiellen Abbau von Pentachlorphenol, das als Fungizid eingesetzt wird, entsteht u.a. 2,4,6-Trichloranisol (IV). Es verursacht mit extrem niedriger Schwelle (3×10^{-5} μg/kg, Wasser) an „Schimmel" erinnernde Aromafehler (cf. 20.2.7).

Bis zu einem gewissen Grad werden unerwünschte durch typische Aromastoffe verdeckt.

Die Schwelle, ab der sich ein Aromafehler bemerkbar macht, kann deshalb im Lebensmittel vergleichsweise zum Wasser als Träger erheblich ansteigen, z.B. auf 0,2 μg/kg 2,4,6-Trichloranisol bei Trockenfrüchten.

5.2 Analyse

Bei den Aromastoffen handelt es sich um Substanzen, die zum Teil sehr reaktiv sind, aus den verschiedensten Verbindungsklassen stammen und in sehr geringen, doch unterschiedlichen Konzentrationen im Lebensmittel vorkommen. Die Schwierigkeiten der qualitativen und quantitativen Aromastoffanalyse beruhen auf diesen Merkmalen und darauf, daß zur Charakterisierung eines Aromastoffes sowohl die Ermittlung der chemischen Struktur als auch der sensorischen Eigenschaften gehört.

Die Ergebnisse von Aromastoffanalysen sind die Voraussetzung zur Entwicklung objektiver Methoden in der Lebensmitteltechnologie, mit

denen die Güte des Aromas von Rohstoffen und Produkten kontrolliert oder Veränderungen des Aromas bei der Prozeßführung erkannt werden können. Entsprechende Untersuchungen über Lebensmittelaromen erweitern darüber hinaus die Möglichkeiten der Aromatisierung mit naturidentischen Aromastoffen (cf. 5.5).
Für die Überwachung des Verkehrs mit Lebensmitteln bilden Daten über den natürlichen Gehalt eines Lebensmittels an Aromastoffen die Grundlage für den Nachweis einer unzulässigen Aromatisierung.
Die Aufklärung des Aromas eines Lebensmittels erfolgt schrittweise, wobei die folgenden instrumentellen und sensorischen Untersuchungen durchgeführt werden:

- Isolierung der flüchtigen Verbindungen.
- Unterscheidung der Aromastoffe von den übrigen Komponenten der flüchtigen Fraktion durch Verdünnungsanalysen.
- Anreicherung und Identifizierung.
- Quantifizierung und Berechnung von Aromawerten.
- Simulation des Aromas aufgrund der Analysenergebnisse.
- Weglaßversuche.

5.2.1 Isolierung

Die Menge an Ausgangsmaterial muß so gewählt werden, daß auch diejenigen Aromastoffe erfaßt werden, die in sehr niedrigen Konzentrationen (Bereich: μg/kg bis ng/kg) vorkommen, aber aufgrund noch darunter liegender Geruchsschwellen wesentliche Beiträge zum Aroma leisten. Die flüchtigen Verbindungen sollten möglichst unter milden Bedingungen aus dem Lebensmittel isoliert werden, da sonst leicht Artefakte durch Reaktionen entstehen können, die in Tab. 5.6 aufgeführt sind.
Besondere Schwierigkeiten treten bei Lebensmitteln auf, in denen Enzyme aktiv sind, die das Aroma verändern; z.B. spalten Hydrolasen am Aroma beteiligte Ester bei der Zerkleinerung von Obst und Gemüse und Lipoxygenasen bilden in Verbindung mit Hydroperoxid-Lyasen neue Aromastoffe. Durch Zusatz von Inhibitoren, z.B. $CaCl_2$, oder eine sehr schnelle Aufarbeitung der Probe versucht man, solche Störungen zu begrenzen. Zusätze von Methanol oder Ethanol zur Hemmung enzymkatalysierter Reaktionen sind in manchen Fällen hilfreich, können aber auch eine Veränderung des Aromas durch die Bildung von Estern und Acetalen aus Säuren bzw. Aldehyden zur Folge haben.
Bei den niedrigen pH-Werten, die in Früchten vorherrschen, können insbesondere die in Tab. 5.6 angegebenen nichtenzymatischen Reaktionen 4–7 die Isolierung von Aromastoffen durch Artefaktbildung beeinträchtigen. Bei der Konzentrierung von Isolaten aus erhitzten Lebensmitteln, insbesondere Fleisch, ist nicht auszuschließen, daß reaktive Substanzen wie z.B. Thiole, Amine und Aldehyde, so weit angereichert werden, daß sie u.a. zu heterocyclischen Aromastoffen kondensieren (Reaktion 8 in Tab. 5.6).
Lebensmittel, deren Aroma durch die *Maillard*-Reaktion entstanden ist, dürfen bei der Isolierung der Aromastoffe höchstens Temperaturen von 50 °C ausgesetzt werden. Bei höheren Temperaturen werden Aromastoffe zusätzlich gebildet, z.B. Thiole bei der Reduktion von Disulfiden durch Reduktone. Fette und Öle enthalten

Tabelle 5.6. Mögliche Veränderungen von Aromen während der Isolierung flüchtiger Verbindungen

Reaktion
Enzymatisch:
1. Hydrolyse von Estern (cf. 3.7.1)
2. Oxidative Spaltung ungesättigter Fettsäuren (cf. 3.7.2.3)
3. Hydrierung von Aldehyden (cf. 5.3.2.1)
Nichtenzymatisch:
4. Hydrolyse von Glykosiden (cf. 5.3.2.4 u. 3.8.4.4)
5. Lactone aus Hydroxysäuren
6. Cyclisierung von Di-, Tri- und Polyolen (cf. 5.3.2.4)
7. Dehydratisierung und Umlagerung tert.-Allylalkohole
8. Reaktionen von Thiolen, Aminen und Aldehyden im Aromakonzentrat (cf. 5.3.1.4)
9. Reduktion von Disulfiden durch Reduktone aus der *Maillard*-Reaktion.
10. Fragmentierung von Hydroperoxiden.

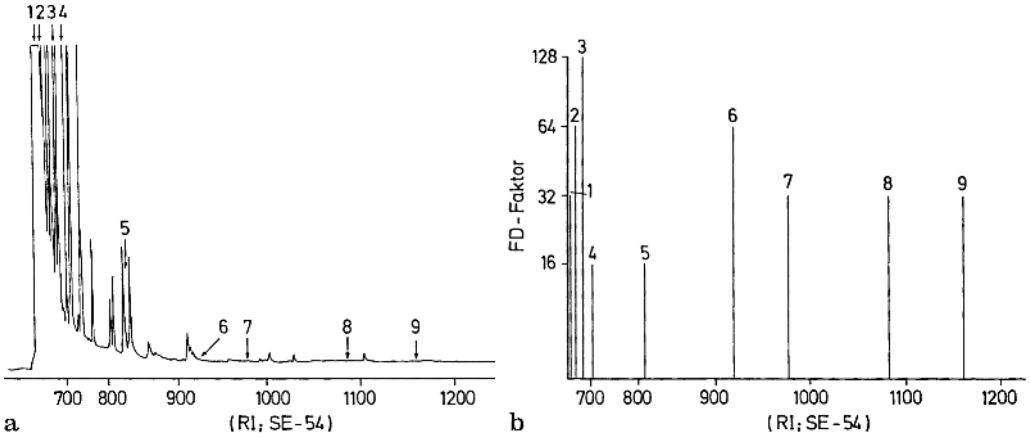


Abb. 5.4. Headspace-Analyse von Aromastoffen der Weißbrotkruste **a**, Kapillar-Gaschromatogramm (die Pfeile markieren die Positionen der Aromastoffe). **b** FD-Chromatogramm. Aromastoffe: *1* 2-Methylpropanal, *2* Diacetyl, *3* 3-Methylbutanal, *4* 2,3-Pentandion, *5* Buttersäure, *6* 2-Acetyl-1-pyrrolin, *7* 1-Octen-3-on, *8* 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, *9* (E)-2-Nonenal (nach *Schieberle* u. *Grosch*, 1992)

flüchtige und nichtflüchtige Hydroperoxide, die schon bei Temperaturen um 40 °C fragmentieren. Ein weiterer Punkt, der bei der Isolierung auch nicht außer acht gelassen werden darf, ist die unterschiedlich starke Bindung von Aromastoffen an die nichtflüchtigen Bestandteile eines Lebensmittels (cf. 5.4).

Die im Dampfraum über einem Lebensmittel anwesenden Aromastoffe können über eine *Headspace-Analyse* sehr schonend erfaßt werden (cf. 5.2.1.3). Die dabei isolierten Substanzmengen sind aber so gering, daß wichtige Aromastoffe, die in sehr niedrigen Konzentrationen im Lebensmittel vorliegen, nach der gaschromatographischen Trennung der Probe kein Detektorsignal ergeben, sondern nur durch Abriechen des Trägergasstromes festgestellt werden können. Am Beispiel der Aromastoffe der Weißbrotkruste wird dieser Unterschied in der Detektorempfindlichkeit deutlich (Abb. 5.4). Das Gaschromatogramm zeigt u.a. nicht die Aromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin und 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin an, die aufgrund hoher FD-Faktoren im FD-Chromatogramm (Definition in 5.2) für das Aroma von großer Bedeutung sind. Diese Aromastoffe können nur identifiziert werden, nachdem sie aus einer relativ großen Menge des Lebensmittels angereichert worden sind.

5.2.1.1 Destillation, Extraktion

Von wäßrig-flüssigen Lebensmitteln werden die flüchtigen Aromastoffe mit einem Teil des Wassers im Vakuum abdestilliert, wobei hochflüchtige Verbindungen mit besonders intensiv gekühlten Vorlagen abgefangen werden. Die im Destillat enthaltenen organischen Verbindungen werden durch Extraktion oder durch Adsorption an einer hydrophoben Matrix und *reversed-phase*-Chromatographie vom Wasser getrennt und vorfraktioniert.

Für die schonende destillative Isolierung der Aromastoffe aus wäßrigen Lebensmitteln empfiehlt sich die in Abb. 5.5 gezeigte Apparatur. Durch die kurzen Wege kann sehr schnell ein Kondensat gewonnen werden. Wie bei allen destillativen Verfahren sinkt die Ausbeute an Aromastoffen, wenn das Lebensmittel oder ein Extrakt fetthaltig ist (Tab. 5.7).

Das flüssige Lebensmittel oder der Extrakt tropft aus dem Trichter (*1* in Abb. 5.5) in den Destillationskolben, der im Wasserbad (*2*) auf 35–40 °C erwärmt wird. Die aufsteigenden Dämpfe werden in der Glocke (*3*) kondensiert und in der Vorlage (*4*) gekühlt aufgefangen. Das *Dewar*-Gefäß (*5*) schützt die Vakuum-Pumpe (Unterdruck 10^{-3} Pa).

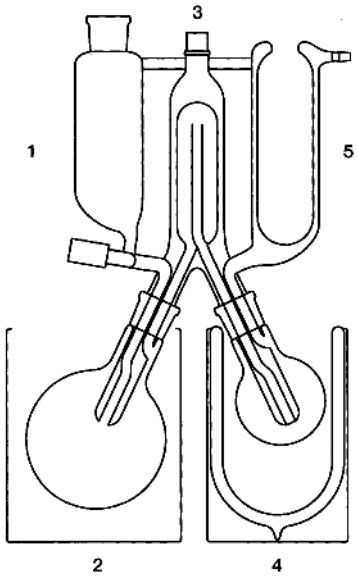


Abb. 5.5. Apparatur zur Destillation von Aromastoffen aus Lebensmitteln (Erklärung im Text. Nach *Engel* et al., 1999)

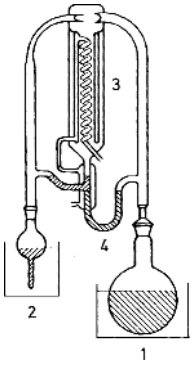


Abb. 5.6. Apparatur nach *Likens* und *Nickerson* zur simultanen Destillation und Extraktion flüchtiger Verbindungen. *1* Kolben mit wäßriger Probe und Heizbad, *2* Kolben mit Lösungsmittel (z.B. Pentan) und Heizbad, *3* Kühler, *4* Trennung des Kondensates in Extrakt (obere Phase) und Wasser

Feste Lebensmittel werden zunächst extrahiert, wobei ein Zusatz von Wasser zur Erhöhung der Aromastoffausbeute erforderlich sein kann.
Destillation und Extraktion können auch simultan mit der Apparatur nach *Likens-Nickerson* (Abb. 5.6) durchgeführt werden.

Tabelle 5.7. Ausbeuten an Aromastoffen bei der Destillation im Vakuum[a]

Aromastoff (Menge)[a]	Ausbeute[b] (%)	
	Modell I	Modell II
3-Methylbuttersäure (1,9 μg)	91	31
Phenylacetaldehyd (4,2 μg)	84	21
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (2,2 μg)	100	3,3
2-Phenylethanol (3,7 μg)	100	10,7
(E,E)-2,4-Decadienal (1,4 μg)	100	3,4
(E)-β-Damascenon (0,9 μg)	100	2,8
Vanillin (3,7 μg)	100	0,4

[a] Menge in der Modell-Lösung: I in Diethylether (50 ml), II in Mischung aus Diethylether (50 ml) (50 ml)und Triglyceriden (50 ml).
[b] Destillation mit der Apparatur in Abb. 5.5 bei 35 °C.

Dabei werden in der Regel niedrig siedende Lösungsmittel angewandt, um die nachfolgende Konzentrierung der Aromastoffe zu erleichtern. Das Verfahren wird deshalb unter Normaldruck oder leichtem Unterdruck durchgeführt. Die thermische Belastung, die sich dadurch für das Lebensmittel ergibt, kann zu Reaktionen führen (Beispiele in Tab. 5.6), die die Aromazusammensetzung verändern. So zeigt das Beispiel in Tab. 5.8, in welchem Umfang einige Aromastoffe bei der simultanen Destillation/Extraktion aus Glykosiden freigesetzt werden.

Tabelle 5.8. Vergleich von Destillation i. Vakuum (I) mit simultaner Destillation/Extraktion (II) bei der Isolierung von Aromastoffen aus Kirschsaft

Aromastoff	I[a]	II[a]
Benzaldehyd	202	5 260
Linalool	1,1	188

[a] Angaben in μg/l; die Verluste, die bei der Isolierung der Aromastoffe auftreten, sind berücksichtigt.

5.2.1.2 Gas-Extraktion

Aus festen oder flüssigen Proben können die flüchtigen Verbindungen mit einem inerten Gas (z.B. N_2, He) extrahiert und durch Adsorption an einem porösen Kunststoffgranulat (Tenax GC, Porapak Q, Chromosorb 105) gesammelt werden. Da Wasser von den Polymeren nur geringfügig retardiert wird (Tab. 5.9), erfolgt die Desorption zur Gewinnung eines wasserfreien Konzentrates gestuft. Bei niedriger Temperatur wird das Wasser aus den Polymeren eluiert und bei erhöhter Temperatur werden die übrigen flüchtigen Verbindungen mit einem Trägergas in eine gekühlte Vorlage gespült, die z.B. an einen Gaschromatographen angeschlossen werden kann.

Tabelle 5.9. Relative Retentionszeiten (t_{rel}) einiger Verbindungen bei der Gaschromatographie an Porapak Q (Styrol-Divinylbenzol-Polymerisat) (T: 55 °C)

Verbindung	t_{rel}	Verbindung	t_{rel}
Wasser	1,0	Ethylthiol	20,2
Methanol	2,3	Dimethylsulfid	19,8
Ethanol	8,1	Ameisensäure-ethylester	6,0
Acetaldehyd	2,5		
Propanal	15,8		
Methylthiol	2,6		

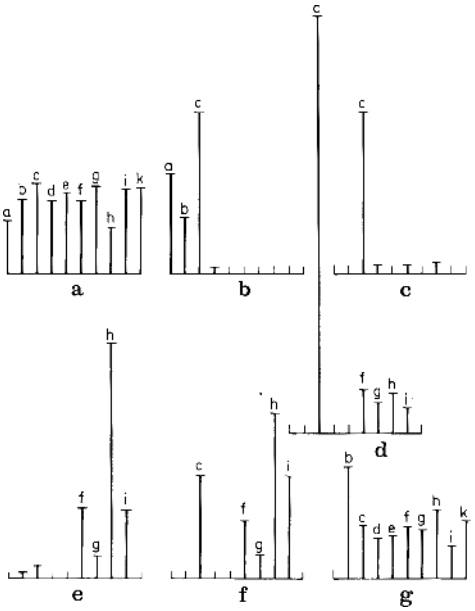


Abb. 5.7. Vergleich von Methoden, die zur Isolierung von Aromastoffen angewandt werden (nach Jennings, and Filsoof (1977) *Jennings* u. *Filsoof*, 1977)
a Ausgangslösung: *a* Ethanol, *b* 2-Pentanon, *c* Heptan, *d* Pentanol, *e* Hexanol, *f* Ameisensäurehexylester, *g* 2-Octanon, *h* d-Limonen, *i* Essigsäureheptylester, *k* γ-Heptalacton; **b** Headspace-Analyse von **a; c** von a werden 10 µl in 100 ml Wasser gelöst, dann Headspace-Analyse; **d** wie c, aber zu 80% gesättigt mit NaCl; **e** wie c, Elution mit N_2 in Porapak Q; **f** wie c, Elution mit N_2 in Tenax GC; **g** wie e, Destillation-Extraktion (cf. Abb. 5.6)

5.2.1.3 Headspace-Analyse

Die Durchführung einer Headspace-Analyse ist einfach: Das Lebensmittel wird in einem verschlossenen Gefäß temperiert bis die flüchtigen Verbindungen ihre Gleichgewichtskonzentrationen in der Gasphase erreicht haben. Mit einer Spritze wird ein bestimmtes Volumen aus dem Dampfraum über dem Lebensmittel abgezogen und zur gaschromatographischen Analyse auf eine geeignete Trennsäule injiziert (statische Headspace-Analyse). Da der Wassergehalt und ein zu großes Volumen der Probe erheblich die Trennleistung der Gaschromatographie mindern, werden nur die mengenmäßig herausragenden flüchtigen Verbindungen vom Detektor angezeigt. Die statische Headspace-Analyse leistet einen wertvollen Beitrag, wenn die Positionen der Aromastoffe im Chromatogramm olfaktometrisch ermittelt werden (cf. 5.2.2.2).
Eine Steigerung der Ausbeute ist möglich, wenn die flüchtigen Verbindungen wie im vorigen Abschnitt beschrieben mit einem Gas extrahiert und durch Adsorption an einem Polymeren angereichert werden (dynamische Headspace-Analyse). Es ist aber sehr schwierig, eine Probe zu erhalten, deren Zusammensetzung dem ursprünglichen Konzentrationsverhältnis der flüchtigen Verbindungen über dem Lebensmittel entspricht. Ein Modellversuch (Abb. 5.7) verdeutlicht die Probleme: Die Proben (e) und

(f), die durch Adsorption an verschiedenen Polymeren gewonnen worden sind, differieren untereinander und auch von Probe (b), der direkten Headspace-Analyse. Durch Variation der Gasextraktion (Trägergasmenge, Zeit) kann die Übereinstimmung zwar verbessert werden, doch bleiben erhebliche Differenzen.
Ein Vergleich der Proben (a) und (g) in Abb. 5.7 zeigt, daß das Ergebnis der Destillation-Extraktion die Zusammensetzung der Ausgangslösung relativ gut wiedergibt, wenn man vom Ethanol absieht, jedoch ist die Bildung von Artefakten kritisch (cf. 5.2.1.1).

5.2.2 Sensorische Relevanz

Bei vielen früheren Untersuchungen über die Zusammensetzung von Aromen hat man jede flüchtige Verbindung als Aromastoff angesehen.
Listen mit Hunderten von Verbindungen sind für viele Lebensmittel erarbeitet worden, doch es blieb offen, welche davon tatsächlich als Aromastoffe von Bedeutung sind und inwieweit wichtige Aromastoffe, die in sehr niedrigen Konzentrationen vorkommen, erfaßt worden sind.
Inzwischen konzentrieren sich die Untersuchungen auf diejenigen Verbindungen, die wesentliche Beiträge zum Aroma leisten. Die Positionen dieser Verbindungen im Gaschromatogramm werden mit Hilfe von Verdünnungsanalysen erkannt, wobei die folgenden beiden Methoden, die auf dem Aromawert-Konzept (cf. 5.1.4) beruhen, zur Anwendung kommen.

5.2.2.1 Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEVA)

Zur Durchführung einer AEVA wird das destillativ gewonnene Konzentrat der Aromastoffe gaschromatographisch an einer Kapillarsäule getrennt und zur Ermittlung der Retentionszeiten von Aromastoffen wird der Trägergasstrom nach dem Verlassen der Trennsäule abgerochen (GC/Olfaktometrie). Die sensorische Beurteilung eines einzigen gaschromatographischen Durchlaufs, die häufiger in der Literatur angewendet wird, hat wenig Aussagekraft, da die Wahrnehmung von Aromastoffen im Trägergasstrom von Einflußgrößen abhängt, die mit dem Aromawert nichts zu tun haben, z.B. von der Menge des aufgearbeiteten Lebensmittels, vom Grad der Konzentrierung der flüchtigen Fraktion und von der Probenmenge, die gaschromatographisch getrennt wird.
Diese Einflüsse werden eliminiert, wenn man die flüchtige Fraktion schrittweise mit dem Lösungsmittel verdünnt und jede Verdünnung gaschromato-graphisch/olfaktometrisch analysiert. Das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis kein Aromastoff mehr wahrgenommen werden kann. Auf diese Weise wird für jeden Aromastoff, der im Gaschromatogramm auftritt, ein Verdünnungsfaktor 2^n (n = Anzahl der $1 + 1$ Verdünnungen) bestimmt. Er wird als „*flavour dilution (FD) factor*“ bezeichnet und gibt an, mit wieviel Teilen Lösungsmittel der Aromaextrakt verdünnt werden muß, bis der Aromawert auf $A_x = 1$ abgesunken ist.
Bei einer etwas aufwendigeren Variante der Verdünnungsanalyse wird zusätzlich die Dauer jedes Geruchseindruckes in ein EDV-System eingegeben und es werden CHARM-Werte (CHARM: Akronym für Combined Hedonic Response Measurement) berechnet, die den Aromawerten proportional sind.
Das Ergebnis einer AEVA kann als Diagramm dargestellt werden, in dem der FD-Faktor über der Retentionszeit in Form des Retentionsindex (RI) aufgetragen ist und das als FD-Chromatogramm bezeichnet wird.
In den Abb. 5.4 und 5.8 sind als Beispiele die FD-Chromatogramme der flüchtigen Verbindungen von Weißbrot bzw. Pommes frites dargestellt.
Die Identifizierungsexperimente konzentrieren sich nun auf die Aromastoffe, die im FD-Chromatogramm mit höheren FD-Faktoren erscheinen. Um alle wichtigen Aromastoffe zu erfassen, darf der berücksichtigte Bereich der FD-Faktoren aber nach unten nicht zu eng angesetzt werden, denn Ausbeuteunterschiede verschieben die Konzentrationsverhältnisse. Bei labilen Verbindungen sind erhebliche Verluste möglich und bei Anwendung von Destillationsverfahren sinkt die Ausbeute mit steigendem Molekulargewicht der Aromastoffe.

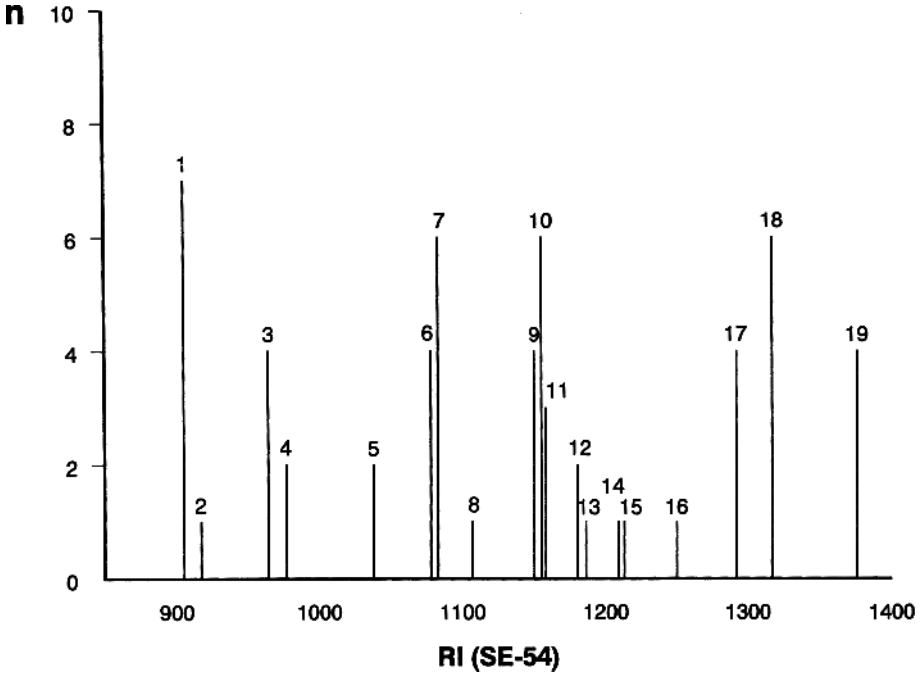


Abb. 5.8. FD-Chromatogramm der flüchtigen Fraktion von Pommes frites. Ordinate: n, Anzahl der 1 + 1 Verdünnungen. Abszisse: Retentionsindex (RI) auf der Kapillare SE-54. Folgende Aromastoffe wurden identifiziert: *1* Methional, *2* 2-Acetyl-1-pyrrolin, *3* Dimethyltrisulfid, *4* 1-Octen-3-on, *5* Phenylacetaldehyd, *6* 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin, *7* 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, *8* Nonanal, *9* (Z)-2-Nonenal, *10* 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin, *11* (E)-2-Nonenal, *12* 2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazin, *13* 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin, *14* Dimethyltetrasulfid, *15* (E,E)-2,4-Nonadienal, *16* (Z)-2-Decenal, *17* (E,Z)-2,4-Decadienal, *18* (E,E)-2,4-Decadienal, *19* trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal (nach *Wagner* u. *Grosch*, 1997)

Im Fall von Pommes frites wurden die im Bereich der FD-Faktoren $2^1 - 2^7$ in Abb. 5.8 erscheinenden 19 Aromastoffe identifiziert (cf. Legende von Abb. 5.8).

Auf Grund hoher FD-Faktoren kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, daß Methional, 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2,3-Diethyl-5-methyl-pyrazin und (E,E)-2,4-Decadienal wesentlich zum Aroma von Pommes frites beitragen.

5.2.2.2 Headspace GC-Olfaktometrie

Bei der Gewinnung von Proben für die AEVA gehen leichtflüchtige Aromastoffe verloren bzw. werden bei der Gaschromatographie vom Lösungsmittelpeak verdeckt; z.B. Methanthiol, Acetaldehyd. Ergänzend zur AEVA wird deshalb, wie in Abb. 5.2.2.2 dargestellt, eine Probe aus dem Gasraum über dem Lebensmittel gezogen, in den Gaschromatographen injiziert, vom Trägergasstrom in eine Kühlfalle transportiert und dort konzentriert. Nach schneller Verdampfung wird die Probe vom Trägergas in eine Kapillartrennsäule gespült und dann chromatographiert.

Am Ende der Kapillaren riecht der Experimentator den Trägergasstrom ab und stellt fest an welchen Positionen des Chromatogramms, das gleichzeitig von einem Detektor registriert wird, Aromastoffe erscheinen.

Zur Durchführung einer Verdünnungsanalyse wird das Volumen der Head-spaceprobe schrittweise verringert bis kein Aromastoff mehr bei der Gaschromatographie-Olfaktometrie wahrzunehmen ist. In unserem Beispiel Pommes frites wurde z.B. in der 6. Verdünnung der Geruch von Methanthiol, Methylpropanal und Dimethyltrisulfid wahrgenommen, in der 7. dagegen nur noch der

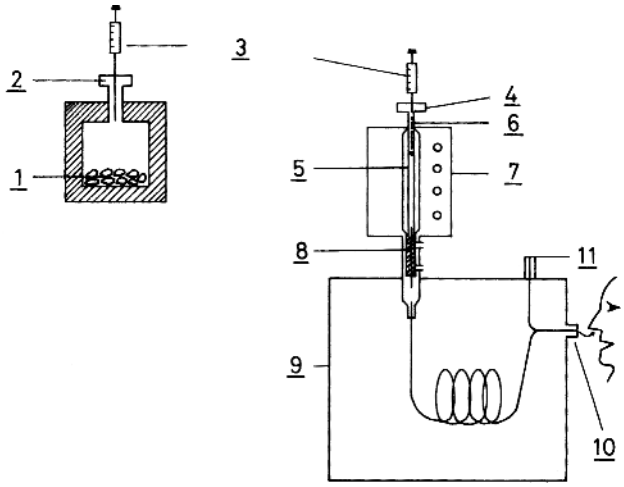


Abb. 5.9. Apparatur zur Gaschromatographie-Olfaktometrie statischer Headspaceproben. *1* Probe in thermostatisiertem Glasgefäß, *2* Septum, *3* gasdichte Spritze, *4* Injektor, *5* hydrophobiertes Glasrohr, *6* Trägergas z.B. Helium, *7* Purge und Trap-System, *8* Kühlfalle, *9* Gaschromatograph mit Kapillarsäule, *10* Sniffing port, *11* Flammenionisationsdetektor

von Methanthiol. Die 8. Verdünnung war geruchlos. Weitere Versuche ergaben, daß Methanthiol tatsächlich zu den Schlüsselaromastoffen von Pommes frites gehört.

5.2.3 Anreicherung

Enthält das Aromakonzentrat Phenole, Säuren oder Basen, so ist deren Abtrennung durch Extraktion mit Alkali bzw. Säure und gesonderte Analyse zweckmäßig.

Das neutrale Aromakonzentrat enthält in der Regel aber noch so viele Komponenten, daß es auch mit einer Dünnfilmkapillare höchster Trennleistung gaschromatographisch nicht gelingt, sämtliche Verbindungen zu trennen. Vortrennungen sind notwendig, die durch Flüssig-Chromatographie, präparative Gas- oder Hochdruckflüssigkeitschromatographie erfolgen können. Wie das Beispiel Kaffeearoma in Tab. 5.10 zeigt, gelingt eine Vortrennung von Aromaextrakten durch Chromatographie an Kieselgel. Zur Lokalisierung der Aromastoffe wird jede der vier Fraktionen gaschromatographisch-olfaktometrisch analysiert.

Manche flüchtige Verbindung ist in so niedriger Konzentration aromaaktiv, daß die säulenchromatographische Anreicherung noch keine Identifizierung erlaubt, z.B. im Kaffee 3-Methyl-2-butenthiol (Fraktion A in Tab. 5.10) und die beiden Methoxypyrazine (Fraktion B). Die weite-

Tabelle 5.10. Säulenchromatographische Vortrennung eines Aromastoffextraktes von geröstetem Kaffee

Fraktion[a]	Aromastoff
A	2-Methyl-3-furanthiol, 2-Furfurylthiol, Bis(2-methyl-3-furyl)disulfid, 3-Methyl-2-butenthiol
B	2,3-Butandion, 3-Methylbutanal, 2,3-Pentandion, Trimethylthiazol, 3-Mercapto-3-methylbutylformiat, 3-Isopropyl-2-methoxypyrazin, Phenylacetaldehyd, 3-Isobutyl-2-methoxypyrazin, 5-Methyl-5(H)-cyclopentapyrazin, p-Anisaldehyd, (E)-β-Damascenon
C	Methional, 2-Ethenyl-3,5-dimethylpyrazin, Linalool,2,3-Diethyl-5-methylpyrazin, Guajacol, 2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazin, 4-Ethylguajacol, 4-Vinylguajacol
D	2-/3-Methylbuttersäure, Trimethylpyrazin, 3-Mercapto-3-methyl-1-butanol, 5-Ethyl-2,4-dimethylthiazol, 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 3,4-Dimethyl-2-cyclopentenol-1-on, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, 5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanon, 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon, 5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanon, Vanillin

[a] Chromatographie bei 10–12 °C an einer Kieselgel-Säule (24 × 1 cm, deaktiviert mit 7% Wasser); Elution mit Pentan-Diethylether Gemischen (50 ml, 95 + 5, v/v, Fraktion A; 30 ml, 75 × 25, v/v, Fraktion B; 30 ml, 1 + 1, v/v, Fraktion C) und mit Diethylether (100 ml, Fraktion D).

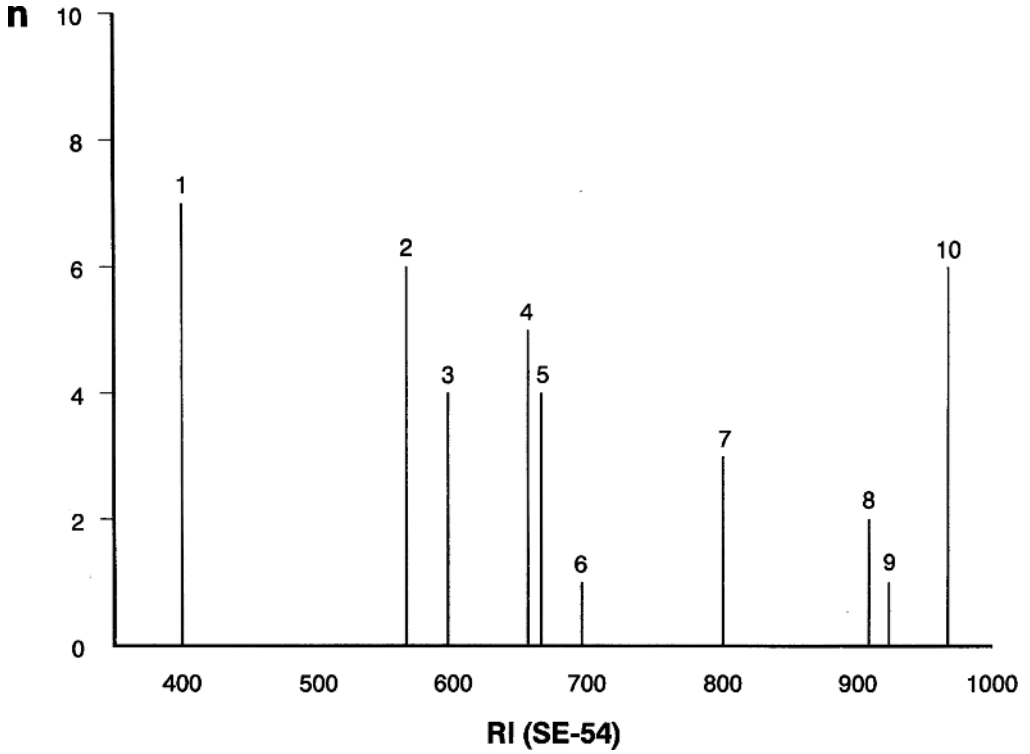


Abb. 5.10. FD-Chromatogramm statischer Headspaceproben von Pommes frites. Ordinate: n, Anzahl der 1 + 1 Verdünnungen. Abszisse: Retentionsindex (RI) an der Kapillare SE-54. Folgende Aromastoffe wurden identifiziert: *1* Methanthiol, *2* Methylpropanal, *3* 2,3-Butandion, *4* 3-Methylbutanal, *5* 2-Methylbutanal, *6* 2,3-Pentandion, *7* Hexanal, *8* Methional, *9* 2-Acetyl-1-pyrrolin, *10* Dimethyltrisulfid (nach *Wagner* u. *Grosch*, 1997)

re Anreicherung gelingt in den meisten Fällen mit Hilfe der multidimensionalen Gaschromatographie (MGC). Die Fraktion, die den unbekannten Aromastoff enthält, wird zunächst an einer polaren Kapillare vorgetrennt. Das Eluat, in dem er vorkommt, wird herausgeschnitten, an einer unpolaren Kapillare rechromatographiert und schließlich massenspektrometrisch analysiert. Die MGC wird auch bei der quantitativen Analyse zur Vorreinigung von Analyt und internem Standard (cf. 5.2.6.1) eingesetzt.

5.2.4 Chemische Struktur

Massenspektrometrische Untersuchungen stehen bei der Strukturaufklärung der Aromastoffe zunächst im Vordergrund, da die Substanzmengen, die bei der gaschromatographischen Trennung eluiert werden, im allgemeinen noch für ein auswertbares Spektrum ausreichen. Ist die entsprechende Referenzsubstanz verfügbar, so basiert die Identifizierung des Aromastoffes auf der Übereinstimmung im Massenspektrum, in den Retentionsindices an mindestens zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität und in den Geruchsschwellen, die gaschromatographisch/olfaktometrisch verglichen werden. Ist die Referenzsubstanz nicht verfügbar, so ist folgende Vorgehensweise zur Identifizierung des Aromastoffes geeignet:

Der Aromastoff wird soweit angereichert, daß ein ^{1}H-NMR-Spektrum und gegebenenfalls auch ein ^{13}C-Spektrum gemessen werden können. Ein Beispiel ist die Identifizierung des charakteristischen Aromastoffes gerösteter Haselnüsse, dessen Massenspektrum (Abb. 5.11, a) auf eine un-

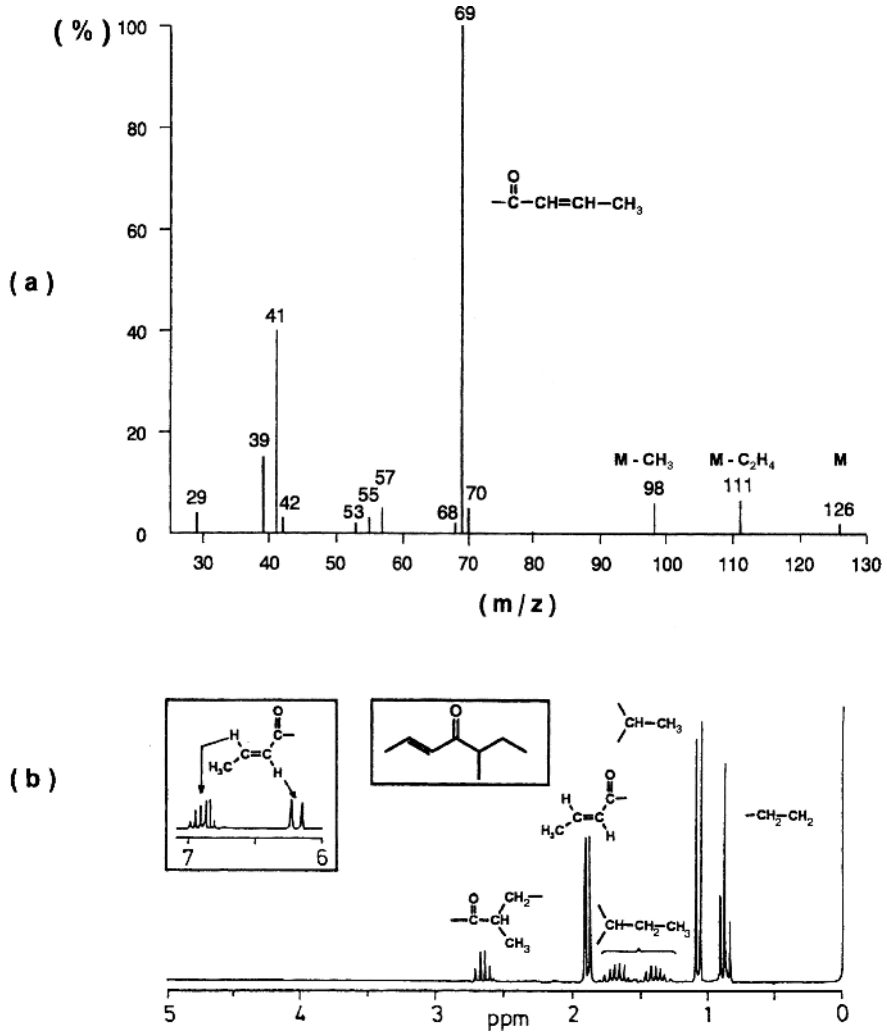


Abb. 5.11. Instrumentelle Analyse des 5-Methyl(E)-2-hepten-4-on (nach *Emberger*, 1985) **a** Massenspektrum, **b** ^{1}H-NMR-Spektrum (Diskussion im Text)

gesättigte Carbonylverbindung mit der Molmasse 126 hinweist. In Verbindung mit den Strukturelementen, die das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 5.11, b) zeigt, wurde vorgeschlagen, daß es sich bei dem Aromastoff um 5-Methyl-(E)-2-hepten-4-on (Filberton) handelt.

Selbstverständlich gehörte zur Identifizierung noch die Synthese des vorgeschlagenen Aromastoffes und die Absicherung, daß dessen chromatographische und sensorische Eigenschaften mit denjenigen des unbekannten Aromastoffes übereinstimmen.

5.2.5 Enantioselektive Analyse

Bei chiralen Aromastoffen ist die Ermittlung der absoluten Konfiguration sowie die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses, das meistens als Enantiomerenüberschuß *(„enantiomeric excess", ee)* angegeben wird, von besonderem Interesse, da sich die Enantiomeren einer Verbindung in der Geruchsqualität und -schwelle erheblich unterscheiden können. Ein eindrucksvolles Beispiel, das zeigt wie unterschiedlich die Geruchsaktivität von Enantiomeren sein kann,

Tabelle 5.11. Geruchsschwellenwerte diastereomerer 3a,4,5,7a-Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(3H)-benzofuranone

Nr.[a]	Stereoisomer-Konfiguration	Geruchsschwelle (ng/L Luft)
1	(3S,3aS,7aS)	0,007–0,014
2	(3R,3aR,7aR)	14–28
3	(3R,3aR,7aS)	> 1 000
4	(3R,3aS,7aS)	8–16
5	(3S,3aR,7aR)	0,05–0,2
6	(3S,3aS,7aR)	0,00001–0,00004
7	(3S,3aR,7aS)	80–160
8	(3R,3aS,7aR)	> 1 000

[a] Numerierung wie in Abb. 5.12.

ist das 3a,4,5,7a-Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(3H)-benzofuranon (Weinlacton), dessen vier Enantiomerenpaare an einer chiralen Phase gaschromatographisch getrennt worden sind (Abb. 5.12). Die niedrigste Geruchsschwelle der acht Diastereomere zeigt das 3S,3aS,7aR-Enantiomer (Nr. 6 in Tab. 5.11), dessen Identifizierung in Wein (cf. 20.2.6.9) zu dem Namen Weinlacton geführt hat. Zwei Diastereomere (Nr. 3 und 8) sind geruchlos. Die Bestimmung des ee-Wertes kann zum Nachweis einer Aromatisierung mit einem synthetischen chiralen Aromastoff dienen, da in vielen Fällen bei der Biosynthese chiraler Aromastoffe ein Enantiomer bevorzugt gebildet wird (Beispiele in Tab. 5.12). Im Unterschied zur Biosynthese ergibt die chemische Synthese das Racemat, das aus wirtschaftlichen Gründen meistens nicht gespalten wird. Der Zusatz eines solchen Aromastoffes kann durch eine enantio-selektive Analyse festgestellt werden, wenn gesicherte Daten über den Enantiomerenüberschuß der Verbindung in dem betrachteten Lebensmittel vorliegen. Es ist u.a. zu beachten, daß sich der ee-Wert bei der Verarbeitung eines Lebensmittels ändern kann, z.B. sinkt der des Filbertons beim Rösten von Haselnüssen (cf. Tab. 5.12).

Zur Bestimmung der ee-Werte wird häufig die enantioselektive gaschromatographische Analyse des Aromastoffes an einer chiralen Phase, z.B. peralkylierten Cyclodextrinen, angewandt. Mit dieser Methode wurden u.a. Himbeerfruchtsaft-

Tabelle 5.12. Enantiomerer Überschuß (ee) chiraler Aromastoffe in einigen Lebensmitteln

Aromastoff	Lebensmittel	ee (%)
R(+)-γ-Decalacton	Pfirsich Aprikose Mango Erdbeere Ananas Maracuja	> 80
R(+)-δ-Decalacton	Milchfett	> 80
R(+)-trans-α-Ionon	Himbeere	92,4
	Karotte	90,0
	Vanilleschote	94,2
R(–)-1-Octen-3-ol	Champignon Pfifferling	> 90
S(+)-E-5-Methyl-2-hepten-4-on (Filberton)	Haselnuß	60–68
	Haselnuß, geröstet	40–45
R-3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (Sotolon)	Sherry	ca. 30

konzentrate auf eine unerlaubte Aromatisierung mit trans-α-Ionon untersucht. In Abb. 5.13 sind die Gaschromatogramme von trans-α-Ionon aus zwei verschiedenen Proben wiedergegeben. Die geringen Überschüsse des R-Enantiomeren von ee = 8% (Konzentrat A) und ee = 24% (B) sind wahrscheinlich auf die Zugabe von synthetischem trans-α-Ionon-Racemat zum Fruchtsaftkonzentrat zurückzuführen, denn im natürlichen Aroma (C) beträgt ee 92,4%.

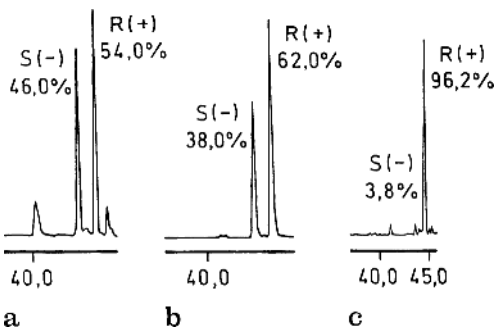


Abb. 5.13. Enantioselektive gaschromatographische Analyse von trans-α-Ionon in Aromaextrakten verschiedener Himbeerfruchtsaftkonzentrate (nach *Werkhoff* et al., 1990): **a** und **b** Proben mit naturidentischem Aroma, **c** natürliches Aroma

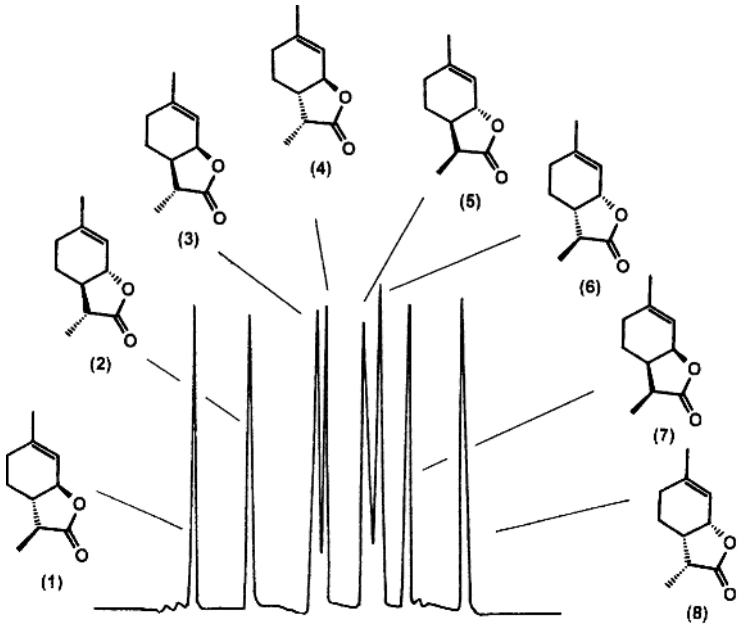


Abb. 5.12. Gaschromatogramm der Diasteromeren des 3a,4,5,7a-Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(3H)-benzofuranons (Weinlacton) an einer chiralen Phase (nach *Guth*, 1996)

Tabelle 5.13. Geruchsschwellen von Aromastoffen in Luft und in Wasser

Verbindung	Geruchsschwelle in		
	Luft (a) (ng/L)	Wasser (b) (μg/L)	b/a
β-Damascenon	0,003	0,002	$6{,}7 \times 10^2$
Methional	0,12	0,2	$1{,}6 \times 10^3$
2-Methylisoborneol	0,009	0,03	$3{,}3 \times 10^3$
2-Acetyl-1-pyrrolin	0,02	0,1	5×10^3
4-Vinylguajacol	0,6	5	$8{,}3 \times 10^3$
Linalool	0,6	6	$1{,}0 \times 10^4$
Vanillin	0,9	20	$2{,}2 \times 10^4$
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	1,0	30	3×10^4

5.2.6 Quantitative Analyse, Aromawerte

5.2.6.1 Isotopenverdünnungsanalyse (IVA)*

Die quantitative Analyse von Aromastoffen mit konventionellen Methoden ergibt häufig falsche Werte. Der hohe Dampfdruck, die schlechte Extrahierbarkeit insbesondere polarer Aromastoffe aus wasserhaltigen Lebensmitteln sowie die Instabilität wichtiger Aromastoffe, z.B. Thiole, können bei der Aufreinigung der Proben und bei der Gaschromatographie zu unvorhersehbaren Verlusten führen.

Die Ergebnisse quantitativer Analysen sind genau (Standardabweichung < 10%) und reproduzierbar, wenn die chemische Struktur des internen Standards der Struktur des Analyten sehr ähnlich ist. Am ähnlichsten ist ein Isotopomer des Analyten. In diesem Fall stimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Substanzen bis auf einen geringen Isotopeneffekt überein, der bei der Kapillar-Gaschromatographie zu einer partiellen Trennung führen kann.

Die Beispiele in Abb. 5.14 zeigen, daß aus ökonomischen Gründen meistens interne Standards markiert mit Deuterium für die IVA synthetisiert werden. Nur, wenn im Analysengang ein Deuterium/Protium-Austausch stattfinden kann, der das Ergebnis verfälschen würde, wird in dem Aromastoff das wesentlich teurere

* Die meisten quantitativen Angaben über Aromastoffe stammen in diesem Buch aus IVAs.

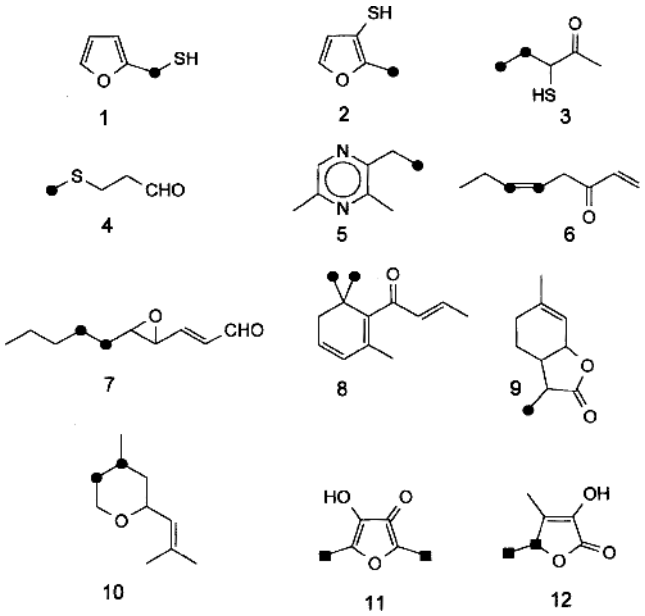


Abb. 5.14. Aromastoffe markiert mit Deuterium (•) oder Kohlenstoff-13 (■) als interne Standardsubstanzen für Isotopenverdünnungsanalysen der entsprechenden unmarkierten Aromastoffe.
1 2-[α-$^{2}H_2$]Furfurylthiol, *2* 2-[$^{2}H_3$]Methyl-3-furanthiol, *3* 3-Mercapto-2-[4,5-$^{2}H_2$]pentanon, *4* [4-$^{2}H_3$]Methional, *5* 2-[$^{2}H_3$]Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, *6* (Z)-1,5-[5,6-$^{2}H_2$]Octadien-3-on, *7* trans-4,5-Epoxy-(E)-2-[6,7-$^{2}H_4$]decenal, *8* 1-(2,6,6-[6,6-$^{2}H_6$]Trimethyl-1,3-cyclohexadienyl)-2-buten-1-on (β-Damascenon), *9* 3a,4,5, 7a-Tetrahydro-3,6-[3-$^{2}H_3$]dimethyl-2(3H)-benzofuranon (Weinlacton), *10* Tetra-hydro-4-methyl-2-(2-methylpropenyl)-2H-[3,4-$^{2}H_3$]pyran (Rosenoxid), *11* 4-Hydroxy-2,5-[$^{13}C_2$]dimethyl3(2H)-furanon, *12* 3-Hydroxy-4,5-[4-^{13}C]dimethyl-2(5H)-[5-^{13}C]furanon

Kohlenstoffisotop-13 eingeführt (Beispiele sind die internen Standards Nr. 11 und 12 in Abb. 5.14). Ein weiterer Vorteil dieses Isotopes ist der im Vergleich zum Deuterium völlig vernachlässigbare Isotopeneffekt.

Die Durchführung einer IVA ist einfach, da Verluste an Analyt bei der destillativen Gewinnung (cf. 5.2.1.1) und bei der Aufreinigung das Ergebnis nicht beeinflussen, denn der Standard erleidet dieselben Verluste. Diese Vorteile der IVA werden in der Lebensmittelchemie auch für andere Analyten genutzt, z.B. für Pantothensäure (cf. 6.3.5.2) oder für das Mycotoxin Patulin (cf. 9.2.3).

Betrachten wir als Beispiel die Quantifizierung der Aromastoffe 2-Furfurylthiol (FFT), 2-Methyl-3-furanthiol (MFT) und 3-Mercapto-2-pentanon(3M2P) in gekochtem Fleisch. Insbesondere MFT und 3M2P sind sehr instabil, so daß nach Zusatz der deuterierten Standards d-FFT, d-MFT und d-3M2P (Nr. 1–3 in Abb. 5.14) zum Extrakt eine Anreicherung über eine Abfangreaktion für Thiole, die mit p-Hydroxymercuribenzoesäure durchgeführt wird, zweckmäßig ist. Die Analyten und ihre Standards werden aus den Derivaten durch Cystein im Überschuß verdrängt, gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch analysiert. Dabei werden Massenchromatogramme für die Ionen registriert, in denen sich der Analyt und sein Isotopomer unterscheiden (Abb. 5.15). Nach Eichung werden die Massenchromatogramme über einen Vergleich der Flächen von Analyt und Standard ausgewertet.

Bei der Bestimmung wird auch 2-Mercapto-3-pentanon (2M3P) erfaßt (Abb. 5.15), das aber aufgrund seiner geringeren Konzentration und seiner höheren Geruchsschwelle im Vergleich zum 3M2P für das Aroma von gekochtem Fleisch ohne Bedeutung ist.

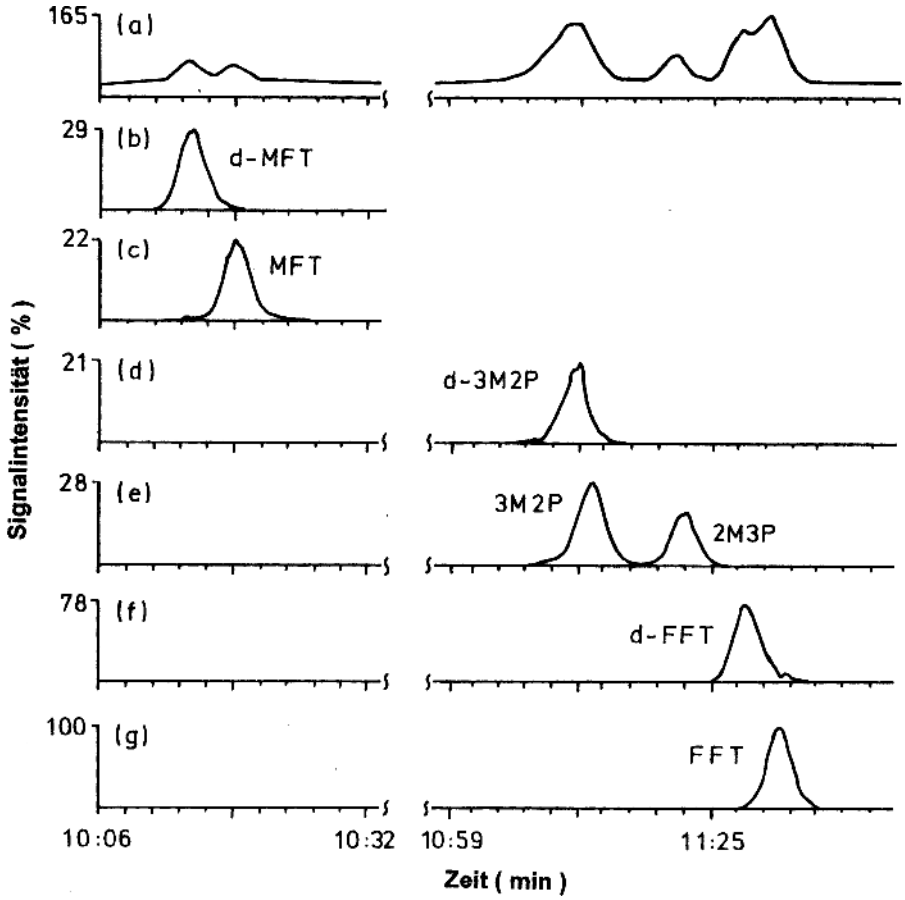


Abb. 5.15. Isotopenverdünnungsanalyse von 2-Furfurylthiol (FFT), 2-Methyl-3-furanthiol (MFT) and 3-Mercapto-2-pentanon (3M2P).
a Gaschromatogramm, **b**–**g** Massenchromatogramme der Analyten und der deuterierten **d** internen Standards; die Ionen, deren Spuren registriert wurden, sind in Klammern angegeben: d-MFT (m/z 118), MFT (m/z 115), d-3M2P (m/z 121), 3M2P and 2M3P (m/z 119), d-FFT (m/z 83), FFT (m/z 81) (nach *Kerscher* u. *Grosch*, 1998)

5.2.6.2 Aromawerte

Bei der GC/Olfaktometrie sind die Geruchsschwellen wesentlich niedriger als in Lösung, da die Aromastoffe im vollständig verdampften Zustand sensorisch beurteilt werden. Die Beispiele in Tab. 5.13 zeigen, wie groß die Unterschiede zu Lösungen der Aromastoffe in Wasser sein können. Ein erster Schritt zur Eliminierung der bisher bei der Analyse von Aromastoffen in Kauf genommenen Vereinfachungen ist die Berechnung von Aromawerten (Definition cf. 5.1.4). Herangezogen werden dafür die Geruchsschwellen der Verbindungen gelöst in Wasser, in Öl oder aufgetragen auf Stärke, je nachdem welcher von diesen Stoffen im Lebensmittel dominiert.

Als Beispiel sind die Aromawerte der Geruchsstoffe von Pommes frites basierend auf ihren Geruchsschwellen in einem Öl in Tab. 5.14 angegeben. Die höchsten Aromawerte zeigen Methanthiol, Methional, Methylpropanal und 2-Methylbutanal, die demnach zu den wichtigsten Aromastoffen von Pommes frites gehören müßten.

Tabelle 5.14. Flüchtige Verbindungen von Pommes frites mit hohen Aromawerten[a]

Verbindung	Konzentration[b] (μg/kg)	Geruchsschwelle[c] (μg/kg)	Aromawert[d]
Methanthiol	1 240	0,06	2×10^4
Methional	783	0,2	$3{,}9 \times 10^3$
Methylpropanal	5 912	3,4	$1{,}7 \times 10^3$
2-Methylbutanal	10 599	10	$1{,}1 \times 10^3$
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	771	1,3	592
3-Methylbutanal	2 716	5,4	503
(E,Z)-2,4-Decadienal	1 533	4	383
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	2 778	25	111
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	41	0,5	83
(E,E)-2,4-Decadienal	6 340	180	35
2,3-Butandion	306	10	31
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	42	2,2	19
2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazin	5,4	0,5	11
3-Isobutyl-2-methoxypyrazin	8,6	0,8	11
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	592	57	10

[a] Kartoffelstäbchen fritiert in Palmöl.
[b] Ergebnisse der IVA.
[c] Geruchsschwelle der Verbindung gelöst in Sonnenblumenöl.
[d] Quotient aus Konzentration und Geruchsschwelle.

5.2.7 Aromamodell, Weglaßversuche

Abschließend muß geprüft werden, ob die identifizierten Aromastoffe das betreffende Aroma auch hervorrufen. Die Aromastoffe werden deshalb in den gefundenen Konzentrationen in einem geeigneten Medium gelöst. Bei flüssigen Lebensmitteln ist dies nicht schwierig. Das Lösungsmittel für das als Aromamodell bezeichnete Rekombinat kann an das Lebensmittel angepaßt werden. Für Wein ist z.B. eine Ethanol/Wasser-Mischung geeignet. Bei festen Lebensmitteln müssen dagegen Kompromisse in Kauf genommen werden.

Das Aromaprofil des Modells wird dann mit dem des Lebensmittels verglichen. Bei dem hier ausführlich diskutierten Beispiel Pommes frites gelang eine sehr gute Annäherung an das Aroma des Originals.

Die Auswahl der Aromastoffe durch Verdünnungsanalysen (cf. 5.2.2) berücksichtigt nicht additive (cf. 20.1.7.8) oder antagonistische Effekte (Beispiel in Abb. 5.2), weil die Aromastoffe nach gaschromatographischer Trennung einzeln abgerochen werden. Im Hinblick auf den zuletzt genannten Effekt ist deshalb zu fragen, ob tatsächlich alle im Aromamodell enthaltenen Verbindungen an der Ausbildung des betreffenden Aromas mitwirken. Zur Beantwortung dieser Frage werden im Modell ein oder mehrere Aromastoffe weggelassen und es wird im Triangeltest geprüft, welche von drei Proben (zwei vollständige und ein reduziertes Aromamodell), die den Prüfern in zufälliger Reihenfolge angeboten werden, sich im Aroma von den anderen unterscheidet. Ermittelt eine signifikante Anzahl von Prüfern einen Unterschied für das reduzierte Modell, so ist davon auszugehen, daß die darin fehlenden Aromastoffe zum Aroma beitragen, somit zu den Schlüsselaromastoffen des Lebensmittels gehören.

Einige Weglaßversuche, die z.B. mit dem Aromamodell für Pommes frites durchgeführt worden sind, zeigt Tab. 5.15.

Fehlen Methanthiol und die beiden Decadienal-Isomere in den Exp. 1 und 2, so hat das Aroma keine Ähnlichkeit mehr mit dem von Pommes frites. Alle fünf Prüfer waren sich hier einig. Auch die malzig riechenden *Strecker*-Aldehyde (Exp. 3), 4,5-Epoxydecenal (Exp. 4) und die beiden Py-

Tabelle 5.15. Einfluß einzelner Geruchsstoffe auf das Aroma eines Rekombinates der Aromastoffe von Pommes frites

Expt. Nr.	Fehlende Geruchsstoffe	Anzahl[a]
1	Methanthiol	5
2	(E,Z)-2,4-Decadienal und (E,E)-2,4-Decadienal	5
3	Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal	4
4	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	4
5	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin und 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin	4
6	1-Octen-3-on, (Z)-2- und (E)-2-Nonenal	1
7	Methional	0

[a] Anzahl Prüfer, die das reduzierte Aromamodell erkannt haben, Maximum 5.

razine (Exp. 5) sind für das Aroma wichtig, denn ihr Fehlen wurde von vier der fünf Prüfer bemerkt. 1-Octen-3-on, (Z)-2- und (E)-2-Nonenal sind für das Aroma ohne Belang (Exp. 6). Überraschenderweise trifft dies auch für Methional zu (Exp. 7), obwohl es den zweithöchsten Aromawert erreicht (cf. Tab. 5.14) und nach gekochten Kartoffeln riecht. Offensichtlich wird Methional im Rekombinat von anderen Geruchsstoffen maskiert. Die Geruchsnote „nach gekochten Kartoffeln“ wird wahrscheinlich in Pommes frites vom Methanthiol in Kombination mit Pyrazinen gebildet.
Die instrumentellen und sensorischen Methoden, die am Beispiel Pommes frites dargestellt sind, wurden auch bei der Aufklärung anderer Aromen erfolgreich angewandt. Ergebnisse sind im Buch bei einzelnen Lebensmitteln aufgeführt.

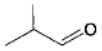
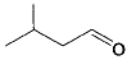
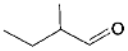
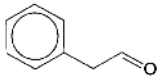
5.3 Einzelne Aromastoffe

Die Ergebnisse von Verdünnungsanalysen und von Versuchen zur Aromasimulation zeigen, daß nur relativ wenige von den 7 000 in Lebensmitteln identifizierten flüchtigen Verbindungen als Aromastoffe aktiv sind. Hauptursache für den geringen Anteil der Aromastoffe an der flüchtigen Fraktion – es dürften insgesamt nicht mehr als 300–400 sein – ist die ausgeprägte Spezifität des Geruchssinns (Beispiele cf. 5.6). Im folgenden werden wichtige Aromastoffe vorgestellt, unterteilt nach der Bildung durch nichtenzymatische oder enzymatische Reaktionen und jeweils geordnet nach Verbindungsklassen. Einige Aromastoffe, die sowohl durch enzymatische als auch durch nichtenzymatische Reaktionen entstehen können, werden in den beiden Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 besprochen.
Zu den dargestellten Reaktionswegen ist zu bemerken, daß sie unterschiedlich gut abgesichert sind. Oft handelt es sich nur um Hypothesen, die, ausgehend von der Struktur des Aromavorläufers, unter Zuhilfenahme von Kenntnissen aus der Chemie und Biochemie, eine Brücke zum Aromastoff schlagen. Bei einer steigenden Anzahl von Aromastoffen kann sich aber der vorgeschlagene Bildungsweg auf die Ergebnisse von Modellversuchen stützen. Auch postulierte Zwischenprodukte sind in einer Reihe von Fällen durch Identifizierung bestätigt worden. Allerdings steht hier die Forschung vor einer besonders schwierigen Aufgabe, da es meist um die Klärung von Seitenwegen chemischer oder biochemischer Reaktionen geht, die hinsichtlich der umgesetzten Mengen kaum ins Gewicht fallen.

5.3.1 Nichtenzymatische Reaktionen

Welche Aromastoffe in welchen Mengen im Lebensmittel beim Erhitzen gebildet werden, hängt von den üblichen Parametern einer chemischen Reaktion ab: Art und Konzentrationen der Vorläufer, Temperatur, Zeit und Milieu, z.B. pH-Wert, Zutritt von Sauerstoff und Wassergehalt. Ob die gebildeten Mengen dann auch tatsächlich ausreichen, daß die Verbindungen sich im Aroma durchsetzen können, hängt von ihren Geruchsschwellen und von Wechselwirkungen mit anderen Aromastoffen ab.
Bei Zimmertemperatur treten Aromaveränderungen durch nichtenzymatische Reaktionen erst nach längeren Reaktionszeiten, z.B. bei der Lagerung, in Erscheinung. Eine Rolle spielen die Lipidperoxidation (cf. 3.7.2.1), die *Maillard*-Reaktion und der zu ihr gehörende *Strecker*-Abbau von Aminosäuren (cf. 4.2.4.4.7). Durch einen Kochprozeß werden alle diese Vorgänge stark beschleunigt.

Tabelle 5.16. Einige *Strecker*-Aldehyde[a]

Vorläufer-Aminosäure	*Strecker*-Aldehyd			Geruchsschwelle (µg/l; H_2O)
	Name	Struktur	Aroma	
Gly	Formaldehyd	CH_2O	Mäuseurin, esterartig	$50 \cdot 10^3$
Ala	Ethanal		stechend, fruchtig	10
Val	Methylpropanal		malzig	1
Leu	3-Methylbutanal		malzig	0,2
Ile	2-Methylbutanal		malzig	4
Phe	2-Phenylethanal		honigartig, blumig	4

[a] Methional wird unter 5.3.1.4 beschrieben.

Noch höhere Temperaturen, die bei Röstprozessen (Braten, Backen u.a.) angewandt werden, steigern die Vielfalt der Aromen. Die Lebensmitteloberfläche trocknet aus und es setzt Pyrolyse von Kohlenhydraten, Proteinen, Lipiden und anderen Bestandteilen ein, z.B. phenolische Säuren, wobei u.a. Aromastoffe entstehen.

Kennzeichnend für nichtenzymatische Reaktionen ist die große Zahl flüchtiger Verbindungen, die dabei aus einem Reaktionspartner hervorgehen. So entstehen beim Erhitzen (200 °C) von Cystein und Xylose in Tributyrin allein schon 41 Schwefelverbindungen, darunter 20 Thiazole, 11 Thiophene, zwei Dithiolane und ein Dimethyltrithiolan. Dennoch darf nicht übersehen werden, daß auch unter diesen drastischen Bedingungen die meisten flüchtigen Verbindungen nur in Konzentrationen entstehen, die weit unter den oft relativ hohen Geruchsschwellen (cf. 5.6) liegen. Aus diesem Grund ist nur eine kleine Fraktion der flüchtigen Verbindungen in Lebensmitteln aromaaktiv.

Tabelle 5.17. Vorkommen von Maltol

Lebensmittel	mg/kg	Lebensmittel	mg/kg
Kaffee, geröstet	20–45	Schokolade	3,3
Butter, erhitzt	5–15	Bier	0–3,4
Biskuit	19,7		

5.3.1.1 Carbonylverbindungen

Die wichtigsten Reaktionen, die zu flüchtigen Carbonylverbindungen führen, sind unter 3.7.2.1.9 (Lipid-Peroxidation), 4.2.4.3.3 (Karamelisierung) und 4.2.4.4.7 *Strecker*-Abbau von Aminosäuren) dargestellt. In Tab. 5.16 sind einige *Strecker*-Aldehyde, die in vielen Lebensmitteln gefunden worden sind, mit ihren Aromaqualitäten aufgeführt. Entsprechende Daten für Carbonylverbindungen, die aus dem Abbau von Fettsäuren hervorgehen, zeigt Tab. 3.32. Carbonylverbindungen entstehen auch beim Abbau von Carotinoiden (cf. 3.8.4.4).

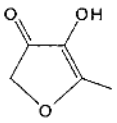
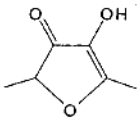
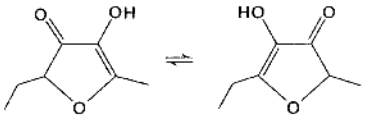
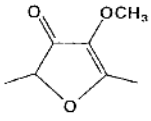
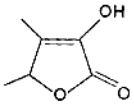
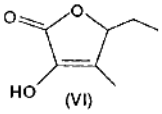
5.3.1.2 Pyranone

Maltol, dessen Bildung aus Kohlenhydraten unter 4.2.4.4.4 angegeben ist, riecht nach Karamell. Es wurde in einer Reihe von Lebensmitteln gefunden (Tab. 5.17), jedoch lagen die Konzentrationen meistens im Bereich der relativ hohen Geruchsschwelle von 9 mg/kg (Wasser).

Maltol verstärkt auch den süßen Geschmack von Lebensmitteln (cf. 8.6.3) und maskiert den Bittergeschmack von Hopfen und Cola.

Ethylmaltol (2-Ethyl-3-hydroxy-4(4H)-pyranon) stimuliert dasselbe Aroma, ist aber 4- bis 6mal wirksamer als Maltol. Es wurde bisher nicht in

Tabelle 5.18. Furanone in Lebensmitteln

Struktur	Substituenten/Trivial- bzw. Handelsname (Geruchsschwelle in µg/kg, Wasser)	Aromaqualität	Vorkommen
	A. 3(2H)-Furanone		
 (I)	4-Hydroxy-5-methyl *Norfuraneol* (nasal: 23000)	geröstete Zichorie, Karamel	Fleischbrühe
 (II)	4-Hydroxy-2,5-dimethyl *Furaneol* (nasal: 60; retronasal: 30)	fruchtig, gekochte Erdbeere, Karamel	cf. Tab. 5.20
 (III)	2-(5)-Ethyl-4-hydroxy-5-(2)-methyl[a] *Ethylfuraneol*	süß, Mürbgebäck, Karamel	Sojasoße Emmentaler-Käse
 (IV)	4-Methoxy-2,5-dimethyl *Mesifuran* (nasal: 3400)	Sherry	Erdbeeren, Himbeeren[b]
	B. 2(5H)-Furanone		
 (V)	3-Hydroxy-4,5-dimethyl *Sotolon* (nasal, R: 90, S: 7; retronasal: 3, Racemat)	Karamel, Proteinhydrolysat	Kaffee, Wein Sherry, Bockshornkleesamen, Würze
 (VI)	5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl *Abhexon* (nasal: 30; retronasal: 3)	Karamel, Proteinhydrolysat	Kaffee, Würze

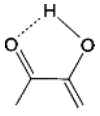
[a] Von den beiden tautomeren Formen ist nur das 5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-Isomer aromaaktiv.
[b] Arctic bramble (*Rubus articus*).

Lebensmitteln gefunden, wird aber zur Aromatisierung angewandt.

5.3.1.3 Furanone

Unter den in großer Zahl beim Abbau von Kohlenhydraten entstehenden Furanabkömmlingen sind die 3(2H)- und 2(5H)-Furanone auffällige Aromastoffe (cf. Tab. 5.18).

Die Verbindungen I–III, V und VI (Tab. 5.18), das Maltol und die unter 4.2.4.3.2 angegebenen Cyclopentenolone, die alle eine planare Enolo-xo Konfiguration besitzen, riechen nach Karamel, wobei die Geruchsschwelle wäßriger Lösungen

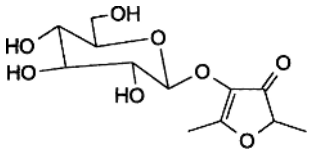


(5.4)

vom pH beeinflußt wird. In Tab. 5.19 zeigen die Beispiele Furanon I und II, daß der Schwellenwert mit sinkendem pH abnimmt, da wie bei den Fettsäuren (cf. 3.2.1.1) mit abnehmender Dissoziation der Dampfdruck und damit die Konzentration in der Gasphase ansteigt. Die hohe Geruchsschwelle von Furanon I hat zur Folge, daß es keinen wesentlichen Beitrag zu Lebensmittelaromen leistet. Die Verbindung ist aber als Vorläufer des 2-Furfurylthiols von Interesse (cf. 5.3.1.4). Ist die Hydroxygruppe im Furanon II unter Bildung von IV methyliert, so verschwindet der karamellartige Aromaeindruck.

In Tab. 5.20 sind Lebensmittel aufgeführt, in denen das Furanon II als wichtiger Aromastoff identifiziert worden ist.

Die Furanone sind Folgeprodukte der *Maillard*-Reaktion, so daß ihre Bildung dort behandelt wird (cf. 4.2.4.3.2, 4.2.4.4.4 und 4.2.4.4.6).



(5.5)

Ob das in Früchten nachgewiesene Furanon II, das z.T. als β-Glykosid vorliegt, (z.B. in Tomaten, cf. Formel 5.5) begünstigt durch den niedrigen pH, ausschließlich durch nichtenzymatische Reaktionen entsteht, ist noch unklar. Furanon V (Sotolon) ist u.a. am Aroma von Sherry, französischen Weißwein und Kaffee (Getränk) und insbesondere von Würzen, die auf der Basis eines Proteinhydrolysaten hergestellt werden (cf. 12.7.3.5) wesentlich beteiligt. Es ist eine chirale Verbindung, deren Enantiomere sich in der Geruchsschwelle (Tab. 5.18) aber nicht in der Geruchsqualität unterscheiden. Es entsteht bei der *Maillard*-Reaktion (cf. 4.2.4.4), kann aber auch aus 4-Hydroxyisoleucin hervorgehen (z.B. im Bockshornkleesamen, cf. 22.1.1.2.4). Furanon VI, dessen Aromaqualität der des Sotolons ähnlich ist, entsteht durch Aldolkondensation von 2,3-Pentandion und Glykolaldehyd, die aus der *Maillard*-Reaktion stammen können, oder durch Aldolkondensation von 2-Molekülen α-Ketobuttersäure, einem Abbauprodukt des Threonins (Abb. 5.16).

Die quantitative Analyse der Furanone ist nicht ganz einfach, da sie aufgrund guter Löslichkeit mit schlechter Ausbeute aus wäßrigen Lebensmitteln extrahiert werden und sich leicht zersetzen, z.B. Sotolon (cf. Formel 5.6).

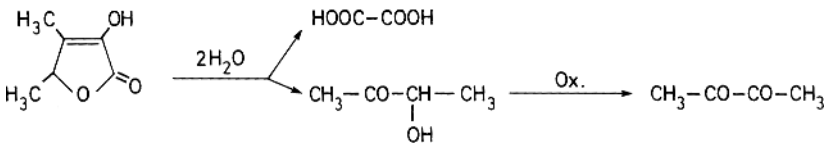
Tabelle 5.19. Geruchsschwellen von 4-Hydroxy-5-methyl-(I) und 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (II) in Abhängigkeit vom pH-Wert der wäßrigen Lösung

pH	Schwelle (μg/1)	
	I	II
7,0	23 000	60
4,5	2 100	31
3,0	2 500	21

Tabelle 5.20. Vorkommen von 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon

Lebensmittel	mg/kg
Bier, hell	0,35
Bier, dunkel	1,3
Weißbrot, Kruste	1,96
Kaffeegetränk[a]	1,5–7
Emmentaler-Käse	1,2
Rindfleisch, gekocht	9
Erdbeere	1–30
Ananas	1,6–35

[a] Kaffee, normal geröstet, 54 g/l Wasser



(5.6)

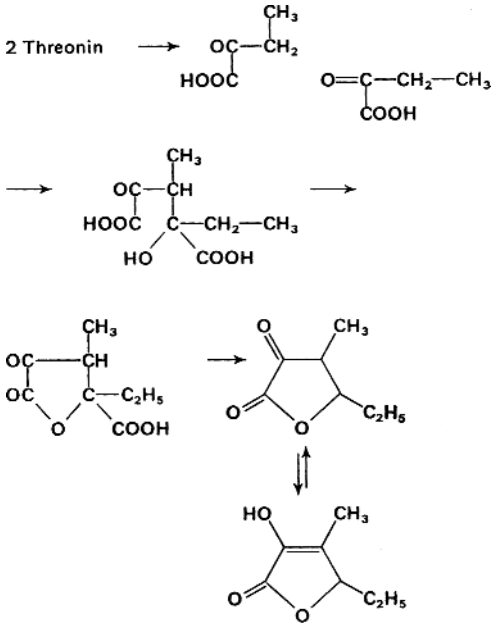


Abb. 5.16. Bildung von 5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanon beim Erhitzen von Threonin

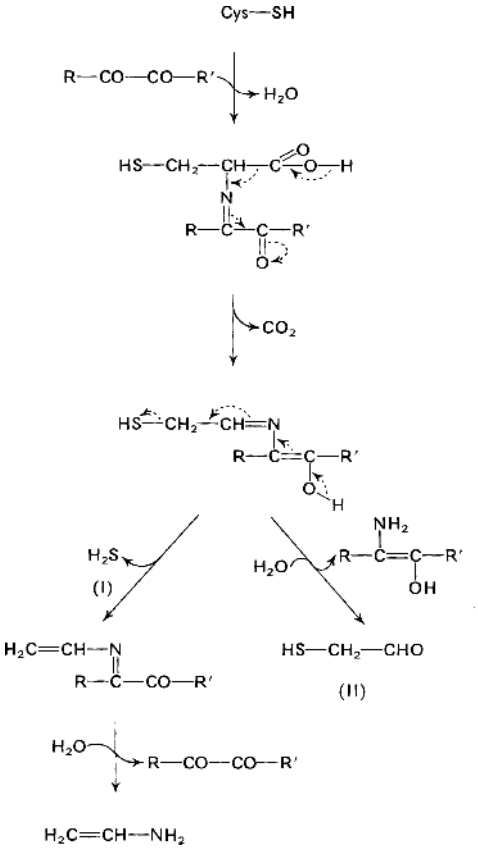


Abb. 5.17. *Strecker*-Abbau von Cystein: Bildung von H_2S oder 2-Mercapto-ethanal

5.3.1.4 Thiole, Thioether, Di- und Trisulfide

Unter der Fülle von Schwefelverbindungen, die insbesondere beim Erhitzen von Lebensmitteln aus Cystein, Cystin, Monosacchariden, Thiamin und Methionin hervorgehen, befinden sich sehr wirksame Aromastoffe (Tab. 5.21), die an der Ausbildung von angenehmen, aber auch sehr unangenehmen Geruchsnoten beteiligt sind.

Thiole sind auf Grund ihres intensiven Geruchs und als Zwischenstufen, die mit anderen flüchtigen Verbindungen durch Addition an Carbonylgruppen oder Doppelbindungen zu weiteren Aromastoffen reagieren können, an der Bildung von Aromen beteiligt.

Schwefelwasserstoff und 2-Mercaptoacetaldehyd gehen im Zuge des *Strecker*-Abbaus aus Cystein hervor (Abb. 5.17). Methionin ergibt in analoger Weise Methional, aus dem durch β-Eliminierung leicht Methanthiol freigesetzt wird (Abb. 5.18). Nach Methylierung, z.B. beim Erhitzen mit Pektin, ist Methionin auch der Vorläufer für Dimethylsulfid:

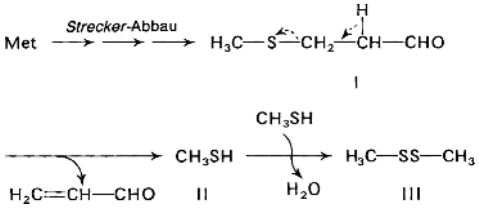
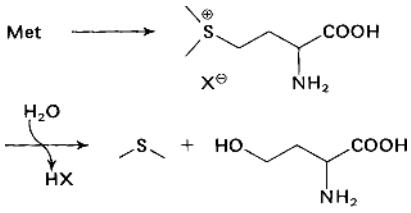


Abb. 5.18. Abbau von Methionin zu Methional, Methanthiol und Dimethyldisulfid



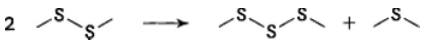
(5.7)

Tabelle 5.21. Sensorische Eigenschaften flüchtiger Schwefelverbindungen

Verbindung	Geruch	
	Qualität	Schwelle (µg/l)[a]
Schwefelwasserstoff	schweflig, faulig	10
Methanthiol	schweflig, faulig	0,02
Dimethylsulfid	Spargel, gekocht	1,0
Dimethyldisulfid	kohlartig	7,6
Dimethyltrisulfid	kohlartig	0,01
Methional	Kartoffeln, gekocht	0,2
Methionol	schweflig	5,0
3-Methyl-2-butenthiol	animalisch	0,0003
3-Mercapto-2-butanon	schweflig	3,0
3-Mercapto-2-pentanon	schweflig	0,7
2-Mercapto-3-pentanon	schweflig	2,8
2-Furfurylthiol	röstig, nach Kaffee	0,012
2-Methyl-3-furanthiol	Fleisch, gekocht	0,007
Bis(2-methyl-3-furyl)disulfid	fleischartig	0,00002
3-Mercapto-2-methylpentan-1-ol	fleischartig, nach Zwiebeln	0,0016

[a] In Wasser.

Methanthiol oxidiert leicht zum Dimethyldisulfid, das in Dimethlysulfid und Dimethyltrisulfid disproportionieren kann.

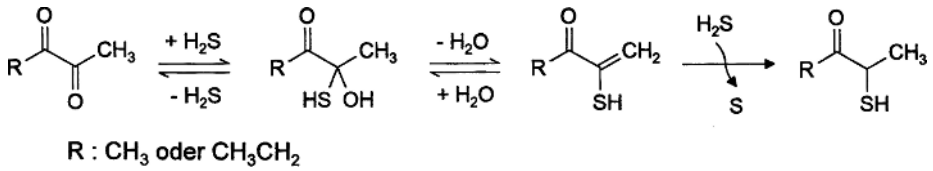


(5.8)

Bedingt durch seine sehr niedrige Geruchsschwelle (Tab. 5.21) ist das Trisulfid sehr aromaaktiv und wird häufig bei Verdünnungsanalysen als Begleiter des Methanthiols gefunden. Offen ist aber zunächst, ob es vom Lebensmittel stammt oder, ob es sich um ein Artefakt handelt, das bei der Gewinnung und Konzentrierung der flüchtigen Verbindungen entstanden ist.

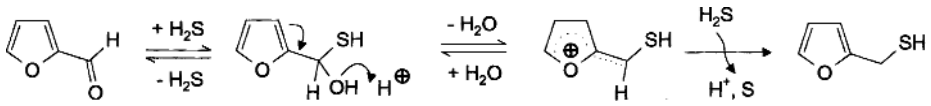
Bis auf das außerordentlich reaktive 2-Mercaptoethanal sind die genannten Schwefelverbindungen in praktisch allen proteinhaltigen Lebensmitteln, wenn sie erhitzt oder länger gelagert worden sind, identifiziert worden.

Addition von H_2S an α-Diketone, die aus der *Maillard*-Reaktion stammen (cf. 4.2.4.3.2 u. 4.2.4.4), Wasserabspaltung und eine als reduktive Sulfhydrylierung bezeichnete Reaktion führen zu Mercaptoalkanen (Formel 5.9). Dabei gehen aus 2,3-Pentandion zwei Stellungsisomere, 2-Mercapto-3-pentanon (2M3P) und 3-Mercapto-2-pentanon (3M2P), hervor, von denen das zuletzt genannte einen wichtigen Beitrag zu Fleischaromen leistet (cf. 12.9.2). Modellversuche mit verschiedenen Monosacchariden (cf. 12.9.3) zeigen, daß Ribose mehr 2M3P und 3M2P liefert als Glucose, wobei pH 5,0 optimal ist. Das Optimum resultiert wahrscheinlich daraus, daß die Freisetzung von H_2S aus Cystein bei niedrigem pH und die Fragmentierung der Monosaccharide zu α-Diketonen dagegen bei höherem pH begünstigt ist.

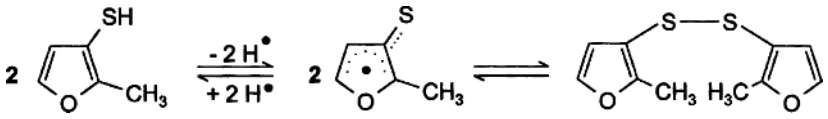


R : CH_3 oder CH_3CH_2

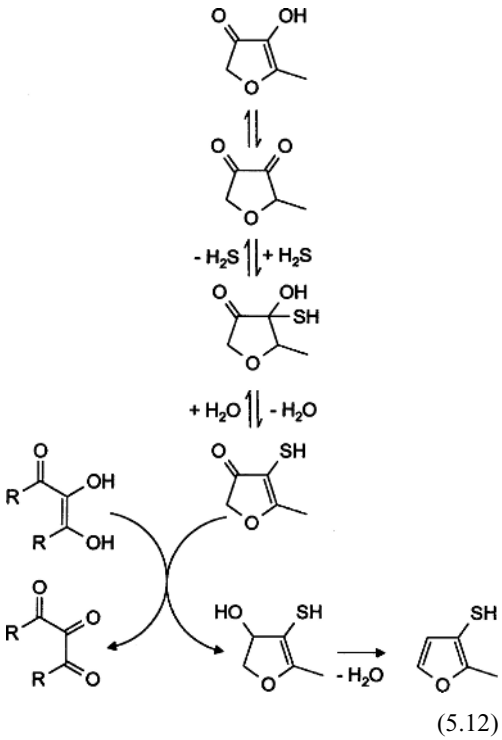
(5.9)



(5.10)



(5.11)



(5.12)

2-Furfurylthiol (FFT) ist von überragender Bedeutung für das Aroma von geröstetem Kaffee (cf. 21.1.3.3.7), spielt aber auch in Fleischaromen und im Aroma der Roggenbrotkruste eine Rolle (cf. 12.9.2 und 15.4.3.3.3). Beim Toasten tritt es auf, wenn Weißbrot mit höherem Hefezusatz gebacken wird. Vorläufer des FFT ist Furfural, das – so die Hypothese – Schwefelwasserstoff zum Thiohalbacetal addiert (Formel 5.10). Wasserabspaltung und reduktive Sulfhydrylierung ergeben FFT. FFT kann aber nach Wasserabspaltung und Addition von Schwefelwasserstoff auch aus Furfurylalkohol hervorgehen, der bei der *Maillard*-Reaktion zu den flüchtigen Hauptprodukten gehört. Geröstet Kaffee enthält FFT und andere Thiole nicht nur frei, sondern auch über Disulfid-Brücken gebunden an Cystein, SH-Peptide und Proteine. Durch Reduktion, z.B. mit Dithioerythrit, können die Thiole freigesetzt werden.

Ein Isomer des FFT, das 2-Methyl-3-furanthiol (MFT), hat eine ähnlich niedrige Geruchsschwelle (Tab. 5.21), unterscheidet sich aber in der Geruchsqualität. Es riecht nach gekochtem Fleisch, zu dessen Schlüsselaromastoffen es zählt (cf. 12.9.2). Seine SH-Gruppe ist wesentlich instabiler als die des FFT, da bei einer H-Abstraktion ein Thiylradikal entstehen kann, das durch Resonanz mit dem aromatischen Ring stabilisiert wird (Formel 5.11). Die Thiylradikale dimerisieren zum Bis(2-methyl-3-furyl) disulfid, das bei höherer Temperatur wieder gespalten wird (Formel 5.11), z.B. beim Kochprozeß. Sind Inhaltsstoffe zugegen, deren H-Atome von Thiylradikalen abstrahiert werden können, z.B. Reduktone, so wird MFT regeneriert. Dies ist erwünscht, denn das Disulfid des MFT hat zwar eine sehr niedrige Geruchsschwelle (Tab. 5.21), aber sein fleischartiger Geruch ist mit einer medizinischen Beinote behaftet und im Unterschied zum MFT verläuft seine *Stevens*-Kurve (cf. 5.1.4) wesentlich flacher, d.h. der Geruch ist auch im höheren Konzentrationsbereich nicht sehr intensiv.

Als Vorläufer des MFT wird Norfuraneol (I in Tab. 5.18) diskutiert. Wie in Formel 5.12 vorgeschlagen, führt die Addition von Schwefelwasserstoff zum 4-Mercapto-5-methyl-3(2H)-furanon, das nach Reduktion, z.B. durch Reduktone aus der *Maillard*-Reaktion, und Wasserabspaltung MFT ergibt. MFT kann im Fleisch auch noch durch Hydrolyse von Thiamin entstehen (Abb. 5.19). Als Zwischenprodukt wird das sehr reaktive 5-Hydroxy-3-mercaptopentan-2-on postuliert.

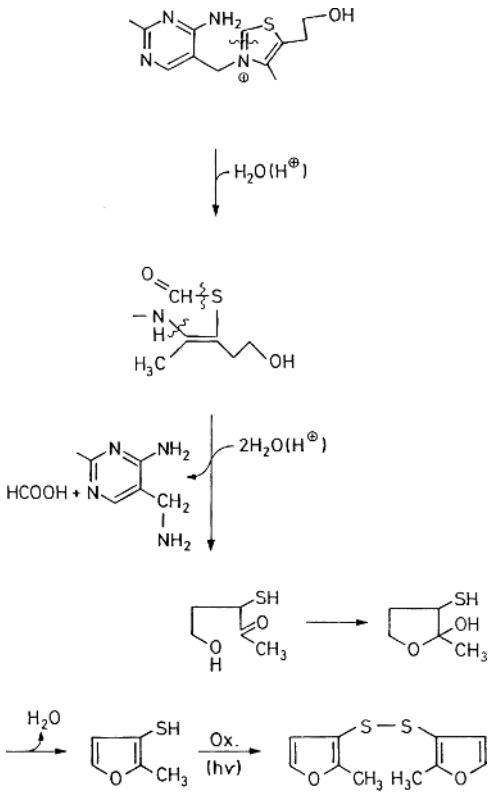


Abb. 5.19. Bildung von 2-Methyl-3-furanthiol und Bis(2-methyl-3-furyl)disulfid aus Thiamin

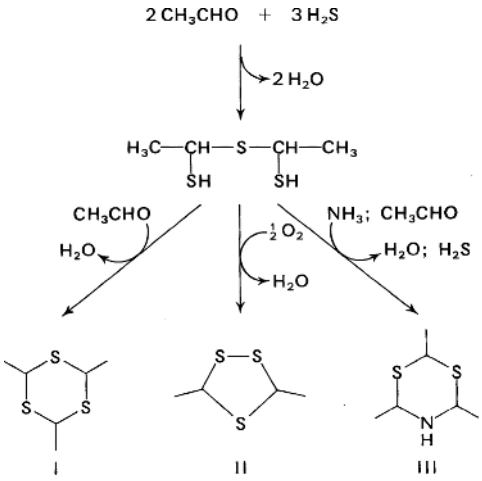


Abb. 5.20. Bildung von 2,4,6-Trimethyl-s-trithian (**I**), 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan (**II**) und 2,4,6-Trimethyl-5,6-dihydro-1,3,5-dithiazin (**III**)

Einige Reaktionssysteme, die in der Patentliteratur zur Erzeugung von Fleischaromen beschrieben worden sind, berücksichtigen Thiamin als Vorläufer. 3-Methyl-2-buten-1-thiol gehört zu den Röstaromastoffen des Kaffees (cf. 21.1.3.3.7); beim Bier ist es ein Fehlaromastoff (cf. Tab. 5.5). Es entstehen meist nur sehr kleine Mengen, die aber aufgrund der sehr niedrigen Geruchsschwelle (Tab. 5.21) noch aromaaktiv sind. Die Bildung des Thiols wird damit erklärt, daß aus Terpenen durch Photolyse (Bier) bzw. unter den drastischen Bedingungen des Röstprozesses (Kaffee) das 3-Methyl-2-butenradikal entsteht, das dann auf ein unter diesen Bedingungen aus Cystein entstandenes $SH^{\bullet}$-Radikal trifft. Beim Bier werden Humulone (cf. 20.1.2.3.2) als Quelle für das Alkylradikal diskutiert. Als Vorläufer kommt aber auch 3-Methyl-2-buten-1-ol (Prenylalkohol) in Frage, der nach Wasserabspaltung und Schwefelwasserstoff-Anlagerung das Thiol ergibt.

Ob die Sulfide I–III in Abb. 5.20 und das dem Trithioacetaldehyd (I) analoge Trithioaceton tatsächlich beim Kochen von Fleisch entstehen oder, ob es sich bei diesen Verbindungen um Artefakte handelt, die sich erst im Analysengang bei der Konzentrierung der flüchtigen Fraktion (cf. 5.2.1) bilden, ist unklar.

5.3.1.5 Thiazole

Thiazol und seine Derivate wurden u.a. in Kaffee, gekochtem Fleisch, gekochten Kartoffeln, erhitzter Milch und in Bier nachgewiesen. Aromaextraktverdünnungsanalysen zeigen, daß von den Verbindungen I–III in Tab. 5.22 2-Acetyl-2-thiazolin (II) am intensivsten zum Aroma von kurz gebratenem Rindfleisch beiträgt. In Modellversuchen wurden als Vorläufer Cysteamin, das durch Decarboxylierung von Cystein entsteht, und 2-Oxopropanal erkannt, und es wurden höhere Ausbeuten an II bei pH 7.0 im Vergleich zu 5,0 gefunden. Als Zwischenprodukte auf dem Reaktionsweg zum Thiazolin II (Abb. 5.21) wurden die Intermediate 2-(1-Hydroxyethyl)-4,5-dihydrothiazol (*a*), das geruchlos ist, und 2-Acetylthiazolidin (*b*) identifiziert, die in einem tautomeren Gleichgewicht stehen, wobei 2-(1-Hy-

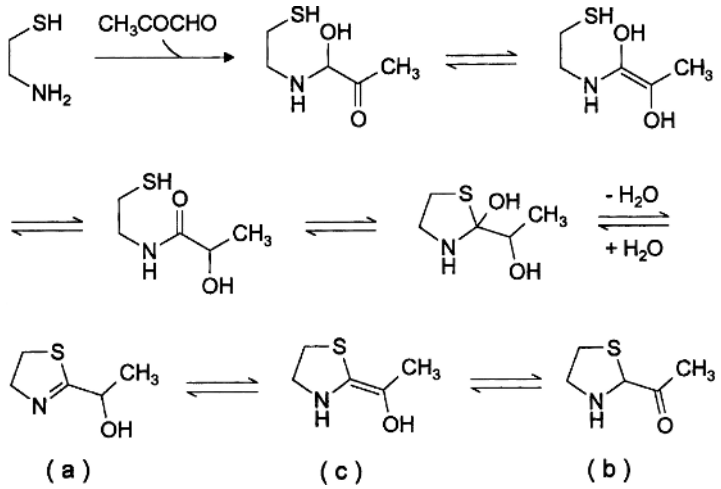


Abb. 5.21. Bildung von Vorstufen des 2-Acetyl-2-thiazolins (*Hofmann* u. *Schieberle*, 1995)

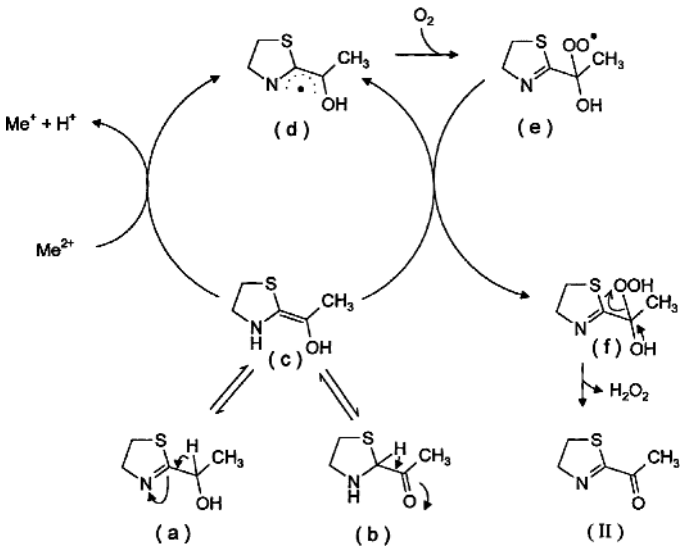


Abb. 5.22. Metallkatalysierte Oxidation von 2-(1-Hydroxyethyl)-4,5-dihydrothiazol und 2-Acetylthiazolidin (nach *Hofmann* u. *Schieberle*, 1995)

droxyethylen) thiazolidin (*c*) als Zwischenglied vermutet wird (Abb. 5.21). Die Intermediate a und b werden von Luftsauerstoff in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwermetallen zum Thiazolin II oxidiert. Es wird angenommen, daß das Metallion, z.B. Cu^{2+}, in einer Ein-Elektronen-Reaktion das Enaminol *c* zu einem mesomeriestabilisierten Radikal *d* oxidiert (Abb. 5.22), das dann ein Sauerstoffmolekül unter Bildung eines Peroxyradikals (*e*) abfangt. Durch H-Abstraktion vom Enaminol *c* entsteht aus *e* 2-Acetyl-2-thiazolinhydroperoxid (*f*), das in Thiazolin II und H_2O_2 zerfällt. H_2O_2 kann das Metallion oxidieren und damit für einen neuen Cyclus regenerieren.

Nur die Begrenzung der Reaktionszeit auf 10 min führt im Temperaturbereich 50–100 °C zur höchsten Ausbeute an Thiazolidin II bei der Umsetzung der Vorstufe *b* (Abb. 5.23). Dies steht im

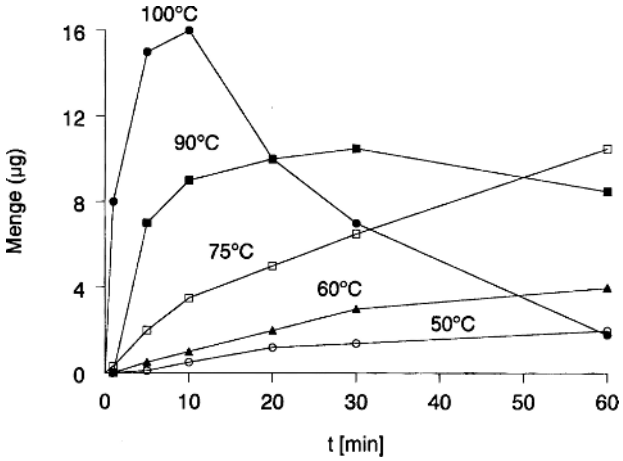
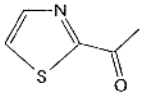
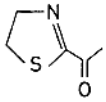
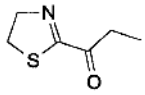
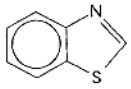
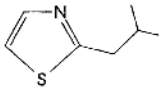


Abb. 5.23. Abhängigkeit der Bildung von 2-Acetyl-2-thiazolin aus 2-(1-Hydroxyethyl)-3,5-dihydrothiazol von der Zeit und der Temperatur (nach *Hofmann* u. *Schieberle*, 1996)

Tabelle 5.22. Thiazole und Thiazoline in Lebensmitteln

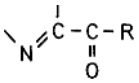
Name	Struktur	Aroma nach	Geruchsschwelle (µg/kg; H_2O)
2-Acetyl-thiazol	 I	Getreide, Popcorn	10
2-Acetyl-2-thiazolin	 II	Popcorn	1
2-Propionyl-2-thiazolin	 III	Popcorn	1
Benzothiazol	 IV	Chinolin Gummi	
2-Isobutyl-thiazol	 V	Grün, Tomate, weinig	3

Einklang mit der Aromabildung beim Braten von Rindfleisch. Auch im Fleisch nimmt die Konzentration von II wieder ab, wenn die thermische Belastung länger anhält.

Thiazol IV (Tab. 5.22) kann beim Erhitzen von Milch entstehen und ist mitverantwortlich für einen Aromafehler (*„stale off-flavour“*). Thiazol V (Tab. 5.22) gehört zu den Aromastoffen der Tomate. In entsprechenden Produkten wird das Aroma durch 20–50 ppb Thiazol V verstärkt (zu seiner Bildung cf. 5.3.2.5).

5.3.1.6 Pyrrole, Pyridine

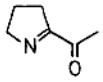
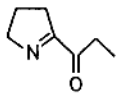
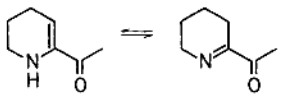
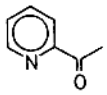
Zu den flüchtigen Verbindungen, die beim Erhitzen von Lebensmitteln entstehen, gehören zahlreiche Pyrrol- und Pyridin-Abkömmlinge.
Von besonderem Interesse sind davon die N-Heterocyclen mit dem folgenden Strukturmerkmal,

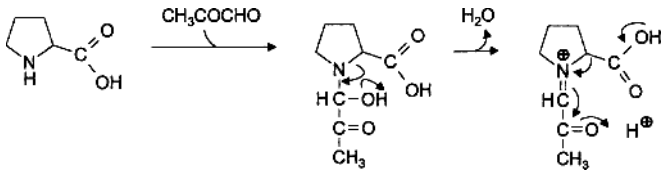


(5.13)

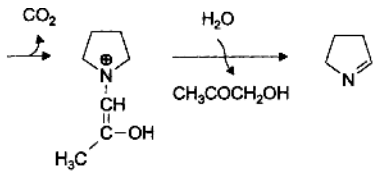
das eine Voraussetzung für das Auftreten von Röstgeruch zu sein scheint. Tatsächlich riechen die in Tab. 5.23 aufgeführten Pyrroline und Pyridine sowie 2-Acetylthiazol, 2-Acetylthiazolin (cf. Tab. 5.22) und Acetylpyrazin (cf. Tab. 5.23), die alle dieses Strukturelement enthalten, röstig bzw. crackerartig, allerdings mit sehr unterschiedlichen Schwellen. Die niedrigsten Werte wurden für 2-Acetyl- und 2-Propionyl-1-pyrrolin gefunden.
Die Länge der Alkanoylgruppe beeinflußt auch die Aromaaktivität, denn beim Übergang vom 2-Propionyl- zum 2-Butanoyl-1-pyrrolin

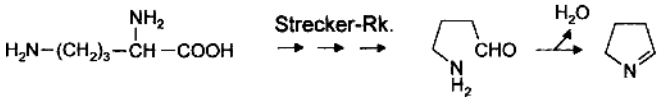
Tabelle 5.23. Pyrrol- und Pyridin-Abkömmling mit Röstaroma

Name	Struktur	Geruchsschwelle (µg/kg; Wasser)	Vorkommen
2-Acetyl-1-pyrrolin (APy)		0,1	Weißbrotkruste, Reis, gekochtes Fleisch, Popcorn
2-Propionyl-1-pyrrolin		0,1	Popcorn, erhitztes Fleisch
2-Acetyltetrahydropyridin (ATPy)		1,6	Weißbrotkruste, Popcorn
2-Acetylpyridin		19	Weißbrotkruste



(5.14)



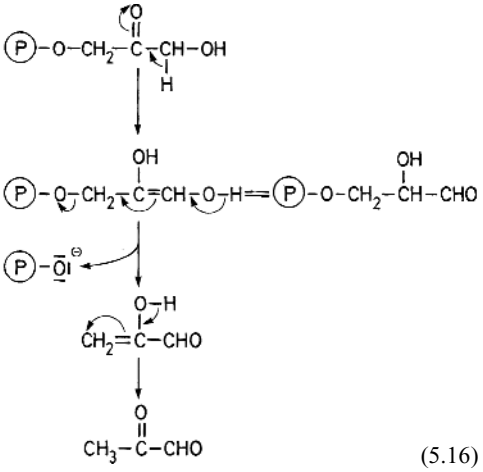


(5.15)

verschwindet schlagartig die Röstnote und die Geruchsschwelle steigt um mehrere Zehnerpotenzen an.

2-Acetyl-1-pyrrolin (Apy) ist für das typische Aroma der Weißbrotkruste verantwortlich und verursacht bei bestimmten Reissorten, die vorzugsweise in Asien verzehrt werden, ein angenehmes Popcorn-Aroma. Bei der Gaschromatographie erscheint vom Apy überwiegend die in Tab. 5.23 angegebene Imin-Form, während vom 2-Acetyltetrahydropyridin (ATPy) das Enamin- und das Imin-Tautomere auftreten.

Modellversuche zeigen, daß es sich beim 1-Pyrrolin um die gemeinsame Vorstufe von APy und ATPy handelt. 1-Pyrrolin resultiert sowohl aus dem *Strecker*-Abbau des Prolins (cf. Formel 5.14) als auch des Ornithins (cf. Formel 5.15). Beim Backen von Weißbrot stammt Ornithin von der Hefe, in der es in etwa viermal höherer Konzentrationen vorkommt als freies Prolin.



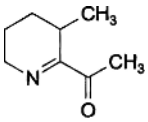
(5.16)

Außerdem wurden die in der Hefe vorkommenden Triosephosphate als Vorstufen identifiziert, die beim Erhitzen z.B. 2-Oxopropanal aus Dihydroxyacetonphosphat ergeben (cf. Formel 5.16), das am *Strecker*-Abbau mitwirkt (cf. Formel 5.14). Eine weitere Quelle für 2-Oxopropanal ist die Retroaldolkondensation von 3-Desoxy-1,2-dicarbonylverbindungen im Verlauf der *Maillard*-Reaktion (cf. 4.2.4.4.2).

Der Reaktionsweg, der die Bildung des APy erklären kann, stützt sich auf eine Untersuchung des Modells 1-Pyrrolin/2-Oxopropanal und auf Markierungsexperimente, wonach bei der Umsetzung von Prolin mit $[^{13}C]_6$-Glucose unter Röstbedingungen zwei ^{13}C-Atome in das APy Molekül eingebaut werden. Als Start für die Reaktionssequenz zum APy wird angenommen, daß beim Abbau von Glucose entstehendes 2-Oxopropanal (cf. 4.2.4.3.2), als Hydrat vorliegend, 1-Pyrrolin nucleophil angreift (Abb. 5.24). Es resultiert 2-(1,2-Dioxopropyl)pyrrolidin, das empfindlich ist gegen Sauerstoff, und infolgedessen schnell zum 2-(1,2-Dioxopropyl)pyrrolin oxidiert. Nach Hydratisierung findet im Einklang mit dem Markierungsversuch Decarboxylierung statt. Es folgen Umlagerung und Oxidation zum APy.

Hydroxy-2-propanon, das beim *Strecker*-Abbau von Aminosäuren entsteht, z.B. aus Prolin (cf. Formel 5.14), ist in enolisierter Form der Reaktionspartner des 1-Pyrrolins auf dem Weg zum ATPy (Abb. 5.25). Die Aldoladdition der beiden Edukte ergibt 2-(1-Hydroxy-2-oxopropyl)pyrrolidin (HOP), dessen Ring sich zum 5,6-Dioxoheptylamin öffnet. Aus der sich anschließenden *Schiff* schen Reaktion zum 6-Ring resultiert ATPy.

Der Bildungsweg in Abb. 5.25 kann sich auf die Identifizierung des HOP als Intermediat zum ATPy stützen und auf einen Modellversuch, in dem 2-Methyl-1-pyrrolin anstatt 1-Pyrrolin eingesetzt wurde. Er ergab 2-Acetyl-3-methyl-3,4,5,6-tetrahydropyridin (cf. Formel 5.17), d.h. eine Verschiebung der Methylgruppe von der Position 2 im 5-Ring der Ausgangsverbindung zur Position 3 im 6-Ring des Produktes. Diese Verschiebung kann man nur mit der dem Mechanismus (Abb. 5.25) zu Grunde liegenden Ringvergrößerung erklären.



(5.17)

Ein Vergleich der Reaktionswege in Abb. 5.24 und Abb. 5.25 erlaubt den Schluß, daß das Konzentrationsverhältnis 2-Oxopropanal zu Hydroxy-2-propanon im Lebensmittel dafür maßgebend ist, ob aus Prolin bevorzugt APy oder ATPy entsteht. Liegen im Lebensmittel freie Aminosäuren vor und dominiert der *Strecker*-Abbau, dann überwiegt die Bildung von ATPy. Die Bevorzugung von ATPy (430 μg/kg) gegenüber APy (24 μg/kg) bei der Herstellung von Popcorn könnte darauf beruhen.

Bei einer Oxidation des ATPy zum 2-Acetylpyridin bleibt die popcornartige Aromanote erhalten, doch steigt die Geruchsschwelle etwa um den Faktor 10. Noch wesentlich größere Auswirkungen auf das Aroma hat die Oxidation des APy zum 2-Acetylpyrrol, dessen Geruchsschwelle um mehr als 5 Zehnerpotenzen höher liegt und das nicht mehr röstig riecht.

Am Brataroma von Lammfett ist 2-Pentylpyridin (fettig, talgiger Geruch; Schwelle: 0,12 μg/kg Wasser) beteiligt; bei Sojaprodukten verursacht es einen Aromafehler (cf. 16.3.1.1). Als Vorläufer wurden Ammoniak aus der Pyrolyse von Asparagin und Glutamin sowie 2,4-Decadienal identifiziert.

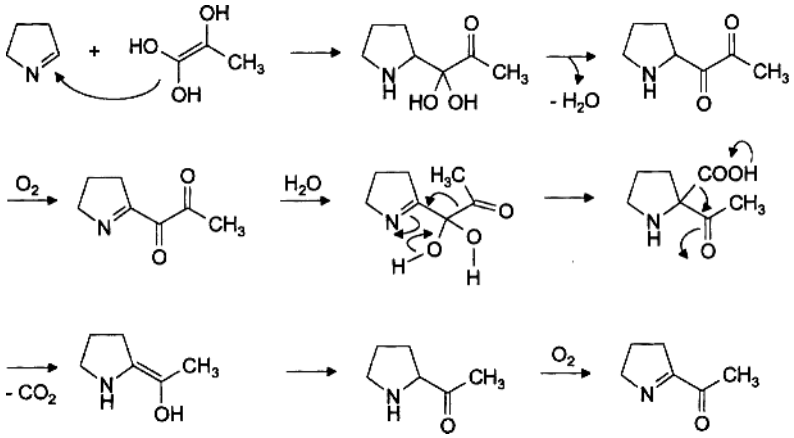


Abb. 5.24. Bildung von 2-Acetyl-1-pyrrolin (nach *Hofmann* u. *Schieberle*, 1998)

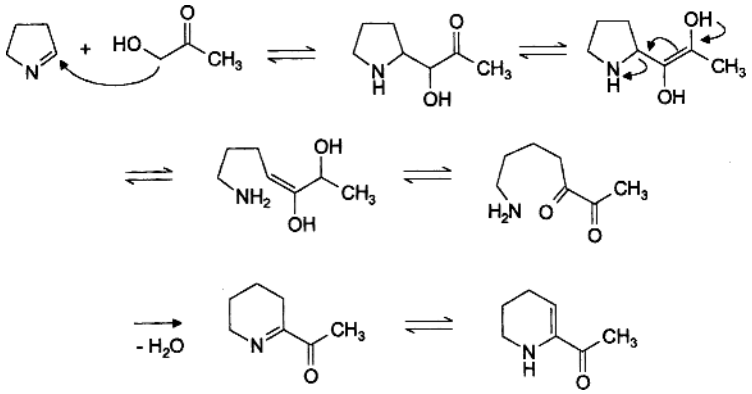
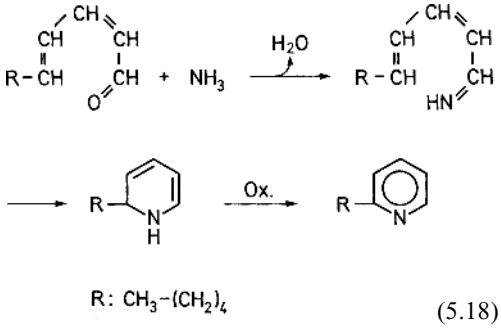


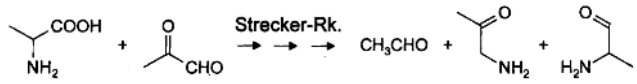
Abb. 5.25. Bildung von 2-Acetyltetrahydropyridin (nach *Hofmann* u. *Schieberle*, 1998)



(5.18)

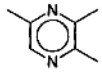
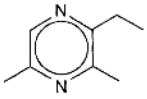
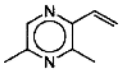
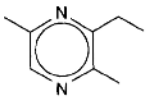
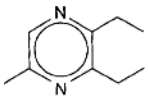
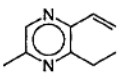
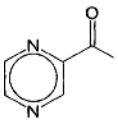
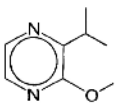
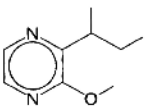
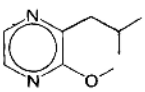
5.3.1.7 Pyrazine

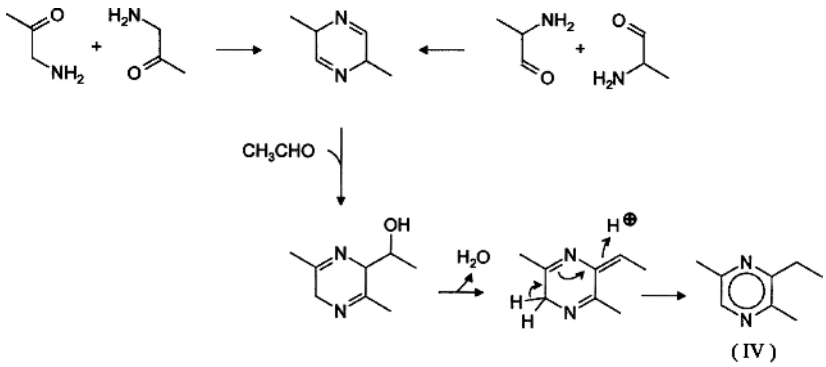
Beim Erhitzen von Lebensmitteln entstehen zahlreiche flüchtige Pyrazine. Allein aus der Gruppe der nur aus den Elementen C, H und N bestehenden Alkylpyrazine sind 70 bekannt geworden. In Verdünnungsanalysen, z.B. von Kaffee, Brotkruste, gebratenem Fleisch, Kakaomasse, sind aber nur die ersten sechs aus Tab. 5.24 wahrgenommen worden, wobei die Pyrazine II und V die höchsten FD-Faktoren erreicht haben.



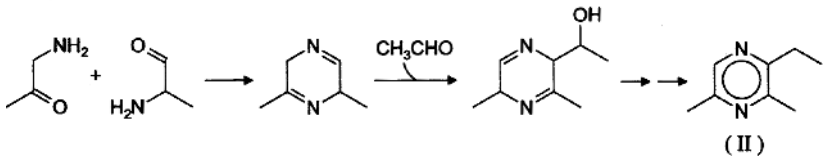
(5.19)

Tabelle 5.24. Pyrazine in Lebensmitteln

Struktur	Substituenten	Aromaqualität	Geruchsschwelle (µg/l; H_2O)
 (I)	Trimethyl-	erdig	90
 (II)	2-Ethyl-3,5-dimethyl-	erdig, röstig	0,04
 (III)	2-Ethenyl-3,5-dimethyl-	erdig, röstig	0,1
 (IV)	2-Ethyl-3,6-dimethyl-	erdig, röstig	9
 (V)	2,3-Diethyl-5-methyl-	erdig, röstig	0,09
 (VI)	2-Ethenyl-3-ethyl-5-methyl-	erdig, röstig	0,1
 (VII)	Acetyl-	gerösteter Mais	62
 (VIII)	2-Isopropyl-3-methoxy-	Kartoffeln	0,002
 (IX)	2-sec-Butyl-3-methoxy-	erdig	0,001
 (X)	2-Isobutyl-3-methoxy-	scharf, Paprika	0,002



(5.20)



(5.21)

Tabelle 5.25. Bildung aromaaktiver Alkylpyrazine beim Erhitzen von Alanin und 2-Oxopropanal[a]

Pyrazin[b]	Menge (μg)
2-Ethyl-3,5-drmethyl-(II)	27
2-Ethyl-3,6-dimethyl-(IV)	256
2-Ethyl-5,6-dimethyl-	2,6
2,3-Diethyl-5-methyl-(V)	18

[a] Die Mischung der Edukte (je 2 mmol; pH 5,6) wurde 7 min auf 180 °C erhitzt.
[b] Römische Zahlen beziehen sich auf Tab. 5.24.

Gaschromatographisch-olfaktometrische Untersuchungen ergaben für die Pyrazine II, III, V und VI (Tab. 5.24) die niedrigsten Geruchsschwellen (0,07 pmol/l Luft), die bisher für Alkylpyrazine gemessen worden sind (cf. 5.6.3). Von diesen vier entstehen die Pyrazine II und V in höheren Konzentrationen im Lebensmittel als III und VI (cf. Beispiel Kaffee: 21.1.3.3.7). Dieses günstige Verhältnis von Konzentration zur Geruchsschwelle hat zur Folge, daß die Aromaaktivitäten von II und V die der übrigen Alkylpyrazine überragen.

Obwohl die Geruchsschwellen der Pyrazine I und IV sehr viel höher sind als die der Pyrazine II, III, V und VI (Tab. 5.24), werden sie bei Verdünnungsanalysen noch wahrgenommen, weil sie in sehr viel höheren Konzentrationen beim Erhitzen von Lebensmitteln entstehen und so ihre „Aromaschwäche" partiell kompensieren können. Vorläufer der Pyrazine II, IV und V sind 2-Oxopropanal und Alanin, die auch noch 2-Ethyl-5,6-dimethylpyrazin liefern (Tab. 5.25), das in den Konzentrationen, in denen es in Lebensmitteln vorkommt, geruchlos ist. In Übereinstimmung mit der Pyrazinbildung in Lebensmitteln ist Pyrazin IV im Modellversuch (Tab. 5.25) die Hauptverbindung gefolgt von II und V. Zur Erklärung der Bildung von II und IV wird als Start die *Strecker*-Reaktion von Alanin und 2-Oxopropanal postuliert, die Acetaldehyd, Aminoaceton und 2-Aminopropanal ergibt (cf. Formel 5.19).

Der Vorläufer des Pyrazins IV, 3,6-Dimethyldihydropyrazin, entsteht bei der Kondensation sowohl von zwei Molekülen Aminoaceton als auch von zwei Molekülen 2-Aminopropanal (cf. Formel 5.20). Nucleophiler Angriff des Dihydropyrazins auf die Carbonylgruppe des Acetaldehyds und Wasserabspaltung führen zum Pyrazin IV. Dieser Mechanismus erklärt auch die Bildung von Pyrazin II, wenn 3,5-Dimethyldihydropyrazin, das aus der Kondensation von Aminoaceton und 2-Aminopropanal hervorgeht (cf. Formel 5.21), als Intermediat angenommen wird. Die bevorzugte Bildung von Pyrazin IV im

Tabelle 5.26. Phenole in Lebensmitteln

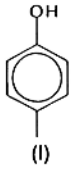
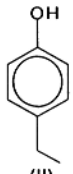
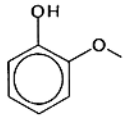
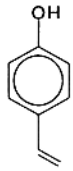
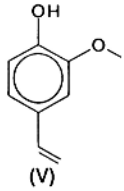
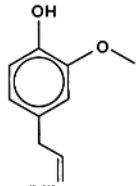
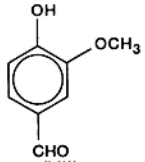
Name	Struktur	Aromaqualität	Geruchsschwelle (µg/kg, Wasser)	Vorkommen
p-Kresol	 (I)	rauchig	55	Kaffee, Sherry, Milch, geröstete Erdnüsse, Spargel
4-Ethylphenol	 (II)	holzig		Milch, Sojasoße, geröstete Erdnüsse, Tomaten, Kaffee
Guajacol	 (III)	rauchig, brenzlig, süßlich	1	Kaffee, Milch, Knäckebrot, Fleisch (gebraten)
4-Vinylphenol	 (IV)	streng, rauchig	10	Bier, Milch, geröstete Erdnüsse
2-Methoxy-4-vinylphenol	 (V)	Gewürznelke	5	Kaffee, Bier, Apfel (gekocht), Spargel
Eugenol	 (VI)	würzig	1	Tomatenmark, Weinbrand, Pflaumen, Kirschen
Vanillin	 (VII)	Vanille	20	Vanille, Rum, Kaffee, Spargel (gekocht), Butter

Tabelle 5.27. Vorläufer und sensorische Eigenschaften von Aminen

Amin	Vorläufer-Aminosäure	Geruch		
		Qualität	Schwelle (mg/l)	
			Wasser[a]	Öl
2-Methylpropyl	Val	fischig, aminartig, malzig	8,0	48,3
2-Methylbutyl	Ile	fischig, aminartig, malzig	4,9	69,7
3-Methylbutyl	Leu	fischig, aminartig, malzig	3,2	13,7
2-Phenylethyl	Phe	fischig, aminartig, honigartig	55,6	89,7
3-(Methylthio)propyl	Met	fischig, aminartig, gekochte Kartoffel	0,4	0,3

[a] pH 7,5.

Vergleich zu II kann man damit erklären, daß aus der *Strecker*-Reaktion weniger 2-Aminopropanal als Aminoaceton hervorgeht, da die Aldehyd-Gruppe im 2-Oxopropanal reaktiver ist als die Keto-Gruppe. Beide Aminocarbonylverbindungen werden aber im gleichen Umfang für die Synthese von Pyrazin II benötigt (cf. Formel 5.21).
Bei einigen pflanzlichen Lebensmitteln und Mikroorganismen gehören die besonders aromawirksamen Pyrazine VIII–X (Tab. 5.24) zu den Stoffwechselprodukten (cf. 5.3.2.6). Da sie sehr stabil sind, überstehen sie z.B. bei Kaffee den Röstprozeß (cf. 21.1.3.3.7).

5.3.1.8 Amine

Bei der *Strecker*-Reaktion (cf. 4.2.4.4.7) entstehen neben Aldehyden (cf. 5.3.1.1) auch Amine. Ihre Geruchsschwellen (Beispiele in Tab. 5.27) sind pH-abhängig. Die enzymatische Decarboxylierung von Aminosäuren führt zu denselben Aminen wie die *Strecker*-Reaktion; die Vorläufer sind in Tab. 5.27 angegeben. Bei der Herstellung von Kakao finden beide Reaktionen statt, doch es dominiert die *Strecker*-Reaktion. Ein besonders geruchsintensives Amin, das Trimethylamin, entsteht beim Abbau von Cholin (cf. 11.2.4.3.1).

5.3.1.9 Phenole

Phenolische Säuren und Lignin werden thermisch oder durch Mikroorganismen u.a. zu den in Tab. 5.26 angegebenen Phenolen abgebaut, die infolgedessen in vielen Lebensmitteln vorkommen und auch beim Räuchern auf Fleisch- und Fischerzeugnisse übergehen. Die zuletzt genannten Produkte, alkoholische Getränke, aber auch Butter sind Beispiele, bei denen das Aroma durch geringe Konzentrationen an bestimmten Phenolen aufgewertet wird. In Modellversuchen wurde die Ferulasäure als wichtiger Vorläufer identifiziert. Bei der Pyrolyse entsteht 4-Vinylguajacol als Hauptverbindung. Nebenprodukte sind 4-Ethylguajacol, Vanillin und Guajacol. Zur Erklärung solcher Reaktionen, die z.B. beim Rösten von Kaffee oder Darren von Malz stattfinden, wird angenommen, daß thermisch gebildete Radikale den Abbau der phenolischen Säure initiieren; z.B. aus Ferulasäure (Abb. 5.26). Beim Pasteurisieren von Orangensaft kann auch p-Vinylguajacol aus Ferulasäure entstehen und in Konzentrationen um 1 mg/kg einen Altgeschmack verursachen.

5.3.2 Enzymatische Reaktionen

Aromastoffe werden über eine Vielzahl von Reaktionen gebildet, die im Rahmen des normalen Stoffwechsels von Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen ablaufen. Darüber hinaus sind für die Aromabildung enzymatische Reaktionen von Bedeutung, die erst nach Zerstörung des Gewebeverbandes eintreten, z.B. beim Zerkleinern von Obst und Gemüse. Enzyme können weiterhin indirekt an der Aromabildung beteiligt sein, in dem sie Vorstufen bereitstellen – z.B. Aminosäuren aus Proteinen, Zucker aus Polysacchariden und o-Chinone aus phenolischen

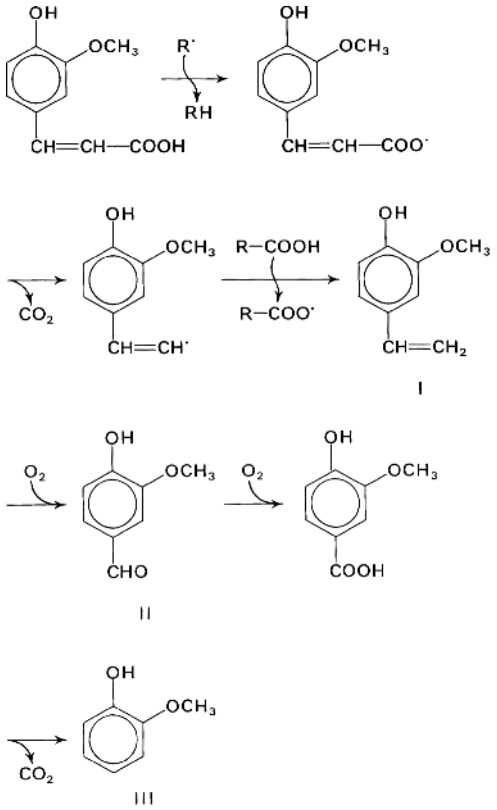


Abb. 5.26. Thermischer Abbau von Ferulasäure. 4-Vinylguajacol (I), Vanillin (II), Guajacol (III) (nach *Tressl* et al., 1976)

Verbindungen–, die dann nicht-enzymatisch zu Aromastoffen weiterreagieren. Auf diese Weise verstärken Enzyme das Aroma z.B. bei Brot, Fleisch, Bier, Tee und Kakao.

5.3.2.1 Carbonylverbindungen, Alkohole

Fettsäuren und Aminosäuren sind Vorläufer für eine ganze Reihe von Aldehyden, während der Abbau von Kohlenhydraten als flüchtige Carbonylverbindung nur Ethanal liefert, das als Aromastoff für die frische Note von großer Bedeutung ist, z.B. bei Orangen- und Grapefruitsaft.

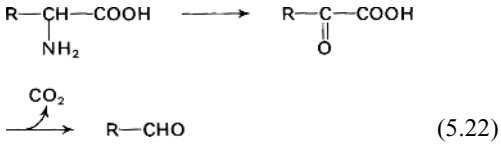
In Obst und Gemüse werden Linol- und Linolensäure durch die Lipoxygenase allein oder in Kombination mit einer Hydroperoxid-Lyase wie unter 3.7.2.2 und 3.7.2.3 angegeben unter Bildung von Aldehyden oxidativ gespalten, wobei

Tabelle 5.28. Pyrolyse phenolischer Säuren (T:200 °C; Luft)

Phenolische Säure	Produkte	Verteilung (%)
Ferulasäure	4-Vinylguajacol	79,9
	Vanillin	6,4
	4-Ethylguajacol	5,5
	Guajacol	3,1
	3-Methoxy-4-hydroxy-acetophenon (Acetovanillon)	2,6
	Isoeugenol	2,5
Sinapinsäure	2,6-Dimethoxy-4-vinyl-phenol	78,5
	Syringaaldehyd	13,4
	2,6-Dimethoxyphenol	4,5
	2,6-Dimethoxy-4-ethylphenol	1,8
	3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-acetophenon (Acetosyringon)	1,1

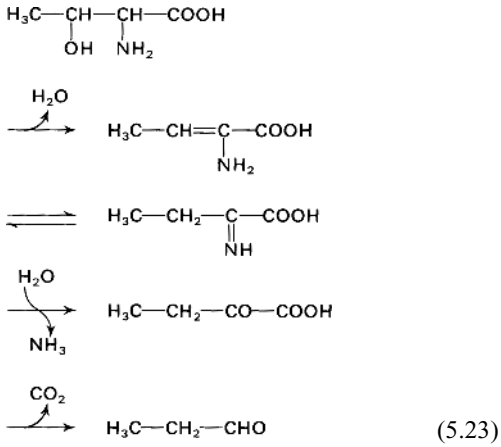
insbesondere die Aromastoffe Hexanal, (E)-2-Hexenal, (Z)-3-Hexenal und/oder (E)-2-Nonenal, (Z)-3-Nonenal, (E,Z)-2,6-Nonadienal und (Z,Z)-3,6-Nonadienal auftreten. Häufig erscheinen diese Aldehyde und die daraus sich ableitenden Alkohole erst, wenn bei einer Zerkleinerung Sauerstoff in das Gewebe eindringen kann. Lipoxygenasen und Hydroperoxidlyasen aus Pilzen zeigen dagegen eine andere Reaktionsspezifität. Linolsäure, die in den Lipiden von Champignons überwiegt, wird oxidativ in R(–)-1-Octen-3-ol und 10-Oxo-(E)-8-decensäure gespalten (cf. 3.7.2.3). Der Allylalkohol wird vom Luftsauerstoff in geringem Umfang zum entsprechenden Keton oxidiert, das auf Grund seiner etwa hundertmal niedrigeren Geruchsschwelle (cf. Tab. 3.32) gemeinsam mit dem Alkohol für den Pilzgeruch frischer Champignons und von Camembert verantwortlich ist.

Aldehyde, die beim *Strecker*-Abbau entstehen (cf. 5.3.1.1), können auch aus dem Stoffwechsel der in Tab. 5.16 angegebenen Aminosäuren hervorgehen, wenn sich an die Transaminierung oder oxidative Desaminierung zur 2-Oxosäure als Nebenweg eine Decarboxylierung anschließt:



(5.22)

Im Unterschied dazu wird Threonin dehydratisiert; die Decarboxylierung ergibt Propanal:



(5.23)

Aldehyde, die sich von Aminosäuren ableiten, treten verbreitet in pflanzlichen und in fermentierten Lebensmitteln auf. Untersuchungen an der Hefe *Saccharomyces cerevisiae* deuten darauf hin, daß Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal nur in geringem Umfang beim Abbau, sondern überwiegend bei der Synthese von Valin, Leucin und Isoleucin als Nebenprodukte entstehen.

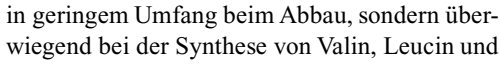
Abb. 5.27 ist zu entnehmen, daß 2-Oxobuttersäure, die wie oben erwähnt u. a. aus Threonin hervorgeht, in Isoleucin überführt werden kann. Daneben entstehen Butanal und 2-Methylbutanal. 2-Acetomilchsäure, gebildet durch Kondensation von zwei Molekülen Pyruvat, ist das Zwischenprodukt auf dem Weg zu Valin und Leucin (Abb. 5.28). Daneben wird sie auch zum Acetoin, dem Vorläufer des Diacetyls, decarboxyliert. Auf der Stufe der 2-Oxo-3-methylbuttersäure verzweigt sich der Stoffwechsel zum 2-Methylpropanal und an der 2-Oxo-4-methylvaleriansäure zum 3-Methylbutanal (Abb. 5.28).

Ein Enzym, das 2-Oxocarbonsäuren aus dem Aminosäure-Stoffwechsel zu Aldehyden decarboxyliert, wurde u.a. in Orangen nachgewiesen. Tab. 5.29 zeigt die Substratspezifität. Alkohol-Dehydrogenasen (cf. 2.3.1.1) können Aldehyde,

Tabelle 5.29. Substratspezifität einer 2-Oxocarbonsäure-Decarboxylase aus Orangensaft

Substrat	v_{rel} (%)
Pyruvat	100
2-Oxobuttersäure	34
2-Oxovaleriansäure	18
2-Oxo-3-methylbuttersäure	18
2-Oxo-3-methylvaleriansäure	18
2-Oxo-4-methylvaleriansäure	15

die aus dem Fettsäure- und Aminosäure-Stoffwechsel stammen, zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren:



(5.24)

In Pflanzen und Mikroorganismen ist die Alkoholbildung aus Aldehyden durch die Gleichgewichtslage der Reaktion und das Überwiegen von NADH im Vergleich zum $NAD^{\oplus}$ stark begünstigt. Allerdings ist die Spezifität der Enzyme sehr unterschiedlich. Aldehyde > C_5 werden meist nur noch langsam reduziert, so daß sie, wenn sie bei der oben genannten oxidativen Fettsäurespaltung sehr schnell entstehen, im Vergleich zu den entsprechenden Alkoholen überwiegen können.

5.3.2.2 Kohlenwasserstoffe, Ester

In Obst und Gemüse (u.a. Ananas, Apfel, Birne, Pfirsich, Passionsfrucht, Kiwi, Sellerie, Petersilie) kommen ungesättigte C_{11}-Kohlenwasserstoffe vor, die als Aromastoffe eine Rolle spielen. Besonders interessant sind (E,Z)-1,3,5-Undecatrien und (E,Z,Z)-1,3,5,8-Undecatetraen, die mit sehr niedrigen Schwellenkonzentrationen balsamisch, würzig, kiefernartig riechen. Es wird angenommen, daß die Kohlenwasserstoffe durch β-Oxidation, Lipoxygenase-Katalyse, Oxidation des Radikals zum Carboniumion und Decarboxylierung aus ungesättigten Fettsäuren hervorgehen. In Formel 5.26 ist der hypothetische Reaktionsweg von der Linolsäure zum (E,Z)-1,3,5-Undecatrien angegeben.

Ester, die bei einigen Obstarten zu den wesentlichen Aromastoffen zählen, werden in intakten Zellen synthetisiert:

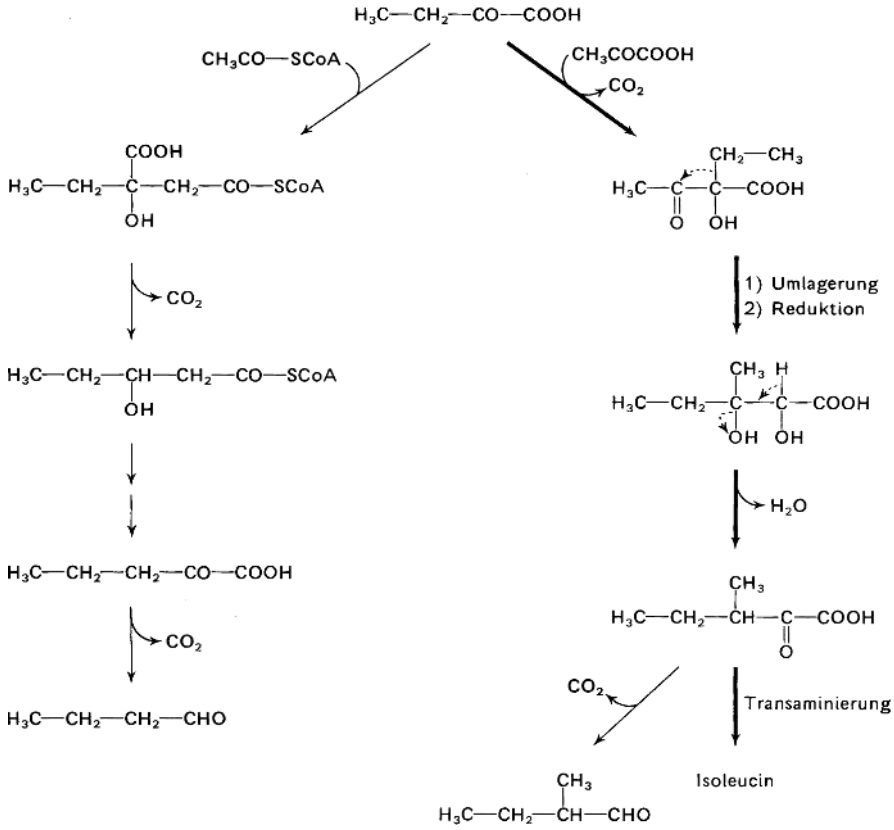
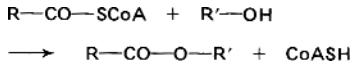
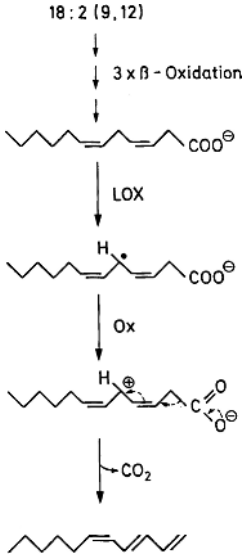


Abb. 5.27. Bildung von Aldehyden bei der Biosynthese des Isoleucins (nach *Piendl*, 1969)
➞ Hauptweg, → Nebenweg des Stoffwechsels



(5.25)

Das Acyl-CoA stammt aus der β-Oxidation von Fettsäuren, gegebenenfalls auch aus dem Stoffwechsel von Aminosäuren. Abb. 5.29 zeigt als Beispiel wie man sich die Bildung des (E,Z)-2,4-Decadiensäureethylesters, der für das Aroma von Birnen Bedeutung hat, aus Linolsäure vorstellt.
Tab. 5.30 orientiert über die Geruchsschwellen einiger Ester. Die niedrigsten Werte wurden für methylverzweigte Ester gefunden, die aus dem Stoffwechsel des Leucins und Isoleucins stammen. Die Geruchsschwellen der Acetate sind höher als die der entsprechenden Ethylester.
Bei der Zerkleinerung von Obst, z.B. bei der Saftherstellung, werden die Ester rasch durch anwesende Hydrolasen gespalten; das Aroma verändert sich.



(5.26)

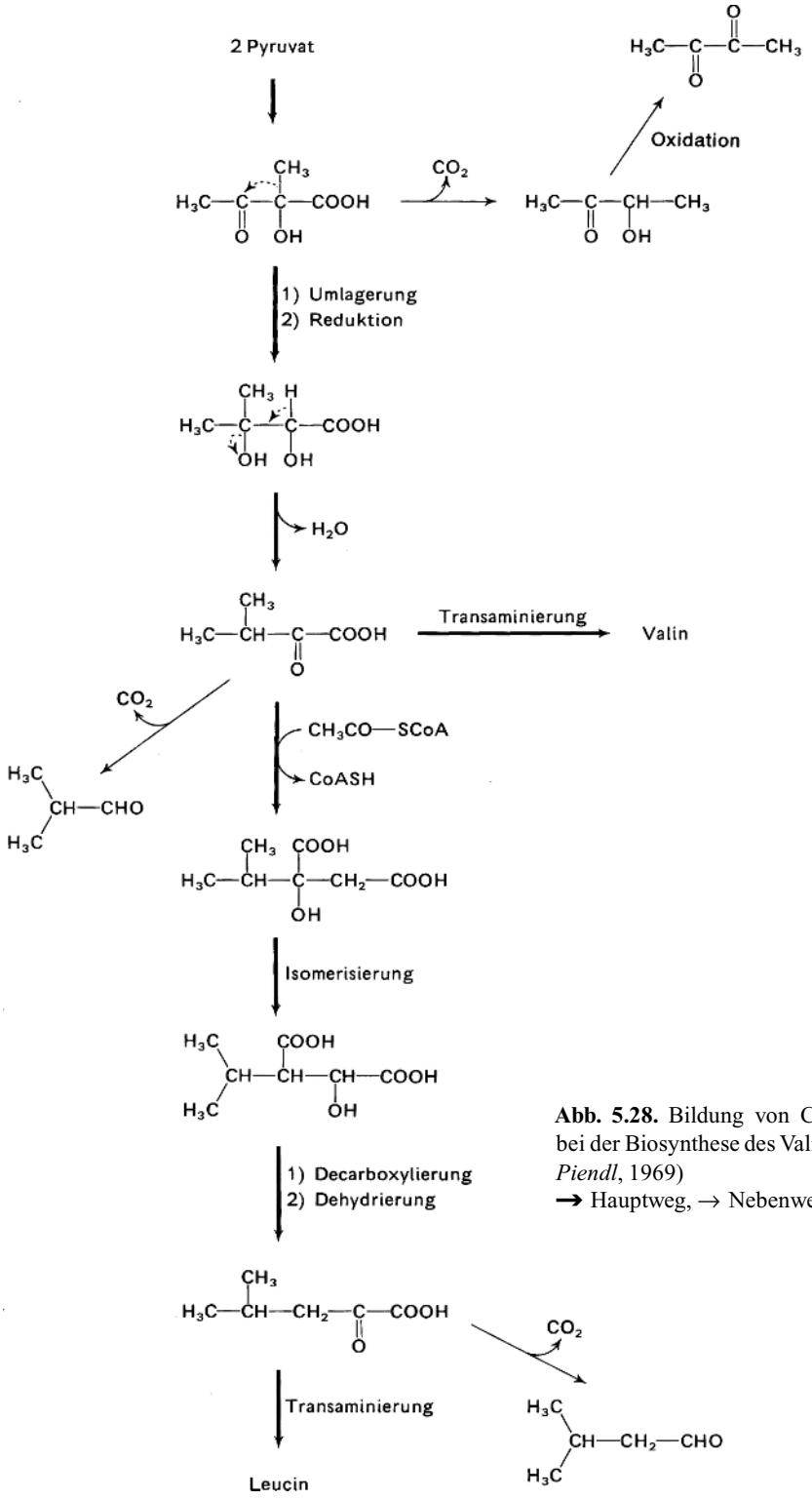


Abb. 5.28. Bildung von Carbonylverbindungen bei der Biosynthese des Valins und Leucins (nach *Piendl*, 1969)
→ Hauptweg, → Nebenweg des Stoffwechsels

Tabelle 5.30. Geruchsschwellen von Estern

Verbindung	Geruchsschwelle (μg/kg, Wasser)
Methylpropionsäuremethylester	7
2-Methylbuttersäuremethylester	0,25
Methylpropionsäureethylester	0,1
(S)-2-Methylbuttersäureethylester	0,06
Buttersäureethylester	0,1
Isobuttersäureethylester	0,02
3-Methylbuttersäureethylester	0,03
Capronsäureethylester	5
Cyclohexansäureethylester	0,001
(R)-3-Hydroxyhexansäureethylester	270
Caprylsäureethylester	0,1
(E,Z)-2,4-Decadiensäureethylester	100
trans-Zimtsäureethylester	0,06
Benzoesäureethylester	60
Salicylsäuremethylester	40
Butylacetat	58
2-Methylbutylacetat	5
3-Methylbutylacetat	3
Pentylacetat	38
Hexylacetat	101
(Z)-3-Hexenylacetat	7,8
Octylacetat	12
2-Phenylethylacetat	20

5.3.2.3 Lactone

Zahlreiche Lactone sind verbreitet in Lebensmitteln anzutreffen; Tab. 5.32 zeigt davon einige Vertreter, die zu den typischen Aromastoffen von Butter und Kokosfett, sowie einer Reihe von Früchten gehören. Da das Aroma der Lactone zum Teil sehr angenehme Noten aufweist, sind sie auch für die Aromatisierung von Lebensmitteln von Interesse. Die Geruchsschwelle sinkt in den homologen Reihen der γ- und δ-Lactone mit steigendem Molekulargewicht (Tab. 5.31).

Die Biosynthese der Lactone wurde an der Hefe *Sporobolomyces odorus* exemplarisch studiert und es wurde nachgewiesen, daß die Ergebnisse auf tierische und pflanzliche Lebensmittel übertragbar sind. Markierungen mit Deuterium zeigen, daß die Vorläufer Öl- und Linolsäure regio- und stereospezifisch zu Hydroxysäuren oxidiert werden (Abb. 5.32), die dann nach Verkürzung durch β-Oxidation zu Lactonen cyclisieren. Am

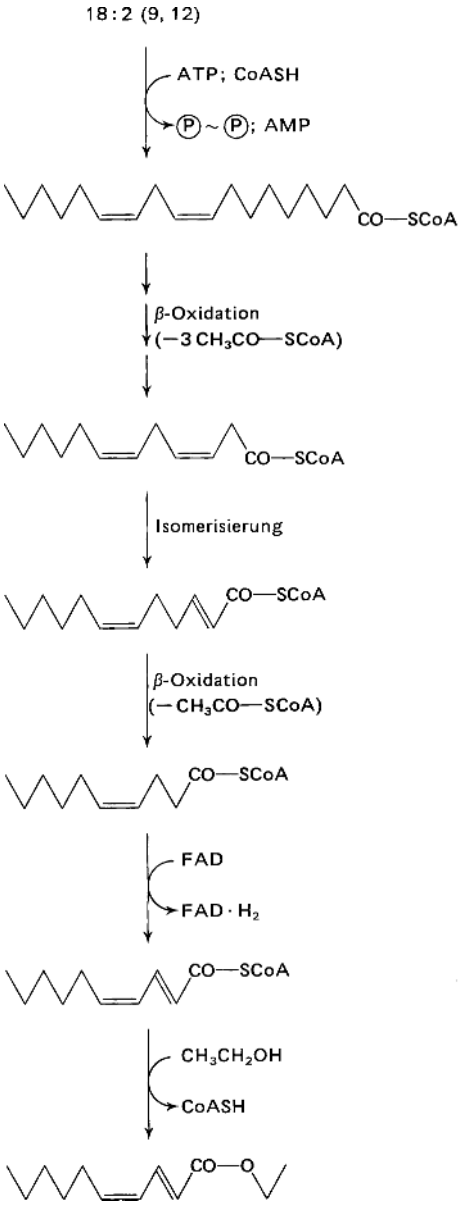


Abb. 5.29. Bildung von (E,Z)-2,4-Decadiensäureethylester in Birnen (nach *Jennings* u. *Tressl*, 1974)

Beispiel (R)-δ-Decalacton, einem Schlüsselaromastoff der Butter (cf. 10.3.4), sind die einzelnen Schritte der Biosynthese in Abb. 5.31 dargestellt. Linolsäure wird vom Rind unter Bildung von (Z)-6-Dodecen-γ-lacton als Nebenprodukt metabolisiert (Abb. 5.30). Sein süßlicher Geruch hebt das

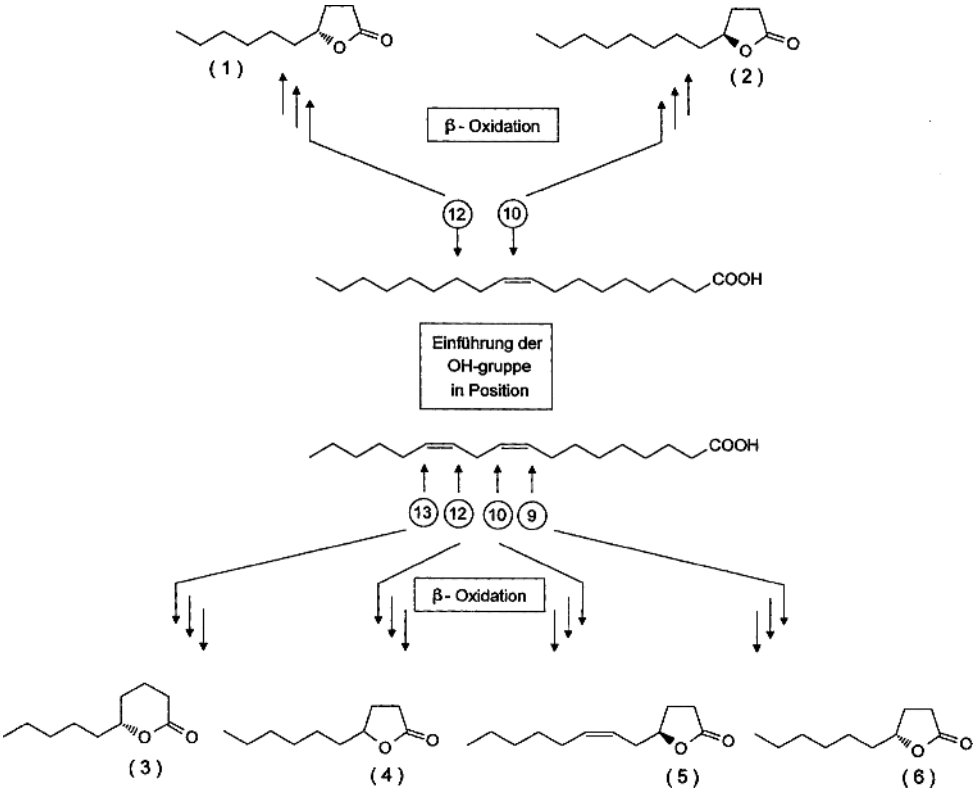


Abb. 5.30. Biosynthese von γ- und δ-Lactonen aus Ölsäure und Linolsäure (nach *Tressl* et al., 1996) (**1**) R-γ-Decalacton, (**2**) S-γ-Dodecalacton, (**3**) R-δ-Decalacton, (**4**) γ-Decalacton, (**5**) R-(Z)-6-γ-Dodecenlacton, (**6**) R-γ-Nonalacton

Tabelle 5.31. Geruchsschwellen von Lactonen

Verbindung	Geruchsschwelle (μg/kg, Wasser)
γ-*Lactone*	
γ-Hexalacton	1 600
γ-Heptalacton	400
γ-Octalacton	7
γ-Nonalacton	30–65
γ-Decalacton	11
γ-Dodecalacton	7
δ-*Lactone*	
δ-Octalacton	400
δ-Decalacton	100
6-Pentyl-α-pyron	150

Aroma von Butter; im Fleisch ist er dagegen unerwünscht.

Das Whisky- oder Quercus-Lacton entsteht, wenn alkoholische Getränke in Eichenfässern gelagert werden. Aus dem Holz wird die 3-Methyl-4-(3,4-dihydroxy-5-methoxybenzo)octansäure herausgelöst, die nach Abspaltung des Benzoesäurerestes zum Lacton cyclisiert. Die Geruchsschwellen der beiden *cis*-Quercus-Lactone (3R, 4R u. 3S, 4S) sind etwa zehnmal niedriger als die der beiden *trans*-Diastereomeren (3S, 4R und 3R, 4S).

5.3.2.4 Terpene

In Tab. 5.32 sind Mono- und Sesquiterpene zusammengestellt, die in Obst (cf. 18.1.2.6) und Gemüse (cf. 17.1.2.6), in Gewürzen (cf. 22.1.1.1) und im Wein (cf. 20.2.6.9) vorkommen. Sie stimulieren eine breite Palette von Aromen, die oft als sehr angenehm empfunden werden

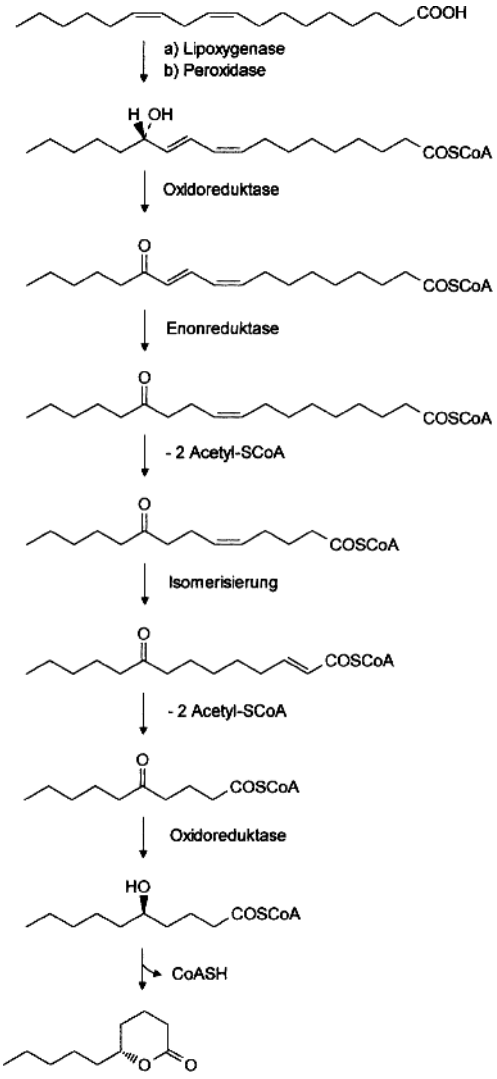
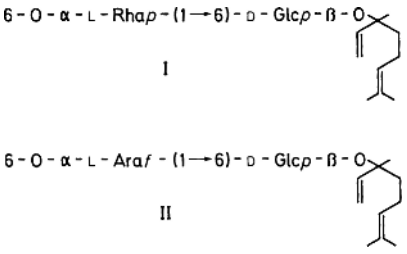


Abb. 5.31. Bildung von (R)-δ-Decalacton aus Linolsäure (nach *Tressl* et al., 1996)

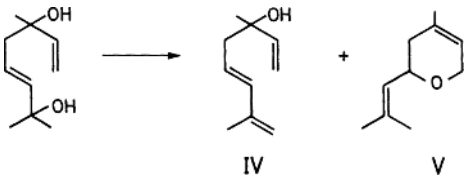
(Beispiele in Tab. 5.33). Die Geruchsschwellen der Terpene sind sehr unterschiedlich (Tab. 5.33). In Würzpflanzen kommen so große Mengen von bestimmten Terpenen vor, daß sie auch bei relativ hoher Geruchsschwelle als *„character impact compounds"* eine Rolle spielen können; z.B. S(+)-α-Phellandren im Dillkraut.

Monoterpene mit Hydroxygruppen, z.B. Linalool, Geraniol, Nerol, liegen in Obstsäften überwiegend als Glykoside vor. Gefunden wurden Linalool-β-rutinosid (I) und Linalool-6-O-α-L-arabinofuranosyl-β-D-glucopyranosid (II) z.B. in Traubensaft und auch in Wein:

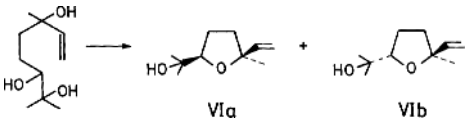


(5.27)

Enzymatisch (β-Glucosidase) oder bedingt durch den niedrigen pH-Wert der Säfte hydrolysieren die Terpenglykoside bei Erwärmung, z.B. bei der Herstellung von Konfitüren (Beispiel cf. 18.1.2.6.11). Werden dabei Terpene mit zwei oder drei Hydroxygruppen freigesetzt, so reagieren sie leicht weiter. Beispiele sind die Bildung von Hotrienol (IV) und Neroloxid (V) aus 3,7-Dimethylocta-1,5-dien-3,7-diol (cf. Formel 5.28) im Traubensaft und die Bildung von cis- und trans-Furanlinalooloxiden (VIa und VIb) aus 3,7-Dimethyloct-1-en-3,6,7-triol (cf. Formel 5.29) im Trauben- und Pfirsichsaft.



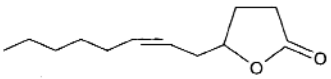
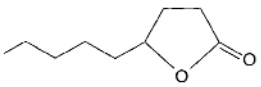
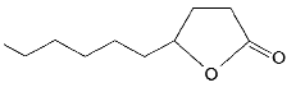
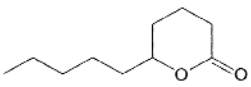
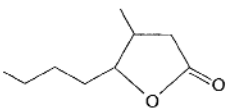
(5.28)



(5.29)

Die meisten Terpene besitzen ein oder mehrere chirale Zentren. Von manchem Terpen kommen die optisch inaktive Form, sowie die l- und d-Formen in verschiedenen Pflanzen vor. Die Enantiomeren bzw. Diastereomeren eines Terpens unterscheiden sich in der Regel in den Geruchsnoten; z.B. wird Menthol (XIV in Tab. 5.32) in der l-Form (1R, 3R, 4S) als süß-minzig, kühl, frisch, in der d-Form (1S, 3S, 4R) als

Tabelle 5.32. Lactone in Lebensmitteln

Name	Struktur	Aromaqualität	Vorkommen
(Z)-6-Dodecen-γ-lacton		fettig, nach Kokosnuß	fetthaltige Lebensmittel, Knäckebrot, Pfirsich
4-Nonanolid (γ-Nonalacton)		fruchtig, nach Pfirsich	fetthaltige Lebensmittel, cf. Tab. 5.12
4-Decanolid (γ-Decalacton)		ölig, nach Pfirsich	fetthaltige Lebensmittel, cf. Tab. 5.12
5-Decanolid (δ-Decalacton)		süß	Milchfett
3-Methyl-4-octanolid (Whisky- oder Quercus-Lacton)		nach Kokosnuß	alkoholische Getränke

weniger kühl und frisch, doch dafür phenolisch-medizinisch, dumpf mit krautigem Unterton beschrieben. Vom Carvon (XXI in Tab. 5.32) riecht die R(–)-Form minzig und die S(+)-Form nach Kümmel. Weitere Beispiele, die den Einfluß der Stereochemie auf die Geruchsschwelle von Terpenen zeigen, sind 3a,4,5,7a-Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(3H)-benzofuranon (cf. 5.2.5) und 1-p-Menthen-8-thiol (cf. 5.3.2.5).

Manche Terpene oxidieren leicht bei der Lagerung von Lebensmitteln; in Tab. 5.5 und in Abschnitt 22.1.1.1 sind Beispiele angegeben.

5.3.2.5 Flüchtige Schwefelverbindungen

Das Aroma mancher Gemüseart wird durch flüchtige Schwefelverbindungen, die durch enzymatische Reaktionen entstehen, hervorgerufen. Beispiele sind Gemüse aus den Pflanzenfamilien *Brassicaceae* und *Liliaceae*, deren Aromen beim Abbau von Glucosinolaten bzw. S-Alkyl-cysteinsulfoxiden (cf. 17.1.2.6.5) entstehen.

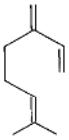
Zum Aroma der Tomate (cf. 17.1.2.6.13) trägt mit dem 2-Isobutylthiazol (V, Tab. 5.22) eine Verbindung bei, die wahrscheinlich aus dem Sekundärstoffwechsel des Leucins und des Cysteins hervorgeht (cf. Formel 5.30).

Isobuttersäure ist der Vorläufer für die im Spargel vorkommende Asparagussäure (1,2-Dithiolan-4-carbonsäure). Sie wird zur Methacrylsäure dehydriert, die dann ein noch unbekanntes S-haltiges Nucleophil addiert (cf. Formel 5.31). Beim Kochen wird Asparagussäure 1,2-Dithiocyclopenten (cf. Formel 5.32) oxidativ decarboxyliert, das am Aroma von Spargel beteiligt ist.

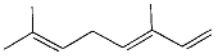
Tabelle 5.33. Terpene in Lebensmitteln

Monoterpene

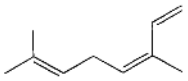
Acyclisch (einschließlich cyclischer Derivate)



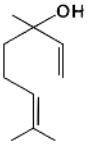
Myrcen (I)



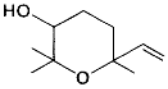
trans-Ocimen (II)



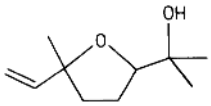
cis-Ocimen (III)



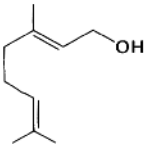
Linalool (IV)



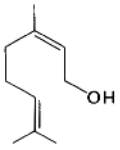
2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-5-hydroxytetrahydropyran[a] (IV a)



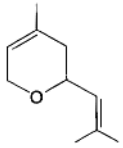
2-Methyl-2-vinyl-5-hydroxyisopropyltetrahydrofuran[a] (IV b)



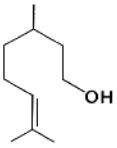
Geraniol[b] (V)



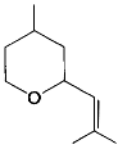
Nerol[b] (VI)



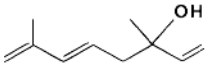
Neroloxid (VI a)



Citronellol[b] (VII)

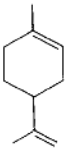


Rosenoxid (VII a)

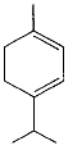


Hotrienol[c] (VIII)

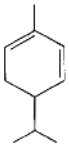
Monocyclisch



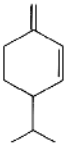
Limonen (IX)



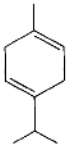
α-Terpinen (X)



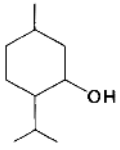
α-Phellandren (XI)



β-Phellandren (XII)

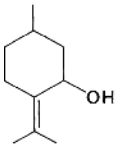


γ-Terpinen (XIII)

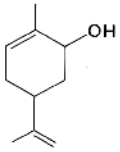


Menthol (XIV)

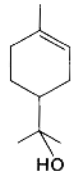
Tabelle 5.32. (Fortsetzung)



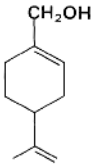
Pulegol (XV)



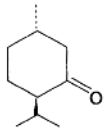
Carveol (XVI)



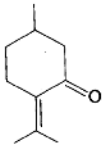
α-Terpineol (XVII)



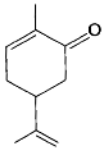
Perillaalkohol (XVIII)



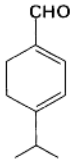
Menthon (XIX)



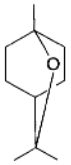
Pulegon (XX)



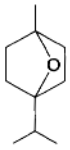
Carvon (XXI)



1,3-p-Menthadien-7-al (XXII)

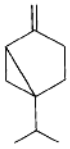


1,8-Cineol (XXIII)

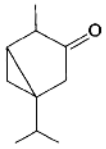


1,4-Cineol (XXIV)

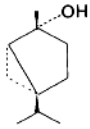
Bicyclisch



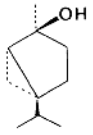
Sabinen (XXV)



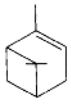
Thujon (XXVI)



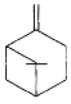
(+)-cis-Sabinenhydrat (XXVII)



(+)-trans-Sabinenhydrat (XXVIII)



α-Pinen (XXIX)

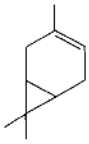


β-Pinen (XXX)

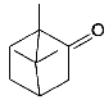
Tabelle 5.32. (Fortsetzung)



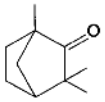
Camphen (XXXI)



Δ^3-Caren (XXXII)



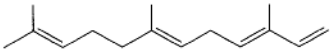
Campher (XXXIII)



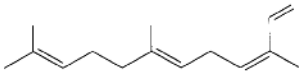
Fenchon (XXXIV)

Sesquiterpene

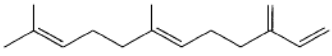
Acyclisch



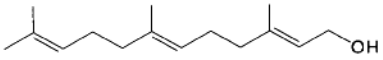
trans-α-Farnesen (XXXV)



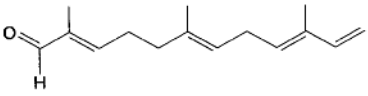
cis-α-Farnesen (XXXVI)



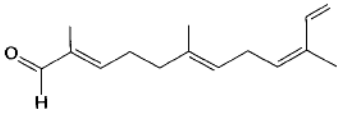
β-Farnesen (XXXVII)



Farnesol (XXXVIII)

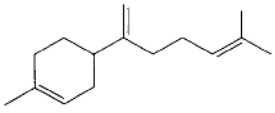


(all-trans)-α-Sinensal (XXXIX)

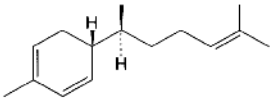


(trans,trans,cis)-α-Sinensal (XL)

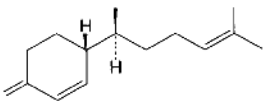
Monocyclisch



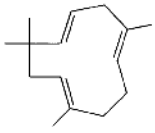
β-Bisabolen (XLI)



(−)-Zingiberen (XLII)



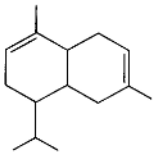
(−)-Sesquiphellandren (XLIII)



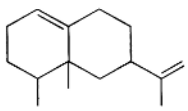
Humulen (XLIV)

Tabelle 5.32. (Fortsetzung)

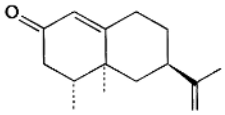
Bicyclisch



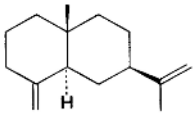
β-Cadinen (XLV)



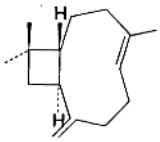
Valencen (XLVI)



(+)-Nootkaton (XLVII)



β-Selinen (XLVIII)

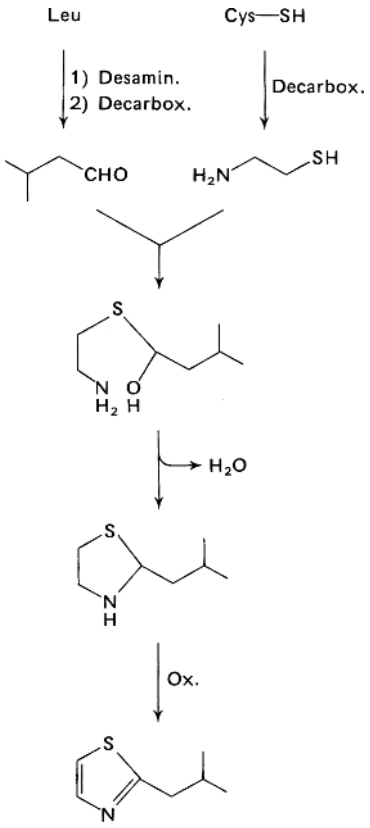


β-Caryophyllen (XLIX)

[a] Die Verbindungen werden auch als Pyranlinalooloxid (IV a) und Furanlinalooloxid (IV b) bezeichnet.
[b] Die entsprechenden Aldehyde Geranial (Va), Neral (VIb), Citronellal (VIIa) wurden auch gefunden; Citral ist eine Mischung aus Neral und Geranial.
[c] Das 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol wird auch als Hotrienol bezeichnet.

Tabelle 5.33. Sensorische Eigenschaften einiger Terpene

Verbindung	Aromaqualität	Geruchsschwelle (µg/kg, Wasser)
Myrcen (I)	krautig, metallisch	14
Linalool (IV)	blumig	6
cis-Furanlinalooloxid (IV b)	süß-holzig	6 000
Geraniol (V)	rosenartig	7,5
Geranial (Va)	citrusartig	32
Nerol (VI)		300
Citronellol (VII)	rosenartig	10
cis-Rosenoxid (VIIa)	geranienartig	0,1
R(+)-Limonen (IX)	citrusartig	200
R(-)-α-Phellandren (XI)	terpenig, medizinisch	500
S(+)-α-Phellandren (XI)	dillartig, krautig	200
α-Terpineol (XVII)	fliederartig, pfirsichartig	330
(R)-Carvon (XXI)		50
1,8-Cineol (XXIII)	würzig, campferartig	12
(all-E)-α-Sinensal (XXXIX)	orangenartig	0,05
(–)-β-Caryophyllen (XLIX)	würzig, trocken	64

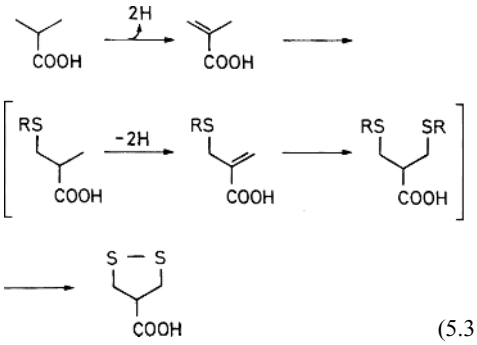


(5.30)

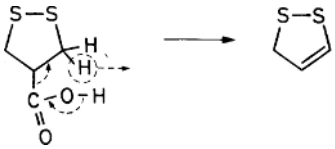
Bei der Herstellung von Wein und Bier entstehen flüchtige Schwefelverbindungen aus Methionin durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen (cf. Formel 5.33), z.B. Methional (I), Methionol (II) und Essigsäure-3-(methylthio)-propylester (III).
Tertiäre Thiole (Tab. 5.34) gehören zu den intensivsten Aromastoffen. In den sehr niedrigen Konzentrationen, in denen sie in Lebensmitteln vorkommen, riechen sie fruchtig und bei einem Konzentrationsanstieg nach Katzenurin, was zu der Bezeichnung *„catty odorants"* geführt hat. Nachgewiesen wurden tertiäre Thiole bei zwei Arten von Obstfrüchten, Olivenöl, Wein (Scheurebe) und geröstetem Kaffee (Tab. 5.34). Sie leisten sehr wichtige Beiträge zum Aroma und sind möglicherweise durch Addition von Schwefelwasserstoff an Metaboliten des Isoprenstoffwechsels entstanden. Im Bier ist das 3-Mercapto-3-methylbutylformiat unerwünscht, da es schon bei Konzentrationen > 5 ng/l ein Fehlaroma verursacht. Der für Grapefruit typische Aromastoff 1-p-Menthen-8-thiol ist eine chirale Verbindung. Das (R)-Enantiomer zeigt die extrem niedrige Geruchsschwelle, die in Tab. 5.34 angegeben ist, das (S)-Enantiomer riecht nur schwach und unspezifisch.

5.3.2.6 Pyrazine

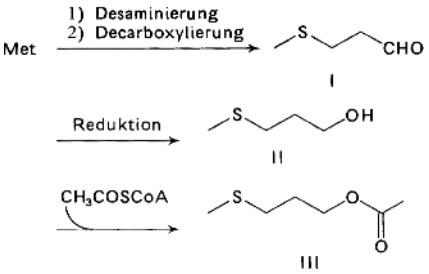
Paprika (*Capsicum annuum*) und Chillies (*Capsicum frutescens*) enthalten 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin (X in Tab. 5.24) in höheren Konzentrationen. Seine Biosynthese aus Leucin wird mit in Formel 5.34 angegebener Hypothese erklärt.



(5.31)



(5.32)



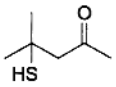
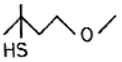
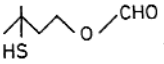
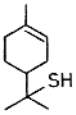
(5.33)

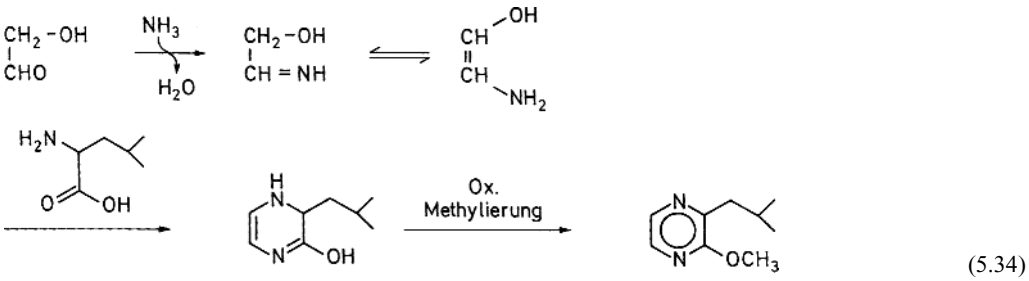
Bei Möhren gehört das 2-sec-Butyl-3-methoxypyrazin zu den typischen Aromastoffen.
Pyrazine werden auch von Mikroorganismen produziert. Nachgewiesen wurde u.a. 2-Isopropyl-3-methoxypyrazin als Stoffwechselprodukt von *Pseudomonas perolans* und *Pseudomonas taetrolens*. In Eiern, Milchprodukten und Fisch ist dieses Pyrazin für einen muffig-erdigen Aromafehler verantwortlich.

5.3.2.7 Skatol, p-Kresol

Die Aminosäuren Tryptophan bzw. Tyrosin werden von Mikroorganismen zu Skatol bzw. p-Kresol abgebaut (cf. Formel 5.35).
Skatol, dessen Geruchsschwellen in Sonnenblumenöl (15,6 µg/kg) und auf Stärke (0,23 µg/kg) bestimmt worden sind, spielt eine Rolle im Aroma von Emmentaler-Käse (cf. 10.3.5) und verursacht einen Aromafehler bei weißem Pfeffer (cf. 22.1.1.2.1). Es kann wahrscheinlich auch nicht-enzymatisch aus Tryptophan durch *Strecker*-Abbau, Oxidation zur Indolylessigsäure und Decarboxylierung entstehen. Seine oxidative Spaltung führt zum animalisch riechenden o-Aminoacetophenon (cf. Formel 5.36), dem Schlüsselaromastoff von Tortillas und Taco shells aus Mais, der mit Kalk behandelt worden ist (*Masa corn*). Bei Milchtrockenprodukten verursacht o-Aminoacetophenon einen Aromafehler (cf. 10.3.2). Seine Geruchsschwelle ist mit 0,2 µg/kg (Wasser) sehr niedrig, die des p-Aminoacetophenons dagegen mit 100 mg/kg

Tabelle 5.34. Tertiäre Thiole in Lebensmitteln

Name	Struktur	Geruchsschwelle (µg/kg, Wasser)	Vorkommen
4-Mercapto-4-methyl-2-pentanon		0,0001	Basilikum, Scheurebe, Grapefruit
4-Methoxy-2-methyl-2-butanthiol		0,00002	Olivenöl (cf. 14.3.2.11) Schwarze Johannisbeeren
3-Mercapto-3-methylbutylformiat		0,003	Gerösteter Kaffee
1-p-Menthen-8-thiol		0,00002	Grapefruit

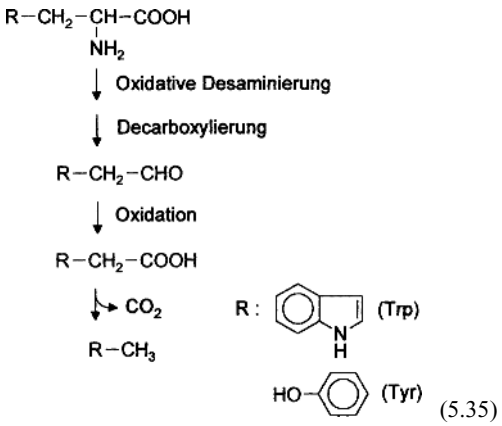


(5.34)

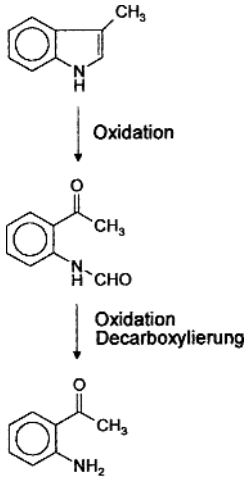
(Wasser) außerordentlich hoch. p-Kresol (Geruchsschwelle auf Stärke 130 µg/kg) wurde als Begleiter des Skatols in weißen Pfefferproben, denen ein Aromafehler anhaftet, nachgewiesen. In Zitronenöl und -saft wird es beim Abbau von Citral gebildet (cf. 5.5.4).

5.4 Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen

Wechselwirkungen u.a. mit Lipiden, Proteinen und Kohlenhydraten beeinflussen die Retention der flüchtigen Verbindungen im Lebensmittel und wirken sich auf ihre Konzentrationen in der Gasphase und damit auf die Intensität und Qualität des Aromas aus. Da die Verhältnisse in Lebensmitteln sehr unübersichtlich sind, versucht man die zugrundeliegenden Vorgänge durch Untersuchungen an Modellen zu erfassen. Betrachten wir als Beispiel Emulsionen mit Fettgehalten von 1%, 5% und 20%, die mit einem Aromacocktail für Mayonnaise, der aus Diacetyl, (Z)-3-Hexenol, (E,Z)-2,6-Nonadienol, Allylisothiocyanat und Allylthiocyanat besteht, aromatisiert worden sind. Die Probe mit 20% Fett riecht typisch und ausgewogen nach Mayonnaise (Abb. 5.32 a). Nimmt der Fettgehalt ab, so ändert sich das Aroma drastisch. Die Emulsion mit 5% Fett riecht untypisch sahnig und stechend, da die Intensitäten der butterartigen und fettigen Noten im Aromaprofil abgenommen haben (Abb. 5.32 b). Bei 1% Fett dominieren stechende, senfartige Aromaeindrücke (Abb. 5.32 c).



(5.35)



(5.36)

Headspaceanalysen zeigen, daß die drastische Veränderung im Aroma der Emulsionen darauf beruht, daß die Konzentrationen der fettlöslichen Aromastoffe (Z)-3-Hexenol, Allylisothiocyanat und Allylthiocyanat in der Gasphase bei sinkendem Fettgehalt zunehmen (Abb. 5.33). Nur das wasserlösliche Diacetyl bleibt davon unberührt (Abb. 5.33).

Die Konzentration des außerordentlich aromaaktiven (E,Z)-2,6-Nonadienols (cf. 10.3.6) liegt im Gasraum unter der Nachweisgrenze. Der Aromastoff kann aber mit der Headspace GC-Olfaktometrie (cf. 5.2.2.2) erfaßt werden. Die Ergebnisse in Tab. 5.35 zeigen, daß dieser Alkohol ebenso wie (Z)-3-Hexenol in der 20%igen Fett-Emulsion keinen Beitrag mehr zum Aroma leistet. In der Emulsion mit 1% Fett herrschen dagegen (E,Z)-2,6-Nonadienol, Allyliso- und Allylthiocanat vor und verursachen das grüne, senfartige Aroma (Tab. 5.35). Kenntnisse über die Bindung von Aromastoffen an die Lebensmittelmatrix sind im Hinblick auf eine Aromatisierung und auf das Verhalten der Aromastoffe bei der Verarbeitung und Lagerung von Lebensmitteln wichtig.

5.4.1 Lipide

In einer O/W-Emulsion (cf. 8.15.1) steht der Verteilungskoeffizient K des Aromastoffes in Beziehung zur Aromawirkung:

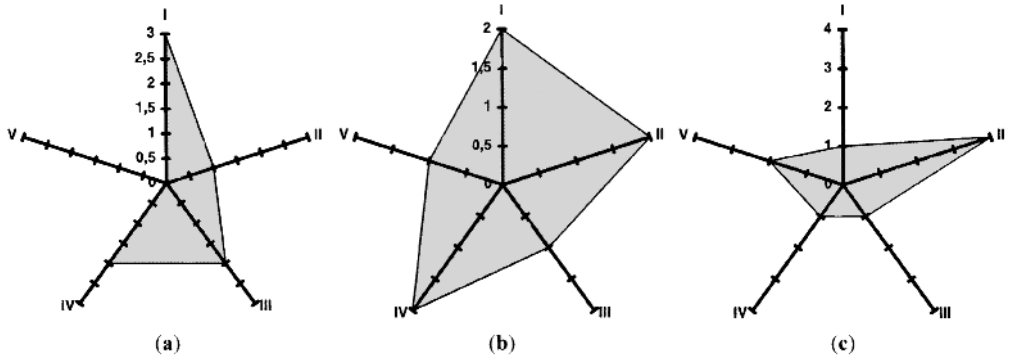


Abb. 5.32. Einfluß des Fettgehaltes auf das Aromaprofil von Emulsionen; (**a**) 20% Fett, (**b**) 5% Fett, (**c**) 1% Fett. Die Intensitäten der Aromaqualitäten butterartig (*I*), stechend, scharf (*II*), fettig (*III*), süß (*IV*) und grün (*V*) wurden mit 1 (schwach) – 4 (stark) bewertet (nach *Widder* u. *Fischer*, 1996)

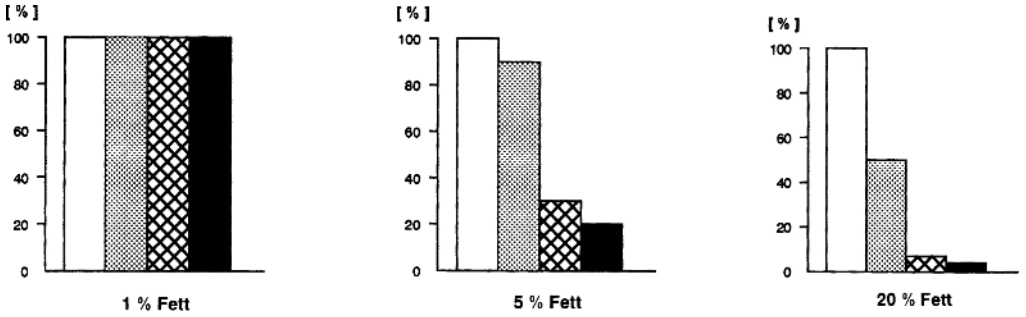


Abb. 5.33. Einfluß des Fettgehaltes einer Emulsion auf die Konzentration von Aromastoffen in der Gasphase (nach *Widder* u. *Fischer*, 1996).
□ Diacetyl, ▨ (Z)-3-Hexenol, ▩ Allylisothiocyanat, ■ Allylthiocyanat

Tabelle 5.35. Mayonnaise-Modell: Gaschromatographie/Olfaktometrie von Headspaceproben

Aromastoff[a]	Geruchsqualität	Geruchsintensität[b]		
		1% Fett	5% Fett	20% Fett
Diacetyl	butterartig	3	4	>4
(Z)-3-Hexenol	grün	2	1	0
(E,Z)-2,6-Nonadienol	grün, fettig	4	<1	0
Allylisothiocyanat	stechend, nach Senf	4	3	<1
Allylthiocyanat	stechend, nach Senf	4	3	<1

[a] Komponenten eines Aromacocktails, der einer Öl-Emulsion zugesetzt wurde.
[b] Intensität beim Abriechen des Trägergasstromes: 1 (schwach) −4 (stark).

$$K = \frac{c_o}{c_w}; \qquad (5.37)$$

c_o: Konzentration des Aromastoffs im Öl
c_w: Konzentration des Aromastoffs in der wäßrigen Phase.

Bei einer homologen Reihe, z.B. bei den n-Alkanolen in Abb. 5.34, wächst K mit steigender Kettenlänge. Die Löslichkeit in der Fettphase steigt proportional mit der durch die Kettenverlängerung bedingten Zunahme der Hydrophobität. Der Dampfdruck verhält sich umgekehrt; er sinkt sowohl mit steigender Hydrophobität des Aromastoffes als auch mit wachsendem Lipidanteil der O/W-Emulsion; entsprechend steigt die Geruchsschwelle.

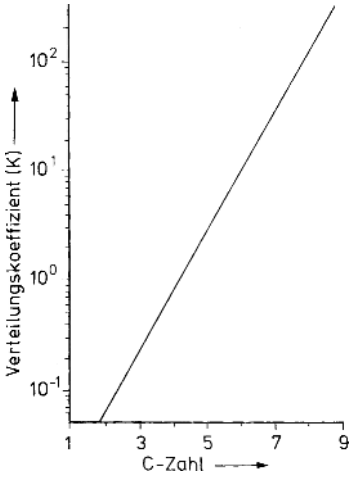


Abb. 5.34. Verteilung der n-Alkanole im Zweiphasensystem Öl/Wasser (nach *McNulty* u. *Karel*, 1973)

Der zuletzt genannte Zusammenhang wird in Abb. 5.35 deutlich. Die Löslichkeit von 2-Heptanon ist in Vollmilch größer als in Magermilch, die sich in dieser Beziehung wie Wasser verhält. Die Konzentration des 2-Heptanons in der Gasphase ist dagegen am geringsten, wenn ein Öl als Lösungsmittel fungiert (Abb. 5.35).

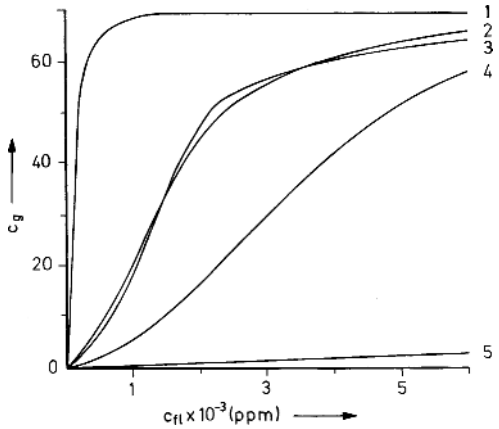


Abb. 5.35. Einfluß des Mediums auf die Konzentration von 2-Heptanon in der Gasphase (nach *Nawar*, 1966). 2-Heptanon allein (*1*), in Wasser (*2*), in Magermilch (*3*), in Vollmilch (*4*), in Öl (*5*). c_{fl}: Konzentration in der Flüssigkeit; c_g: Konzentration in der Gasphase (Höhe des Detektorsignals nach Headspace-Analyse)

Versuche mit n-Alkoholen ergaben, daß mit steigender Kettenlänge die Geschwindigkeit ansteigt, mit der in einer O/W-Emulsion die flüchtigen Verbindungen von der Öl- in die Wasserphase übergehen. Eine Zunahme der Viskosität des Öls verzögert den Übergang.

5.4.2 Proteine, Polysaccharide

Abb. 5.36 zeigt die Sorption einiger flüchtiger Verbindungen an verschiedene Proteine. Vom Ethanol werden die größten Mengen gebunden, möglicherweise über H-Brücken. Für die Bindung unpolarer Aromastoffe dürften hydrophobe Bezirke in den Proteinen zuständig sein. Ein Vorschlag zur Auswertung von Daten aus Experimenten über die Sorption von Aromastoffen an Biopolymere geht vom Massenwirkungsgesetz aus. Besitzt ein Biopolymer B eine Gruppe, die ein Aromastoffmolekül A zu binden vermag, so gilt:

$$K = \frac{(BA)}{c_f \cdot (B)} \tag{5.38}$$

K = Einzelbindungskonstante

c_f = Konzentration an freien Aromastoffmolekülen

$$(BA) = K \cdot c_f \cdot (B) \tag{5.39}$$

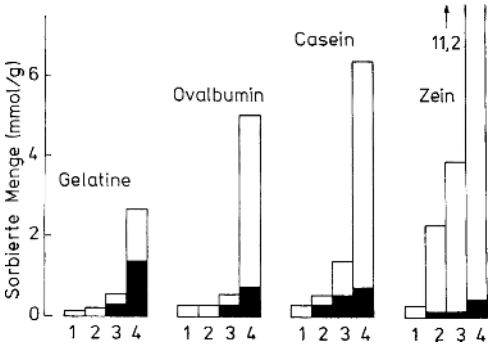


Abb. 5.36. Sorption flüchtiger Verbindungen an Proteine bei 23 °C (nach *Maier*, 1974)
Hexan (*1*), Essigsäureethylester (*2*), Aceton (*3*), Ethanol (*4*)
□ + ■: Maximale Sorption; ■: nach Desorption

Zur Berechnung der durchschnittlichen Zahl an Aromastoffmolekülen, die von einem Biopolymermolekül gebunden werden, führt man das spezifische Bindungsvermögen r ein:

$$r = \frac{(BA)}{(B) + (BA)} \tag{5.40}$$

In Gleichung (5.40) wird die Konzentration des Komplexes BA entsprechend Gleichung (5.39) substituiert:

$$r = \frac{K \cdot c_f \cdot (B)}{(B) + K \cdot (B) \cdot c_f} = \frac{K \cdot c_f}{1 + K \cdot c_f} \tag{5.41}$$

Wenn ein Biopolymermolekül nicht nur ein Molekül A bindet, sondern n bindende Gruppen besitzt, die voneinander unabhängig und gleichwertig sind, so erhält man für r einen n-mal so großen Wert, und aus Gleichung (5.41) wird:

$$r = \frac{n \cdot K \cdot c_f}{1 + K \cdot c_f} \tag{5.42}$$

$$\frac{r}{c_f} = K \cdot n - K \cdot r = K' - K \cdot r$$

K' = Gesamtbindungskonstante (5.43)

Die Auswertung von Daten erfolgt gemäß Gleichung (5.43) graphisch im Diagramm $r/c_f = f(r)$. Drei Grenzfälle sind zu beobachten:

a) Eine Gerade (Abb. 5.37, a) deutet darauf hin, daß eine einzige Bindungsregion am Polymeren mit n Bindungsstellen vorliegt, wobei diese äquivalent und voneinander

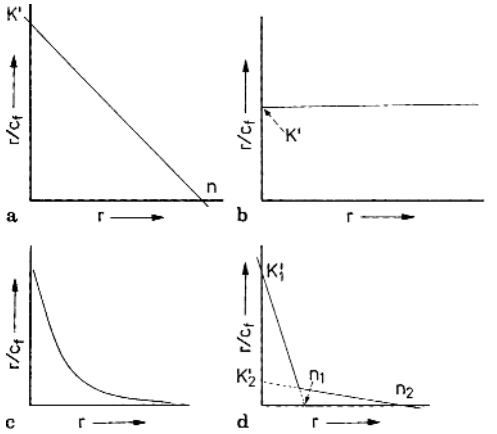


Abb. 5.37. Bindung von Aromastoffen durch Biopolymere – Graphische Bestimmung der Bindungsparameter (nach *Solms*, 1975)

unabhängig sind. Aus den Schnittpunkten der Geraden mit der Abszisse und der Ordinate erhält man n bzw. K′.

b) Eine Gerade parallel zur Abszisse (Abb. 5.37, b) tritt auf, wenn die Einzelbindungskonstante K klein und n sehr groß ist. In diesem Spezialfall geht Gleichung (5.43) über in:

$$r = K' \cdot c_f \qquad (5.44)$$

c) Eine Kurve (Abb. 5.37, c), die angenähert von zwei Geraden (Abb. 5.37, d) wiedergegeben wird, deutet auf zwei Bindungskonstanten K'_1 und K'_2 und jeweils n_1 und n_2 bindende Gruppen, die äquivalent und voneinander unabhängig sind.

Beim Auftragen von r gegen c_f ergibt sich K′ aus der Steigung. Ein Beispiel für das Modell mit zwei Bindungsregionen (Fall c) stellt die Aromabindung an Stärke dar. Dabei ist zu beachten, daß Stärke erst nach Verkleisterung die Aromastoffe unter Einschluß in helicale Strukturen bindet, an deren Ausbildung nicht nur Amylose, sondern auch Amylopektin beteiligt ist. In Tab. 5.36 sind die Bindungsparameter für einige Aromastoffe zusammengestellt. Zahlreiche Anhaltspunkte deuten darauf hin, daß die Werte K'_1 und n_1 Bindungszonen im Innern der Helix erfassen, während die Werte K'_2 und n_2 Bindungszonen an der Oberfläche der Helix wiedergeben. K'_1 ist größer als K'_2, d.h. im Innern werden die Aromastoffe durch mehr Glucosebausteine fester gebunden. Der Quotient 1/n ist ein Maß für die Größe der Bindungszonen. Er wächst verständlicherweise bei den n-Alkanolen mit steigendem Molekulargewicht, er ist aber auch im Innern der Helix größer als an der Oberfläche. Insgesamt kann man davon ausgehen, daß die eingeschlossenen Verbindungen nicht mehr voll als Aromastoffe wirksam sind.

Tabelle 5.36. Bindung von Aromastoffen an Kartoffelstärke

Verbindung	K'_1	n_1	K'_2	n_2
1-Hexanol	$5{,}45 \cdot 10^1$	0,10	–	–
1-Octanol	$2{,}19 \cdot 10^2$	0,05	$2{,}15 \cdot 10^1$	0,11
1-Decanol	$1{,}25 \cdot 10^2$	0,04	$1{,}29 \cdot 10^1$	0,11
Caprinsäure	$3{,}30 \cdot 10^2$	0,07	$4{,}35 \cdot 10^1$	0,19
Menthon	$1{,}84 \cdot 10^2$	0,012	8,97	0,045
Menthol	$1{,}43 \cdot 10^2$	0,007	–	–
β-Pinen	$1{,}30 \cdot 10^1$	0,027	1,81	0,089

Bei Proteinen in wäßriger Lösung wurde eine unbegrenzte Zahl von Bindungsstellen festgestellt (Fall b). In Tab. 5.37 sind K′-Werte für einige Aromastoffe angegeben. Die Konstanten nehmen ab in der Reihenfolge Aldehyde, Ketone, Alkohole; Verbindungen wie Dimethylpyrazin und Buttersäure werden praktisch nicht gebunden. Bei Aldehyden muß aber in Rechnung gestellt werden, daß sie mit freien Amino- und SH-Gruppen reagieren,

Tabelle 5.37. Bindung von Aromastoffen an Proteine (0,4%ige Lösungen bei pH 4,5)

Aromastoff	Gesamtbindungskonstante $K' \cdot 10^{-3}(1 \cdot mol^{-1})$			
	Rinderserumalbumin		Sojaprotein	
	20 °C	60 °C	20°C	60 °C
Butanal	9,765	11,362	10,916	9,432
Benzaldehyd	6,458	6,134	5,807	6,840
2-Butanon	4,619	5,529	4,975	5,800
1-Butanol	2,435	2,786	2,100	2,950
Phenol	3,279	3,364	3,159	3,074
Vanillin	2,070	2,490	2,040	2,335
2,5-Dimethylpyrazin	0,494			
Buttersäure	0			

daß also nicht nur sekundäre Bindungskräfte beteiligt sind.
Bei der Bindung der Aromastoffe verhalten sich Rinderserumalbumin und Sojaprotein praktisch gleich (Tab. 5.37). Da die Hydrophobität beider Proteine sehr ähnlich ist, sind offensichtlich hydrophobe Wechselwirkungen, wie oben bereits angedeutet, sehr wesentlich an der Bindung von Aromastoffen durch Proteine beteiligt.

5.5 Aromatisierung von Lebensmitteln

Aromatisierte Lebensmittel werden seit Jahrhunderten hergestellt und verzehrt, z.B. Süßwaren, Gebäck, Tees, alkoholische Getränke. In den vergangenen Jahrzehnten hat die Zahl aromatisierter Lebensmittel stark zugenommen. Sie liegt in Deutschland bei etwa 15–20% des gesamten Lebensmittelverbrauchs. Eine wesentliche Ursache für diese Entwicklung ist der Anstieg industriell produzierter Lebensmittel, die teilweise einer Aromatisierung bedürfen, weil bestimmte Rohstoffe nur begrenzt zur Verfügung stehen und deshalb teuer sind, oder, weil bei der Herstellung und Lagerung Aromaverluste auftreten. Außerdem ist der Einsatz neuartiger Rohstoffe, z.B. von Protein-Isolaten, für die Streckung traditioneller Lebensmittel oder für die Herstellung von Surrogaten nur aussichtsreich, wenn entsprechende Möglichkeiten zur Aromatisierung bereitstehen. Dies gilt auch für die Herstellung von Nutraceuticals (cf. 19.1.3).
Zur Aromatisierung dienen Aromakonzentrate oder Essenzen, die vom Aromafachmann, dem Flavoristen, aus einzelnen Aromastoffen und Aromastoffgemischen „komponiert“ werden. Die entwickelten „Aromaformeln“ basieren auf der Erfahrung und dem sensorischen Gespür des Flavoristen und auf Ergebnissen der Aromastoffanalytik. Bei der Aromatisierung sind bestimmte Rechtsvorschriften zu beachten, die in den einzelnen Ländern unterschiedliche Normen setzen.
Den ersten Platz unter den aromatisierten Lebensmitteln nehmen gegenwärtig die nichtalkoholischen Getränke ein (Tab. 5.38); bei den Aromatypen liegt der Schwerpunkt bei den Citrus-, Mint- und Rotfruchtaromen (Tab. 5.39):

Tabelle 5.38. Einsatz von Aromen bei der Herstellung von Lebensmitteln

Produktgruppe	Anteil (%)[a]
Nichtalkoholische Getränke	38
Süßwaren	14
Savoury-Produkte[b], Snacks	14
Backwaren	7
Milchprodukte	6
Desserts	5
Speiseeis	4
Alkoholische Getränke	4
Sonstige	8

[a] Ungefähre Angaben.
[b] Salzige Produktlinie wie Gemüse, Gewürze, Fleisch.

Tabelle 5.39. Anteile der Aromatypen

Aromatyp	Anteil (%)[a]
Citrus	20
Mint	15
Rotfrüchte	11
Vanille	10,5
Fleisch	10,5
Würzrichtungen	8,5
Schokolade	8,5
Käse	5,5
Nuß	2,5
Sonstige	8

[a] Ungefähre Angaben.

5.5.1 Rohstoffe für Essenzen

In der Bundesrepublik enthalten aromatisierte Lebensmittel etwa zu 70% Aromastoffe, die aus Pflanzen isoliert und deshalb als „natürliche“ Aromastoffe bezeichnet werden. Von den eingesetzten synthetischen Aromastoffen (Anteil 30%) sind 98% den natürlich vorkommenden chemisch gleich („naturidentische Aromastoffe“) und nur ca. 2% gehören zu den künstlichen Aromastoffen ohne natürliches Vorbild.

5.5.1.1 Ätherische Öle

Ätherische Öle werden aus Pflanzenteilen, wie z.B. Nelkenknospen, Muskatnüssen, Citrus-, Kümmel-, Fenchel- und Cardamomfrüchten (cf. 22.1.1.1), vorzugsweise durch Wasserdampfdestillation, Klärung und Abscheidung des Wassers isoliert. Druck und Temperatur werden bei diesem Prozeß so geführt, daß möglichst geringe Verluste an Aromastoffen durch thermische Zersetzung, Oxidation und Hydrolyse auftreten.
Manche ätherischen Öle, z.B. aus Citrusfrüchten, enthalten Terpenkohlenwasserstoffe, die leicht autoxidieren und polymerisieren („verharzen"). Durch eine fraktionierte Destillation werden sie abgetrennt, z.B. das Limonen aus dem Orangenöl. Eine destillative Fraktionierung wird aber auch angewandt, um einzelne Aromastoffe zu isolieren, die in den ätherischen Ölen dominieren, z.B. 1,8-Cineol aus Eucalyptusöl, Menthol aus Pfefferminzöl, Anethol aus Sternanisöl, Eugenol aus Gewürznelkenöl und Citral aus Litseacubaöl.

5.5.1.2 Extrakte, Auszüge

Aus Rohstoffen, deren Gehalt an ätherischen Ölen gering ist oder bei denen wesentliche Aromastoffe durch Wasserdampfdestillation infolge Zersetzung oder Löslichkeit in der wäßrigen Phase verlorengehen würden, erfolgt Abtrennung durch Extraktion. Beispiele sind bestimmte Gewürze und Fruchtpulver. Als Lösungsmittel werden Hexan, Aceton, Ethanol, Wasser oder ein Speiseöl angewandt. Sehr gute Ergebnisse erzielt man auch mit überkritischem CO_2. Die flüchtigen Lösungsmittel werden vom Extrakt durch Destination praktisch vollständig abgetrennt. Der *Extrakt* (Resin, Absolue) enthält oft über 10% Aromastoffe neben Lipiden und anderen Substanzen, die mit dem angewandten Lösungsmittel ebenfalls extrahierbar sind. Zur Gewinnung bestimmter Aromastofffraktionen kann sich eine Chromatographie oder Gegenstromverteilung anschließen. Wird das Lösungsmittel nicht abgetrennt, so erhält man einen *Auszug*, der im Vergleich zu einem ätherischen Öl das um den Faktor 10^2–10^3 schwächere Aromatisierungsmittel darstellt.

5.5.1.3 Destillate

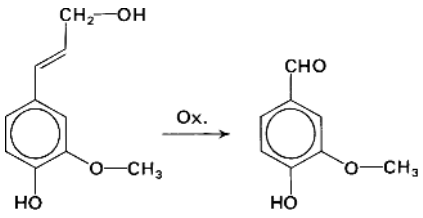
Bei der destillativen Konzentrierung von Fruchtsäften werden die Aromastoffe, die in der Regel flüchtiger sind als die Hauptmenge des Wassers, gesondert kondensiert (cf. 18.2.10). Aus solchen Destillaten lassen sich sehr konzentrierte Aromafraktionen gewinnen.

5.5.1.4 Mikrobielle Aromen

Auf dem Markt werden Käsearomakonzentrate angeboten mit etwa der 20fachen Aromastärke von normalem Käse. Sie werden durch kombinierte Einwirkung von Lipasen und *Penicillium roqueforti* aus Molke und Fetten hergestellt. Neben C_4—C_{10}-Fettsäuren bestimmen 2-Heptanon und 2-Nonanon das Aroma.

5.5.1.5 Synthetische naturidentische Aromastoffe

Wirtschaftliche Gründe sind dafür maßgebend, daß aus der Fülle von Aromastoffen, die inzwischen in Lebensmitteln nachgewiesen worden sind, nur eine beschränkte Anzahl synthetisiert wird. Die Synthese geht von einem ausreichend und preiswert verfügbaren Naturstoff oder von einer Grundchemikalie aus. Betrachten wir einige Beispiele:
Der weltweit wichtigste Aromastoff Vanillin wird überwiegend durch alkalische Hydrolyse von Lignin (Sulfitablauge aus der Zellstoffgewinnung) und oxidative Spaltung des dabei entstehenden Coniferylalkohols hergestellt:



(5.45)

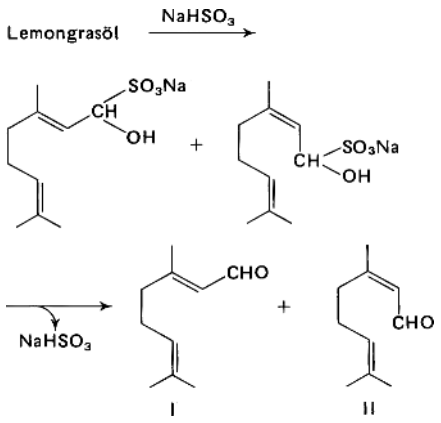
Eine Unterscheidung zwischen natürlichem und synthetischem Vanillin ist über eine quantitative ^{13}C-Analyse (cf. 18.4.3) möglich. Die Werte in Tab. 5.40 zeigen, daß die ^{13}C-Verteilung im Molekül aussagekräftiger ist als der ^{13}C-Gehalt des gesamten Moleküls.

Tabelle 5.40. Positionsspezifische ^{13}C-Isotopenanalyse von Vanillin unterschiedlicher Herkunft

Herkunft	R(%)[a] in			R (%)[a] gesamt
	CHO	Benzolring	OCH_3	
Vanille	1,074	1,113	1,061	1,101
Lignin	1,062	1,102	1,066	1,093
Guajacol	1,067	1,102	1,026	1,089

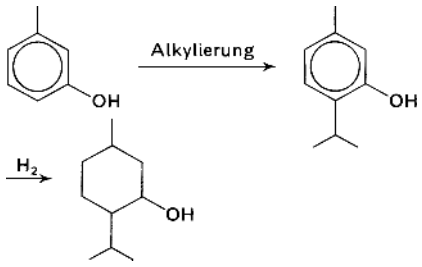
[a] R ($^{13}C/^{12}C$) wurde durch „site-specific natural isotope fractionation"-NMR (SNIF-NMR) bestimmt. Standardabweichung: 0,003–0,007.

Die wichtigste Quelle für das viel verwendete Citral (Gemisch aus Geranial (I) und Neral (II)) ist Lemongrasöl (*Cymbopogon flexuosus*), aus dem es über das Bisulfitaddukt isoliert wird:



(5.46)

Der Aromastoff Menthol wird überwiegend aus der Petrochemikalie m-Kresol hergestellt. Durch Alkylierung entsteht Thymol, das zum racemischen Menthol hydriert wird:



(5.47)

Ein aufwendiger Prozeß, in dem das Racemat gespalten und das 1-Menthol isoliert wird, schließt sich an, denn d-Menthol mindert die Aromaqualität (cf. 5.3.2.4).

Die Reinheitsanforderungen, die an synthetische Aromastoffe gestellt werden, sind extrem hoch. Die aufwendigen Reinigungsoperationen sind aber nicht nur notwendig, damit ein Produkt erzeugt wird, das bei normaler Anwendung gesundheitlich unbedenklich ist, sondern auch zur Abtrennung von unerwünschten Begleitaromastoffen. So würde z.B. das Menthol mit einem phenolischen „off-flavour" belastet sein, wenn es nur noch mit 0,01% Thymol verunreinigt wäre, da die Aromaschwelle des Thymols um den Faktor 450 niedriger ist als die des 1-Menthols.

5.5.1.6 Künstliche Aromastoffe

In Tab. 5.41 sind einige künstliche Aromastoffe zusammengestellt. Bis auf Ethylvanillin finden sei bei der Aromatisierung von Lebensmitteln nur noch wenig Anwendung.

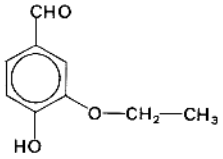
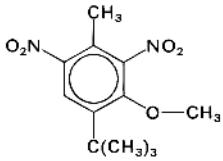
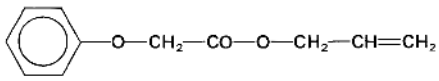
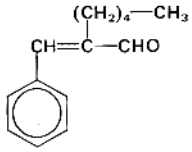
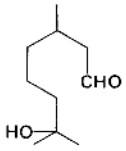
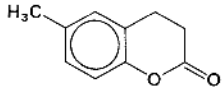
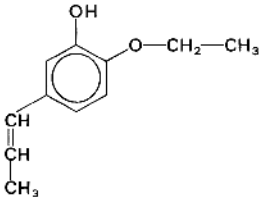
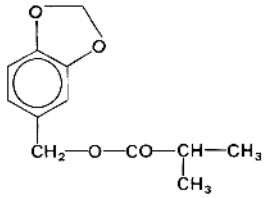
5.5.2 Essenzen

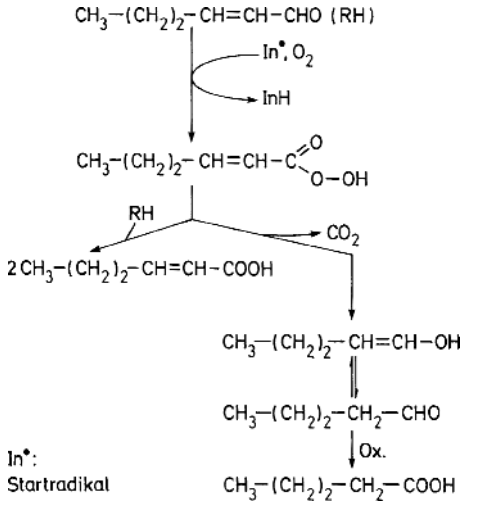
Aus den Rohstoffen komponiert der Flavorist die Essenz. Neben einem optimalen Aroma muß er u.a. in Betracht ziehen, ob Verluste an Aromastoffen bei einer thermischen Belastung des Lebensmittels eintreten können. Die entwickelten „Aromaformeln" beinhalten sehr viel „know-how" und werden deshalb streng gehütet.

5.5.3 Aromastoffe aus Vorstufen

Bei Lebensmitteln, die erhitzt werden und deren wesentliche Aromastoffe durch die *Maillard*-Reaktion entstehen, geht der Trend dahin, das Aroma durch eine Erhöhung der Konzentration an Vorstufen zu verstärken bzw. abzurunden. Bestimmte Aromavorläufer werden entweder direkt zugegeben oder sie werden bei der Zubereitung erzeugt, in dem zugesetzte Hydrolasen aus Proteinen und Polysacchariden die Reaktionspartner für die *Maillard*-Reaktion freisetzen (cf. 4.2.4.4).

Tabelle 5.41. Nicht in Lebensmitteln vorkommende Verbindungen, die als Aromastoffe Anwendung finden

Name	Struktur	Aroma
Ethylvanillin		süß, nach Vanille (2–4mal stärker als Vanille)
Ethylmaltol	cf. 5.3.1.2	karamelartig
Moschus Ambret		moschusartig
Allylphenoxyacetat		nach Honig u. Ananas
α-Amylzimtaldehyd		nach Jasmin u. Lilien
Hydroxycitronellal		süß, blumig nach Lilien
6-Methylcumarin		trocken, krautartig
Propenylguäthol		vanilleartig
Piperonylisobutyrat		süß, fruchtig, nach Beerenobst



(5.48)

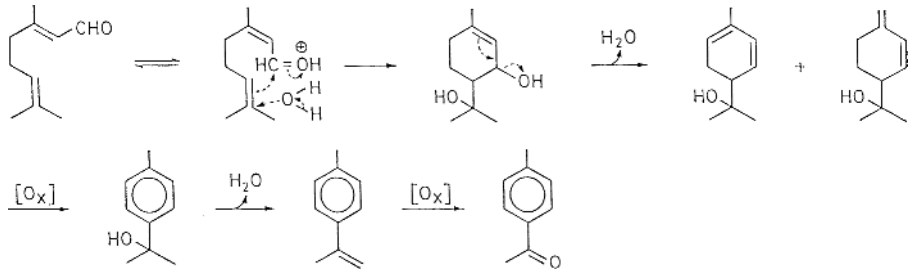
5.5.4 Stabilität von Aromen

Bei der Lagerung von Lebensmitteln können sich die Aromastoffe verändern. Besonders empfindlich sind Aldehyde und Thiole, da sie leicht zu Säuren bzw. Disulfiden oxidiert werden. Darüber hinaus werden ungesättigte Aldehyde durch Reaktionen abgebaut, die an den Beispielen (E)-2-Hexenal und Citral gezeigt werden sollen. Die beiden Aldehyde sind wichtige Aromatisierungsmittel für Blattgrün- bzw. Citrusnoten. (Z)-3-Hexenal, das entscheidend zum Aroma frisch gepreßter Säfte beiträgt, z.B. Orange, Grapefruit (cf. 18.1.2.6.3), ist wesentlich instabiler als (E)-2-Hexenal (Tab. 5.42) und findet deshalb bei der Aromatisierung kaum Anwendung.

In einem apolaren Lösungsmittel, z.B. einem Triacylglycerid, nimmt (E)-2-Hexenal sehr viel schneller ab als in einem polaren Medium, in dem seine Stabilität die des Hexanals übertrifft (Tab. 5.42). Es oxidiert überwiegend zu (E)-2-Hexensäure, daneben entstehen noch Butter- und Valeriansäure sowie 2-Penten-1-ol. Den Reaktionsweg zu den C_6- und C_5-Säuren zeigt Formel 5.48.

Bei saurem pH-Wert, der in Früchten vorliegt, tritt die Autoxidation zurück; (E)-2-Hexenal addiert bevorzugt Wasser unter Bildung von 3-Hydroxyhexanal. Daneben isomerisiert die Doppelbindung, wobei u.a. geringe Konzentrationen von (Z)-3-Hexenal entstehen. Aufgrund des niedrigen Schwellenwertes beeinflußt (Z)-3-Hexenal zunächst viel stärker das Aroma als 3-Hydroxyhexanal, dessen Schwelle sehr hoch liegt (cf. 18.1.2.6.3).

Auch Citral ist im sauren Medium, z.B. in Zitronensaft, instabil. Wie in Formel 5.49 gezeigt, reagiert aus dem Gleichgewicht, das aus den Stereoisomeren Geranial und Neral im Verhältnis von 65:35 besteht, das Neral. Es cyclisiert zum labilen p-Menth-1-en-3,8-diol, das leicht Wasser abspaltet, wobei verschiedene p-Menthadien-8-ole entstehen. Es erfolgt Aromatisierung unter Bildung von p-Cymen, p-Cymen-8-ol und α,p-Dimethylstyrol. Durch oxidative Spaltung der Δ^8-Doppelbindung geht aus der zuletzt genannten Verbindung p-Methylacetophenon hervor, das gemeinsam mit p-Kresol wesentlich an dem Aromafehler beteiligt ist, der bei der Lagerung von Zitronensaft entsteht. Citral ist auch der Vorläufer des p-Kresols.



(5.49)

Tabelle 5.42. Halbwertszeiten beim Abbau von C_6- und C_7-Aldehyden in verschiedenen Lösungsmitteln bei 38 °C[a]

Aldehyd	Wasser/Ethanol (8 + 2, v/v)	Puffer[b]/Ethanol (8 + 2, v/v)	Triacetin
n-Hexanal	100	91	86
(E)-2-Hexenal	256	183	71
(Z)-3-Hexenal	42	36	26
n-Heptanal	79	76	73
(E)-2-Heptenal	175	137	57
(Z)-4-Heptenal	200	174	64

[a] Die Halbwertzeit ist in Stunden angegeben.
[b] Na-Citratpuffer pH 3,5 (0,2 mol/l).

In Gegenwart von Licht und Sauerstoff werden in Citrusölen auch Limonen und γ-Terpinen angegriffen. Als Hauptaromastoffe entstehen Carvon und daneben noch eine Reihe von Limonenhydroperoxiden.

5.5.5 Verkapselung von Aromen

Durch Verkapselung können Aromen gegen die unter 5.5.4 beschriebenen chemischen Veränderungen geschützt werden. Sie erfolgt durch Sprühtrocknung oder Extrusion mit Polysacchariden, z.B. Gummi arabicum, Maltodextrinen und modifizierten Stärken. Weiterhin kommt eine Bildung von Einschlußkomplexen mit Cyclodextrinen in Frage.
Für die Sprühtrocknung werden die Aromastoffe in einer Lösung oder Suspension des Polysaccharids, die neben den Emulgatoren auch noch Lösungsvermittler enthält, emulgiert.
Bei der Extrusion wird eine Mischung aus Polysacchariden, Aromastoffen und Emulgatoren geschmolzen und in ein gekühltes Bad, z.B. Isopropanol, gepreßt.
Für die Bildung von Einschlußkomplexen sind u.a. β-Cyclodextrine (cf. 4.3.2) geeignet. Gemeinsam werden sie mit den Aromastoffen in einer Wasser/Ethanol-Mischung unter Erwärmung gelöst. Aus der gekühlten Lösung fallen die Komplexe aus, werden abfiltriert und getrocknet.
Kriterien für die Beurteilung verkapselter Aromen sind: Stabilität des Aromas, Aromastoffgehalt und mittlerer Durchmesser der Kapseln sowie die Aromastoffmenge, die an der Kapseloberfläche haftet.

5.6 Beziehungen zwischen Struktur und Geruch

5.6.1 Allgemeines

Die Einwirkung von Stimulantien auf periphere Rezeptoren eines Organismus führt zu Antworten, die charakterisiert sind durch ihre *Qualität* und ihre *Intensität*. Die Intensität ist quantifizierbar, z.B. über die Schwellenwerte (cf. 5.1.3). Die Qualität läßt sich nur vergleichend beschreiben. Es lassen sich z.B. Gruppen von Stimulantien bilden mit gleichen oder ähnlichen Qualitäten, z.B. karamelartig riechende Verbindungen (cf. 5.3.1.2 und 5.3.1.3) oder röstig riechende N-Heterocyclen (cf. 5.3.1.6).
Die Geruchsschwelle in Abhängigkeit von der Struktur ist von großem Interesse, da die Spezifität der geruchlichen Wahrnehmung eine wesentliche Ursache dafür ist, daß die Aromastoffe nur einen Bruchteil der flüchtigen Verbindungen ausmachen, die in Lebensmitteln vorkommen (cf. 5.3). Am Beispiel von zwei Verbindungsklassen, bei denen untersucht worden ist, wie sich die Geruchsschwellen ändern, wenn die Strukturen systematisch variiert werden, soll die Spezifität des Geruchssinns verdeutlicht werden. Herangezogen werden nur Geruchsschwellen in Luft, da in diesem Fall der Einfluß eines Lösungsmittels oder eines Trägers nicht berücksichtigt werden muß.

Tabelle 5.43. Alkanale und (E)-2-Alkenale: Geruchsschwellen (T) in Luft

Alkanal	T (pmol/Reiz)	(E)-2-Alkenal	T (pmol/Reiz)
5:0	125	5:1	1 600
6:0	80	6:1	900
7:0	66	7:1	1 250
8:0	4	8:1	100
9:0	7	9:1	0,4
10:0	30	10:1	25

5.6.2 Carbonylverbindungen

In der Reihe der gesättigten Aldehyde C_5-C_{10} erreicht die Geruchsschwelle beim Octanal ein Minimum (Tab. 5.43). Eine E-konfigurierte Doppelbindung in 2-Position steigert die Geruchsschwelle bei den Alkenalen 5:1 bis 8:1 im Vergleich zu den entsprechenden Alkanalen. (E)-2-Nonenal ist die Ausnahme mit einer Geruchsschwelle, die 17,5mal niedriger ist als die des Nonanals. Decanal und (E)-2-Decenal riechen ähnlich intensiv. Den Einfluß der Molekülgeometrie auf die Geruchsintensität und -qualität zeigen zum einen chirale Verbindungen (cf. 5.2.5 und 5.3.2.4) und zum anderen cis/trans-Isomere, z.B. C_6- und C_9-Aldehyde mit einer Doppelbindung (Tab. 5.44).

Bis auf das Paar (E/Z)-6-Nonenal übersteigt die Geruchsschwelle des E- die des zugehörigen Z-Isomers. Besonders stark differieren die Werte für (E)- und (Z)-3-Hexenal.

Einige von den in den Tab. 5.43 und 5.44 aufgeführten Aldehyden entstehen bei der Peroxidation ungesättigter Fettsäuren (cf. 3.7.2.1.9). Sie spielen aber nur dann eine Rolle in Aromen, wenn sie in einer höheren Konzentration im Lebensmittel entstehen als ihre Geruchsschwellenkonzentration. Zu den aromaaktiven Aldehyden gehört meistens Hexanal, das in der flüchtigen Fraktion peroxidierter Linolsäure als Hauptprodukt auftritt und dadurch die relativ hohe Geruchsschwelle (Tab. 5.43) überwinden kann. Es gehört aber auch (E)-2-Nonenal dazu, das zwar in wesentlich geringeren Konzentrationen als Hexanal gebildet wird, sich aber, bedingt durch seine sehr niedrige Geruchsschwelle, in Aromen durchsetzen kann. Dies gilt auch für (Z)-3-Hexenal, das enzymatisch aus Linolensäure gebildet wird (cf. 3.7.2.3) und infolge seiner sehr niedrigen Geruchsschwelle eine wesentlich größere Rolle im Aroma, z.B. von Obst und Gemüse, Olivenöl und Fisch, spielt als sein oft mengenmäßig stärker hervortretender Begleiter (E)-2-Hexenal.

5.6.3 Alkylpyrazine

Wie stark ausgeprägt bei cyclischen Verbindungen die Spezifität des Geruchssinns sein kann, soll das folgende Beispiel zeigen. Untersucht wurde die Beziehung zwischen Struktur und Geruchsaktivität bei 80 Alkylpyrazinen. Einen Ausschnitt aus den Ergebnissen zeigt Abb. 5.38. In der Reihe der Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylpyrazine P1–P6 zeigt Trimethylpyrazin (P5) die höchste Aromaaktivität. Beim Übergang von den Dimethylpyrazinen zum Trimethylpyrazin verändert sich die Geruchsqualität von nußartig nach erdig/röstig. Wird die Methylgruppe in der Ringposition 2 von P5 durch eine Ethylgruppe substituiert, entsteht P7, dessen Geruchsschwelle annähernd 6 000mal niedriger ist bei unveränderter Geruchsqualität. Wandert die Ethylgruppe in die 3- (P8) oder 5-Position (P9), so steigt die Geruchsschwelle stark an. Noch höher liegt sie, wenn die Ethyl- durch eine Propylgruppe ersetzt wird (P10–P12). Eine Ethenylgruppe in Position 2 an Stelle der Ethylgruppe ergibt P13, die Geruchsschwelle bleibt aber so niedrig wie bei P7. Wandert die Ethenylgruppe um den Ring (P14, P15), so steigt wieder der Schwellenwert stark an. Auch die Einführung einer zweiten Ethylgruppe bei P7 und P13 in Position 3 verändert weder den Schwellenwert noch die Geruchsqualität in P16 bzw. P17. Wird dagegen die Methylgruppe in Position 2 bei P14 bzw.

Tabelle 5.44. Abhängigkeit der Geruchsschwellen (T) der C_6- und C_9-Aldehyde von der Position und Geometrie der Doppelbindung

C_6-Aldehyd	T (pmol/Reiz)	C_9-Aldehyd	T (pmol/Reiz)
(E)-2–6:1	900	(E)-2–9:1	0,4
(Z)-2–6:1	600	(Z)-2–9:1	0,014
(E)-3–6:1	> 400	(E)-3–9:1	0,5
(Z)-3–6:1	1,4	(Z)-3–9:1	0,2
(E)-4–6:1	77	(E)-4–9:1	9
		(Z)-4–9:1	1,6
		(E)-5–9:1	70
		(E)-6–9:1	0,05
		(Z)-6–9:1	1,3

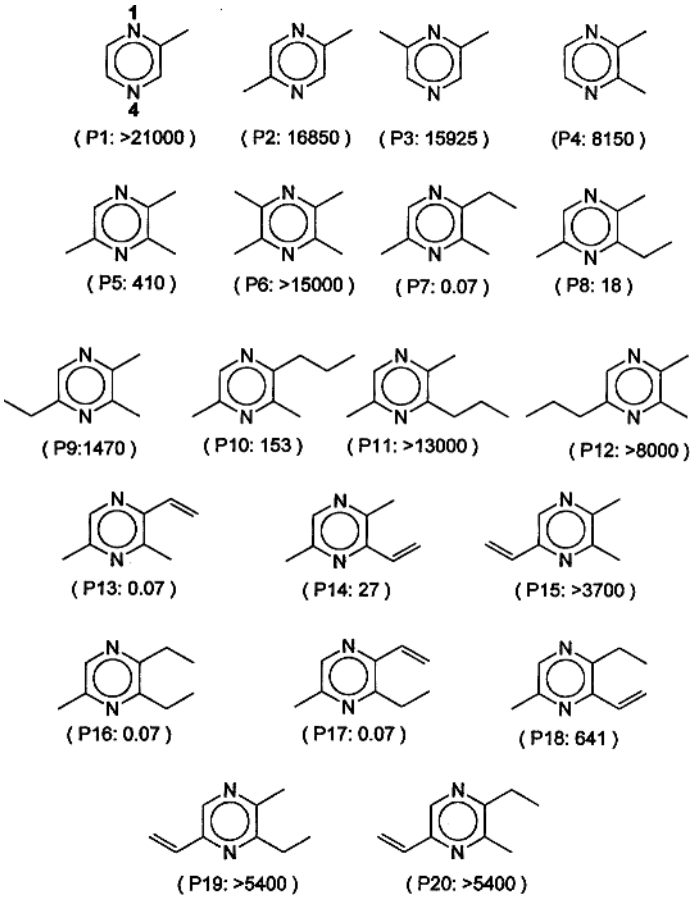


Abb. 5.38. Geruchsschwellen von Alkylpyrazinen (nach *Wagner* et al., 1999). In Klammern ist die Geruchsschwelle in pmol/l Luft angegeben

in Position 3 bei P15 durch eine Ethylgruppe ersetzt, so entstehen die Pyrazine P18 und P19 mit sehr hohen Schwellenwerten. Ein Vergleich von P17 und P18 zeigt, daß es für den Kontakt der Alkylpyrazine mit dem Geruchsrezeptor von größter Bedeutung ist, ob die Ethenylgruppe in Ethenylethyl-5-methylpyrazinen sich in Position 2 oder 3 befindet. Tauschen in P19 die Methyl- und die Ethylgruppe die Positionen, was P20 ergibt, so bleibt die Geruchsschwelle sehr hoch. In Lebensmitteln sind 70 Alkylpyrazine identifiziert worden, doch in Verdünnungsanalysen treten nur P7 und P16 mit hoher Geruchsintensität in Erscheinung und daneben noch P5, P13 und P17 (cf. 5.3.1.7). Die hier diskutierte Spezifität bei der geruchlichen Wahrnehmung von Alkylpyrazinen macht dies verständlich.

5.7 Literatur

Acree, T. E., Barnard, J., Cunningham, D. G.: A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. Food Chem. *14*, 273 (1984)

Acree, T.E., Teranishi, R. (Eds.): Flavor science – Sensible principles and techniques. Am. Chem. Soc., Washington DC, 1993

Beets, M.G.J.: Structure – activity relationships in human chemoreception. Applied Science Publ.: London. 1978

Berger, R.G.: Microbial flavors. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 229, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Beyeler, M., Solms, J.: Interaction of flavour model compounds with soy protein and bovine serum albumin. Lebensm. Wiss. Technol. *7*, 217 (1974)

Blank, I., Sen, A., Grosch, W.: Potent odorants of the roasted powder and brew of Arabica coffee. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 239 (1992)

Blank, I., Milo, C., Lin, J., Fay, L.B.: Quantification of aromaimpact components by isotope dilution assay – Recent developments. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 63, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Buttery, R.G., Haddon, W.F., Seifert, R.M., Turnbaugh, J.G.: Thiamin odor and bis(2-methyl-3-furyl)disulfide. J. Agric. Food Chem. *32*, 674 (1984)

Buttery, R.G.: Flavor chemistry and odor thresholds. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress (Ed.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 353, Kluver Academic/Plenum Publ., New York, 1999

Buttery, R.G., Ling, L.C.: Importance of 2-aminoacetophenone to the flavor of masa corn flour products, J. Agric. Food Chem. *42*, 1 (1994)

Buttery, R.G., Ling, L.C.: 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine and 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine: odor thresholds in water solution. Lebensm. Wiss. Technol. *30*, 109 (1997)

Cerny, C., Grosch, W.: Precursors of ethyldimethylpyrazine isomers and 2,3-diethyl-5-methylpyrazine formed in roasted beef. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *198*, 210 (1994)

Engel, K.-H., Flath, R.A., Buttery, R.G., Mon, T.R., Ramming, D.W., Teranishi, R.: Investigation of volatile constituents in nectarines. 1. Analytical and sensory characterization of aroma components in some nectarine cultivars. J. Agric. Food Chem. *36*, 549 (1988)

Engel, W., Bahr, W., Schieberle, P.: Solvent assisted flavour evaporation – a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. Eur. Food Res. Technol. *209*, 237 (1999)

Etiévant, P.X.: Artifacts and contaminants in the analysis of food flavor. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *36*, 733 (1996)

Frijters, J.E.R.: A critical analysis of the odour unit number and its use. Chem. Senses Flavour *3*, 227 (1978)

Grosch, W.: Analyse von Aromastoffen. Chem. unserer Zeit *24*, 82 (1990)

Grosch, W.: Review – Determination of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values. Flavour Fragrance J. *9*, 147 (1994)

Grosch, W.: Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. A review. Chem. Senses *26*, 533 (2001)

Guichard, E., Fournier, N.: Enantiomeric ratios of sotolon in different media and sensory dif-

ferentiation of the pure enantiomers. Poster auf der EURO FOOD, CHEM VI, Hamburg, 1991

Heath, H.B., Reineccius, G.: Flavor chemistry and technology. AVI Publ. Comp., Inc., Westport, Connecticut, 1986

Hofmann, T., Schieberle, P.: 2-Oxopropanal, hydroxy-2-propanone, and 1-pyrroline – important intermediates in the generation of the roast-smelling food flavor compounds 2-acetyl-1-pyrroline and 2-acetyltetrahydropyridine. J. Agric. Food Chem. *46*, 2270 (1998)

Jennings, W.G., Filsoof, M.: Comparison of sample preparation techniques for gaschromatographic analyses. J. Agric. Food Chem. *25*, 440 (1977)

Kim, Y.-S., Hartman, T.G., Ho, C.-T: Formation of 2-pentylpyridine from the thermal interaction of amino acids and 2,4-decadienal. J. Agric. Food Chem. *44*, 3906 (1996)

Laing, D.G., Wilcox, M.E.: Perception of components in binary odour mixtures. Chem. Senses *7*, 249 (1983)

Land, D.G., Nursten, H.E. (Eds.): Progress in flavour research. Applied Science Publ.: London. 1979

Larsen, M., Poll, L.: Odour thresholds of some important aroma compounds in raspberries. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *191*, 129 (1990)

Leffingwell, J.C., Leffingwell, D.: GRAS flavor chemicals-detection thresholds. Perfumer & Flavorist *16* (1), 1 (1991)

Maarse, H., Belz, R. (Eds.): Isolation, separation and identification of volatile compounds in aroma research. Akademie-Verlag: Berlin. 1981

Maier, H.G.: Zur Bindung flüchtiger Aromastoffe an Proteine. Dtsch. Lebensm. Rundsch. *70*, 349 (1974)

McNulty, P.B., Karel, M.: Factors affecting flavour release and uptake in O/W-emulsions. J. Food Technol. *8*, 319 (1973)

Mosandl, A.: Capillary gas chromatography in quality assessment of flavours and fragrances. J. Chromatogr. *624*, 267 (1992)

Mosandl, A.: Analytical authentication of genuine flavor compounds – Review and preview. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 31, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Naim, M., Striem, B.J., Kanner, J., Peleg, H.: Potential of ferulic acid as a precursor to off-flavors in stored orange juice. J. Food Sci. *53*, 500 (1988)

Nijssen, L.M., Visscher, C.A., Maarse, H., Willemsens, L.C., Boelens, M.H.: Volatile compounds in food. Qualitative and quantitative data. 7th Edition and supplement 1 and 2. TNO Nutrition and Food Research Institute, Zeist, The Netherlands, 1999

Ohloff, G.: Riechstoffe und Geruchssinn. Springer-Verlag, Berlin, 1990

Piendl, A.: Brauereitechnologie und Molekularbiologie. Brauwissenschaft *22*, 175 (1969)

Reineccius, G.: Off-flavors in foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *29*, 381 (1991)

Risch, S.J., Reineccius, G.A. (Eds.): Flavor encapsulation. ACS Symp. Ser. *370* (1988)

Rizzi, P.: The biogenesis of food-related pyrazines. Food Rev. Internat. *4*, 375 (1988)

Saxby, M.J. (Ed.): Food taints and off-flavours, 2nd edition. Blackie Academic & Professional, London, 1996

Schieberle, P.: Primary odorants in popcorn. J. Agric. Food Chem. *39*, 1141 (1991)

Schieberle, P.: The role of free amino acids present in yeast as precursors of the odorants 2-acetyl-1-pyrroline and 2-acetyltetrahydropyridine in wheat bread crust. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *191*, 206 (1990)

Schieberle, P.: New developments on methods for the analysis of volatile flavor compounds and their precursors. In: Characterization of food-emerging methods. Ed. A.G. Goankar, Elsevier, Amsterdam, p. 403–443, 1995

Schreier, P.: Chromatographic studies of biogenesis of plant volatiles. Dr. Alfred Hüthig Verlag: Heidelberg. 1984

Silberzahn, W.: Aromen, in: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen (Frede, W., Ed.), Band 1, Springer-Verlag, Berlin, 1991

Solms, J.: Aromastoffe als Liganden. In: Geruch- und Geschmackstoffe (Hrsg.: Drawert, F.), S. 201, Verlag Hans Carl: Nürnberg. 1975

Teranishi, R., Buttery, R.G., Shahidi, F. (Eds.): Flavor chemistry – Trends and Developments. ACS Symp. Ser. *388* (1989)

Tressl, R., Helak, B., Martin, N., Kersten, E.: Formation of amino acid specific *Maillard* pro-

ducts and their contribution to thermally generated aromas. ACS Symp. Ser. *409*, 156 (1989)

Tressl, R., Haffner, T., Lange, H., Nordsiek, A.: Formation of γ- and δ-lactones by different biochemical pathways. In: Flavour Science – recent developments (Eds.: A.J. Taylor, D.S. Mottram) p. 141, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996

Tressl, R., Kersten, E., Nittka, C., Rewicki, D.: Formation of sulfur-containing flavor compounds from [^{13}C]-labeled sugars, cysteine and methionine. In: Sulfur compounds in foods (Eds.: C.J. Mussinan, M.E. Keelan) p. 224, ACS Symp. Ser. 564, American Chemical Society, Washington, 1994

Tressl, R., Rewicki, D.: Heated generated flavors and precursors. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein, I.) p. 305, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Vermeulen, C., Gijs, L., Collin, S.: Sensorial contribution and formation pathways of thiols in food. Food Rev. Internat. 21, 69 (2005)

von Ranson, C., Belitz, H.-D.: Untersuchungen zur Struktur-Aktivitäts- beziehung bei Geruchsstoffen. 2. Mitteilung: Wahrnehmungs- und Erkennungsschwellenwerte sowie Geruchsqualitäten gesättigter und ungesättigter aliphatischer Aldehyde. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 515 (1992)

von Ranson, C., Schnabel, K.-O., Belitz, H.-D.: Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung bei Geruchsstoffen. 4. Mitteilung: Struktur und Geruchsqualität bei aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Aldehyden. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 527 (1992)

Wagner, R., Grosch, W.: Evaluation of potent odorants of french fries. Lebensm. Wiss. Technol. *30*, 164 (1997)

Wagner, R., Czerny, M., Bieloradsky, J., Grosch, W.: Structure-odour-activity relationships of alkylpyrazines. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *A208*, 308 (1999)

Wagner, R., Grosch, W.: Key odorants of French fries. J. Am. Oil Chem. Soc. *75*, 1385 (1998)

Werkhoff, P., Bretschneider, W., Herrmann, H.-J., Schreiber, K.: Fortschritte in der Aromastoff-Analytik (1–9). Labor Praxis (1989) S. 306, 426, 514, 616, 766, 874, 1002, 1121 und (1990) S. 51

Williams, P.J., Strauss, C.R., Wilson, B., Massy-Westropp, R.A.: Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes and wines. Phytochemistry *21*, 2013 (1982)

Winterhalter, P., Knapp, H., Straubinger, M.: Watersoluble aroma precursors: Analysis, structure, and reactivity. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 255, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Wüst, M., Mosandl, A.: Important chiral monoterpenoid esters in flavours and essential oils – enantioselective analysis and biogenesis. Eur. Food Res. Technol. *209*, 3 (1999)

Ziegler, E., Ziegler, H.: Flavourings. Wiley-VCH, Weinheim, 1998

6 Vitamine

6.1 Einführung

Vitamine sind essentielle Nahrungsmittelbestandteile, deren ausreichende Zufuhr für die Aufrechterhaltung vieler Funktionen des menschlichen Organismus notwendig ist. Ihre weitgehende Erhaltung bei der Verarbeitung von Lebensmitteln hat deshalb große Bedeutung. Die Tabellen 6.1 und 6.2 orientieren über zu erwartende Verluste am Beispiel von Gemüse- und Obstkonserven. Solche Verluste an Vitaminen können sowohl durch chemische Reaktionen bedingt sein, die zu inaktiven Folgeprodukten führen, als auch durch die Extraktion insbesondere von wasserlöslichen Vitaminen, z.B. bei Blanchier- und Kochprozessen, bei denen das Kochwasser nicht mit zum Verzehr gelangt.
Bei ausgewogener Nahrungsaufnahme ist eine ausreichende Versorgung mit Vitaminen im allgemeinen gewährleistet. Eine Unterversorgung, die bei leichter Form zu Hypovitaminosen und bei schwerer Form zu Avitaminosen führt, kann nicht nur durch unzureichende Zufuhr mit der Nahrung bedingt sein, sondern auch auf gestörte Resorption, Streßsituationen und Krankheiten zurückgehen.
Eine Beurteilung des Versorgungszustandes kann über eine Messung der Plasmakonzentration oder über die Messung einer von dem betreffenden Vitamin abhängigen biologischen Funktion, z.B. einer Enzymaktivität erfolgen.
Die Einteilung erfolgt üblicherweise in die fettlöslichen Vitamine A, D, E, K_1 und in die wasserlöslichen Vitamine B_1, B_2, B_6, Nicotinamid, Pantothensäure, Biotin, Folsäure, B_{12}, C.
Über die wünschenswerte Zufuhr an einigen Vitaminen in verschiedenen Lebensaltern des Menschen orientiert Tab. 6.3.

6.2 Fettlösliche Vitamine

6.2.1 Retinol (Vitamin A)

6.2.1.1 Biologische Funktionen

Retinol (I, Formel 6.1) ist für den Proteinstoffwechsel aller Zellen von Bedeutung, die

Tabelle 6.1. Vitaminverluste beim Konservieren von Gemüse

Konserve und Zubereitung	Untersuchte Gemüsearten	Vitaminverluste im Vergleich zu frisch gekochter und abgetropfter Ware (%)				
		A	B_1	B_2	Niacin	C
Gefrorene Ware, gekocht und abgetropft	10[a]	12[c]	20	24	24	26
		0–50[d]	0–61	0–45	0–56	0–78
Sterilisierte Ware, abgetropft	7[b]	10	67	42	49	51
		0–32	56–83	14–50	31–65	28–67

[a] Spargel, Limabohnen, Grüne Bohnen, Brokkoli, Blumenkohl, Grüne Erbsen, Kartoffeln, Spinat, Rosenkohl, Maiskolben.
[b] wie a, außer Brokkoli, Rosenkohl, Blumenkohl; Werte für Kartoffeln einschließlich Flüssigkeit.
[c] Mittelwert.
[d] Schwankungsbreiten.

Tabelle 6.2. Vitaminverluste beim Konservieren von Obst

Konserve	Untersuchte Obstarten	Vitaminverluste im Vergleich zu frischer Ware(%)				
		A	B_1	B_2	Niacin	C
Gefrorene Ware (nicht getaut)	8[a]	37[c] 0–78[d]	29 0–66	17 0–67	16 0–33	18 0–50
Sterilisierte Ware (einschl. Flüssigkeit)	8[b]	39 0–68	47 22–67	57 33–83	42 25–60	56 11–86

[a] Äpfel, Aprikosen, Heidelbeeren, Sauerkirschen, Orangensaftkonzentrat (auf rückverdünnten Saft berechnet), Pfirsiche, Himbeeren, Erdbeeren.
[b] Wie a, außer Orangensaft anstelle von Orangensaftkonzentrat.
[c] Mittelwerte.
[d] Schwankungsbreiten.

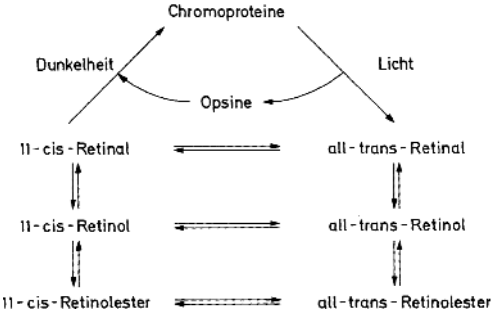
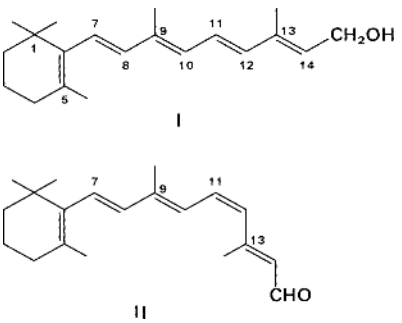


Abb. 6.1. Schema des Sehvorganges

sich entwicklungsgeschichtlich vom Ektoderm ableiten (Haut, Schleimhäute). Es wirkt in einer noch weitgehend ungeklärten Weise der Keratinisierung dieser Zellen entgegen.



(6.1)

Weiterhin ist Retinol in Form des 11-cis-Retinals (II) Bestandteil der für den Sehvorgang wichtigen Chromoproteine von Zapfen (λ_{max}:435,540,565 nm) und Stäbchen der Retina: Die Chromoproteine werden in der Dunkelheit aus den entsprechenden Proteinen (Opsine) und 11-cis-Retinal aufgebaut (*Schiff* sche Base) und dissoziieren bei Belichtung in all-trans-Retinal und Protein. Dabei kommt es zur Abgabe eines Nervenimpulses. Das all-trans-Retinal wird direkt oder über all-trans-Retinol und 11-cis-Retinol wieder in 11-cis-Retinal überführt (Abb. 6.1).

6.2.1.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf des Erwachsenen (Tab. 6.3) wird zu ca. 75% durch Retinol (in Form der Fettsäureester, vorwiegend Retinylpalmitat) und zu ca. 25% durch β-Carotin oder andere als Provitamine wirksame Carotinoide gedeckt. Dabei entsprechen infolge begrenzter Spaltung der Carotinoide 6 g β-Carotin 1 g Retinol.
Absorption und Speicherung in der Leber erfolgen vorwiegend als Fettsäureester. Der Gehalt der Leber an Retinol liegt bei 240 μg/g Frischgewebe, d.h. insgesamt werden ca. 240–540 mg gespeichert. Die Leber gibt freies Retinol an das Blut ab, das dort proteingebunden vorliegt. Die Plasmakonzentration beträgt im Durchschnitt bei Frauen 1,78 μmol/L Retinol und bei Männern 2,04 μmol/L.

Tabelle 6.3. Empfohlene tägliche Zufuhr an Vitaminen

Altersgruppe (Jahre)	A (mg Retinol[a])	D (µg)[b]	E (mg)[c]	K (µg)[d]	C (mg)	B_1 (mg)	B_2 (mg)	Niacin[e] (mg)	B_6 (mg)	Folsäure[f] (µg)	Pantothensäure (mg)	Biotin (µg)	B_{12} (µg)
< 1	0,5–0,6	10	3–4	4–10	50–55	0,2–0,4	0,3–0,4	2–5	0,1–0,3	60–80	2–3	5–10	0,4–0,8
1–4	0,6	5	6	15	60	0,6	0,7	7	0,4	200	4	10–15	1,0
4–10	0,7–0,8	5	8–10	20–30	70–80	0,8–1,0	0,9–1,1	10–12	0,5–0,7	300	4–5	15–20	1,5–1,8
10–15	0,9–1,1	5	10–14	40–50	90–100	1,0–1,3	1,2–1,6	13–18	1,0–1,4	400	5–6	20–35	2,0–3,0
15–25	0,9–1,1	5	15	60–70	100	1,0–1,3	1,2–1,5	13–17	1,2–1,6	400	6	30–60	3,0
25–51	0,8–1,0	5	14	60–70	100	1,0–1,2	1,2–1,4	13–16	1,2–1,5	400	6	30–60	3,0
51–65	0,8–1,0	5	13	80	100	1,0–1,1	1,2–1,3	13–15	1,2–1,5	400	6	30–60	3,0
> 65	0,8–1,0	10	12	80	100	1,0	1,2	13	1,2–1,4	400	6	30–60	3,0
Schwangere	1,1	5	13	60	100	1,2	1,5	15	1,9	600	6	30–60	3,5
Stillende	1,5	5	17	60	150	1,4	1,6	17	1,9	600	6	30–60	4,0

[a] 1 mg Retinol = 1 mg Retinol-Äquivalent = 6 mg all-trans-β-Carotin = 12 mg andere Provitamin A-Carotinoide = 1,15 mg all-trans-Retinylacetat = 1,83 mg alltrans-Retinylpalmitat; (1 IE = 0,34 µg Retinol).

[b] Ergocalciferol (D_2) oder Cholecalciferol (D_3); (1 IE = 0,025 µg).

[c] Tocopherol-Äquivalent (cf. 6.2.3.1).

[d] Phyllochinon (cf. 6.2.4).

[e] 1 mg Niacin-Äquivalent = 60 mg Tryptophan.

[f] 1 µg Folat-Äquivalent = 1 µg Nahrungsfolat = 0,5 µg Folsäure (PGA, cf. 6.3.7.1).

Eine Hypervitaminose ist bekannt, die Erscheinungen gehen aber bei Senkung der Retinolzufuhr zurück.
Vitamin A kommt vor allem in Fischleberölen, in der Leber von Säugetieren, im Milchfett und im Eidotter vor. Carotinoide sind enthalten in Gemüsen (Karotten, Spinat, Kresse, Grünkohl, Paprika, Tomaten), außerdem in Früchten (Hagebutten, Kürbis, Aprikosen, Orangen) und in dem zur Färbung benutzten Palmöl. Tierische Carotinoide sind immer pflanzlichen Ursprungs und werden mit der Nahrung aufgenommen. In der Tab. 6.7 sind Mittelwerte für einige Lebensmittel angegeben, die in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (z.B. Sorte, Reifezustand) stark schwanken können. Exakte Angaben über die Vitamin A-Aktivität eines Lebensmittels erfordern eine detaillierte Analyse der anwesenden Carotinoide.

6.2.1.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Vitamin A und Carotinoide können Verluste erleiden, die je nach den Bedingungen bei Verarbeitung und Lagerung eines Lebensmittels zwischen 5 und 40% liegen. In Abwesenheit von Sauerstoff stehen bei höheren Temperaturen (Kochen, Sterilisieren) Isomerisierungen und Fragmentierungen im Vordergrund. In Gegenwart von Sauerstoff erfolgt Oxidation zu einer Reihe von Folgeprodukten, die z.T. flüchtig sind (cf. 3.8.4.4). Die Oxidation verläuft häufig parallel zur Fettoxidation (Cooxidation). Die Oxidationsgeschwindigkeit ist u.a. abhängig von O_2-Partialdruck, Wasseraktivität, Temperatur. Besonders anfällig sind Trockenlebensmittel.

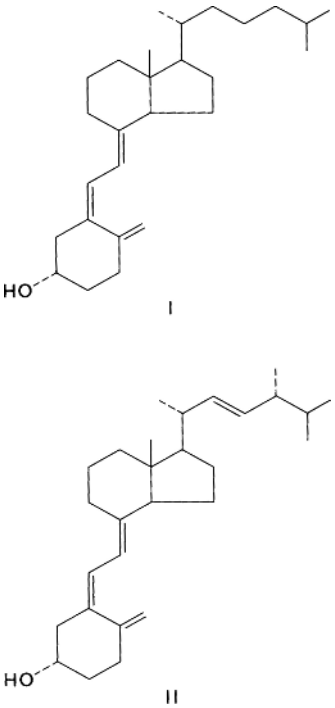
6.2.2 Calciferol (Vitamin D)

6.2.2.1 Biologische Funktionen

Cholecalciferol (Vitamin D_3, I, Formel 6.2) wird aus Cholesterin über 7-Dehydrocholesterin in der Haut unter Einwirkung von ultraviolettem Licht gebildet (cf. 3.8.2.2.2). Entsprechend entsteht aus Ergosterin Ergocalciferol (Vitamin D_2, II).
Die Vitamine D_2 und D_3 werden in der Leber zum Pro-Hormon 25-Hydroxy-cholecalciferol (Calcidiol) und nachfolgend in der Niere zum Vitamin D-Hormon 1α,25-Dihydroxycholecalciferol (Calcitriol) hydroxyliert. Calcitriol fungiert in verschiedenen Organen als Induktor von Proteinen. Im Darm fördert es die Calciumresorption, in der Niere eine optimale Calciumkonzentration und in den Knochen induziert es die Synthese von Proteinen, die am Aufbau der Knochenmatrix und an der Calcifikation beteiligt sind.
Bei Mangel an Vitamin D kommt es zu vermehrter Ausscheidung von Calcium und Phosphat und als Folge zu einer Störung der Verknöcherung (Rachitis). Bei überhöhter Zufuhr an Vitamin D (> 50 μg/Tag) entwickelt sich eine Hypercalcämie mit Ablagerungen von Calciumcarbonat und Calciumphosphat in verschiedenen Organen.

6.2.2.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf ist in Tab. 6.3 angegeben. Indikatoren für eine ausreichende Versorgung sind die Konzentration des Metaboliten 25-Hydroxycholecalciferol im Plasma und die Aktivität der



(6.2)

alkalischen Serumphosphatase, die bei Mangel erhöht ist.

In der Natur kommt fast ausschließlich Vitamin D_3 vor, lediglich in Fischleberölen wurden kleinere Mengen an Vitamin D_2 gefunden. Die D-Provitamine Ergosterin und 7-Dehydrocholesterin sind im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet. Besonders reich an Provitamin D_2 sind Hefen, höhere Pilze, Kohl, Spinat und Weizenkeimöl. Vitamin und Provitamin D_3 sind enthalten in Eigelb, Butter, Kuhmilch, Rinder- und Schweineleber, Mollusken, tierischen Fetten und Schweineschwarte. Die wichtigsten Vitamin-D-Quellen sind jedoch Fischöle, vor allem die Fischleberöle. Die Deckung des Bedarfs an Vitamin D erfolgt beim Menschen vorzugsweise über 7-Dehydrocholesterin. Tab. 6.7 orientiert über das Vorkommen von Vitamin D in einigen Lebensmitteln. Die Werte können stark schwanken, bei Kuhmilch z.B. deutlich zwischen Sommer- und Wintermilch, bedingt durch Futterart (Weidegang) und Lichtwirkung (Ultraviolettstrahlung des Sonnenlichtes).

6.2.2.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Vitamin D ist empfindlich gegen Sauerstoff und Licht. Doch ist die Stabilität in Lebensmitteln kein Problem, da eine ausreichende Versorgung beim Erwachsenen im allgemeinen gewährleistet ist.

6.2.3 α-Tocopherol (Vitamin E)

6.2.3.1 Biologische Funktionen

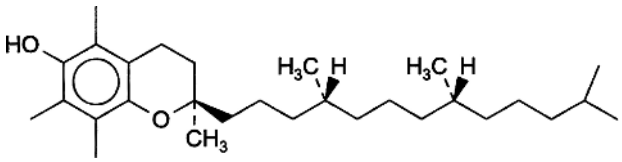
Es ist eine Reihe von Tocopherolen bekannt, die sich in Anzahl und Position der ringständigen Methylgruppen unterscheiden und von denen α-Tocopherol (Formel 6.3; die Konfiguration an den drei Asymmetriezentren 2,4′ und 8′ ist R) die größte biologische Aktivität hat (Tab. 6.4).

Tabelle 6.4. Biologische Aktivität einiger Tocopherole

Tocopherol (T)	Vitamin-E-Aktivität	
	in IE/mg[a]	Umrechnungsfaktor[b]
2R,4′R,8′R-α-T	1,49	1,00
2S,4′R,8′R-α-T	0,46	0,31
2R,4′R,8′S-α-T	1,34	0,90
2S,4′R,8′S-α-T	0,55	0,37
2R,4′S,8′S-α-T	1,09	0,73
2S,4′S,8′R-α-T	0,31	0,21
2R,4′S,8′R-α-T	0,85	0,57
2S,4′S,8′S-α-T	1,10	0,60
2R,4′R,8′R-α-Tocopherylacetat	1,36	0,91
all rac-α-T	1,10	0,74
all rac-α-Tocopherylacetat	1,00	0,67
all rac-β-T	0,30	0,20
all rac-γ-T	0,15	0,10
all rac-δ-T	0,01	

[a] Internationale Einheiten (IE) pro mg Substanz.
[b] Umrechnungsfaktor von mg Substanz zu mg α-Tocopheroläquivalenten.

Diese soll vorwiegend auf seinen antioxidativen Eigenschaften beruhen, die eine Lipidoxidation verzögern oder verhindern (cf. 3.7.3.1), damit zur Stabilisierung von Membranstrukturen beitragen und andere Wirkstoffe (z.B. Vitamin A, Ubichinon, aber auch Hormone und Enzyme) gegen eine Oxidation stabilisieren. Vitamin E ist an der Umwandlung von Arachidonsäure in Prostaglandine beteiligt und verlangsamt die Aggregation der Blutplättchen. Vitamin-E-Mangel ist mit chronischen Erkrankungen verbunden (Sterilität bei Nutztieren und Versuchstieren, Anämie bei Affen, Muskeldystrophie beim Huhn). Die Wirkungsmechanismen sind noch unklar.



(6.3)

6.2.3.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf ist in Tab. 6.3 angegeben. Er erhöht sich bei hohem Gehalt der Nahrung an ungesättigten Fettsäuren (cf. Tab. 6.5).

Tabelle 6.5. Bedarf an Tocopherol-Äquivalenten (TÄ) bei Zufuhr ungesättigter Fettsäuren

Fettsäuren	TÄ (mg/g Fettsäure)
Monosäuren	0,06
Diensäuren	0,4
Triensäuren	0,8
Tetraensäuren	1,0
Pentaensäuren	1,2
Hexaensäuren	1,45

Tabelle 6.6. Stabilität von Tocopherol in fritierten Lebensmitteln

	Tocopherol insgesamt (mg/100 g)	Verlust (%)
Öl vor dem Fritieren	82	
nach dem Fritieren	73	11
Öl extrahiert aus Kartoffelchips		
unmittelbar nach der Herstellung	75	
nach 2 Wochen bei Raumtemperatur	39	48
nach 1 Monat bei Raumtemperatur	22	71
nach 2 Monaten bei Raumtemperatur	17	77
nach 1 Monat bei −12 °C	28	63
nach 2 Monaten bei −12 °C	24	68
Öl extrahiert aus Pommes frites		
unmittelbar nach der Herstellung	78	
nach 1 Monat bei −12 °C	25	68
nach 2 Monaten bei −12 °C	20	74

Bei normaler Versorgung liegen die Tocopherolkonzentrationen des Plasmas bei 12–46 μmol/L. Als Mangelzustand werden Werte < 0,4 mg/100 ml angesehen. Die im Abschnitt 3.8.3.1 angegebenen Werte u. Tab. 6.7 orientieren über den Tocopherolgehalt einiger Lebensmittel. Quellen sind vor allem pflanzliche Öle, insbesondere Getreidekeimöle.

6.2.3.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Bei der Verarbeitung pflanzlicher Öle zu Margarine und Shortenings treten Verluste auf. Auch bei starker Fettautoxidation, speziell in Trockenlebensmitteln oder in fritierten Lebensmitteln, muß mit Verlusten gerechnet werden (Tab. 6.6).

6.2.4 Phytomenadion (Vitamin K_1, Phyllochinon)

6.2.4.1 Biologische Funktionen

Bei den Vitaminen der K-Gruppe handelt es sich um Naphthochinonderivate, die sich in der Seitenkette unterscheiden. Vitamin K_1 hat die in Formel 6.4 angegebene Struktur; die Konfiguration an den C-Atomen 7′ und 11′ ist R und entspricht der von natürlichem Phytol. Das aus optisch inaktivem Isophytol synthetisierte racemische Vitamin K_1 hat die gleiche biologische Wirksamkeit wie das Naturprodukt.

Vitamin K ist an der post-translationalen Synthese von γ-Carboxyglutamin-säure (Gla) in Vitamin K abhängigen Proteinen beteiligt. Es wird zur Hydrochinon-Form reduziert (Formel 6.4), die als Cofaktor an der Carboxylierung von Glu mitwirkt und dabei in das Epoxid überführt wird, aus dem dann Vitamin K regeneriert wird. Zu den Vitamin K abhängigen Proteinen, die Ca^{2+}-Ionen an der Gla binden, gehören sowohl Blutgerinnungsfaktoren (Prothrombin, Proconvertin, Christmas-Faktor, Stuart-Faktor) als auch Proteine, die andere Funktionen ausüben. Bei Mangel treten verminderte Prothrombinaktivität, Hypothrombinämie und Hämorrhagien auf.

6.2.4.2 Bedarf, Vorkommen

Die Aktivität wird in Vitaminäquivalenten (VÄ) angegeben: 1 VÄ = 1 μg Phyllochinon. Den Bedarf an Vitamin K_1 zeigt Tab. 6.3. Er wird durch die Nahrung gedeckt (cf. Tab. 6.7). Im Dickdarm vorkommende Bakterien bilden relativ große Mengen K_2. Es ist aber fraglich, ob sie nennenswert zur Bedarfsdeckung beitragen.

Vitamin K_1 kommt vor allem in grünen Pflanzenteilen vor, aber auch in der Leber. Tab. 6.7 orientiert über einige Quellen.

Tabelle 6.7. Vitamingehalte einiger Lebensmittel[a]

Lebensmittel	Carotin mg	A mg	D µg	E mg	K mg	B_1 mg	B_2 mg	NAM[c] mg	PAN[d] mg	B_6 mg	BIO[e] µg	FOL[f] µg	B_{12} µg	C mg
Milch und Milchprodukte														
Kuhmilch	0,018	0,028	0,088	0,07	0,0003	0,04	0,18	0,09	0,35	0,04	3,5	8,0	0,4	1,7
Frauenmilch	0,003	0,054	0,07	0,28	0,0005	0,02	0,04	0,17	0,21	0,01	0,6	8,0	0,05	6,5
Butter	0,38	0,59	1,2	2,2	0,007	0,005	0,02	0,03	0,05	0,005				0,2
Käse														
Emmentaler (45% Fett i.T.)	0,12	0,27	1,1	0,53	0,003	0,05	0,34	0,18	0,40	0,11	3,0	9,0	3,0	0,5
Camembert (60% Fett i.T.)	0,29	0,50		0,77		0,04	0,37	0,95	0,7	0,2	2,8	38	2,4	
Camembert (30% Fett i.T.)	0,1	0,2	0,17	0,30		0,05	0,67	1,2	0,9	0,3	5,0	66	3,1	
Eier														
Hühnereigelb	0,29	0,88	5,6	5,7		0,29	0,40	0,07	3,7	0,3	53	208	2,0	0,3
Hühnereiweiß						0,02	0,32	0,09	0,14	0,012	7	9,2	0,1	0,3
Fleisch und Fleischprodukte														
Rindfleisch, Muskel		0,02		0,48	0,013	0,08	0,26	7,5	0,31	0,24	3,0	3,0	5,0	
Schweinefleisch, Muskel		0,006		0,41	0,018	0,90	0,23	5,0	0,70	0,4			0,8	
Kalbsleber		28,0	0,33	0,24	0,09	0,28	2,61	15,0	7,9	0,17	80	240	60	35
Schweineleber		36		0,60	0,06	0,31	3,2	15,7	6,8	0,6	30	220	40	23
Hühnerleber		33	1,3	0,5	0,08	0,32	2,49	11,6	7,2	0,8		380	20	28
Schweineniere		0,06		0,45		0,34	1,8	8,4	3,1	0,6			20	16
Blutwurst	0,02					0,07	0,13	1,2					50	
Fisch und Fischprodukte														
Hering		0,04	27	1,5		0,04	0,22	3,8	0,9	0,5	4,5	5	8,5	0,5
Aal		0,98	20	8		0,18	0,32	2,6	0,3			13	1	1,8
Lebertran				3,26										

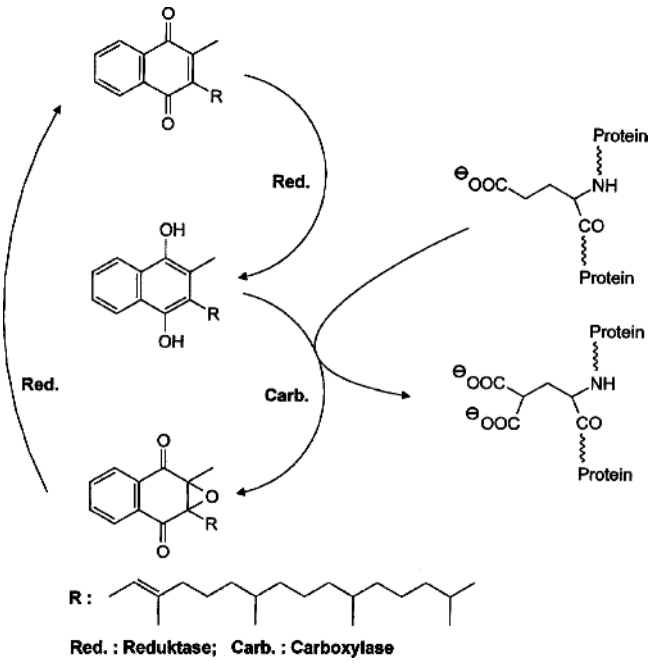
Tabelle 6.7. (Fortsetzung)

Lebensmittel	Carotin mg	A mg	D µg	E mg	K mg	B_1 mg	B_2 mg	NAM[c] mg	PAN[d] mg	B_6 mg	BIO[e] µg	FOL[f] µg	B_{12} µg	C mg
Getreide und Getreideprodukte														
Weizen, ganzes Korn	0,02			1,4		0,48	0,09	5,1	1,2	0,27	6	58		
Weizenmehl, Typ 550				0,34		0,11	0,03	0,5	0,4	0,10	1,1	16		
Weizenmehl, Type 1050						0,43	0,07	1,4	0,63	0,24	1,1	30		
Weizenkeime	0,06			27,6	0,13	2,01	0,72	4,5	1,0	0,5	17	520		
Roggen, ganzes Korn				2,0		0,35	0,17	1,8	1,5	0,23	5,0	35		
Roggenmehl, Type 997						0,19	0,11	0,8				33		
Mais, ganzes Korn	1,3			2,0	0,04	0,36	0,20	1,5	0,7	0,4	6	31		
Mais, Frühstücksflocken (Corn flakes)	0,17			0,18		0,60		1,4	0,2	0,07		6		
Haferflocken				1,5	0,063	0,59	0,15	1,0	1,1	0,16	20	67		
Reis, unpoliert				0,74		0,41	0,09	5,2	1,7	0,28	12	16		
Reis, poliert				0,18		0,06	0,03	1,3	0,6	0,15	3,0	11		
Gemüse														
Brunnenkresse	4,9					0,09	0,17	0,7						96
Champignon (Zucht)	0,01		1,94	0,12	0,02	0,10	0,44	5,2	2,1	0,07	16	25		4,9
Chicorée	3,4					0,06	0,03	0,24		0,05	4,8	50		8,7
Endivie	1,7					0,05	0,12	0,4				109		9,4
Feldsalat	3,9			0,6		0,07	0,08	0,4		0,25		145		35
Grünkohl	5,2			1,7	0,82	0,1	0,25	2,1		0,3	0,5	187		105
Kartoffel	0,005			0,05	0,002	0,11	0,05	1,2	0,4	0,31	0,4	15		17
Kohlrabi	0,2					0,05	0,05	1,8	0,1	0,1	2,7	70		63
Kopfsalat	1,1			0,6	0,2	0,06	0,08	0,3	0,1	0,06	1,9	41		13
Linse, getrocknet	0,1					0,48	0,26	2,5	1,4	0,6		168		7,0
Möhre	12			0,47	0,015	0,07	0,05	0,6	0,3	0,27	5	17		7,1
Rosenkohl	0,4			0,6	0,24	0,13	0,14	0,7		0,3	0,4	101		114
Spinat	4,8			2,5	0,4	0,09	0,20	0,6	0,3	0,22	6,9	145		52

Tabelle 6.7. (Fortsetzung)

Lebensmittel	Carotin mg	A mg	D µg	E mg	K mg	B_1 mg	B_2 mg	NAM[c] mg	PAN[d] mg	B_6 mg	BIO[e] µg	FOL[f] µg	B_{12} µg	C mg
Steinpilz			3,1	0,63		0,03	0,37	4,9	2,7					2,5
Tomate	0,59			0,81	0,006	0,06	0,04	0,5	0,3	0,1	4	33		19
Weißkohl	0,07			1,7	0,07	0,05	0,04	0,3	0,3	0,19	3,1	31		48
Obst														
Apfel	0,05			0,49	0,004	0,035	0,032	0,3	0,1	0,1	0,0045	5		12
Apfelsine	0,1			0,32		0,08	0,04	0,3	0,2	0,1	2,3	22		50
Aprikose	1,8			0,5		0,04	0,05	0,8	0,3	0,1		4		9,4
Erdbeere	0,02			0,12	0,02	0,03	0,05	0,5	0,3	0,06	4	43		64
Grapefruit	0,01			0,30		0,05	0,02	0,24	0,25	0,03	0,4	10		44
Hagebutte	4,8			4,2		0,09	0,06	0,48		0,05				1 250
Johannisbeere, rot	0,03			0,71		0,04	0,03	0,23	0,06	0,05	2,6	11		36
Johannisbeere, schwarz	0,08			1,9		0,05	0,04	0,28	0,4	0,08	2,4	8,8		177
Kirsche, sauer	0,24			0,13		0,05	0,06	0,4				29		12
Pflaume	0,41			0,86		0,07	0,04	0,4	0,2	0,05	0,1	2		5,4
Sanddornbeere	1,5			3,2		0,03	0,21	0,3	0,2	0,11	3,3	10		450
Hefe														
Bäckerhefe, gepreßt						1,43	2,31	17,4	3,5	0,68	33	293		
Bierhefe, getrocknet						12,0	3,8	44,8	7,2	4,4	20			

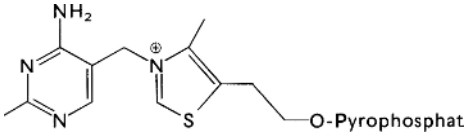
[a] Werte in mg oder µg bezogen auf 100 g eßbaren Anteil. [b] Gesamtcarotinoide mit Vitamin A-Aktivität. [c] Nicotinsäureamid. [d] Pantothensäure.
[e] Biotin. [f] Folsäure.



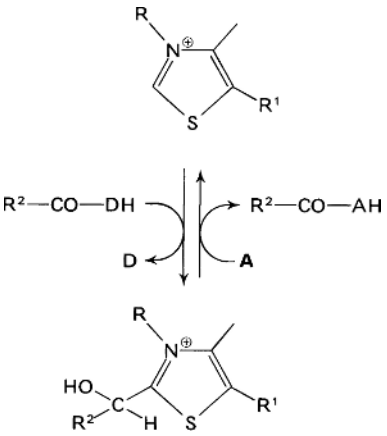
(6.4)

6.2.4.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Über Reaktionen in Lebensmitteln ist wenig bekannt. Durch Licht und Alkali werden die K-Vitamine zerstört. Gegen Luftsauerstoff und thermische Belastung sind sie relativ beständig. Bei der Hydrierung von Ölen wird die Doppelbindung im Rest R (cf. Formel 6.4) angegriffen. Hydriertes Vitamin K (2′,3′-Dihydrophyllochinon) wird zwar resorbiert, scheint aber nicht mehr so wirksam zu sein wie die natürliche Form.



(6.5)



(6.6)

6.3 Wasserlösliche Vitamine

6.3.1 Thiamin (Vitamin B_1)

6.3.1.1 Biologische Funktionen

Thiamin ist in Form des Thiaminpyrophosphats Coenzym des Pyruvatde-hydrogenase-Komplexes, der Transketolase, Phosphoketolase und 2-Oxoglutaratdehydrogenase und überträgt aktive Aldehydgruppen (D: Donator, A: Acceptor):

Als Folge eines Thiaminmangels sind die entsprechenden Enzymaktivitäten herabgesetzt. Die voll ausgeprägte Avitaminose ist als Beri-Beri bekannt.

6.3.1.2 Bedarf, Vorkommen

Als Bedarf für den Erwachsenen werden 1 bis 2 mg/Tag angegeben (Tab. 6.3). Da es sich bei Thiamin um eine Schlüsselsubstanz des Kohlenhydratstoffwechsels handelt, steigt der Bedarf mit der Kohlenhydratzufuhr. Als Indikator für eine ausreichende Versorgung kann z.B. die Messung der Transketolase-Aktivität in den Erythrocyten dienen und das Ausmaß ihrer Reaktivierbarkeit mit Thiaminpyrophosphat.

Vitamin B_1 ist in Pflanzen weit verbreitet, so im Pericarp und in der Keimanlage von Getreide, in der Hefe, im Gemüse, in Hülsenfrüchten und Kartoffeln; daneben kommt es auch reichlich im Schweine- und Rindfleisch, in Fischen und Eiern sowie in tierischen Organen (Leber, Niere, Hirn, Herz) vor. Auch Kuh- und Frauenmilch enthalten Vitamin B_1. Besonders bedeutungsvoll als Thiaminlieferanten sind Vollkornbrot und Kartoffeln. Da Vitamin B_1 vor allem in den äußeren Schichten des Getreides lokalisiert ist, treten bei niedriger Getreideausmahlung oder beim Polieren des Reises große Verluste auf (cf. 15.3.1.3 u. 15.3.2.2.1). Tab. 6.7 gibt einen Überblick über das Vorkommen.

6.3.1.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Die Stabilität von Thiamin in wäßriger Lösung ist relativ gering. Sie hängt ab vom pH-Wert (Abb. 6.2), von der Temperatur (Tab. 6.8), von der Ionenstärke und von den anwesenden Ionen. Auch soll die enzymgebundene Form weniger stabil sein als freies Thiamin (Abb. 6.2). Starke Nucleophile, wie z.B. $HSO_3^{\ominus}$ und $OH^{\ominus}$ führen zu schnellem Abbau unter Bildung von 5-(2-Hydroxyethyl)-4-methylthiazol und 2-Methyl-4-amino-5(methylsulfonsäure)-pyrimidin bzw. 2-Methyl-4-amino-5-hydroxymethylpyrimidin (s. Formel 6.7).

Die thermische Thiaminzerstörung, die zunächst ebenfalls zu einer Fragmentierung in die erwähnten Thiazol- und Pyrimidinderivate führt, ist am Auftreten eines fleisch-ähnlichen Aromas bei gekochten Lebensmitteln beteiligt (cf. 5.3.1.4).

Nitrit inaktiviert Thiamin ebenfalls, wahrscheinlich durch Reaktion mit der Aminogruppe des Pyrimidinrings.

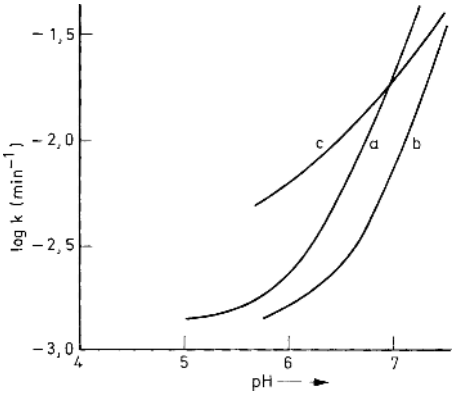
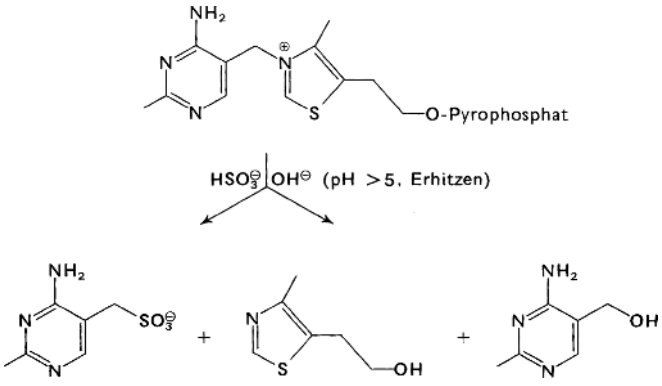


Abb. 6.2. Geschwindigkeit der Inaktivierung von Thiamin in Abhängigkeit vom pH-Wert, *a* Thiamin in Phosphatpuffer, *b* Thiamin in Weizenmehl oder Hafermehl, *c* Thiaminpyrophosphat in Mehl

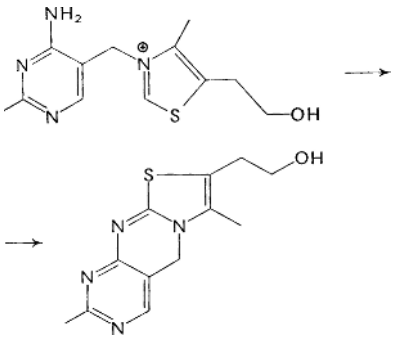


(6.7)

Tabelle 6.8. Verluste an Thiamin bei der Lagerung von Lebensmitteln (12 Monate)

Lebensmittel	Thiaminverlust %	
	1,5 °C	38 °C
Aprikosen	28	65
Orangensaft	0	22
Erbsen	0	32
Grüne Bohnen	24	92
Tomatensaft	0	40

Starke Oxidationsmittel, wie H_2O_2 und Kaliumhexacyanoferrat-(III) führen zu dem fluoreszierenden Thiochrom. Die Reaktion wird zur Thiaminbestimmung ausgenutzt:



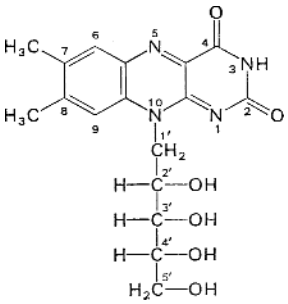
(6.8)

Im einzelnen muß mit folgenden Verlusten an Thiamin gerechnet werden: In Obst- und Gemüsekonserven bei der Lagerung über ein Jahr mit 15–25%, beim Kochen von Fleisch unter Haushaltsbedingungen je nach Temperatur und Verfahren mit 0–60%, beim Pökeln von Fleisch mit 20%, beim Backen von Weißbrot mit 20%, beim Blanchieren von Kohl ohne Sulfit mit 15%, in Gegenwart von Sulfit mit 40%. Die durch Sulfit bedingten Verluste sind pH-abhängig. In stark saurem Milieu (Citrussäfte) tritt praktisch kein Thiaminabbau auf.

6.3.2 Riboflavin (Vitamin B_2)

6.3.2.1 Biologische Funktionen

Riboflavin (Formel 6.9) hat als prosthetische Gruppe der Flavinenzyme große Bedeutung für den Stoffwechsel, insbesondere für den Proteinstoffwechsel.



(6.9)

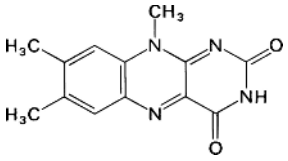
Bei Mangel an Riboflavin werden vermehrt Aminosäuren ausgeschieden. Charakteristisch ist auch eine Abnahme der Glutathionreduktase-Aktivität in den Erythrocyten.

6.3.2.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf ist in Tab. 6.3 angegeben. Mangelerscheinungen treten bei normaler Nahrungsaufnahme selten auf, da die Riboflavindepots des Körpers sehr beständig sind und auch bei mangelhafter Zufuhr nur um 30–50% abnehmen. Ein Indikator für den Versorgungszustand ist die Ausscheidung von Riboflavin mit dem Urin. Werte ≥ 80 μg Riboflavin/g Kreatinin gelten als normal, 27–79 μg/g als niedrig und < 27 μg/g als defizitär. Auch eine Messung der erwähnten Glutathionreduktase-Aktivität gibt Aufschluß.
Die wichtigsten Riboflavinquellen sind Milch und Milchprodukte, Eier, verschiedene Gemüsearten, Hefe und Fleischprodukte, insbesondere solche, die Innereien (Herz, Leber, Niere) enthalten, außerdem Fischleber und -rogen. Tab. 6.7 orientiert über einige Quellen.

6.3.2.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Riboflavin ist unter den bei Lebensmitteln üblichen Bedingungen ziemlich stabil. Verluste liegen bei 10–15%. Bei Belichtung, insbesondere im Bereich von 420–560 nm, wird durch eine fotochemische Reaktion unter Dealkylierung bei pH > 10 Lumiflavin gebildet:

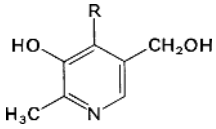


(6.10)

6.3.3 Pyridoxin (Pyridoxal, Vitamin B_6)

6.3.3.1 Biologische Funktionen

Vitamin B_6-Aktivität besitzen Pyridoxin (Formel 6.11, R = CH_2OH), Pyridoxal (R = CHO) und Pyridoxamin (R = CH_2NH_2). Die im Stoffwechsel wirksame Form ist Pyridoxalphosphat als Coenzym (cf. 2.3.2.3) von Aminosäuredecarboxylasen, Aminosäureracemasen, Aminosäuredehydratasen, Aminotransferasen, Serin-Palmitoyl-Transferase, Lysyloxidase, δ-Aminolävulinsäuresynthase und Enzymen des Tryptophanstoffwechsels. Bei Phosphorylasen stabilisiert es die Konformation. Die Aufnahme erfolgt meist als Pyridoxal oder als Pyridoxamin.



(6.11)

Bei Mangel an Pyridoxin treten Störungen im Proteinstoffwechsel auf, z.B. in der Hämoglobinsynthese. Auch ist die Ausscheidung von Hydroxykynurenin und Xanthurensäure erhöht, da der Übergang Tryptophan → Nicotinsäure auf der Stufe der Kynureninase gestört ist.

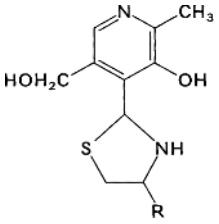
6.3.3.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf ist in Tab. 6.3 angegeben. Indikator für eine ausreichende Versorgung ist die Aktivität der Glutamat-Oxalacetat-Transaminase in den Erythrocyten, die bei Mangel absinkt. Über das Vorkommen von Pyridoxin in Lebensmitteln orientiert Tab. 6.7.

6.3.3.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Am stabilsten ist Pyridoxal, das deshalb auch vorwiegend bei der Vitaminierung von Lebensmitteln mit Vitamin B_6 zugesetzt wird.

Die Verluste an Vitamin B_6-Aktivität liegen beim Kochen von Fleisch um 45%, beim Kochen von Gemüsen um 20–30%. Bei der Sterilisation von Milch wurde eine Reaktion mit Cystein zu einem inaktiven Thiazolidin beobachtet, die auch bei anderen Lebensmitteln Ursache für Verluste sein kann:

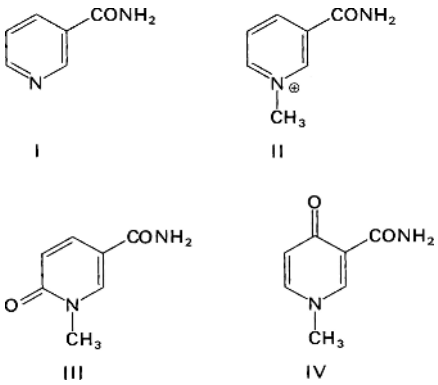


(6.12)

6.3.4 Nicotinsäureamid (Niacin)

6.3.4.1 Biologische Funktionen

Nicotinsäureamid (Formel 6.13, I) ist in Form von Nicotinsäureamid-adenin-dinucleotid ($NAD^{\oplus}$) oder Nicotinsäureamid-adenin-dinucleotidphosphat ($NADP^{\oplus}$) Coenzym von Dehydrogenasen. Die Ausscheidung im Urin erfolgt vorwiegend als N^1-Methylnicotinsäureamid (Trigonellinamid, II), N^1-Methyl-6-pyridon-3-carboxamid (III), sowie als N^1-Methyl-4-pyridon-3-carboxamid (IV) und in Form einiger weiterer Oxidationsprodukte:



(6.13)

Bei Mangel ist zunächst eine Abnahme der Konzentrationen von $NAD^{\oplus}$ und $NADP^{\oplus}$ in Leber und Muskel zu beobachten, während die Werte von Blut, Herz und Niere noch normal bleiben.

Die klassische Mangelerkrankung ist die Pellagra, gekennzeichnet durch Diarrhoe, Dermatitis und Dementia. Zunächst treten jedoch meist unspezifische Symptome auf.

6.3.4.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf des Erwachsenen (cf. Tab. 6.3) wird zu 60–70% aus Tryptophan gedeckt. Dabei entsprechen 60 mg L-Tryptophan 1 mg Nicotinsäureamid. Indikatoren für eine ausreichende Versorgung sind die Höhe der Ausscheidung von Metaboliten wie II im Urin oder die Konzentrationen von III und IV im Plasma.
In der Nahrung liegt Nicotinsäure als solche, als Amid oder in Form der Coenzyme vor. Besonders gute Quellen sind einige tierische Organe, Cerealien, Hefen und Pilze. Tab. 6.7 orientiert über das Vorkommen.

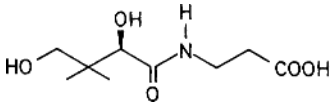
6.3.4.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Nicotinsäure ist ziemlich stabil. Beim Blanchieren von Gemüse werden Verluste um 15% beobachtet (cf. Tab. 6.1 und 6.2). Bei der Reifung von Fleisch treten in den ersten Tagen Verluste um 25–30% auf.

6.3.5 Pantothensäure

6.3.5.1 Biologische Funktionen

Pantothensäure (Formel 6.14) ist Baustein des Coenzyms A, dessen Funktion im Stoffwechsel die Aktivierung von Carbonsäuren in Form der Thioester ist. Pantothensäure kommt frei nur im Plasma vor, in Organen stets als Coenzym A. Die höchsten Konzentrationen finden sich in Leber, Nebenniere, Herz und Niere.



(6.14)

Nur das R-Enantiomere kommt in der Natur vor und ist biologisch aktiv. Bei normaler Ernährung tritt kein Mangel auf.

6.3.5.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf wird für den Erwachsenen mit 6–8 mg/Tag angegeben. Die Konzentration im Blut liegt bei 10–40 μg/100 ml, mit dem Urin werden 2–7 mg/Tag ausgeschieden.
Pantothensäure wird in Lebensmitteln mikrobiologisch oder mit einem ELISA (cf. 2.6.3) bestimmt. Sehr genau und wesentlich empfindlicher ist eine gaschromatographische Methode, in der ein ^{13}C-Isotopomer der Pantothensäure als interner Standard verwendet wird. Tab. 6.7 orientiert über das Vorkommen von Pantothensäure in Lebensmitteln.

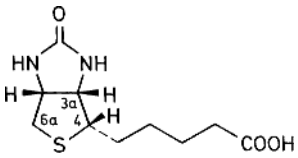
6.3.5.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Pantothensäure ist ziemlich stabil. Verluste werden bei der Milchverarbeitung mit 10%, beim Kochen von Gemüse, hauptsächlich bedingt durch Extraktion, mit 10–30% angegeben.

6.3.6 Biotin

6.3.6.1 Biologische Funktionen

Biotin ist die prosthetische Gruppe von carboxylierenden Enzymen wie Acetyl-CoA-Carboxylase, Pyruvatcarboxylase, Propionyl-CoA-Carboxylase und hat damit eine wichtige Funktion bei der Fettsäuresynthese und der Gluconeogenese. Seine Carboxylgruppe ist über eine Amidbindung an die ε-Aminogruppe eines Lysinrestes des jeweiligen Enzymproteins gebunden. Nur die (3aS, 4S, 6aR)-Verbindung, das D-(+)-Biotin ist biologisch aktiv:



(6.15)

Mangelzustände treten selten auf. Verzehr größerer Mengen rohen Eiklars kann dazu führen, da das darin enthaltene Avidin Biotin spezifisch bindet und damit inaktiviert (cf. 11.2.3.1.9).

6.3.6.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf ist in Tab. 6.3 angegeben. Indikator für eine ausreichende Versorgung ist die Ausscheidung von 30–50 mg/Tag mit dem Urin. Bei Mangel kann die Ausscheidung auf 5 μg/Tag zurückgehen.
Biotin kommt größtenteils an Protein gebunden vor. Tab. 6.7 orientiert über einige Quellen.

6.3.6.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Biotin ist ziemlich stabil. Verluste während der Verarbeitung von Lebensmitteln werden mit 10–15% angegeben.

6.3.7 Folsäure

6.3.7.1 Biologische Funktionen

In Form der Tetrahydroverbindung (Formel 6.16, II) ist Folsäure (I, Pteroylmonoglutaminsäure, PGA) Cofaktor von Enzymen, die C_1-Einheiten in verschiedenen Oxidationsstufen übertragen, z.B. als Formyl- oder Hydroxymethylreste. Bei der Übertragung sind diese Reste an das N^5- oder das N^{10}-Atom der Tetrahydrofolsäure gebunden. Mangelzustände bei ungenügender Zufuhr oder bei gestörter Absorption sind durch Abnahme der Folsäurekonzentration in Erythrocyten und Plasma sowie durch Veränderungen im Blutbild gekennzeichnet. Es gibt klare Hinweise, daß ein Geburtsfehler (Neuralrohrdefekt) und eine Reihe von Krankheiten auf einen Mangel an Folat beruhen.

6.3.7.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf, den Tab. 6.3 zeigt, wird häufig nicht erreicht. Zur Vermeidung einer Unterversorgung werden in manchen Ländern Getreideprodukte mit Folsäure supplementiert, z.B. in den USA mit 1,4 mg/kg. Entsprechend positive Effekte auf die Gesundheit der Verbraucher werden beobachtet.
Folsäure in Kooperation mit Vitamin B12 methyliert Homocystein zum Methionin. Homocystein ist deshalb ein geeigneter Marker für die Folat-Versorgung. Bei einer Unterversorgung ist seine Serum-Konzentration gegenüber dem Normalwert von 8–10 μmol/ml deutlich erhöht, was sich auf die Gesundheit negativ auswirkt, da Homocystein in höheren Konzentrationen toxisch ist.
In Lebensmitteln liegt Folsäure meist in Form von γ-L-Oligoglutamaten mit 2–6 Glutaminsäureresten vor. Deren Absorption ist, im Gegensatz zu der von Folsäure selbst, limitiert und erst nach Abspaltung der Glutaminsäurereste bis zur Monoglutamatverbindung durch Folsäurekonjugase, einer γ-Glutamylhydrolase, möglich. Da bestimmte Inhaltsstoffe die Aufnahme von Folaten vermindern können, wird die mittlere Bioverfügbarkeit bei 50 % angesetzt. Der Folsäuregehalt von Lebensmitteln ist unterschiedlich. Tab. 6.7 gibt einen Überblick über das Vorkommen.

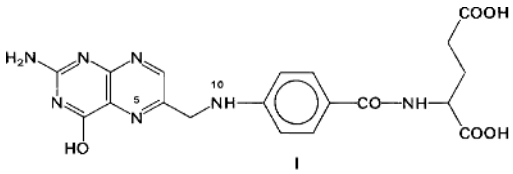
6.3.7.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Folsäure ist in Form der Oligoglutamate ziemlich stabil. Beim Blanchieren von Gemüse werden keine, beim Kochen von Fleisch nur geringe Verluste beobachtet. Bei Milch wurde festgestellt, daß Verluste offensichtlich auf oxidative Prozesse zurückgehen und parallel zur Zerstörung von Ascorbinsäure verliefen. Zugesetztes Ascorbat stabilisiert Folsäure.

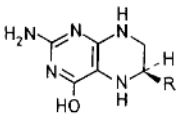
6.3.8 Cyanocobalamin (Vitamin B_{12})

6.3.8.1 Biologische Funktionen

Cyanocobalamin (Formel 6.17) wurde 1948 aus *Lactobacillus lactis* isoliert und ist wegen seiner



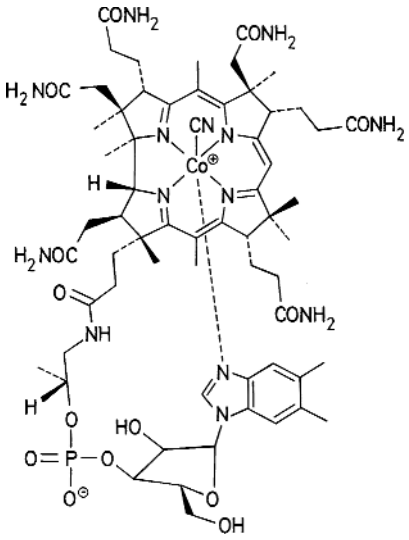
I



II

(6.16)

Stabilität und Verfügbarkeit die am meisten verwendete Form des Vitamins, die allerdings erst bei der Aufarbeitung biologischer Materialien als Artefakt entsteht. Nativ kommen Cobalamine als Adenosylcobalamin und als Methylcobalamin vor, die an Stelle der Cyanogruppe einen 5′-Desoxyadenosylrest bzw. einen Methylrest enthalten.



(6.17)

Adenosylcobalamin (Coenzym B_{12}) ist an Umlagerungsreaktionen beteiligt, bei denen formal ein Wasserstoffatom und ein Alkylrest, ein Acylrest oder eine elektronegative Gruppe ihre Plätze an zwei benachbarten C-Atomen tauschen. Solche Reaktionen spielen im Stoffwechsel einer Reihe von Bakterien eine Rolle. Eine von Vitamin B_{12} abhängige Umlagerung bei Säugetieren ist der Übergang von Methylmalonyl-CoA in Succinyl-CoA (cf. 10.2.8.3). Bei Mangel an Vitamin B_{12} erfolgt Ausscheidung von Methylmalonsäure im Urin.

Eine weitere von Adenosylcobalamin abhängige Reaktion ist die Reduktion von Ribonucleosidtriphosphaten zu den entsprechenden 2′-Desoxyverbindungen, den Bausteinen der Desoxyribonucleinsäuren.

Methylcobalamin wird u.a. bei der Methylierung von Homocystein zu Methionin durch N^5-Methyltetrahydrofolsäure als Zwischenstufe gebildet. Das beteiligte Enzym ist eine von Cobalamin abhängige Methyltransferase.

Die Absorption von Cyanocobalamin erfolgt unter Mitwirkung eines Glykoproteins, des in der Magenmucosa gebildeten „intrinsic factor". Bei Mangel an Vitamin B_{12}, der meist auf gestörte Absorption infolge unzureichender Bildung von „intrinsic factor" zurückgeht, tritt perniziöse Anämie auf.

6.3.8.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf ist in Tab. 6.3 angegeben. Die Plasmakonzentration liegt normalerweise bei 450 pg/ml. Besondere Bedeutung hat Vitamin B_{12} auch dadurch erlangt, daß es allein oder im Gemisch mit Antibioticis ausgesprochen wachstumsfördernde Wirkung, z.B. bei Küken, Ferkeln und Jungschweinen, ausübt, u.a. offenbar bedingt durch den erwähnten Einfluß auf den Proteinstoffwechsel. Die damit verbundene Steigerung der Futterverwertung kommt vor allem bei unterentwickelten Jungtieren zur Geltung. Schließlich übt Vitamin B_{12} einen günstigen Einfluß auf die Legefreudigkeit und Eiausbrütung der Hühner aus. Alle diese Beobachtungen haben dazu geführt, daß Vitamin B_{12} ausgedehnte Verwendung bei der Vitaminierung von Futtermitteln fand.

Reich an Vitamin B_{12} sind Leber, Niere, Milz, Thymus und Muskelfleisch. Für den Menschen sind deshalb innere Organe von Nutztieren die wichtigsten Quellen für Vitamin B_{12}.

Tab. 6.7 gibt eine Übersicht über das Vorkommen.

6.3.8.3 Stabilität, Abbaureaktionen

Die Stabilität von Vitamin B_{12} hängt stark von den Bedingungen ab. Im pH-Bereich 4–6 ist es auch bei höheren Temperaturen recht stabil. Bei höheren pH-Werten und in Gegenwart von Reduktionsmitteln (Ascorbinsäure, SO_2) können größere Verluste auftreten.

6.3.9 L-Ascorbinsäure (Vitamin C)

6.3.9.1 Biologische Funktionen

Ascorbinsäure (L-threo-Hex-2-enonsäure-γ-lacton, Formel 6.18, I) ist an Hydroxylierungsreaktionen beteiligt, z.B. an der Synthese

Tabelle 6.9. UV-Absorption von Ascorbinsäure bei verschiedenen pH-Werten

pH	λ max (nm)
2	244
6–10	266
> 10	294

von Catecholaminen, Hydroxyprolin, Hydroxytryptophan und Corticosteroiden (11-β-Hydroxylierung von Desoxycorticosteron, 17-β-Hydroxylierung von Corticosteron). Sie wird vollständig absorbiert und im Gesamtorganismus verteilt, wobei aber die höchsten Konzentrationen in den Nebennieren und in der Hypophyse auftreten.

Die Ausscheidung von ca. 3% des Pools, der bei 20–50 mg/kg Körpergewicht liegt, im Urin erfolgt als Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure (25%), sowie in Form der Metaboliten 2,3-Diketogulonsäure (20%) und Oxalsäure (55%). Eine Erhöhung des ausgeschiedenen Oxalats erfolgt erst bei Zufuhr von sehr hohen Dosen an Ascorbinsäure.

Mangel führt unter Absinken der Konzentration im Plasma zu Skorbut.

6.3.9.2 Bedarf, Vorkommen

Der Bedarf ist in Tab. 6.3 angegeben. Indikator für eine ungenügende Versorgung sind Plasmakonzentrationen von 0,65 mg/100 ml.

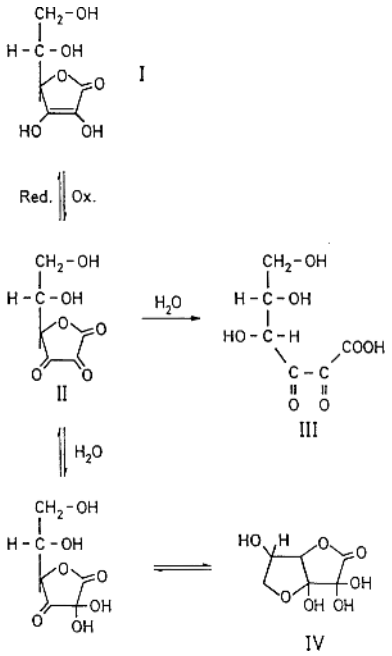
Vitamin C ist in jeder tierischen und pflanzlichen Zelle enthalten, meist in freier Form, daneben wahrscheinlich auch an Eiweiß gebunden. Besonders reiche Vitamin C-Quellen sind Hagebutten, schwarze und rote Johannisbeeren, Erdbeeren, Petersilie, Orangen, Zitronen und Grapefruits, verschiedene Kohlarten und Kartoffeln, die allerdings bei Lagerung bis zum Frühjahr einen Vitaminverlust von ca. 70% erleiden.

Tab. 6.7 orientiert über das Vorkommen von Ascorbinsäure in verschiedenen Lebensmitteln.

Ascorbinsäure wird chemisch synthetisiert. Preiswerter ist aber die Synthese mittels gentechnisch veränderter Mikroorganismen (GMO-Vitamin C). Entsprechend entfällt darauf der größte Anteil.

6.3.9.3 Stabilität, Abbaureaktionen

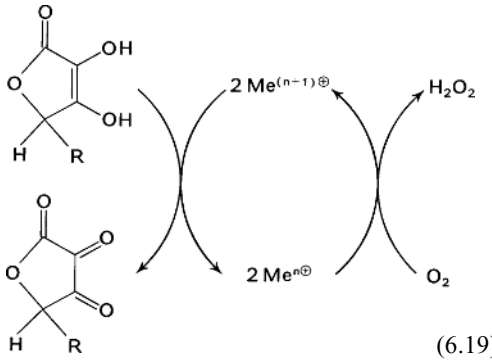
Ascorbinsäure (I) ist eine mittelstarke Säure ($pK_1 = 4{,}04$, $pK_2 = 11{,}4$ bei 25 °C), deren Absorption im UV vom pH abhängt (Tab. 6.9) und die leicht und reversibel zu Dehydroascorbinsäure (II) oxidiert wird, die in wäßriger Lösung als hydratisiertes Hemiketal (IV) vorliegt. Die biologische Wirksamkeit von II ist möglicherweise schwächer als die von I, denn die Plasma- und die Gewebekonzentration von II sind wesentlich geringer nach Verabreichung gleicher Mengen von I und II. Völlig verloren geht sie, wenn aus II durch eine irreversible Öffnung des Lactonrings die 2,3-Diketogulonsäure (III) entsteht:



(6.18)

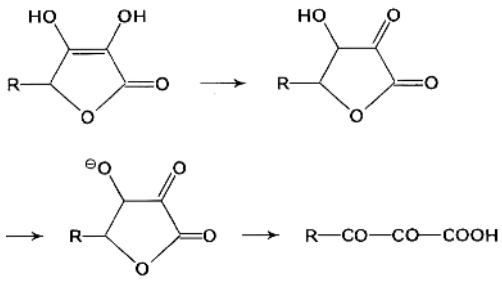
Der Übergang von Ascorbinsäure in Dehydroascorbinsäure und deren Folgeprodukte verläuft je nach den vorliegenden Bedingungen unterschiedlich. Einflußgrößen sind z.B. Sauerstoffpartialdruck, pH-Wert, Temperatur, Schwermetallionen. Die metallkatalysierte Oxidation verläuft sehr viel schneller als die Spontanoxidation, so daß Spuren an Schwermetallionen, insbesondere $Cu^{2\oplus}$ und $Fe^{3\oplus}$, zu starken Verlusten an Vitamin C führen können.

Das Prinzip der Metallkatalyse zeigt das folgende Reaktionsschema (Me = Metallion):



(6.19)

Der anaerobe Abbau, der wesentlich langsamer als die unkatalysierte Oxidation erfolgt, und der bei pH 4 maximal, bei pH 2 minimal ist, verläuft möglicherweise über die Ketoform der Ascorbinsäure und das Ketoanion zur Diketogulonsäure:



(6.20)

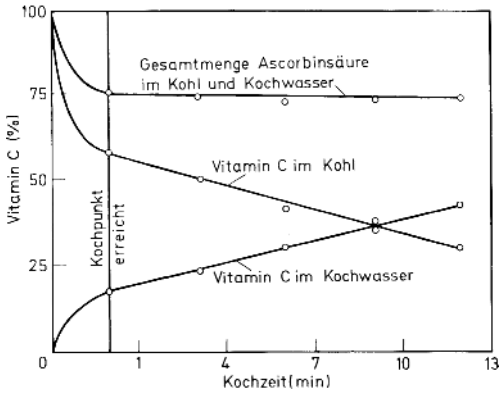
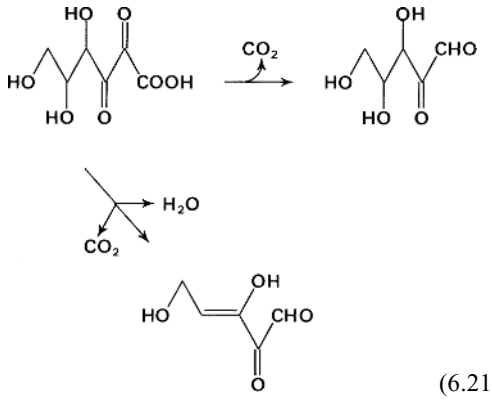


Abb. 6.3. Ascorbinsäureverluste beim Kochen von Kohl (nach *Plank*, 1966)

Folgeprodukte der Diketogulonsäure sind Xyloson sowie 4-Desoxypentoson, die weiter in Ethylglyoxal, verschiedene Reduktone (cf. 4.2.4.3.1), Furfural und Furancarbonsäure übergehen können:



(6.21)

In Gegenwart von Aminosäuren können Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und die genannten Folgeprodukte Reaktionen vom *Maillard*-Typ eingehen (cf. 4.2.4.4).

Ein Beispiel ist die Reaktion von Dehydroascorbinsäure mit Aminoverbindungen zu Farbstoffen, die bei Citrussäften und getrockneten Früchten eine unerwünschte Bräunung verursachen können. Als Zwischenprodukte sind die Scorbaminsäure (I in Formel 6.22), die aus dem *Strecker*-Abbau einer Aminosäure hervorgeht, und ein roter Farbstoff (II) identifiziert worden. Über Ascorbinsäureverluste in Lebensmitteln

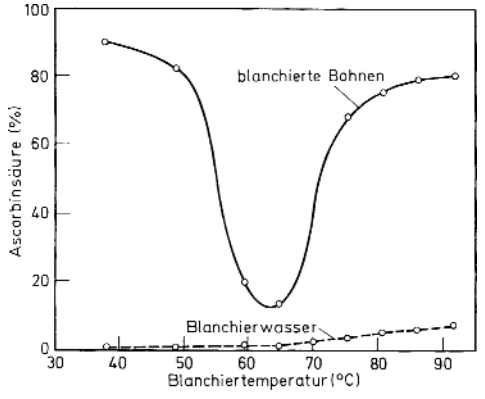
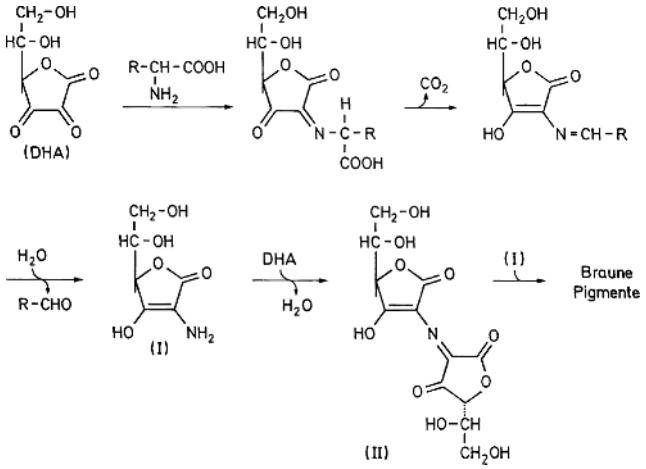


Abb. 6.4. Ascorbinsäureverluste bei grünen Bohnen in Abhängigkeit von der Blanchiertemperatur (nach *Plank*, 1966)



(6.22)

liegen viele Daten vor. Die Tab. 6.1 und 6.2 sowie die Abb. 6.3 und 6.4 geben einige Beispiele. Vielfach wird der Ascorbinsäureabbau ganz allgemein als Indikator für in Lebensmitteln ablaufende Veränderungen herangezogen.

6.4 Literatur

Bässler, K.H.: On the problematic nature of vitamin E requirements: net vitamin E. Z. Ernährungswiss. *30*, 174 (1991)

Bässler, K.H., Lang, K.: Vitamine. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt. 1975

Booth, S.L., Mayer, J.: A hydrogenated form of vitamin K in food supply. Inform *11*, 258 (2000)

Counsell, J.N., Hornig, D.H. (Eds.): Vitamin C (Ascorbic Acid). Applied Science Publ.: London 1981

Deutsche Gesellschaft für Ernährung: Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. 1. Aufl. Umschau Braus Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 2000

Farrer, K.T.H.: The thermal destruction of vitamin B_1 in foods. Adv. Food Res. *6*, 257 (1955)

Gregory, J.F., Quinlivan, E.P., Davis, S.R.: Integrating the issues of folate bioavailability, intake and metabolism in the era of fortification. Trends Food Sci. Technol. *16*, 229 (2005)

Isler, O., Brubacher, G.: Vitamine I. Fettlösliche Vitamine. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1982

Isler, O., Brubacher, G., Ghisla, S., Kräutler, B.: Vitamine II. Wasserlösliche Vitamine. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1988

Körner, W.F., Völlm, J.: Vitamine. In: Klinische Pharmakologie und Pharmakotherapie. 3. Aufl. (Hrsg.: Kuemmerle, H.P., Garrett, E.R., Spitzy, K.H.), S. 361, Urban u. Schwarzenberg: München. 1976

Labuza, T.P., Riboh, D.: Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. Food Technol. *36* (10), 66 (1982)

Liao, M.-L., Seib, P.A.: Chemistry of L-ascorbic acid related to foods. Food Chem. *30*, 289 (1988)

Lund, D.B.: Effect of commercial processing on nutrients. Food Technol. *33* (2), 28 (1979)

Machlin, L.J. (Ed.): Handbook of Vitamins. Marcel Dekker, Inc.: New York. 1984

Ogiri, Y.; Sun, F., Hayami, S.; Fujimura, A., Yamamoto, K., Yaita, M., Kajo, S.: The low vitamin C activity of orally administered L-dehydroascorbic acid. J. Agric. Food Chem. *50*, 227 (2002)

Plank, R.: Handbuch der Kältetechnik. Bd. XIV, S. 475, Springer-Verlag: Berlin. 1966

Rehner, G., Daniel, H.: Biochemie der Ernährung. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1999

Reiff, F., Paust, J., Meier, W., Fürst, A., Ernst, H.G., Kuhn, W., Härtner, H., Florent, J., Suter, C., Pollak, P.: Vitamine. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 23, S. 621, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Rychlik, M.: Quantification of free and bound pantothenic acid in foods and blood plasma by stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. *48*, 1175 (2000)

Seib, P.A., Tolbert, B.M. (Eds.): Ascorbic acid: Chemistry, metabolism, and uses. Advances in Chemistry Series 200, American Chemical Society: Washington, D.C. 1982

7 Mineralstoffe

7.1 Einführung

Mineralstoffe sind die Bestandteile pflanzlicher und tierischer Gewebe, die bei der Verbrennung als Asche zurückbleiben.
Die Mineralstoffe werden eingeteilt in

- Mengenelemente,
- Spurenelemente und
- Ultraspurenelemente

Mengenelemente (Na, K, Ca, Mg, Cl, P) sind in Mengen > 50 mg/Tag für den Menschen essentiell. Auch der Schwefel gehört dazu. Er wird hier aber nicht behandelt, da sein Bedarf durch die Zufuhr schwefelhaltiger Aminosäuren gedeckt wird. Spurenelemente (Fe, J, F, Zn, Se, Cu, Mn, Cr, Mo, Co, Ni) sind in Konzentrationen < 50 mg/Tag essentiell und ihre biochemischen Wirkungen sind aufgeklärt. Als Ultraspurenelemente (Al, As, Ba, Bi, B, Br, Cd, Cs, Ge, Hg, Li, Pb, Rb, Sb, Si, Sm, Sn, Sr, Tl, Ti, W) werden Elemente bezeichnet, deren Essentialität über mehrere Generationen tierexperimentell geprüft und für die unter diesen extremen Bedingungen Mangelerscheinungen gefunden wurden. Gelänge für ein solches Element der Nachweis einer biochemischen Funktion in einem lebensnotwendigen Gewebe oder Organ, so würde es den Spurenelementen zugeordnet werden.
Mengen- und Spurenelemente haben sehr vielfältige Funktionen, z.B. als Elektrolyte, als Bestandteile von Enzymen (cf. 2.3.3) und als Bausteine bestimmter Körpersubstanzen (Knochen, Zähne). Tab. 7.1 informiert über den Gehalt des menschlichen Organismus an Mengenelementen.
In Tab. 7.2 sind Daten über den Gehalt einiger Lebensmittel an Natrium, Kalium, Calcium, Eisen und Phosphor zusammengestellt. Der Mineralstoffgehalt kann beim gleichen Lebensmittelrohstoff sehr schwanken, z.B. in Abhängigkeit von genetischen und klimatischen Faktoren, landwirtschaftlichen Praktiken,

Tabelle 7.1. Mengenelemente im menschlichen Organismus

Element	Menge g/kg
Calcium	10–20
Phosphor	6–12
Kalium	2–2,5
Natrium	1–1,5
Chlor	1–1,2
Magnesium	0,4–0,5

Zusammensetzung der Böden und Reife des Ernteguts. Das gilt für Mengenelemente ebenso wie für Spurenelemente. Bei der Verarbeitung von Rohstoffen treten meist auch Veränderungen im Mineralstoffgehalt ein, z.B. bei thermischen Prozessen und bei Stofftrennungen. Tabelle 7.3 enthält einige Daten über Mineralstoffverluste. Neben der Zufuhr mit der Nahrung ist die Bioverfügbarkeit für die Mineralstoffversorgung entscheidend. Sie hängt wesentlich von der Zusammensetzung der Nahrung ab. So bestimmen Redoxpotential und pH-Wert Valenzstufe und Löslichkeit und damit die Absorption. Eine Reihe von Lebensmittelinhaltsstoffen, z.B. Proteine, Peptide, Aminosäuren, Polysaccharide, Zucker, Lignin, Phytin und organische Säuren, bindet Mineralstoffe und erleichtert oder erschwert damit deren Absorption.
Als Bestandteile von Lebensmitteln sind die Mineralstoffe aber nicht nur aus ernährungsphysiologischen Gründen von Bedeutung. Sie tragen vielmehr häufig zum Geschmack bei, aktivieren oder inhibieren enzymkatalysierte sowie andere Reaktionen und beeinflussen die Textur.

7.2 Mengenelemente

7.2.1 Natrium

Der Natriumbestand des menschlichen Organismus liegt bei 1,4 g/kg. Hauptaufgabe des

Tabelle 7.2. Gehalt einiger Lebensmittel[a] an Natrium, Kalium, Calcium, Eisen und Phosphor

Lebensmittel	Na	K	Ca	Fe	P
Milch und Milchprodukte					
Kuhmilch, roh (Vorzugsmilch)	48	157	120	0,046	92
Frauenmilch	16	53	31	0,06	15
Butter	5	16	13	0,02–0,2	21
Käse					
Emmentaler (45% Fett i.T.)	275	95	1 020	0,35	636
Camembert (60% Fett i.T.)	709	95	490	0,13	310
Camembert (30% Fett i.T.)	669	120	600	0,17	385
Eier					
Hühnereigelb	51	138	140	7,2	590
Hühnereiweiß	170	154	11	0,2	21
Fleisch und Fleischprodukte					
Rindfleisch, Muskel	66	342	5,7	2,6	190
Schweinefleisch, Muskel	69	397	5	1,0	192
Kalbsleber	87	316	8,7	7,9	306
Schweineleber	77	363	7,6	18	407
Hühnerleber	68	218	18	7,4	240
Schweineniere	173	242	7	7,3	260
Blutwurst	680	38	6,5	6,4	22
Fisch und Fischprodukte					
Hering	117	360	34	1,1	250
Aal	65	259	17	0,9	334
Getreide und Getreideprodukte					
Weizen ganzes Korn	7,8	381	33	3,3	341
Weizenmehl, Type 550	2,0	146	15	1,0	108
Weizenmehl, Type 1050	3,0	203	24	2,2	208
Weizenkeime	5	993	49	8,5	1 100
Roggen, ganzes Korn	3,8	530	37	2,8	337
Roggenmehl, Type 997	1	285	25	1,9	189
Mais, ganzes Korn	6	294	8	1,5	213
Mais, Frühstücksflocken (Corn flakes)	915	120	13	2,0	59
Haferflocken	6,8	374	48	5,4	415
Reis, unpoliert	10	238	16	3,2	282
Reis, poliert	3,9	103	6	0,8	114
Gemüse					
Brunnenkresse	12	276	180	3,1	64
Champignon (Zucht)	8	390	11	1,26	123
Chicorée	4,4	192	26	0,74	26
Endivie	43	346	54	1,4	54
Erbsen, grün	2	274	24	1,7	113
Feldsalat	4	421	35	2,0	49
Grünkohl	35	451	212	1,9	87
Kartoffel	3,2	418	6,4	0,43	50
Kohlrabi	20	322	68	0,48	50
Kopfsalat	7,5	179	22	0,34	23
Linse, getrocknet	6,6	837	65	8,0	412
Möhre	60	321	37	0,39	35
Rosenkohl	7	451	31	1,1	84
Spinat	65	554	117	3,8	46
Steinpilz	6	341	4,2	1,0	85
Tomate	3,3	242	9,4	0,3	22
Weißkohl	13	255	46	0,4	36
Obst					
Apfel	1,2	122	5,8	0,25	12
Apfelsine	1,4	165	42	0,19	23
Aprikose	2	278	16	0,65	21
Erdbeere	1,4	161	21	0,64	29
Grapefruit	1,1	148	24	0,17	17
Hagebutte	24	291	257	0,52	258
Johannisbeere, rot	1,4	257	29	0,91	27
Johannisbeere, schwarz	1,5	310	46	1,29	40
Kirsche, sauer	2	114	8	0,6	19
Pflaume	1,7	177	8,3	0,26	18
Sanddornbeere	3,5	133	42	0,44	9
Hefe					
Bäckerhefe, gepreßt	34	649	28	3,5	473
Bierhefe, getrocknet	77	1 410	50	17,6	1 900

[a] Angaben in mg/100 g eßbarem Anteil (Mittelwerte).

Natriums, das zum größten Teil extrazellulär vorliegt, ist es, meist mit Chlorid als Gegenion, den osmotischen Druck der extrazellulären Flüssigkeit zu bewirken. Daneben aktiviert es einige Enzyme, z.B. Amylase. Die Absorption des Natriums setzt sehr rasch (nach 3–6 min) ein und ist nach 3 h vollständig. Die Natriumaufnahme liegt bei 2,5 g/Tag (Frauen) bzw. 3,3 g/Tag (Männer). Unter- wie Überangebot an Natrium führt zu schweren Störungen. Unter Ernährungsgesichtspunkten ist lediglich die überhöhte Zufuhr bedeutungsvoll, die u.a. zu

Hypertension führen kann. Eine Senkung der Natriumaufnahme läßt sich z.B. mit Hilfe von Diätsalzen (Kochsalzersatzmitteln) erreichen (cf. 22.2.5). Der Natriumbedarf des Erwachsenen dürfte im Mittel 1,3–1,6 g/Tag (3,3–4,0 g/Tag NaCl) betragen. Tab. 7.2 bringt Werte für den Natriumgehalt einiger Lebensmittel.

7.2.2 Kalium

Der Kaliumbestand des menschlichen Organismus liegt bei 2 g/kg. Mit einer Konzentration von 140 mmol/l ist es das häufigste Kation der intrazellulären Flüssigkeit. Kalium ist vorwiegend in den Zellen lokalisiert. Es reguliert den osmotischen Druck in der Zelle, ist an der Erregbarkeit der Zellen beteiligt und aktiviert eine Reihe von Enzymen der Glykolyse und Atmungskette. Die Kaliumaufnahme beträgt bei üblicher Ernährung 2–5,9 g/Tag. Der Mindestbedarf wird auf 782 mg geschätzt. Kaliummangel, der mit einer Reihe von Symptomen verbunden ist, kann u.a. bei zu geringer Nahrungsaufnahme und bei überwiegender Zufuhr kaliumarmer Lebensmittel, wie z.B. Weißbrot und Fett, auftreten. Über den Kaliumgehalt einiger Lebensmittel informiert Tab. 7.2. Besonders reich an Kalium sind u.a. Kartoffel und Melasse.

7.2.3 Magnesium

Der Magnesiumbestand des Menschen liegt bei 250 mg/kg, die wünschenswerte Zufuhr bei 300–400 mg/Tag. Bei üblicher Ernährung werden 300–500 mg/Tag aufgenommen. Als Bestandteil und Aktivator zahlreicher Enzyme, insbesondere solcher, die energiereiche Phosphate umsetzen und als Stabilisator von Plasmamembranen, intrazellulären Membranen und Nukleinsäuren ist Magnesium ein lebenswichtiges Element. Infolge dieser zentralen Stellung im Stoffwechsel führt Magnesiummangel zu schweren Störungen.

7.2.4 Calcium

Der Calciumbestand des Menschen liegt bei 1 500 g. Calcium steht damit unter den Mineralstoffen des Organismus der Menge wie dem ubiquitären Vorkommen nach weit an der Spitze und findet sich im Skelett sowie in anderen Geweben. Calcium ist ein essentieller Nahrungsbestandteil, da es am Aufbau des Muskelsystems beteiligt ist und lebenswichtige Vorgänge wie Muskelkontraktion (Bewegungsapparat, Herzschlag), Blutgerinnung, Aktivität von Gehirnzellen und Zellwachstum kontrolliert. Calciummangel führt zu schweren Störungen. Als wünschenswerte Calciumzufuhr (g/Tag) wird angegeben: Geburt bis 6 Monate (0,4), 6 bis 12 Monate (0,6), 1 bis 5 Jahre (0,8), 6 bis 10 Jahre (0,8–1,2), 11 bis 24 Jahre sowie Schwangere (1,2 bis 1,5), 25 bis 65 Jahre (1,0), über 65 Jahre (1,5). Hauptquelle für Calcium sind Milch und Milchprodukte, in großem Abstand gefolgt von Obst und Gemüse, Getreideprodukten, Fleisch, Fisch und Eiern. Tab. 7.2 informiert über den Calciumgehalt einiger Lebensmittel. Für die Absorption des Calciums ist eine adäquate Versorgung mit Vitamin D notwendig.

Tabelle 7.3. Mineralstoffverluste bei der Lebensmittelverarbeitung

Rohstoff	Produkt	Verlust (%)						
		Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Se
Spinat	Konserve		87		71		40	
Bohne	Konserve						60	
Tomate	Konserve						83	
Karotte	Konserve				70			
Rote Rübe	Konserve				67			
Grüne Bohne	Konserve				89			
Weizen	Mehl		89	76	68	68	78	16
Reis	Polierter Reis	75	26			45	75	

7.2.5 Chlorid

Der Chloridbestand des Menschen liegt bei 1,1 g/kg, die Plasmakonzentration bei 98–106 mmol/l. Chlorid ist Gegenion für Natrium im extrazellulären Bereich und auch Gegenion für die Protonen des Magensaftes. Chlorid wird ebenso schnell aufgenommen, wie bei Überschuß mit dem Urin wieder ausgeschieden. Die minimale Zufuhr an Chlorid entspricht auf molarer Basis weitgehend dem Bedarf an Natrium.

7.2.6 Phosphor

Der Bestand des Menschen an Phosphor liegt bei ca. 700 g, der Bedarf an Phosphor wird mit

0,8–1,2 g/Tag angegeben. Der Ca/P-Quotient der Nahrung soll 1 sein. Phosphor hat in Form von Phosphat, das frei oder als Ester bzw. Anhydrid vorliegt, eine zentrale Rolle im Stoffwechsel und ist ein essentieller Nahrungsbestandteil. Mit der Nahrung aufgenommene organische Phosphorverbindungen werden im Darm durch Phosphatasen gespalten, so daß die Absorption überwiegend als anorganisches Phosphat erfolgt. Auch Polyphosphate, die als Lebensmittelzusatzstoffe eine Rolle spielen, werden erst nach Spaltung zu Orthophosphat absorbiert. Dabei hängt das Ausmaß der Spaltung vom Kondensationsgrad ab.
Tabelle 7.2 informiert über den Phosphorgehalt einiger Lebensmittel.

Tabelle 7.4. Spurenelemente: Bestand des menschlichen Organismus und Zufuhr mit der Nahrung[a]

Element	Bestand (mg/kg)	Angemessene Zufuhr[b] (mg/Tag)
Fe	60	15
F	37	2,9–3,8
Zn	33	10–15
Cu	1,0	1,0–1,5
Se	0,2	0,03–0,07
Mn	0,2	2–5
I	0,2	0,2–0,26
Ni	0,1	0,025–0,03
Mo	0,1	0,05–0,1
Cr	0,1	0,003–0,1
Co	0,02	0,002–0,1

[a] Durchschnittswerte.
[b] Geschätzt für Erwachsene.

7.3 Spurenelemente

7.3.1 Allgemeines

Es sind 11 Spurenelemente bekannt, die als Bestandteile von Hormonen, Vitaminen, Enzymen oder anderen Proteinen eine biologische Funktion haben. Ein Mangel an Spurenelementen führt zu Stoffwechselstörungen, die meist durch den Ausfall von Enzymen bedingt sind.

7.3.2 Einzelne Spurenelemente

7.3.2.1 Eisen

Der Eisenbestand des Menschen liegt bei 4–5 g, wovon der überwiegende Teil als Hämoglobin und Myoglobin vorliegt. Eisen ist als Bestandteil dieser Farbstoffe und als Bestandteil einer Reihe von Enzymen (Peroxidase, Katalase, Hydroxylasen, Flavinenzyme) ein essentieller Lebensmittelinhaltsstoff. Der Bedarf wird je nach Alter und Geschlecht mit 1,5–2,2 mg/Tag angegeben. Zur Deckung dieses Bedarfs ist eine Zufuhr mit der Nahrung in Höhe von 15 mg/Tag erforderlich. Die große Schwankungsbreite der erforderlichen Zufuhr geht auf die unterschiedliche Absorbierbarkeit des Eisens zurück, die sowohl von der Bindungsform als auch von der Gesamtzusammensetzung der Nahrung abhängt. Am besten ausnutzbar ist Eisen aus Fleisch. Die Absorptionsquote liegt hier bei 20–30%, während sie bei Leber (6,3%), Fisch (5,9%), Cerealien, Gemüse und Milch (1–1,5%) deutlich geringer ist. Eier senken die Absorptionsquote, Ascorbinsäure erhöht sie. Auch Kleiebestandteile verringern die Absorption infolge ihres hohen Phytatgehaltes. Offensichtlich wird die Eisenabsorption aus der Nahrung beim gesunden Menschen durch den Bedarf gesteuert. Um eine ausreichende Versorgung auch bei Personen mit hohem Bedarf (Kinder, Frauen bis zur Menopause, Schwangere, Stillende) in jedem Fall sicherzustellen, wird eine Anreicherung von Cerealien (Mehl, Brot, Reis, Teigwaren) mit 55–130 mg Eisen/kg empfohlen. Umfangreiche Versuche an Hühnern und Ratten haben gezeigt, daß dazu $FeSO_4$ am besten geeignet ist, daß aber auch Eisen(II)gluconat und Eisen(II)glycerophophat gut ausgenutzt werden. Technologische Probleme als Folge dieser Anreicherung sind Erhöhung der Oxidationsanfälligkeit und bei Mehlen Verschlechterungen der Backeigenschaften. Insgesamt ist Eisen lebensmitteltechnologisch oft unerwünscht, z.B. als Katalysator von Oxidationsreaktionen (ungesättigte Lipide, Ascorbinsäure), als Trübungsfaktor bei Wein oder als störende Komponente in Trinkwasser, wo u.a. das Wachstum eisenspeichernder Bakterien gefördert wird. Über den Eisengehalt einiger Lebensmittel informiert Tab. 7.2.

7.3.2.2 Kupfer

Der Kupferbestand des Menschen liegt bei 80–100 mg. Kupfer ist Bestandteil einer Reihe von Oxidoreduktasen (Cytochromoxidase, Superoxiddismutase, Tyrosinase, Uricase, Aminooxidase). Im Plasma ist Kupfer überwiegend an Coeruloplasmin gebunden, das den Übergang $Fe^{2\oplus} \rightarrow Fe^{3\oplus}$ katalysiert. Diese Reaktion ist sehr wichtig, da nur $Fe^{3\oplus}$ von Transferrin transportiert wird. Die täglich benötigte Kupfermenge von 1–1,5 mg wird durch die übliche Kost gedeckt. Ebenso wie Eisen wirkt sich Kupfer in vieler Hinsicht lebensmitteltechnisch ungünstig aus, da es eine Reihe von unerwünschten Reaktionen katalysiert. $Cu^{2\oplus}$-Ionen sind geschmacksaktiv. Der Schwellenwert 2,4–3,8 mg/l wurde mit wäßrigen Lösungen von $CuSO_4$ bzw. $CuCl_2$ bestimmt.

7.3.2.3 Zink

Der Zinkbestand des erwachsenen Menschen beträgt 2–4 g. Die im Bereich von 6–22 mg/Tag liegende Zufuhr mit der Nahrung ist ausreichend für den Bedarf (5–10 mg/Tag). Zink ist Bestandteil einer Reihe von Enzymen (z.B. Alkoholdehydrogenase, Lactatdehydrogenase, Malatdehydrogenase, Glutamatdehydrogenase, Carboxypeptidasen A und B, Kohlensäureanhydratase). Weitere Enzyme z.B. Dipeptidasen, alkalische Phosphatasen, Lecithinase, Enolase, werden durch Zink, ebenso wie durch einige andere zweiwertige Metallionen aktiviert. Mangelnde Zinkzufuhr bewirkt beim Tier schwere Ausfallerscheinungen. Hohe Zinkzufuhr ist für den Menschen toxisch. Zinkvergiftungen sind beim Genuß saurer, in verzinkten Gefäßen gehaltener Speisen (Kartoffelsalat bei Massenverpflegung) aufgetreten.

7.3.2.4 Mangan

Der menschliche Organismus enthält 10 bis 40 mg Mangan. Der Bedarf (2–5 mg/Tag) wird offensichtlich durch die übliche Zufuhr von 2–48 mg/Tag mit der Nahrung gedeckt. Mangan ist Bestandteil der Pyruvatcarboxylase und aktiviert ebenso wie andere zweiwertige Metallionen verschiedene Enzyme, z.B. Arginase, Aminopeptidase, alkalische Phosphatase, Lecithinase, Enolase. Das Element ist relativ untoxisch.

7.3.2.5 Kobalt

Der gesamte Kobaltbestand des Menschen beträgt 1–2 mg. Seit der Entdeckung, daß Vitamin B_{12} als Zentralatom Kobalt enthält, ist die große Bedeutung dieses Elementes verständlich geworden. Essentiell ist Kobalt für den Menschen offensichtlich nur als Bestandteil von Vitamin B_{12}. Der Bedarf dürfte im allgemeinen durch die Nahrung gedeckt werden.

7.3.2.6 Chrom

Der regional sehr unterschiedliche Chrombestand des Menschen liegt zwischen 6–12 mg. Auch die Zufuhr schwankt mit 5–200 μg/Tag sehr stark. Die Versorgung wird für suboptimal gehalten. Chrom hat Bedeutung für die Glucoseverwertung. Es aktiviert z.B. die Phosphoglucomutase und steigert die Wirksamkeit von Insulin. Bei Chrommangel sinkt die Glucosetoleranz. Auch wird das Risiko cardiovasculärer Erkrankungen erhöht. 25 ppm Chrom in Form von Chromaten erwiesen sich in Langzeitversuchen mit Ratten als nicht toxisch.

7.3.2.7 Selen

Der Selenbestand des Menschen liegt bei 10–15 mg, die Aufnahme bei 0,05–0,1 mg/Tag. Sie kann regional stark schwanken, infolge unterschiedlicher Selengehalte der Böden. Selen hat antioxidative Funktionen und kann die Wirkung von Tocopherol unterstützen; wirksame Verbindung ist die selenhaltige Glutathion-Peroxidase, die folgende Reaktion katalysiert und damit Membranen vor oxidativer Zerstörung schützt:

$$ROOH + 2GSH \rightarrow ROH + H_2O + GSSG \quad (7.1)$$

Die Toxizität von Selen, das u.a. auch stark cancerogen wirkt, ist aus zahlreichen Tierversuchen und aus Erkrankungen von Wiederkäuern auf selenreichen Böden gut bekannt. Für Erwachsene wird eine angemessene Zufuhr auf 30–70 μg/Tag Se geschätzt.

7.3.2.8 Molybdän

Der Bestand des Menschen an Molybdän liegt bei 8–10 mg. Mit der Nahrung werden ca. 0,3 mg Molybdat/Tag aufgenommen. Molybdän ist Bestandteil der Aldehydoxidase und der Xanthinoxidase. Auch die an der Fleischumrötung beteiligte bakterielle Nitratreduktase enthält Molybdän. Höhere Dosen sind toxisch, wie u.a. aus der Erkrankung von Wiederkäuern auf molybdänreichen Böden bekannt ist. Das Gras solcher Böden enthält 20–100 μg/g Trockenmasse.

7.3.2.9 Nickel

Nickel aktiviert eine Reihe von Enzymen, die auch durch andere zweiwertige Metallionen aktivierbar sind, z.B. alkalische Phosphatasen und Oxalacetatdecarboxylase. Es verstärkt auch die Wirkung von Insulin. Sein essentieller Charakter ist durch Mangelsymptome bei Ratten und Hühnern erwiesen, zu denen u.a. Veränderungen der Lebermitochondrien gehören. Die Aufnahme mit der Nahrung liegt bei 150−700 μg/Tag. Der Bedarf wird auf 35−500 μg/Tag geschätzt.

7.3.2.10 Fluor

Der menschliche Organismus enthält etwa 2,6 g Fluor. Der essentielle Charakter des Elements folgt aus Störungen von Wachstum und Fortpflanzung bei Ratten bzw. Mäusen, wenn die Fluorkonzentrationen im Futter unter 2,5 ppm bzw. unter 0,1–0,3 ppm lagen. Eine positive Wirkung im Zusammenhang mit der Zahnkaries ist erwiesen: 0,5–1,5 ppm Fluor im Trinkwasser, die als NaF oder $(NH_4)_2SiF_6$ zugesetzt werden können, haben einen Rückgang der Karies zur Folge. Die Wirkung wird auf eine Verminderung der Löslichkeit des Zahnschmelzes und auf eine Hemmung von Enzymen, die an der Kariesbildung beteiligt sind, zurückgeführt. Da sich aber toxische Wirkungen von Fluorid bereits ab 2 ppm zeigen, ist die Fluoridierung des Trinkwassers umstritten.

7.3.2.11 Jod

Der Jodbestand des menschlichen Organismus liegt bei 10 mg, wovon sich der größte Teil (70–80%) organisch gebunden in der Schilddrüse findet. Die Aufnahme des Jods aus der Nahrung erfolgt fast ausschließlich und sehr rasch als Jodid, das dann zum Aufbau der Schilddrüsenhormone Thyroxin und Trijodthyronin dient. Jodid wird zunächst zu Jod oxidiert. Es erfolgt Jodierung der Tyrosinreste des Thyreoglobulins. Durch anschließende Kondensation von je zwei Resten Monojodtyrosin bzw. Dijodtyrosin entsteht proteingebundenes Thyroxin bzw. Trijodthyronin. Durch Proteinasen werden die beiden hormonwirksamen Aminosäuren freigesetzt, zusammen mit einer Reihe von Peptiden, die aber nicht aktiv sind. Der Jodbedarf des Menschen liegt bei etwa 100–200 μg/Tag; Schwangere und Stillende benötigen 230 bzw. 260 μg/Tag. Bei Jodmangel kommt es zur Vergrößerung der Schilddrüse (Jodmangelkropf). Die meisten Lebensmittel enthalten relativ wenig Jod. Gute Jodquellen sind Milch, Eier und vor allem Seefische. Das Trinkwasser trägt nur wenig zur Jodversorgung bei. In Kropfgegenden enthält es 0,1–2,0 μg/l, in kropffreien 2–15 μg/l. Um eine zu geringe Jodaufnahme zu verhindern, haben einige Länder mit jodarmen Bezirken eine Jodprophylaxe durch Anreicherung des Speisesalzes mit Kaliumjodat durchgeführt: 100 μg Jod sind in 1–10 g Kochsalz enthalten. Höhere Joddosen sind toxisch und bewirken z.B. bei der Ratte Störungen der Fortpflanzung und Laktation. Beim Menschen können sich Schilddrüsenerkrankungen entwickeln.

7.3.3 Ultraspurenelemente

7.3.3.1 Zinn

Zinn kommt in allen Organen des Menschen vor. Bei Ratten wurde eine wachstumsfördernde Wirkung nachgewiesen, die allerdings umstritten ist. Der natürliche Zinngehalt von Lebensmitteln ist gering, kann aber bei Konserven in Weißblechdosen erhöht sein. Von besonders sauren Lebensmitteln können oft beträchtliche Zinnmengen gelöst werden. So enthielt ein Fruchtsaft aus Ananas und Pampelmusen, der in mangelhaft verzinnten Kannen transportiert wurde, 2 g/l. Die Zinngehalte von Lebensmitteln in Weißblechdosen liegen im allgemeinen unter 50 mg/kg

und sollten 250 mg/kg nicht überschreiten. Zinn wird in Form anorganischer Verbindungen nur in geringem Umfang resorbiert und ist deshalb wenig toxisch. Organische Zinnverbindungen können dagegen sehr toxisch sein.

7.3.3.2 Aluminium

Der menschliche Körper enthält 50–150 mg Aluminium, wobei die höheren Werte vor allem beim alternden Organismus gefunden werden. Die Aluminiumaufnahme liegt im allgemeinen zwischen 2 und 10 mg/Tag. Aluminium wird aus dem Magen-Darm-Trakt nur äußerst geringfügig resorbiert und zum größten Teil mit dem Kot ausgeschieden. Harn enthält $< 0{,}1$ mg/Tag; ein Übergang in die Milch findet praktisch nicht statt. Tierversuche über mehrere Generationen mit hohen Dosen erwiesen die Unschädlichkeit der Aluminiumzufuhr; auch für den Menschen sind Aluminiumsalze praktisch ungiftig, so daß Bedenken gegen die Verwendung von Aluminiumgefäßen für Lebensmittel unbegründet sind. Neuere Arbeiten zeigen, daß eine pathologisch bedingte Akkumulation von Aluminium im menschlichen Körper zu erheblichen Schäden an den Zellen des Zentralnervensystems führt.

7.3.3.3 Bor

Bor ist bei Mensch und Tier vorhanden. Die Konzentrationen in den Organen und Geweben sind unterschiedlich. Beim Menschen sind sie am höchsten im Herzen (28 mg/kg), gefolgt von den Rippen (10 mg/kg), Milz (2,6 mg/kg) und Leber (2,3 mg/kg). Das Muskelgewebe enthält nur 0,1 mg/kg. Bor scheint ein essentieller Nährstoff zu sein, der die Knochenbildung durch Interaktion mit Calcium, Magnesium und Vitamin D fördert. Außerdem gibt es Hinweise, daß Bor bei der Hydroxylierung von Steroiden mitwirkt, z.B. bei der Synthese von 17ß-Estradiol und Testosteron. Der tägliche Bedarf wird auf 1–2 mg geschätzt. Reich an Bor (mg/kg Trockenmasse) sind Äpfel (40), Sojamehl (28), Weintrauben (27), Tomaten (27), Sellerie (25) und Broccoli (22). Wichtige Quellen sind auch Wein (8) und Wasser.

7.3.3.4 Silicium

Silicium wird als lösliche Kieselsäure sehr rasch resorbiert. Der Siliciumbestand des Menschen liegt bei 1 g; Hauptquelle für die Zufuhr sind Getreideprodukte. Silicium wirkt wachstumsfördernd und scheint demnach biologische Funktionen zu haben. Toxisch ist Kieselsäure nur in Konzentrationen von ≥ 100 mg/kg. Die Aufnahme mit der Nahrung liegt bei 21–46 mg/Tag.

7.3.3.5 Arsen

Arsen wurde als essentielles Spurenelement für das Wachstum von Hühnern, Ratten und Ziegen nachgewiesen. Über seine metabolische Rolle besteht noch keine Klarheit. Es scheinen Beziehungen zum Methioninstoffwechsel zu bestehen. Auch kann Arsenocholin in einigen Funktionen Cholin ersetzen. Der mögliche Bedarf des Menschen wird auf 12–25 μg/Tag geschätzt. Die Aufnahme mit der Nahrung liegt bei 20–30 μg/Tag. Hauptquelle ist Fisch.

7.4 Mineralstoffe bei der Lebensmittelverarbeitung

Der Beitrag der Mineralstoffe zu den ernährungsphysiologischen und physikalischen Eigenschaften von Lebensmitteln ist in der Einführung zu diesem Kapitel und bei den einzelnen Elementen bereits dargestellt worden. Darüber hinaus können verschiedene Metallionen, die entweder dem Lebensmittel selbst entstammen oder die im Laufe der Gewinnung, Verarbeitung und Lagerung in das Lebensmittel übergehen, aus verschiedenen Gründen auch störend in Erscheinung treten. Sie bewirken z.B. Verfärbungen bei Obst- und Gemüseprodukten (cf. 18.1.2.5.8) und katalysieren Reaktionen, die zu Verlusten an essentiellen Inhaltsstoffen (z.B. Oxidation von Ascorbinsäure, cf. 6.3.9.3) oder zur Entwicklung eines Fehlgeruchs oder Fehlgeschmacks („off-flavour“, z.B. als Folge der Fettoxidation, cf. 3.7.2.1.6) führen können. Die Maskierung solcher störender Metallionen durch Komplexbildner (cf. 8.14) hat deshalb in der Lebensmitteltechnik große Bedeutung.

7.5 Literatur

Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE): Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. 1. Auflage. Umschau Braus Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 2000

Devirian, T.A., Volpe, S.L.: The physiological effects of dietary boron. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 43, 219 (2003).

Lang, K.: Biochemie der Ernährung, 4. Aufl., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt. 1979

Pfannhauser, W.: Essentielle Spurenelemente in der Nahrung. Springer-Verlag: Berlin. 1988

Smith, K.T.: Trace Minerals in Foods. Marcel Dekker: New York. 1988

Wolfram, G., Kirchgeßner, M. (Hrsg.): Spurenelemente und Ernährung. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft: Stuttgart. 1990

8 Zusatzstoffe

8.1 Einführung

Unter Zusatzstoffen werden hier Stoffe oder Stoffgemische verstanden, die Lebensmitteln aus ernährungsphysiologischen oder technologischen Gründen zugesetzt werden, ohne selbst Hauptinhaltsstoffe zu sein. Meist verbleiben Zusatzstoffe oder ihre Folgeprodukte im Lebensmittel. In manchen Fällen werden sie aber auch im Laufe eines Prozesses wieder entfernt. Die folgenden Beispiele sollen auf einige wichtige Anwendungsgebiete von Zusatzstoffen hinweisen:

- *Nährwert*. Zur Hebung des Nährwertes dienen z.B. Zusätze von Vitaminen, Mineralstoffen, Aminosäuren, Aminosäurederivaten. Die Herstellung von Lebensmitteln für bestimmte diätetische Zwecke kann den Einsatz weiterer Zusatzstoffe (Dickungsmittel, Emulgatoren, Süßstoffe) erfordern.
- *Genußwert*. Farbe, Geruch, Geschmack und Konsistenz, die für den Genußwert von großer Bedeutung sind, können bei der Verarbeitung und Lagerung von Lebensmitteln Minderungen erfahren. Solche Minderungen können durch Zusatz von Farbstoffen, Aromastoffen oder Aromaverstärkern („flavour enhancer“) ausgeglichen werden. Die Entwicklung von Fehlaromen („off flavour“), z.B. bedingt durch Fettoxidation, kann durch Zusatz von Antioxidantien unterbunden werden. Die Konsistenz kann z.B. durch Zusatz von Mineralstoffen, von Polysacchariden und auf vielen anderen Wegen stabilisiert werden.
- *Haltbarkeit*. Die heute üblichen Formen der Produktion und Verteilung von Lebensmitteln stellen an die Haltbarkeit ständig höhere Anforderungen. Weiterhin erfordert die Welternährungssituation, den Verderb von Lebensmitteln so weit wie möglich zurückzudrängen. Das Haltbarmachen von Lebensmitteln betrifft sowohl den Schutz vor mikrobiell bedingtem Verderb, z.B. durch Zusatz von antimikrobiell wirksamen Stoffen, als auch die Unterbindung und Verzögerung unerwünschter chemischer und physikalischer Veränderungen, z.B. durch Stabilisierung des pH-Wertes mit Hilfe von Puffersubstanzen oder durch Stabilisierung der Konsistenz mit Hilfe von Dickungs- und Geliermitteln auf Polysaccharidbasis.
- *Gebrauchswert*. Der zunehmende Trend zu Lebensmitteln, die einfach und schnell zuzubereiten sind *(„convenience food“)* kann ebenfalls einen verstärkten Einsatz von Zusatzstoffen bedingen.

Es ist heute selbstverständlich, daß Lebensmittelzusatzstoffe, einschließlich ihrer möglichen Folgeprodukte, in den zur Anwendung kommenden Mengen keine für den Menschen toxischen Wirkungen haben dürfen. Das betrifft sowohl die akute Toxizität als auch die chronische Toxizität, insbesonders mögliche cancerogene, teratogene und mutagene Wirkungen. Es ist heute weiterhin allgemein anerkannt, daß Lebensmittelzusatzstoffe nur dort zur Anwendung kommen sollten, wo zwingende Gründe vorliegen, die den Nährwert, den Genußwert und/oder die Technologie betreffen. In den meisten Ländern unterliegt die Verwendung von Zusatzstoffen differierenden lebensmittelrechtlichen Regelungen, deren Harmonisierung unter allgemein anerkannten toxikologischen und lebensmitteltechnologischen Gesichtspunkten angestrebt wird.
Im folgenden werden die wichtigsten Gruppen von Zusatzstoffen behandelt. Dabei wird kein Bezug auf die erwähnten Rechtsvorschriften und auf in diesen gegebene Definitionen genommen. Einen Eindruck von der relativen Bedeutung verschiedener Zusatzstoffgruppen vermittelt Tab. 8.1.

Tabelle 8.1. Anteil einzelner Zusatzstoffe an den 1965 in den USA insgesamt verwendeten Stoffen[a]

Stoffklasse	Anteil %	Stoffklasse	Anteil %
Aromastoffe	42,5	Farbstoffe	2,1
Natürliche Aromen	21	Konservierungsstoffe	1,8
Ergänzungsstoffe für Nährwert	6,9	Stabilisatoren	1,8
Tenside	5	Antioxidantien	1,7
Puffersubstanzen, Säuren, Alkalien	3,5	Reifungs- und Bleichungsmittel	1,4
Komplexbildner	2,6	Süßstoffe	0,5
		Sonstige Zusatzstoffe	9,4

[a] Im Jahr 1965 wurden 1696 Stoffe (≙ 100%) verwendet.

8.2 Vitamine

Zum Ausgleich von Verarbeitungsverlusten oder zur Erhöhung des Nährwertes werden Lebensmitteln verschiedentlich Vitamine zugesetzt. Eine solche Vitaminierung spielt insbesondere bei Fruchtsäften, Gemüse- und Obstkonserven, Mehl und Brot, Milch, Margarine und Säuglingsnahrung eine Rolle. Tabelle 8.2 gibt einen Überblick.

Einige Vitamine haben zusätzlich andere erwünschte Wirkungen. Ascorbinsäure ist ein Teigverbesserungsmittel und kann auch wie die Tocopherole als Antioxidans eingesetzt werden. Carotinoide und Riboflavin sind Farbstoffe. Niacin verbessert die Farbstabilität bei frischem und gepökeltem Fleisch.

8.3 Aminosäuren

Die Erhöhung des Nährwertes von Lebensmitteln durch Zusatz von essentiellen Aminosäuren und ihren Derivaten wird in den Abschnitten 1.2.5 und 1.4.6.3 behandelt.

8.4 Mineralstoffe

Im allgemeinen enthält die Nahrung ausreichende Mengen an Mineralstoffen. Zusätze kommen in Frage bei Eisen, das häufig nicht vollständig resorbiert wird, auch bei Calcium, Magnesium, Kupfer und Zink. In jodarmen Gegenden kann eine Jodierung von NaCl wichtig sein (cf. 22.2.4).

Tabelle 8.2. Beispiele für Vitaminzusätze bei Lebensmitteln

Vitamin	Lebensmittel
B_1	Kakaopulver und abgeleitete Produkte, Getränke und Getränke konzentrate, Backwaren u.a.
B_2	Backwaren, Getränke u.a.
B_6	Backwaren, Teigwaren u.a.
B_{12}	Getränke u.a.
Pantothensäure	Backwaren u.a.
Folsäure/Biotin	Zusatz nicht üblich
C	Fruchtgetränke, Desserts, Milcherzeugnisse u.a., Mehl
A	Magermilchpulver, Frühstücksflocken, Getränkekonzentrate, Margarine, Backwaren u.a.
D	Milch, Milchpulver u.a.
E	verschiedene Lebensmittel, z.B. Margarine

8.5 Aromastoffe

Der Zusatz von Aromastoffen natürlicher und synthetischer Herkunft hat große Bedeutung (cf. Tab. 8.1). Die Aromastoffe werden in Kapitel 5 und bei verschiedenen Lebensmitteln ausführlich behandelt.

8.6 Aromaverstärker (Flavour enhancers, flavour potentiators)

Es sind Verbindungen bekannt, die das Aroma bestimmter Lebensmittel verstärken, ohne selbst im wirksamen Konzentrationsbereich einen ausgeprägten Geruch oder Geschmack zu besitzen. Der Verstärkungseffekt kann sich z.B. auf Phänomene wie „Fülle“, „Volumen“, „Körper“, „Frische“ (besonders bei thermisch verarbeiteten Lebensmitteln) eines Aromaeindrucks beziehen, wie auch auf die Geschwindigkeit, mit der sich ein Aromaeindruck aufbaut („time factor potentiator“).

8.6.1 Mononatriumglutamat (MSG)

Glutaminsäure wurde 1866 von *Ritthausen* isoliert. 1908 fand *Ikeda*, daß MSG die wirksame Komponente der in Japan seit langem zur Geschmacksverbesserung von Suppen und ähnlichen Lebensmitteln benutzten Alge *Laminaria japonica* ist. Der Weltverbrauch lag 1978 bei 200 000 t.

Der Geschmack von MSG kann nicht durch eine Kombination von süß, salzig, sauer und bitter erklärt werden, sondern ist als fünfte Qualität von elementarer Natur. Diese Vermutung, die schon 1908 ein japanischer Forscher zur Erklärung der Geschmacksrichtung *umami* geäußert hatte, wurde durch die Identifizierung eines Geschmacksrezeptors für MSG bestätigt. Die sechste Geschmacksqualität ist „fettig" (cf. 3.1). MSG gehört zu den wichtigsten Geschmacksstoffen von Fleisch (cf. 12.9) und länger gereiftem Käse (cf. 10.3.5). Berichte japanischer Forscher, wonach auch Glutamyl-Peptide, z.B. Glu-Glu, wie MSG schmecken, haben sich nicht bestätigt.

Der Geschmack von MSG wird durch bestimmte Nucleotide verstärkt (Abb. 8.1). Glutamat bewirkt eine Intensivierung des sensorischen Eindrucks insbesondere bei fleischähnlichen Aromen und wird in großem Umfang bei Gefrierprodukten, Trockenprodukten und Konserven auf Fisch- und Fleischbasis eingesetzt. Der Zusatz von MSG liegt im Konzentrationsbereich 0,2–0,8%.

Bei einigen überempfindlichen Menschen kann der Genuß größerer Mengen an MSG das „China-Restaurant-Syndrom" auslösen, das mit subjektiven Beschwerden (Schläfendruck, Kopfschmerzen, Magenschmerzen, Gliederschmerzen) verbunden ist, die nach kurzer Zeit wieder verschwinden.

Als Geschmacksverstärker mit ähnlicher Wirkung wie Glutaminsäure sind Homocysteinsäure, Cystein-S-sulfosäure, Tricholomasäure und Ibotensäure [Amino-(3-hydroxy-5-isoxazolyl)-essigsäure] bekannt.

8.6.2 5′-Nucleotide

5′-Inosinmonophosphat (IMP, Dinatriumsalz) und 5′-Guanosinmonophosphat (GMP, Dinatriumsalz) haben eine ähnliche Wirkung wie MSG, die aber um den Faktor 10–20 stärker ist.

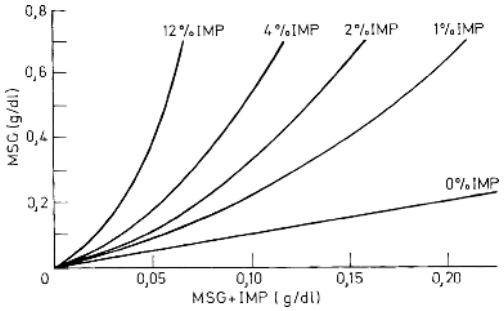


Abb. 8.1. Synergistische Wirkung von Natriumglutamat (MSG) und Dinatriuminosinmonophosphat (IMP). Auf den Kurven liegen die Konzentrationen wäßriger Lösungen von MSG und von MSG + IMP, die von einer Testgruppe als „sensorisch äquivalent" bezeichnet werden

Die Wirkung (75–500 ppm) ist in allen Lebensmitteln gut, die auf MSG ansprechen (z.B. Suppen, Soßen, Fleischkonserven, Tomatensaft). Neben dem „MSG-Effekt" werden auch spezifische Wirkungen der Nucleotide beschrieben. So soll z.B. bei flüssigen Lebensmitteln der Eindruck einer größeren Viskosität erzeugt werden. Vielfach wird auch der Eindruck von „Frische" und „naturalness" heraufgesetzt. Bei Suppen sind „body" und „mouthfeeling" besser.

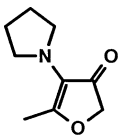
Bei der gemeinsamen Verwendung von MSG und IMP bzw. GMP treten deutlich synergistische Effekte auf (Abb. 8.1). Eine Mischung aus MSG (59 mmol) und GMP (2,75 mmol) kann 1 230 mmol MSG ersetzen.

8.6.3 Maltol

Maltol, 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron, ist eine Substanz von karamellartigem Geruch (Fp. = 162–164 °C). In kohlenhydratreichen Lebensmitteln (z.B. in Fruchtsaftgetränken, Marmeladen, Gelees) steigert es den Süßeindruck. Ein Zusatz von 5–75 ppm Maltol erlaubt z.B. eine Reduktion des Zuckers um 15% bei gleicher Intensität des Süßgeschmacks.

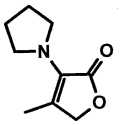
8.6.4 Kühlend wirkende Verbindungen

Ein kühlendes Mundgefühl geht sowohl von Fetten aus, (cf. 14.3.2.2.2) die beim Verzehr schmelzen, als auch von niedermolekularen Verbindungen, die geeignet sind, Rezeptoren für die Wahrnehmung von Kälte zu stimulieren. Bekannt ist Menthol (cf. 5.3.2.4), dessen Schwelle 9 μmol/kg Wasser für die kühlende Wirkung beträgt. Nachteilig für eine breitere Anwendung ist aber die im Vergleich zum Kühleffekt um den Faktor 9,5 niedrigere retronasale Schwelle für den charakteristischen Mentholgeruch.
In dunkel geröstetem Malz wurden kühlend wirkende α-Ketoenamine als Produkte der *Maillard*-Reaktion identifiziert. Besonders aktiv war das geruchlose 5-Methyl-4-(1-pyrrolidinyl)-3(2H)-furanon (Formel 8.1). Seine Schwelle für



(8.1)

die kühlende Wirkung war mit 13,5 μmol/l vergleichbar mit der des Menthols. Untersuchungen zur Struktur-Wirkungsbeziehung ergaben nach Ersatz des Sauerstoffs im Fünfring durch eine Methylengruppe eine Erhöhung des Schwellenwertes auf 218 μmol/l, d.h. um das 16fache. Eine Verschiebung des Ringsauerstoffs von der 4- in die 5-Position führte dagegen zu einem geruchlosen, äußerst kühlintensiven α-Ketoenamin (Formel 8.2), dessen Schwelle mit 0,24 μmol/l 38 mal niedriger ist als die des Menthols.



(8.2)

8.7 Zuckeraustauschstoffe

Unter Zuckeraustauschstoffen werden Verbindungen verstanden, die wie Zucker (Saccharose, Glucose) als Süßungsmittel verwendet werden können, die aber insulinunabhängig metabolisiert werden. Wichtige Zuckeraustauschstoffe sind die Zuckeralkohole Sorbit und Xylit, auch Mannit, sowie Fructose (cf. 19.1.4.5 bis 19.1.4.7.4).

8.8 Süßstoffe

Unter Süßstoffen sollen hier natürliche oder synthetische Verbindungen verstanden werden, die süßen Geschmack, aber keinen oder einen im Verhältnis zu ihrer Süßkraft zu vernachlässigenden Nährwert besitzen („non nutritive sweeteners").
An neuen Süßstoffen besteht ein erhebliches Interesse, da einerseits in vielen Industrieländern auf Grund der Übergewichtigkeit der Bevölkerung ein Trend zu einer kalorisch reduzierten Ernährung vorhanden ist und andererseits die Unbedenklichkeit der seit langem bekannten Süßstoffe Saccharin und Cyclamat seit einiger Zeit in verschiedenen Ländern erneut experimentell geprüft und diskutiert wird. Die Suche nach Süßstoffen wird dadurch erschwert, daß die Zusammenhänge zwischen Struktur und Süßgeschmack noch nicht befriedigend geklärt sind, und daß geeignete Verbindungen nicht nur gesundheitlich unbedenklich sein müssen, sondern, daß sie darüber hinaus verschiedene andere Kriterien erfüllen müssen. Dazu gehören ausreichende Löslichkeit, Stabilität in einem breiten pH- und Temperaturbereich, möglichst reiner Süßgeschmack ohne Neben- und Nachgeschmack, auf Süßkraft bezogen ein mit Saccharose vergleichbarer Preis. Zur Zeit sind einige neue Süßstoffe am Markt (z.B. Acesulfam, Aspartam), und die Anwendung einer Reihe weiterer Verbindungen wird diskutiert.
Im folgenden werden einige süße Verbindungen vorgestellt, ohne Rücksicht darauf, ob sie bereits verwendet werden oder für eine Verwendung in Frage kommen.

8.8.1 Süßer Geschmack: Strukturelle Voraussetzungen

8.8.1.1 Struktur-Wirkungsbeziehungen bei süßen Verbindungen

Süßer Geschmack wird von sehr verschiedenartigen Verbindungen hervorgerufen. *Shallenberger* und *Acree* sehen als gemeinsames strukturelles

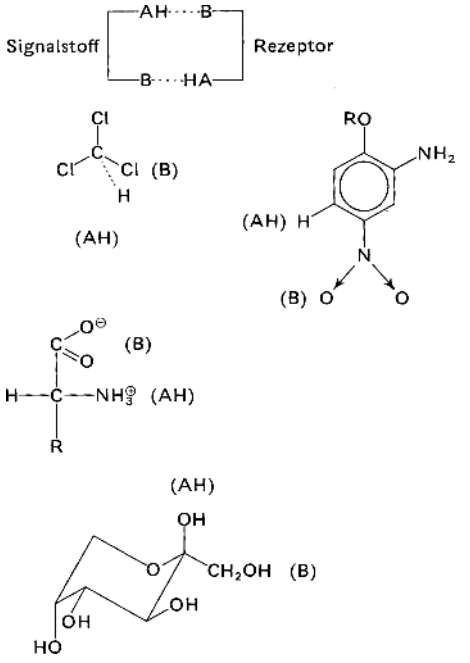


Abb. 8.2. AH/B-Systeme verschiedener süßer Verbindungen

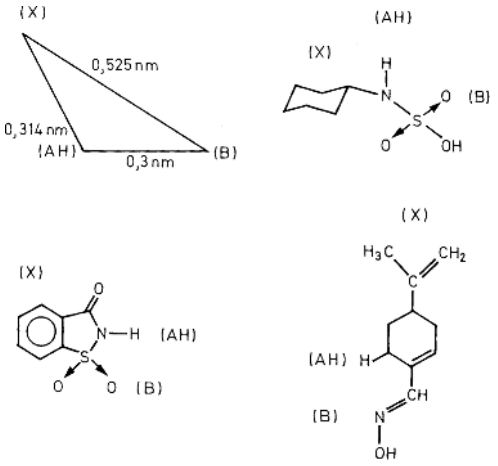


Abb. 8.3. AH/B/X-Systeme verschiedener süßer Verbindungen

Merkmal ein Protonendonator/-acceptor-System (AH_s/B_s-System) an, das bestimmte sterische Voraussetzungen erfüllen muß und das mit dem komplementären System eines Rezeptors (AH_r/B_r-System) über zwei Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung treten kann (Abb. 8.2). *Kier* erweiterte dieses Modell, indem er zusätzlich eine hydrophobe Wechselwirkung mit einer in geeigneter Position befindlichen Gruppe X annimmt (Abb. 8.3). Die Beispiele in den Abb. 8.2 und 8.3 zeigen, daß diese Modelle auf süße Verbindungen aus den verschiedensten Stoffklassen anwendbar sind. Ein erweitertes Modell ersetzt das AH_s/B_s-System durch ein nucleophiles/elektrophiles System (n_s/e_s-System) und den lokalisierten Kontakt mit der Gruppe X durch einen ausgedehnten hydrophoben Kontakt. Ein schematischer Rezeptor für süße Verbindungen ist danach als hydrophobe Tasche darzustellen, die ein komplementäres, n_r/e_r-System enthält (*bipolar-hydrophobes* Konzept).

An zahlreichen Verbindungen wurde gezeigt, daß die Süßkraft mit steigender Hydrophobität und mit steigender Raumerfüllung hydrophober Gruppen ein Maximum durchläuft und schließlich eine Grenze erreicht, ab der süßer Geschmack gelöscht wird oder in bitteren Geschmack umschlägt.

Nofre u. *Tinti* diskutieren, daß auch das AH/B/X-System nicht ausreicht, die Wirkung hyperpotenter Süßstoffe, z.B. der Guanidine (cf. 8.8.12.2) zu erklären. Sie entwerfen einen Süßrezeptor, der die großen Unterschiede in der Struktur und Süßkraft verständlich machen soll.

Es wird postuliert, daß im Süßrezeptor mindestens acht Aminosäurereste die Kontaktstellen (*recognition sites*) B, AH, XH, G1, G2, G3, G4 und D bilden (Abb. 8.4 a). Mit Ausnahme von D können jeweils zwei funktionelle Gruppen eines Aminosäurerestes mit dem süßen Stoff in Wechselwirkung treten. Angenommen werden H-Brücken, ionische Beziehungen und *Van der Waals*-Kontakte. Die zuletzt genannten Wechselwirkungen gehen von G1-G4 aus (Abb. 8.4 a). Für D wird die OH-Gruppe eines Serin- oder Threoninrestes, der sich in Nachbarschaft zum Phenylring eines Phenylalaninrestes befindet, angenommen. Die Theorie sieht vor, daß Stoffe mit schwacher Süßkraft, z.B. Glucose (Abb. 8.4 b), nur mit zwei oder drei Aminosäureresten in Kontakt treten, Saccharose dagegen mit sieben aber nicht mit D (Abb. 8.4 c). Eine funktionelle Gruppe, z.B. ein CN-Rest, der eine von D ausgehende H-Brücke akzeptiert, und die passende

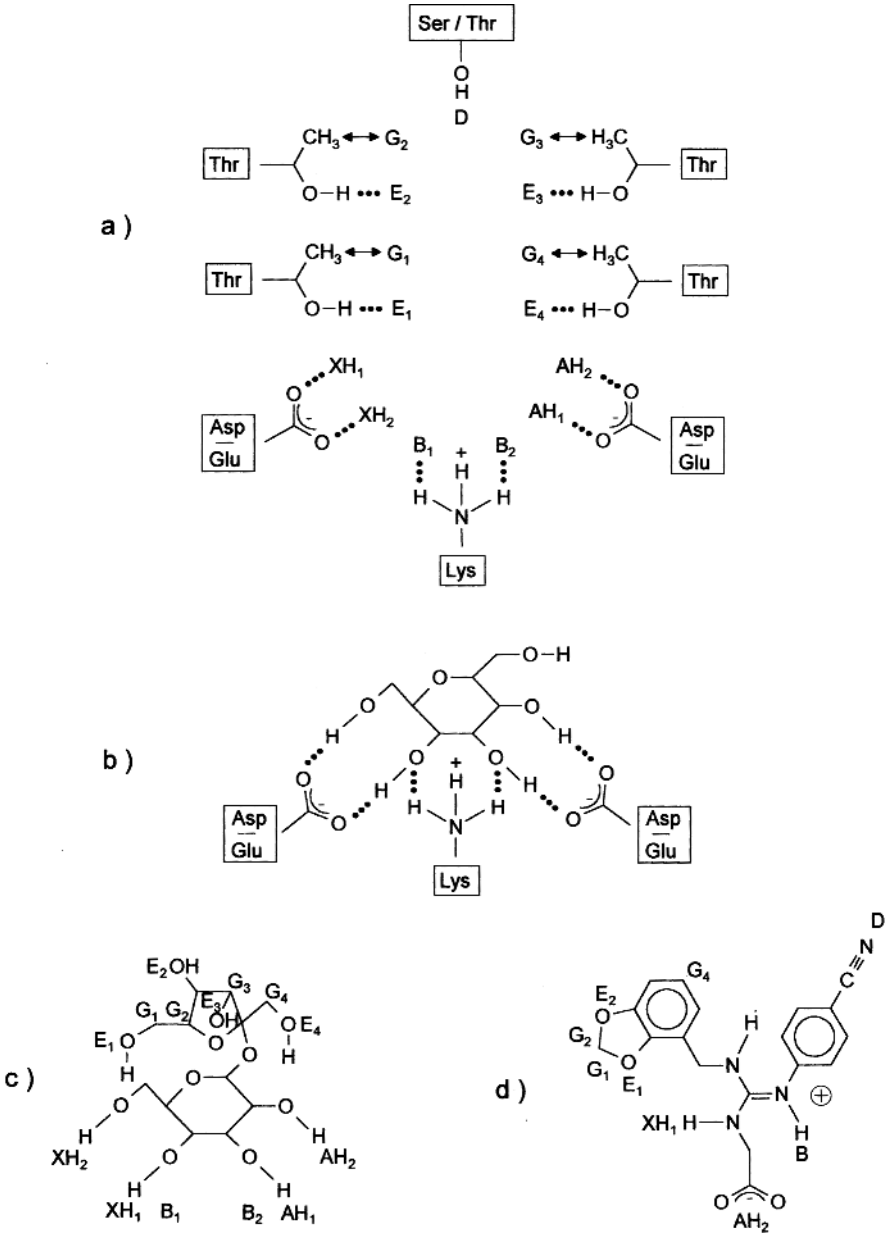


Abb. 8.4. Modell eines Süßrezeptors nach *Nofre* u. *Tinti* (1996). **a**) Mögliche Wechselwirkungen eines süßen Stoffes mit dem Rezeptor. Wechselwirkungen des Rezeptors mit **b**) Glucose, **c**) Saccharose und **d**) Lugduname

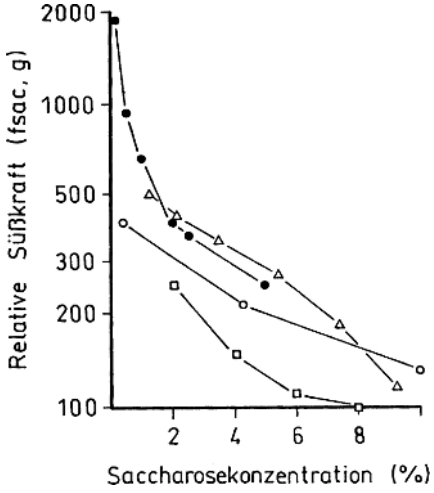


Abb. 8.5. Relative Süßkraft einiger Süßstoffe in Abhängigkeit von der Saccharosekonzentration. (● Neohesperidindihydrochalkon, △ Saccharin, ○ Aspartam, □ Acesulfam-K; nach *Bär* et al. 1990)

sterische Orientierung zu den Gruppen G1, G2 und G4 des Rezeptors sind kennzeichnend für hyperpotente Süßstoffe, z.B. Lugduname (Abb. 8.4 d), das 230 000 mal süßer ist als Saccharose.

Als Maß für die Süßkraft einer Verbindung können herangezogen werden

- der Erkennungsschwellenwert c_{tsw} (niedrigste Konzentration einer wäßrigen Lösung des zu testenden Stoffes, die als süß empfunden wird)
- die relative Süßkraft einer Substanz X, bezogen auf eine Standardsubstanz S, die der Quotient der Konzentrationen c (Gew-% oder mol/l) isosüßer Lösungen von S und X ist:

$$f(c_s) = \frac{c_s}{c_x} \text{ für } \Rightarrow c_s \text{ isosüß mit } c_x \qquad (8.3)$$

Als Standardsubstanz dient meist Saccharose ($f_{sac,g}, f_{sac,mol}$) in 2,5- oder 10%iger Lösung. Die Süßkraft ist konzentrationsabhängig (cf. Abb. 8.5), so daß die Konzentration der Bezugslösung immer angegeben werden muß ($f(c_s)$). Die Angabe der Süßkraft einer Substanz als $f_{sac,g}(10) = 100$ bedeutet z.B., daß diese Substanz 100fach süßer ist als Saccharose in 10%iger Lösung, bzw. daß eine 0,1%ige Lösung dieser Substanz isosüß mit einer 10%igen Saccharoselösung ist.

8.8.1.2 Synergismus

In Mischungen süßschmeckender Stoffe treten synergistische Geschmacksverstärkungen auf, d.h. die Intensität der Süße ist stärker als der rechnerisch ermittelte Wert. Ein Beispiel ist die Süßverstärkung in Acesulfam-Aspartam-Mischungen (Abb. 8.6).

8.8.2 Saccharin

Saccharin ist ein wichtiger Süßstoff ($f_{sac,g}(10) = 550$) und wird meist in Form des wasserlöslichen Na-Salzes verwendet, das nicht so süß ist ($f_{sac,g}(10) = 450$). Die Verbindung besitzt in höheren Konzentrationen einen leicht metallischen bis bitteren Nachgeschmack. Als vorläufiger ADI-Wert wurden 0–2,5 mg/kg Körpergewicht festgelegt. Die Synthese geht überwiegend vom Toluol (*Remsen/Fahlberg*-Verfahren, Formel 8.4) oder teilweise auch von Anthranilsäuremethylester (*Maumee*-Verfahren, Formel 8.5) aus.

Es wurden auch zahlreiche Derivate synthetisiert und auf ihre Geschmackseigenschaften getestet.

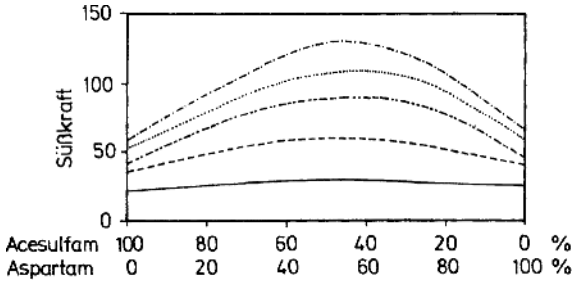
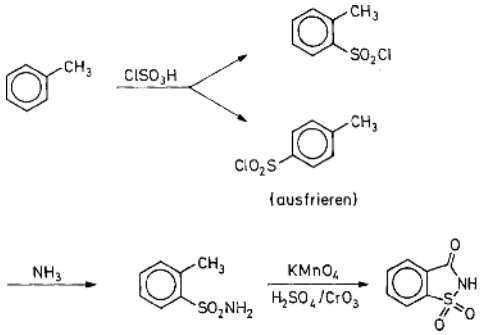
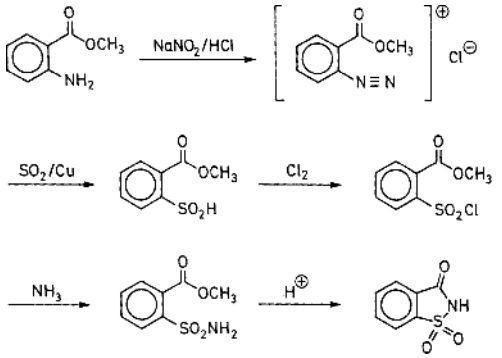


Abb. 8.6. Synergistische Süßverstärkung in Acesulfam-Aspartam-Mischungen (nach *v. Rymon Lipinski*, 1994). Ordinate: Süßkraft durch Vergleich mit einer Saccharoselösung (g/l). Süßstoffmischung: (——) 100 mg/l, (- - - - -) 200 mg/l), (– · · –) 300 mg/l), (· · · · ·) 400 mg/l, (– · – ·) 500 mg/l



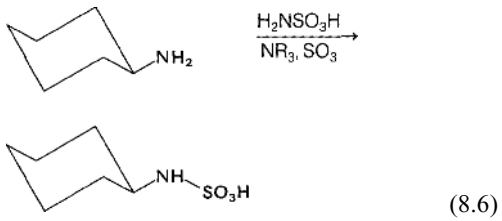
(8.4)



(8.5)

8.8.3 Cyclamat

Bei Cyclamat, einem weit verbreiteten Süßstoff, handelt es sich um das Na- oder Ca-Salz der Cyclohexylsulfaminsäure. Die Süßkraft ist wesentlich niedriger als die von Saccharin und liegt bei $f_{sac,g}(10) = 35$. Dafür ist kein bitterer Beigeschmack vorhanden. Insgesamt ist der Süßgeschmack von Cyclamat allerdings nicht so angenehm wie der von Saccharin. Als vorläufiger ADI-Wert für die Säure wurden 0–11 mg/kg Körpergewicht festgelegt. Die Synthese geht von Cyclohexylamin aus:



(8.6)

Tabelle 8.3. Geschmacksschwellenwerte von Cycloalkylsulfaminsäuren (Na-Salze), R—NH—SO_3Na

R	C_{tsw} (mmol/l)	R	c_{tsw} (mmol/l)
Cyclobutyl	100	Cycloheptyl	0,5–0,7
Cyclopentyl	2–4	Cyclooctyl	0,5–0,8
Cyclohexyl	1–3		

Tab 8.3 zeigt am Beispiel einiger homologer Verbindungen, daß die Intensität des Süßgeschmacks von der Größe des Cycloalkylrestes abhängt.

8.8.4 Monellin

Das Fruchtfleisch von *Dioscoreophyllum cumminsii* enthält das süße Protein Monellin mit einem Molekulargewicht von $M_r = 11\,500$. Es besteht aus zwei Peptidketten A und B, die nicht kovalent verbunden sind. Die Aminosäuresequenzen sind in Tab. 8.4 angegeben.

Die Konformation ist bekannt (Abb. 8.7 und 8.8). Aufgrund von Kreuzreaktionen mit einem Antiserum gegen Thaumatin (cf. 8.8.5) wird die in einem β-Turn liegende Sequenz Y(13)ASD als Kontaktstelle mit dem Süßrezeptor angesehen. Sie entspricht der Sequenz Y(57)FD von Thaumatin.

Die getrennten Ketten sind nicht süß. Eine Rekombination führt langsam zu einer teilweisen Regeneration des süßen Geschmacks. Die Geschmacksintensität des nativen Proteins wird nicht wieder erreicht. Wahrscheinlich hängt das damit zusammen, daß die Trennung der Peptidketten nur unter Bedingungen erfolgt, die möglicherweise zu irreversiblen Konformationsänderungen führen. Die Kombination synthetisierter A- und B-Ketten führte dagegen zu einem Produkt mit der gleichen Süßkraft wie natürliches Monellin.

Die thermische Stabilität des Proteins wurde durch kovalente Verknüpfung der beiden Peptidketten über die Aminosäurereste A2 und B50 (cf. Abb. 8.9) erhöht. Dazu wurde ein synthetisches Gen in *E. coli* und in Hefe kloniert und exprimiert. Das erhaltene Protein (I) war so süß wie natürliches Monellin (II). Während der Süßgeschmack von II bei pH 2 bereits durch Erhitzen auf 50 °C völlig gelöscht

Tabelle 8.4. Aminosäuresequenzen der A- und B-Kette von Monellin (die fettgedruckte Sequenz YASD, die in einem β-Turn lokalisiert ist, wird als Teil der für die Kreuzreaktion von Monellin mit Antikörpern gegen Thaumatin verantwortlichen Struktur angesehen und damit auch als Teil der mit dem Süßrezeptor in Kontakt tretenden Struktur: cf. Tab. 8.5 und Abb. 8.7 und 8.8)

					5					10					15					20
A-Kette:	F[a]R	E	I	K	G	Y	E	Y	Q	L	Y	V	**Y**	**A**	**S**	**D**	K	L	F	R
	A	D	I	S	E	D	Y	K	T	R	G	R	K	L	L	R	F	N	G	P
	V	P	P	P																
					5					10					15					20
B-Kette:	T[b]G	E	W	E	I	I	D	I	G	P	F	T	Q	N	L	G	K	F	A	V
	D	E	E	N	K	I	G	Q	Y	G	R	L	T	F	N	K	V	I	R	P
	C	M	K	K	T	I	Y	E	N	E										

[a] Ca. 10% der A-Ketten enthalten N-terminal zusätzlich Phenylalanin (Phe-A-Kette).
[b] Ca. 19% der B-Ketten enthalten N-terminal zusätzlich Threonin (Thr-B-Kette) und bei ca. 24% fehlt das N-terminale Glycin (Des-Gly^1-B-Kette).

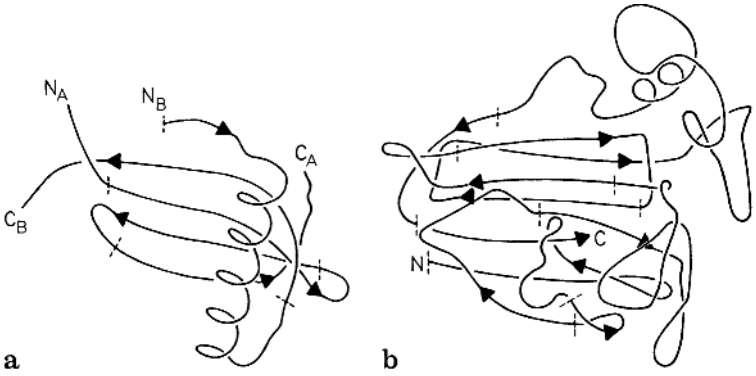


Abb. 8.7. Konformation der Peptidketten von Monellin **a** und Thaumatin **b** in zweidimensionaler Darstellung (β-Struktur: ⟶; α-Helix: ∿; β-turn: ⊃; N, C bzw. N_A,N_B,C_A,C_B: N- und C-Termini der Ketten; nach *Kim* et al., 1991)

wird, zeigt I auch nach Erhitzen auf 100 °C bei Raumtemperatur den vollen Süßgeschmack.
Am Schwellenwert ist $f_{sac,g} = 3\,000$. Auf Grund der geringen Stabilität des Proteins und des langsamen Einsetzens und Abklingens des Geschmackseindrucks wird Monellin wahrscheinlich keine Bedeutung als Süßstoff erlangen.

8.8.5 Thaumatine

Die Früchte von *Thaumatococcus daniellii* enthalten zwei süße Proteine, die Thaumatine I und II, deren $f_{sac,g} \sim 2\,000$ ist. Daneben kommen in geringer Menge noch drei weitere süße Proteine vor (Thaumatine a, b, c). Die Aminosäuresequenz von Thaumatin I, das aus einer Peptidkette mit 207 Resten besteht, ist bekannt (Tab. 8.5), ebenso die Konformation (Abb. 8.7 und 8.8). Auf Grund von Kreuzreaktionen mit einem Antiserum gegen Monellin (cf. 8.8.4) wird die in einem β-Turn liegende Sequenz Y(57)FD als Kontaktstelle mit dem Süßrezeptor angesehen. Sie entspricht der Sequenz Y(A13)ASD von Monellin.
Mit zunehmender Acetylierung der 11 ε-Aminogruppen des Proteins wird der süße Geschmack schwächer, bereits bei vier Acetylgruppen ist er gelöscht. Im Gegensatz dazu konnten bis zu 7 ε-Aminogruppen durch reduktive Methylierung mit $HCHO/NaBH_4$ ohne Minderung der Geschmacksintensität modifiziert werden. Offensichtlich ist der isoelektrische Punkt des Proteins für seine Aktivität von Bedeutung.

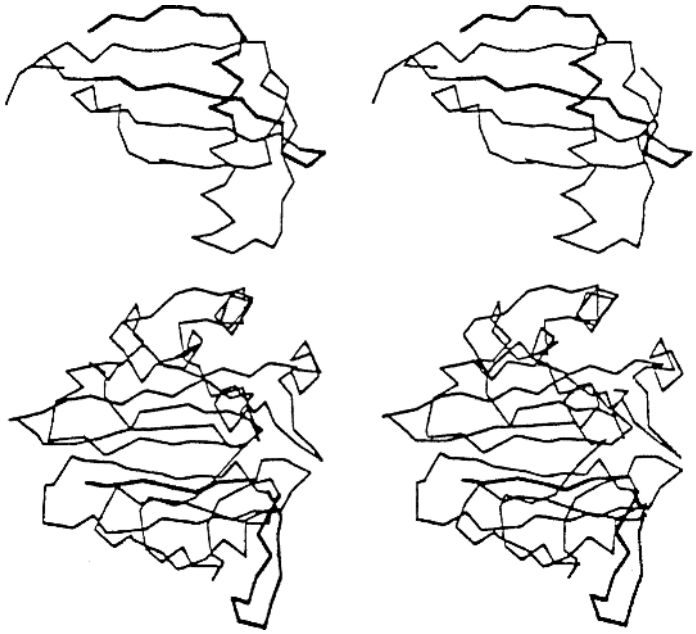


Abb. 8.8. Konformation der Peptidketten von Monellin (**oben**) und Thaumatin (**unten**) in stereoskopischer Darstellung (die Lage von tryptischen Peptiden, die Kreuzreaktionen mit heterologen Antikörpern zeigen, ist durch dickere Linien markiert; nach *Kim* et al., 1991)

Tabelle 8.5. Aminosäuresequenz von Thaumatin I. (Disulfidbindungen: 9–204, 56–66, 71–77, 121–193, 126–177, 134–145, 149–158, 159–164; die fettgedruckte Sequenz YFD, die in einem β-Turn lokalisiert ist, wird als Teil der für die Kreuzreaktion von Thaumatin mit Antikörpern gegen Monellin verantwortlichen Struktur angesehen und damit auch als Teil der mit dem Süßrezeptor in Kontakt tretenden Struktur: cf. Tab. 8.4 und Abb. 8.7 und 8.8)

	5				10				15				20				25				30				35				40
	A	T	F	E	I	V	N	R	C	S	Y	T	V	W	A	A	A	S	K	G	D	A	A	L	D	A	G	G	R	Q	L	N	S	G	E	S	W	T	I	N
41	V	E	P	G	T	N	G	G	K	I	W	A	R	T	D	C	**Y**	**F**	**D**	D	S	G	S	G	I	C	K	T	G	D	C	G	G	L	L	R	C	K	R	F
81	G	R	P	P	T	T	L	A	E	F	S	L	N	Q	Y	G	K	D	Y	I	D	I	S	N	I	K	G	F	N	V	P	M	N	F	S	P	T	T	R	G
121	C	R	G	V	R	C	A	A	D	I	V	G	Q	C	P	A	K	L	K	A	P	G	G	G	C	N	D	A	C	T	V	F	Q	T	S	E	Y	C	C	T
161	T	G	K	C	G	P	T	E	Y	S	R	F	F	K	R	L	C	P	D	A	F	S	Y	V	L	D	K	P	T	T	V	T	C	P	G	S	S	N	Y	R
201	V	T	F	C	P	T	A																																		

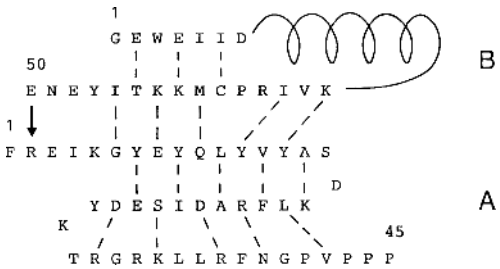


Abb. 8.9. Monellin: Schematische Darstellung der *A*-und *B*-Kette mit eingezeichneten intra- und interchenaren Wasserstoffbrücken (– –). Die beiden Ketten wurden durch genetic engineering über eine Peptidbindung (→) zwischen den Aminosäureresten E (B50) und R (A2) miteinander verbunden (nach *Kim* et al., 1991)

Tabelle 8.6. Aminosäuresequenz von Curculin

| | | |

Tabelle 8.7. Sensorische Eigenschaften einiger Dihydroisocumarine

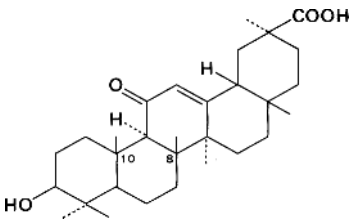
Verbindung[a]			Geschmack
X	Y	Z	
OMe	OH	OH	sehr süß
OMe	OMe	OH	bitter
OMe	OMe	OMe	ohne Geschmack
OMe	OAc	OAc	leicht süß
OH	OH	OH	ohne Geschmack
OH	H	OH	ohne Geschmack
OH	OH	H	ohne Geschmack
OMe	OH	H	sehr süß
OH	OMe	H	ohne Geschmack

[a] Formel 8.8.

Die Untersuchung einer Reihe verwandter Isocumarine zeigt, daß Geschmacksqualität und Geschmacksstärke vom Substitutionsmuster abhängen (Tab. 8.7).

8.8.10 Glycyrrhizin

Das wirksame Prinzip der Wurzeln von Süßholz *(Glycyrrhiza glabra)* ist ein β,β′-Glucuronidoglucuronid der Glycyrrhetinsäure:

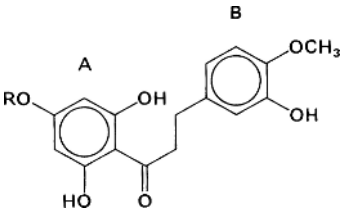


(8.9)

Die Süßkraft liegt bei $f_{sac,g}(4) = 50$. Die Verbindung wird zur Herstellung von Lakritzen verwendet. Ihre cortisonähnliche Nebenwirkung begrenzt eine breitere Anwendung.

8.8.11 Dihydrochalcone

Einige aus Flavanonen zugängliche Dihydrochalcone (cf. 18.1.2.5.4) haben einen relativ reinen Süßgeschmack, der sich langsam aufbaut und dann einige Zeit anhält. Für β-Neohesperidindihydrochalcon wird die Süßkraft mit $f_{sac,g} = 1\,100$ (Schwellenwert) bzw. $f_{sac,g}(10) = 667$ angegeben (R = β-Neohesperidosyl-):



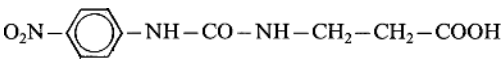
(8.10)

Die Verbindung wird in verschiedenen Ländern bei Kaugummi, Mundwasser, Erfrischungsgetränken und verschiedenen Bonbontypen verwendet. Qualität und Stärke des Geschmacks hängen bei den Dihydrochalconen insbesondere vom Substitutionsmuster des Rings B ab. Voraussetzung für das Auftreten süßen Geschmacks ist z.B., daß Ring B mindestens eine HO-Gruppe, aber nicht drei aufeinander folgende Hydroxy- und Alkoxysubstituenten trägt.

8.8.12 Harnstoffe und Guanidine

8.8.12.1 Suosan

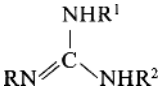
Suosan, N-[(p-Nitrophenyl)carbamoyl]-β-alanin (Formel 8.11) ist mit $f_{sac,g}(2) = 700$ deutlich süßer als Saccharin. Als e/n-System kommt das $NH/COO^{\ominus}$-System des β-Alanins in Frage, das dem e/n-System des Aspartams (cf. 1.3.3 und 8.8.15.1) entspricht. Auch die p-Cyanophenylverbindung ($f_{sac,g}(2) = 450$), das N-Glycinhomologe und die Thiocarbamoylverbindung sind süß.



(8.11)

8.8.12.2 Guanidine

Derivate der Guanidinoessigsäure (Formel 8.12) gehören zu den süßesten bisher bekannten Verbindungen (Tab. 8.8).



(8.12)

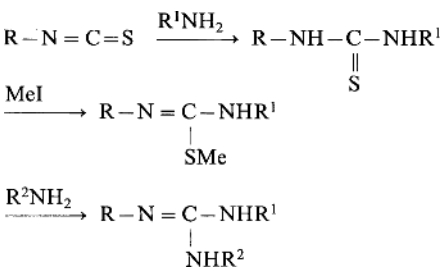
Ein Ersatz der Carboxylgruppe durch den Tetrazolrest ist mit einem Verlust an Süßkraft verbunden (Tab. 8.8).

Tabelle 8.8. Geschmack einiger Guanidine (Formel 8.12)

R	R^1	R^2	$f_{sac,g}(2)$
p-Cyano-	H	Carboxy-	
phenyl		methyl	2 700
	Benzyl		30 000
	Phenylsulfonyl		45 000
	1-Naphthyl		60 000
	Cyclohexyl		12 000
	Cyclooctyl		170 000
	Cyclononyl		200 000
3,5-Dichlor-			
phenyl	Benzyl		80 000
	Cyclooctyl		60 000
p-Cyanophenyl	Cyclohexyl	Tetrazolyl-	
		methyl	400[a]
	Cyclooctyl		5 000[b]

[a] $f_{sac/g}(4)$.
[b] $f_{sac,g}(5)$.

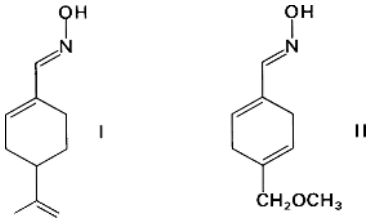
Die Synthese der Guanidine ist z.B. über die Isothiocyanate möglich:



(8.13)

8.8.13 Oxime

Seit längerer Zeit ist bekannt, daß das trans-Oxim des Perillaaldehyds (I) intensiv süß schmeckt ($f_{sac,g} \sim 2\,000$):

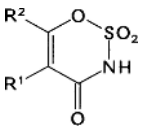


(8.14)

Einer Verwendung steht die geringe Wasserlöslichkeit entgegen. Inzwischen ist eine verwandte Verbindung (II) mit besserer Löslichkeit beschrieben worden, die allerdings nicht so süß ist ($f_{sac,g} \sim 450$).

8.8.14 Oxathiazinondioxide

Oxathiazinondioxide sind eine neue Klasse von Süßstoffen, deren AH/B-System dem des Saccharins entspricht und die auf Grund ihrer Eigenschaften und auf Grund der vorliegenden toxikologischen Daten für eine Anwendung geeignet sind. Die Süßkraft



(8.15)

hängt von den Substituenten R^1 und R^2 ab (Tab. 8.9) und ist für Acesulfam-K $f_{sac,g}(10) = 200$. Für das Kaliumsalz von Acesulfam wurde ein ADI-Wert von 0–9 mg/kg Körpergewicht festgelegt.

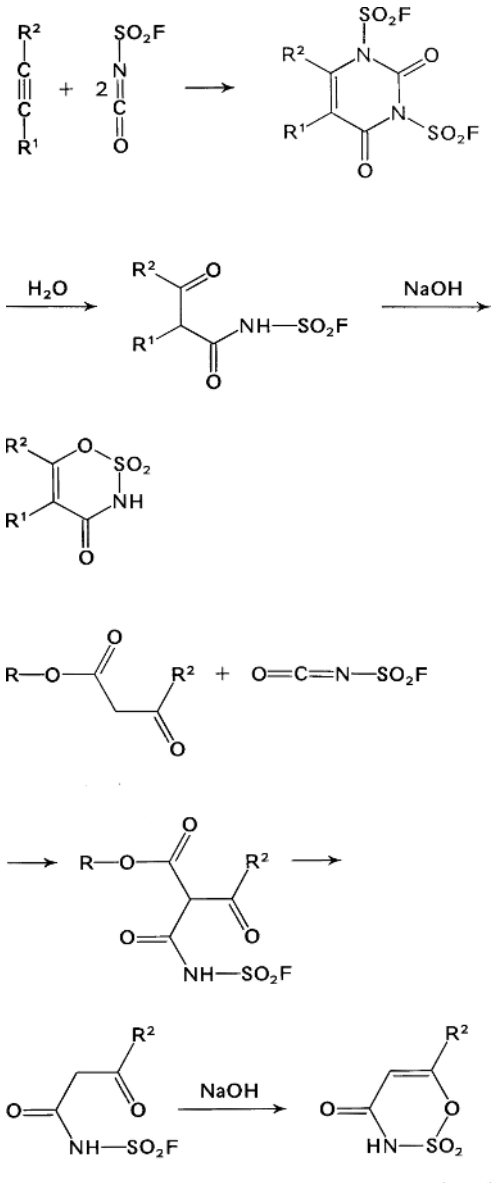
Tabelle 8.9. Süßer Geschmack einiger Oxathiazinondioxide (Na-Salze)

R^1	R^2	$f_{sac,g}$	R^1	R^2	$f_{sac,g}$
H	H	10	Et	H	20
H	Me	130[a]	Et	Me	250
Me	H	20	Pr	Me	30
Me	Me	130	i-Pr	Me	50
H	Et	150			

[a] Acesulfam.

Die Oxathiazinondioxide sind zugänglich aus Fluorsulfonylisocyanat und Alkinen bzw. Verbindungen mit aktiven Methylengruppen, wie

z.B. 1,3-Diketone, 3-Oxocarbonsäuren und 3-Oxocarbonsäureestern:



(8.16)

Acesulfam, dessen Süße schnell einsetzt, ist unter den gängigen Verarbeitungs- und Lagerbedingungen in Lebensmitteln praktisch stabil. Es wird in einer großen Zahl verschiedener Produkte eingesetzt.

Tabelle 8.10. Vergleich der Süßkraft von Aspartam und Saccharose (Konzentration isosüßer wäßriger Lösungen in %)

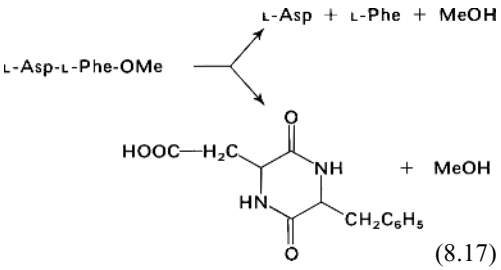
Saccharose	Aspartam	$f_{sac,g}$
0,34[a]	0,001[a]	340
4,3	0,02	215
10,0	0,075	133
15,0	0,15	100

[a] Schwellenwert.

8.8.15 Dipeptidester und -amide

8.8.15.1 Aspartam

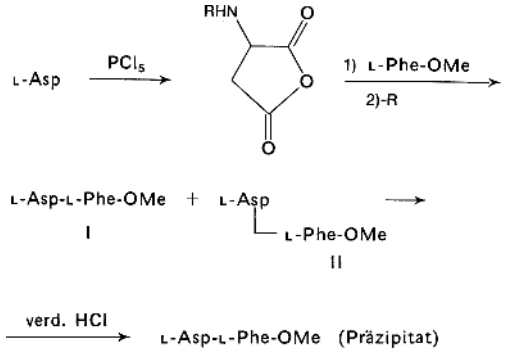
L-Asp-L-Phe-OMe (Aspartam) ist süß, ebenso wie eine Reihe anderer Dipeptidester der L-Asparaginsäure und der D,L-Aminomalonsäure. Auf die Zusammenhänge zwischen Struktur und Geschmack bei diesen Verbindungen wird im Abschnitt 1.3.3 näher eingegangen. Die Süßkraft relativ zu Saccharose hängt von der Konzentration ab (Tab. 8.10). Aspartam wird weltweit eingesetzt, doch ist die Stabilität nicht in allen Fällen ausreichend. Probleme treten nicht auf beim Süßen von Getränken (Kaffee, Tee) zum sofortigen Genuß, aber bei Zusätzen von Aspartam zu Lebensmitteln, die erhitzt werden müssen und zu Getränken, die längere Zeit gelagert werden. Mögliche Abbaureaktionen sind α/β-Umlagerung, Hydrolyse zu den Komponenten und Cyclisierung zum 2,5-Dioxopiperazin:



(8.17)

Als ADI-Werte für Aspartam und das Diketopiperazin wurden 0–40 mg/kg Körpergewicht und 0–7,5 mg/kg Körpergewicht festgelegt.

Aspartam wird in größerem Maßstab auf folgendem Wege synthetisiert:



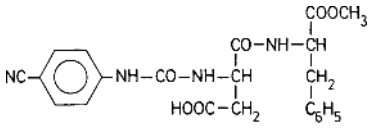
(8.18)

Die Trennung der isomeren Dipeptidester (I, II) ist auf Grund von Löslichkeitsunterschieden infolge der unterschiedlichen isoelektrischen Punkte ($IP_I > IP_{II}$) möglich.

Andere Synthesevorschläge beruhen z.B. auf einer Plasteinreaktion (cf. 1.4.6.3.2) mit einer N-derivatisierten Asparaginsäure und Phenylalaninmethylester oder auf der durch gentechnische Manipulationen erreichten bakteriellen Synthese eines Asp-Phe-Polymeren, dessen enzymatischer Spaltung zu Asp-Phe und anschließender säure- oder enzymkatalysierter Veresterung des Dipeptids mit Methanol.

8.8.15.2 Superaspartam

Substitution der freien Aminogruppe von Aspartam durch einen (p-Cyanophenyl) carbamoylrest führt zu einer als Superaspartam bezeichneten Verbindung (Formel 8.19), die mit $f_{sac,g}(2) = 14\,000$ um ca. zwei Zehnerpotenzen süßer ist als Aspartam. Das Molekül enthält Strukturelemente des Aspartams und des Cyanosuosans.



(8.19)

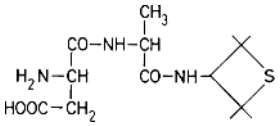
8.8.15.3 Alitam

Amide von Dipeptiden der L-Asparaginsäure sind süß (Tab. 8.11). Das als Alitam bezeichnete N-3-(2,2,4,4-Tetramethyl)-thietanylamid von L-Asp-D-Ala (Formel 8.23) ist mit $f_{sac,g}(10) = 2\,000$ ein potentieller Süßstoff:

Tabelle 8.11. Geschmack einiger Dipeptidamide vom Typ L-Asp-D-Ala-NHR

R	$f_{sac,g}(10)$
Cyclopentyl	50
Cyclohexyl	90
(2,2,5,5-Tetramethyl)-cyclopentyl	800
(2,2,6,6-Tetramethyl)-cyclohexyl	300
(Diethyl)-methyl	100
(Diisopropyl)-methyl	250
(Di-tert-butyl)-methyl	450
(Di-cyclopropyl)-methyl	1 200
(Cyclopropyl)-(tert-butyl)-methyl	1 200
(Cyclopropyl)-(methyl)-methyl	100
(2,2,4,4-Tetramethyl)-cyclobutyl	300
(2,2,4,4-Tetramethyl)-cyclobutan-3-onyl	240
(3-Hydroxy-2,2,4,4-Tetramethyl)-cyclobutyl	125
3-(2,2,4,4-Tetramethyl)-thietanyl	2 000[a]
3-(1-cis-Oxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	300
3-(1-trans-Oxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	350
3-(1,1-Dioxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	805

[a] Alitam.



(8.20)

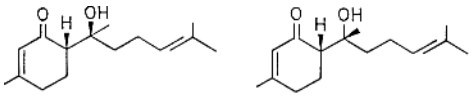
Da die zweite Aminosäure D-Konfiguration hat, muß, entsprechend den für Dipeptidester vom Aspartamtyp diskutierten Struktur-Wirkungsbeziehungen (cf. 1.3.3) ihre Seitenkette klein sein, während die Carbonylgruppe einen möglichst großen hydrophoben Rest tragen sollte.

Die Stabilität der Dipeptidamide vom Alitamtyp ist wesentlich größer als die der Dipeptidester vom Aspartamtyp. Alitam kann deshalb z.B. auch bei Backwaren verwendet werden.

Wie Aspartam, erleidet Alitam eine α/β-Umlagerung. Beide Isomere hydrolysieren langsam zu L-Asparaginsäure und D-Alaninamid, das direkt oder als Glucuronid ausgeschieden wird. Ein kleiner Teil wird zu den Sulfoxiden und zum Sulfon oxidiert. Die für Dipeptidmethylester typische Cyclisierung zum Diketopiperazin erfolgt nicht.

8.8.16 Hernandulcin

(+)-Hernandulcin ist ein süßes Sesquiterpen [6-(1,5-Dimethyl-1-hydroxy-hex-4-enyl)-3-methyl-cyclohex-2-enon] aus *Lippia dulcis* Trev. *(Verbenacea)*:



I II

(8.21)

Die Süßkraft von Hernandulcin im Vergleich zu Saccharose ist $f_{sac,mol}(0{,}25) = 1\,250$. Insgesamt ist der Geschmack etwas weniger angenehm als der von Saccharose. Ein leichter bitterer Beigeschmack ist vorhanden.
Die racemische Verbindung wurde über eine gelenkte Aldolkondensation durch Zugabe von 6-Methyl-5-hepten-2-on zu 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on und Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran synthetisiert. Die Enantiomerenpaare (±)-Hernandulcin (I, 95%) und (±)-Epihernandulcin (II, 5%) wurden chromatographisch getrennt. I ist süß und II nicht.
Die Carbonylgruppe und die Hydroxygruppe sind beim Hernandulcin ca. 0,26 nm voneinander entfernt und als AH/B-System anzusehen. Die Reduktion der Carbonylgruppe zur Hydroxygruppe oder die Acetylierung der Hydroxygruppe löscht den Süßgeschmack.

8.9 Farbstoffe

Zum Ausgleich von Farbverlusten und Farbänderungen bei der Verarbeitung und Lagerung werden eine Reihe von natürlichen Farbstoffen, vorwiegend Carotinoide (cf. 3.8.4.5) zur Färbung von Lebensmitteln eingesetzt. Die Zahl der zu diesem Zweck verwendeten nichtnatürlichen Farbstoffe ist gering. Tab. 8.12 orientiert über einige Verbindungen, die von Bedeutung sind. Die größte Rolle spielen die Farbtöne gelb und rot. Lebensmittel, die für eine Färbung in Frage kommen, sind z.B. Süßwaren, Getränke, Dessertpulver, Getreideprodukte, Eiscreme, Milchprodukte.

8.10 Säuren

Der saure Geschmack wird nur vom $H^{\oplus}$-Ion verursacht. Die Intensität hängt von der potentiellen $H^{\oplus}$-Ionen-Konzentration ab und nicht von der aktuellen, die der pH anzeigt. Daraus folgt, die Lösung einer schwachen Säure, die nicht vollständig dissoziiert ist, schmeckt so sauer wie die Lösung einer starken Säure gleicher Konzentration. Der erste Schritt bei der Wahrnehmung einer Säure ist somit vergleichbar mit einer Säure-Base-Titration, wobei der Rezeptor für den sauren Geschmack als Base fungiert.
Neben der Geschmackswirkung und der antimikrobiellen Wirkung haben Säuren noch eine Reihe von anderen Funktionen in Lebensmitteln. Im folgenden werden die wichtigsten verwendeten Säuren behandelt.

8.10.1 Essigsäure und andere Fettsäuren

Essigsäure, Propionsäure und Sorbinsäure werden bei den antimikrobiellen Stoffen (cf. 8.12) behandelt. Andere Fettsäuren, z.B. Buttersäure und höhere Homologe, werden in Aromaformulierungen verwendet.

8.10.2 Bernsteinsäure

Die Säure ($pK_1 = 4{,}19$, $pK_2 = 5{,}63$) wird zur Modifizierung der Plastizität von Teigen eingesetzt. Succinylierte Monoglyceride sind als Emulgatoren Backhilfsmittel. Die Synthese erfolgt durch katalytische Hydrierung von Fumarsäure oder Maleinsäure.

8.10.3 Bernsteinsäureanhydrid

Es handelt sich um das einzige Säureanhydrid, das als Lebensmittelzusatzstoff verwendet wird. Die Hydrolyse erfolgt langsam, so daß die Verbindung gut für Backpulver und zur Wasserbindung bei bestimmten Trockenlebensmitteln geeignet ist.

Tabelle 8.12. Einige Farbstoffe für Lebensmittel

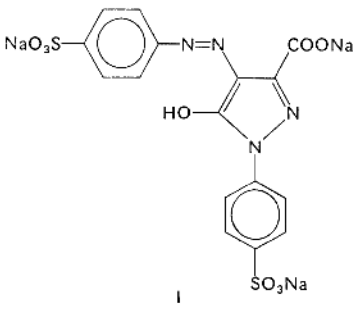
Nr.	Name	DFG-Nr.	EG-Nr.	Farbe	λ_{max} (nm)	Formel[a]	Verwendungsbeispiele
1	Tartrazin	L-Gelb 2,	E 102,	zitronengelb (W)	426 (W)	I	Puddingpulver, Zuckerwaren, Kunstspeiseeis, Brausen
2	Riboflavin	L-Gelb 6,	E 101,	gelb (W)	445 (W)		Mayonnaise, Suppen, Pudding, Desserts, Zuckerwaren
3	Kurkumin	L-Gelb 7,	E 100,	gelbrot (E)	426 (E)	II	Senf
4	Zeaxanthin	L-Gelb 9,		gelb (Öl)	455–460 (CH)		Fette, Heiß- und Kaltgetränke, Pudding, Wasser
5	Gelborange S	L-Orange 2,	E 110,	orange (W)	485 (W)	III	Getränke, Obstkonserven, Zuckerwaren, Kunsthonig, Seelachs, Krabben
6	β-Carotin	L-Orange 3,	E 160 a,	orange (Öl)	453–456 (CH)		Fette, Getränke, Suppen, Pudding, Wasser, Zuckerwaren, Joghurt
7	Bixin	L-Orange 4,	E 160 b,	orange (Öl)	471/503 ($CHCl_3$)		Fette, Mayonnaise
8	Lycopin	L-Orange 6,	E 160 d,	orange (Öl)	478 (H)		Mayonnaise, Ketchup, Soßen
9	Canthaxanthin	L-Orange 7g,	E 161 g,	orange (Öl)	485 ($CHCl_3$)		Seelachs,Getränke, Tomatenprodukte
10	Astaxanthin	L-Orange 7i,		orange (Öl)	488 ($CHCl_3$)		Getränke, Tomatenprodukte, Zuckerwaren
11	β-Apo-8′-carotinal	L-Orange 8,	E 160 e,	orange (Öl)	460–462 (CH)		Soßen, Getränke, Zuckerwaren
12	Azorubin	L-Rot 1,	E 122,	blaustichig rot (W)	516 (W)	IV	Getränke, Zuckerwaren, Kunstspeiseeis, Pudding, Obstkonserven

Tabelle 8.12. (Fortsetzung)

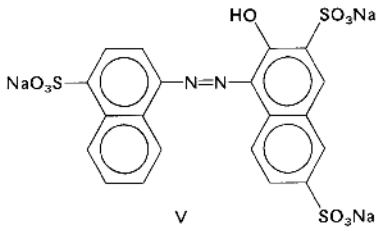
Nr.	Name	DFG-Nr.	EG-Nr.	Farbe	λ_{max}(nm)	Formel[a]	Verwendungsbeispiele
13	Amaranth	L-Rot 3,	E 123,	blaustichig rot (W)	520 (W)	V	Getränke, Obstkonserven, Zuckerwaren, Konfitüren
14	Ponceau 4 R	L-Rot 4,	E 124,	scharlachrot (W)	505 (W)	VI	Getränke, Süßwaren, Seelachs, Käseüberzüge
15	Karmin	L-Rot 7,	E 120,	leuchtend rot	518 (W ammoniakalisch)	VII	Alkoholische Getränke
16	Anthocyanidine (aus Rückständen roter Trauben)	L-Rot 9a–9f,	E163 a–f,	rot-violett[b] (W)	520–546 (M + 0,01% HCl)		Konfitüren, Brausen
17	Erythrosin	L-Rot 11,	E 127,	kirschrot (W)	527 (W)	VIII	Früchte, Konfitüren, Zuckerwaren
18	Rot 2G	L-Rot 12,		blaustichig rot (W)	532 (W)	IX	Zuckerwaren
19	Indigotin	L-Blau 2,	E 132,	purpurblau (W)	610 (W)	X	auch in Kombination mit gelb für Zuckerwaren, Liköre
20	Patentblau V	L-Blau 3,	E 131,	grünstichig blau (W)	638 (W)	XI	meist in Kombination mit gelb für Zuckerwaren, Getränke
21	Brillantblau FCF	L-Blau 4,		grünstichig blau (W)	630 (W)	XII	meist in Kombination mit gelb für Zuckerwaren, Getränke
22	Chlorophyll	L-Grün 1,	E 140,	grün	412 ($CHCl_3$)		Öle
23	Chlorophyllin-Kupfer-Komplex	L-Grün 2b,	E 141,	grün (W)	405 (W)		Zuckerwaren, Liköre, Gelees, Cremespeisen
24	Brillantsäuregrün	L-Grün 3,	E 142,	grün (W)	632 (W)	XIII	
25	Brillantschwarz BN	L-Schwarz 1,	E 151,	blaustichig violett	570 (W)	XIV	Fischrogen, Zuckerwaren

[a] Formeln in Tab. 8.13; [b] Farbe pH-abhängig; W: Wasser, CH: Cyclohexan, M: Methanol, H: Hexan, E: Ethanol.

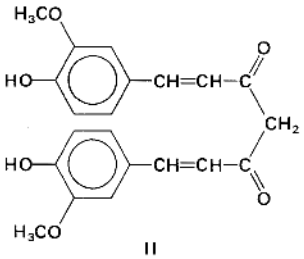
Tabelle 8.13. Strukturen einiger Lebensmittelfarbstoffe. Die römische Bezifferung bezieht sich auf Tab. 8.12



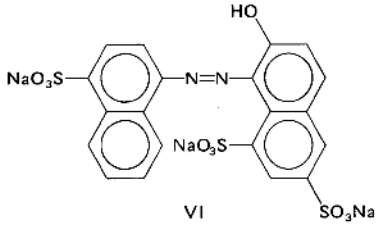
I



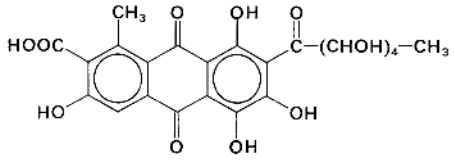
V



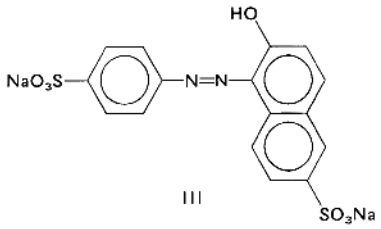
II



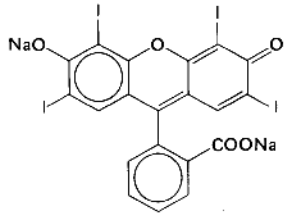
VI



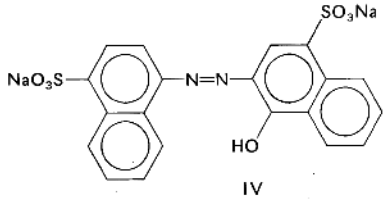
VII



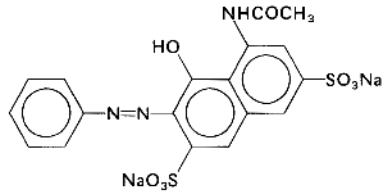
III



VIII

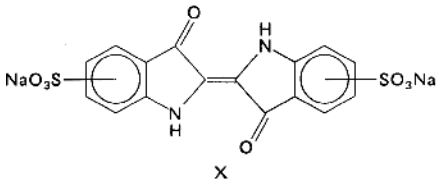


IV

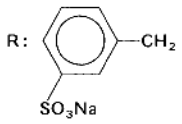


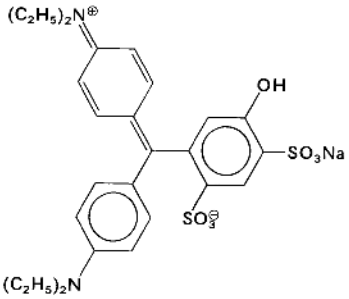
IX

Tabelle 8.13. (Fortsetzung)

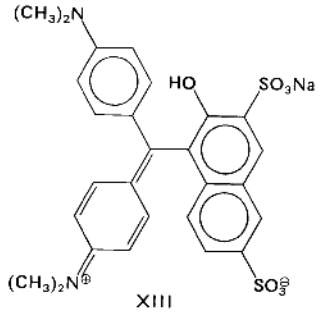


X

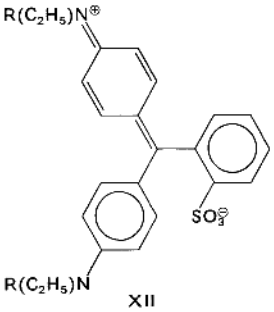




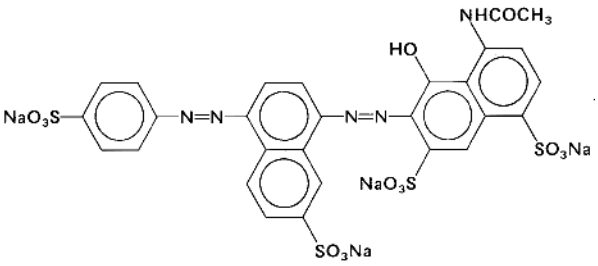
XI



XIII



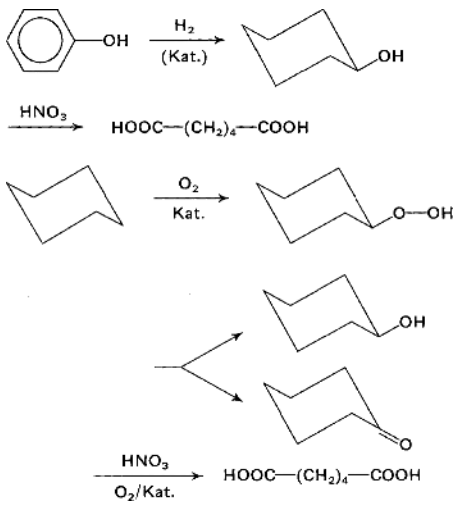
XII



XIV

8.10.4 Adipinsäure

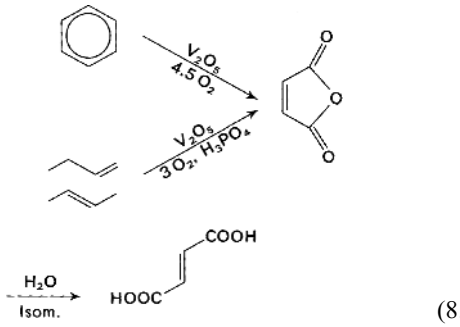
Die Säure ($pK_1 = 4{,}43$, $pK_2 = 5{,}62$) wird in Trockenpulvern von Fruchtsaftgetränken, in Fertiggetränken, zu Verbesserung der Gelbbildung bei Marmeladen und Gelees sowie zur Texturverbesserung bei Käse eingesetzt. Die Synthese geht von Phenol oder Cyclohexan aus:



(8.22)

8.10.5 Fumarsäure

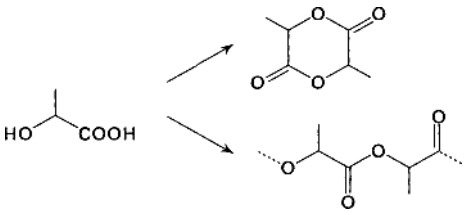
Fumarsäure ($pK_1 = 3{,}00$, $pK_2 = 4{,}52$) erhöht die Lagerfähigkeit von Trockenprodukten, z.B. von Puddingpulver. Sie wird weiterhin zur Absenkung des pH-Wertes zusammen mit Konservierungsmitteln, wie z.B. Benzoesäure, eingesetzt und als Gelierhilfsmittel. Die Synthese erfolgt über das Maleinsäureanhydrid (Formel 8.23) oder mikrobiell mit *Rhizopus spp.* auf Melasse.



(8.23)

8.10.6 Milchsäure

Verwendet wird D,L- oder L-Milchsäure (pK = 3,86) als 80%ige Lösung. Eine charakteristische Eigenschaft ist die intermolekulare Veresterung unter Bildung von Oligomeren oder unter Bildung des dimeren Lactids:



(8.24)

Derartige Produkte treten in allen Lösungen von Milchsäure auf, deren Konzentration > 18% ist. Bei Verdünnung erfolgt Hydrolyse zu Milchsäure. Das Lactid kann als Säuregenerator eingesetzt werden. Milchsäure wird verwendet zur Verbesserung der Aufschlagfähigkeit von Eiklarpulver (Einstellung auf pH 4,8–5,1), zur Geschmacksverbesserung bei essigsauren Gemüsen und bei Getränken, zur Verhinderung von Verfärbungen bei Obst und Gemüse sowie in Form von Calciumlactat bei Milchpulver.

Die Herstellung erfolgt durch Synthese aus Ethanal, die zu D,L-Milchsäure führt (Formel 8.26), oder durch homofermentative Vergärung *(Lactobacillus delbrückii, L. bulgaricus, L. leichmannii)* kohlenhydrathaltiger Rohstoffe, die je nach Gärbedingungen im allgemeinen L- oder D,L-Milchsäure liefert.

$$\begin{aligned} &\text{Saccharose} \rightarrow \text{Lactat} \rightarrow \text{Ca-Lactat} \\ &\xrightarrow{H_2SO_4} \text{Milchsäure} \\ &CH_3CHO \xrightarrow{HCN} CH_3CHOHCN \rightarrow \text{Lactat} \end{aligned} \qquad (8.25)$$

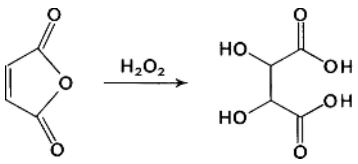
8.10.7 Äpfelsäure

Äpfelsäure ($pK_1 = 3{,}40$, $pK_2 = 5{,}05$) ist sehr breit zu verwenden bei Marmeladen, Gelees, Sorbets, Getränken. Obst- und Gemüsekonserven (z.B. Tomaten). Die Monoester mit Fettalkoholen sind sehr wirksame Antispritzmittel bei Koch- und Bratfetten.

Die Synthese der D,L-Verbindung erfolgt durch Wasseranlagerung an Maleinsäure/Fumarsäure. L-Äpfelsäure ist aus Fumarsäure enzymatisch mit Fumarase *(Lactobacillus brevis, Paracolobactrum spp.)*, aus anderen C-Quellen (Paraffine) durch Fermentation mit *Candida spp.* zugänglich.

8.10.8 Weinsäure

Weinsäure ($pK_1 = 2{,}98$, $pK_2 = 4{,}34$) hat einen sehr harten Geschmack. Sie wird verwendet zur Säuerung von Wein, bei Fruchtsaftgetränken, sauren Bonbons, Speiseeis und wegen ihrer Bildung von Metallkomplexen als Synergist für Antioxidantien. Die Gewinnung von (2R, 3R)-Weinsäure erfolgt aus Weinhefe, Trester und Faßweinstein. Das darin vorliegende Gemisch von Kaliumhydrogentartrat und Calciumtartrat wird zunächst völlig in Calciumtartrat überführt, aus dem dann mit Schwefelsäure die Weinsäure freigesetzt wird. Die racemische Traubensäure wird durch cis-Epoxidierung von Maleinsäure und anschließende Hydrolyse erhalten:



(8.26)

8.10.9 Citronensäure

Citronensäure ($pK_1 = 3{,}09$, $pK_2 = 4{,}74$, $pK_3 = 5{,}41$) wird verwendet in Bonbons, Fruchtsäften, Eiscreme, Marmeladen, Gelees, Gemüsekonserven, Milchprodukten, wie z.B. Schmelzkäse und Buttermilch (Aromaverbesserung). Sie dient der Unterdrückung der Bräunung bei Obst und Gemüse und als Synergist für Antioxidantien. Die Gewinnung erfolgt durch Fermentation von Melasse mit *Aspergillus niger*. Die Ausbeute liegt bei 50–70% bezogen auf Zucker.

8.10.10 Phosphorsäure

Auf Phosphorsäure ($pK_1 = 2{,}15$, $pK_2 = 7{,}1$, $pK_3 \sim 12{,}4$) und ihre Salze entfällt im Lebensmittelbereich ein Anteil von 25% aller eingesetzten Säuren. Vergleichsweise liegt der Anteil von Citronensäure bei 60%, der aller übrigen Säuren bei 15%. Haupteinsatzgebiete sind Colagetränke und verwandte Produkte. Weiterhin wird sie in Fruchtgelees, Schmelzkäse, Mehl und als wirksame Puffersubstanz zur pH-Einstellung bei Fermentationen verwendet. Saure Salze der Phosphorsäure, z.B. $Ca(H_2PO_4)_2 \times H_2O$ (schnell wirkend), $NaH_{14}Al_3(PO_4)_8 \times 4H_2O$ (langsam wirkend) und $Na_2H_2P_2O_7$ (langsam wirkend) werden u.a. als langsam bzw. schnell wirkende Mittel zur Freisetzung von CO_2 aus $NaHCO_3$ bei Backpulver eingesetzt.

8.10.11 Salzsäure, Schwefelsäure

Die beiden Säuren werden zur Hydrolyse von Stärke und von Saccharose eingesetzt, Salzsäure auch zur Hydrolyse von Proteinen bei der Herstellung von Würzen.

8.10.12 Gluconsäure und Glocono-δ-lacton

Gluconsäure wird durch Oxidation von Glucose erhalten, die entweder metallkatalytisch oder enzymatisch *(Aspergillus niger, Gluconobacter suboxidans)* erfolgt.
Gluconsäure wird u.a. zur Herstellung von Invertzucker und bei Getränken und Süßwaren verwendet.
Das δ-Lacton wird durch Eindampfen einer Gluconsäurelösung bei 35-60 °C erhalten. Da es nur langsam unter Freisetzung von Protonen hydrolysiert, kann es überall eingesetzt werden, wo eine langsame Säuerung erwünscht ist, z.B. bei Backpulver, bei der Rohwurstreifung und bei bestimmten Sauermilchprodukten.

8.11 Basen

NaOH und eine Reihe von alkalischen Salzen, wie z.B. $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $MgCO_3$, MgO, $Ca(OH)_2$, Na_2HPO_4, Na_3PO_4 und Natriumcitrat, werden im Lebensmittelbereich zu den verschiedensten Zwecken eingesetzt, wie die folgenden Beispiele zeigen.
Bei reifen Oliven trägt eine Behandlung mit NaOH (0,25−2%ig) zur Beseitigung des

Bittergeschmacks und zur Entwicklung der erwünschten dunklen Farbe bei.
Bei Laugengebäck (Dauerbackware) führt das Tauchen des geformten Teiges in 1,25%ige NaOH bei 85–88 °C zur Ausbildung der typischen glatten, tiefbraunen Oberfläche beim Backprozeß.
Bei der Schokoladenherstellung führt Anwesenheit von $NaHCO_3$ durch Intensivierung der *Maillard*-Reaktion zu dunklen, bitteren Typen. Bei der Herstellung von Schmelzkäse erfolgt die zur Verbesserung der Quellbarkeit des Caseingels erforderliche pH-Anhebung durch alkalische Salze.

8.12 Antimikrobielle Stoffe

Die Ausschaltung von Mikroorganismen allein durch physikalische Methoden ist nicht in allen Fällen möglich, so daß der Einsatz von antimikrobiellen Stoffen notwendig wird. Das Spektrum der dafür in Frage kommenden Verbindungen hat sich seit längerer Zeit praktisch nicht geändert, da es schwierig ist, neue Verbindungen mit möglichst breiter Wirkung zu finden, die für Säugetiere nur geringe Toxizität haben und die zudem billig sind.
Bei der Verwendung von schwachen Säuren als Konservierungsmittel ist deren pK-Wert und der pH-Wert des Lebensmittels für den Einsatz entscheidend, da nur das undissoziierte Molekül in das Zellinnere von Mikroorganismen eindringen kann. Entsprechend sind diese Konservierungsstoffe vorzugsweise für saure Lebensmittel geeignet.

8.12.1 Benzoesäure

Benzoesäure wirkt einerseits auf die Zellwand und hemmt andererseits Enzyme des Citratcyclus (α-Ketoglutarsäuredehydrogenase, Bernsteinsäurehydrogenase) und der oxidativen Phosphorylierung.
Eingesetzt werden die Alkalisalze, da die Löslichkeit der Säure zu gering ist. Wirksam ist vorwiegend die undissoziierte Säure ($pK_a = 4{,}19$). Eine gewisse Wirkung wird, ebenso wie bei Sorbinsäure und Propionsäure, auch dem Anion zugeschrieben.

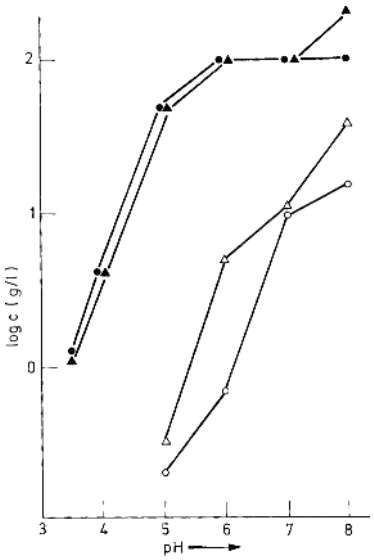


Abb. 8.10. Wirkung von Benzoesäure auf *E. coli* (○ bacteriostatisch, ● bactericid) und *Staph., aureus* (△ bacteriostatisch, ▲ bactericid)

Benzoesäure kommt in der Natur vor, meist als Glykosid (Moosbeere, Preiselbeere, Heidelbeere, Pflaume, Zimt, Gewürznelke).
Die antimikrobielle Wirkung richtet sich vorwiegend gegen Hefen und Pilze, weniger gegen Bakterien. Die Abb. 8.10 und 8.12 zeigen die pH-Abhängigkeit der Wirkung gegen *E. coli, Staph. aureus* und *Asp. niger.*
Die LD_{50} (Ratte; oral) liegt bei 1,7–3,7 g/kg, die LD_{100} (Meerschweinchen, Katze, Hund, Kaninchen; oral) bei 1,4–2 g/kg. Als unbedenklich für den Menschen wird eine Aufnahme von $< 0{,}5$ g/Tag an Natriumbenzoat angesehen. Auch bei Dosen von ≤ 4 g/Tag an Natriumbenzoat ist keine Gefahr der Akkumulation gegeben, da eine Ausscheidung als Hippursäure, bei größeren Dosen daneben auch als Glucuronsäurederivat erfolgt.
Die Anwendung von Benzoesäure (0,05 bis 0,1%) erfolgt vielfach in Kombination mit anderen Konservierungsstoffen und auf Grund der pH-Abhängigkeit der Wirkung vorwiegend bei sauren Lebensmitteln (pH $\leq$ 4–4,5), wie kohlensäurehaltigen Getränken, Fruchtsalaten, Marmeladen, Gelees, Präserven (Fisch), Margarine, Pastetenfüllungen, Sauergemüse. Aromaveränderungen,

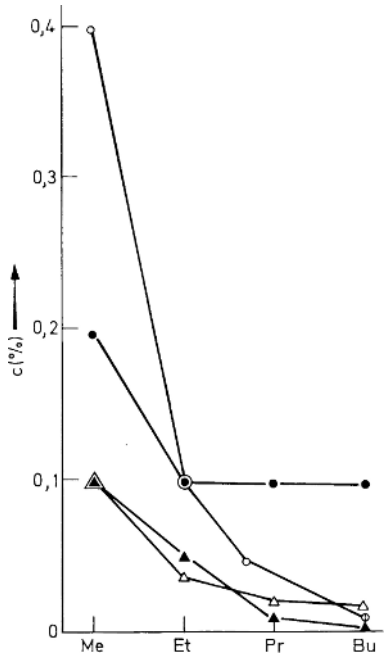


Abb. 8.11. Hemmung von *Salmonella typhosa* (●), *Aspergillus niger* (△), *Staphylococcus aureus* (○) und *Saccharomyces cerevisiae* (▲) durch PHB-Ester

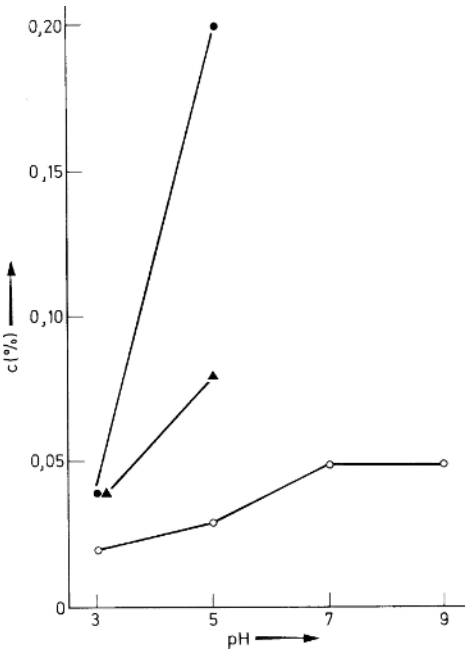


Abb. 8.12. Hemmung von *Aspergillus niger* durch Benzoesäure (●), p-Hydroxybenzoesäurepropylester (○) und Sorbinsäure (▲)

die wahrscheinlich durch Umesterungen bedingt sind, können insbesondere bei Obstprodukten auftreten.

8.12.2 Ester der p-Hydroxybenzoesäure (PHB-Ester)

Die Verbindungen sind ziemlich stabil. Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit zunehmender Länge der Alkylkette ab. Meist werden sie in 5%iger NaOH gelöst.

Die Wirkung richtet sich vorwiegend gegen Pilze und Hefen, weniger gegen Bakterien, speziell gramnegative. Die Wirksamkeit steigt mit zunehmender Länge der Alkylkette (Abb. 8.11); trotzdem werden aus Gründen der Löslichkeit die niederen Glieder der homologen Reihe bevorzugt.

Die LD_{50} (Maus, oral) liegt bei > 8 g/kg. In einem Fütterungsversuch über 96 Wochen wurde bei 2% PHB-Ester in der Diät keine, bei 8% eine leichte Gewichtsminderung gegenüber den Kontrollen festgestellt. Die Verbindungen werden nach Hydrolyse als p-Hydroxybenzoesäure bzw. als Glycin- und Glucuronsäurekonjugate ausgeschieden.

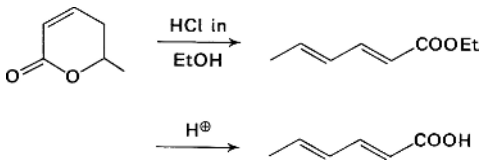
Die Anwendung ist in einem breiten Bereich möglich, da die Wirksamkeit im Gegensatz zu der von Benzoesäure kaum vom pH-Wert abhängt (Abb. 8.12). Eingesetzt werden die PHB-Ester (0,03–0,06%), gelöst in wäßrigem Alkali, Ethanol oder Propylenglykol, z.B. bei Füllungen für Backwaren, Fruchtsäften, Marmeladen, Sirupen, Präserven, Oliven, Sauergemüse.

8.12.3 Sorbinsäure (2,4-Hexadiencarbonsäure)

Die fungistatische Wirkung geradkettiger Carbonsäuren ist schon lange bekannt. Ungesättigte Säuren, wie z.B. Crotonsäure und ihre Homologen, haben einen noch besseren Effekt. Sorbinsäure (pK = 4,76) hat den Vorzug, in der verwendeten Konzentration ($\leq$ 0,3%) geruchs- und geschmacksfrei zu sein.

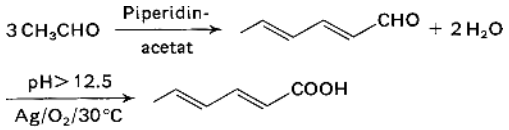
Die Synthese kann auf verschiedenen Wegen erfolgen:

- aus der in der Vogelbeere *(Sorbus aucuparia)* vorkommenden Parasorbinsäure, (S)-2-Hexen-5-olid:



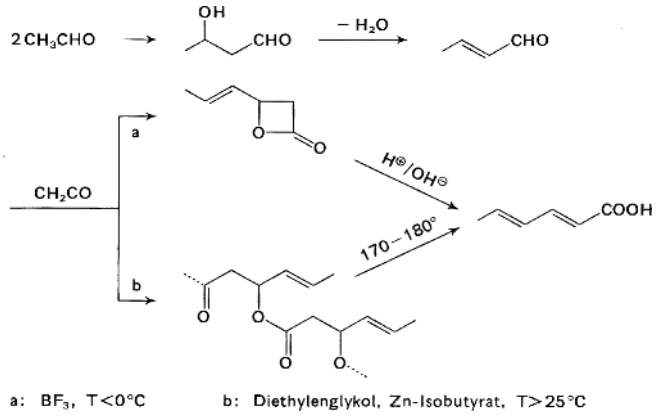
(8.27)

- aus Ethanal:



(8.28)

- aus Crotonaldehyd, der aus Ethanal zugänglich ist. Dieses Verfahren hat die größte Bedeutung:

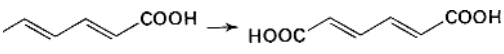


(8.29)

Eine antimikrobielle Wirkung ist vorhanden gegen Hefen und Pilze, weniger gegen Bakterien. Die Wirkung ist pH-abhängig (cf. Abb. 8.12). Eine Anwendung ist bis pH 6,5 möglich, bei dem der Anteil der undissoziierten Säure noch 1,8% beträgt.

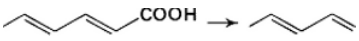
Die LD_{50} (Ratte) liegt bei ca. 10 g/kg. Eine Fütterung von Ratten über 90 Tage mit 1–8% Sorbinsäure in der Diät hatte keinen Effekt. Eine 8%ige Dosis von Benzoat überleben dagegen nur 60% der Tiere.

Sorbinsäure wird über die β-Oxidation abgebaut. Ein geringer Anteil an ω-Oxidation zu trans,trans-Muconsäure wurde nachgewiesen:



(8.30)

Einige Mikroorganismen, z.B. *Penicillium roqueforti*, sind in der Lage, Sorbinsäure durch Decarboxylierung in 1,3-Pentadien zu überführen, das keine antimikrobielle Aktivität besitzt und z.B. bei Käse ein Fehlaroma bedingen kann:



(8.31)

Angewendet wird Sorbinsäure bei Backwaren, Käse, Getränken (Fruchtsäften, Wein), Marmelade, Gelee, Trockenfrüchten, Margarine.

8.12.4 Propionsäure

Propionsäure kommt in der Natur überall da vor, wo eine Propionsäuregärung abläuft, z.B. in Emmentaler-Käse in Mengen bis zu 1%.

Die antimikrobielle Wirkung erstreckt sich auf Pilze, weniger auf Bakterien. Gegen Hefen ist praktisch kein Effekt vorhanden. Die Wirkung ist pH-abhängig. Eine Anwendung ist bis pH 5, teilweise bis pH 6 möglich.

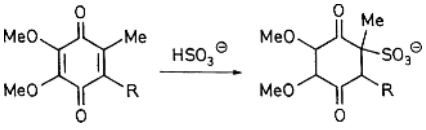
Propionsäure ist praktisch nicht toxisch. Eingesetzt wird sie bei Backwaren zur Schimmelverhütung und gegen den fadenziehenden *Bacillus mesentericus* (Zusatz von 0,1–0,2% zum Mehl, z.B. als Ca-Salz), sowie bei Milchprodukten (z.B. Tauchen von Käse in 8%ige Lösungen).

8.12.5 Essigsäure

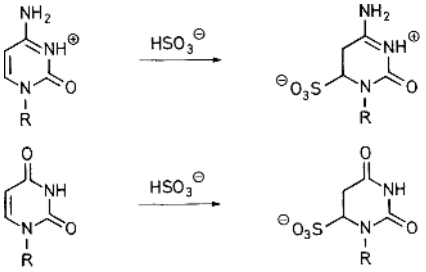
Die konservierende Wirkung von Essig ist schon lange bekannt. Essigsäure hat Bedeutung als Genußsäure und als Konservierungsmittel. Sie ist wirksamer gegen Hefen und Bakterien als gegen Pilze. Eingesetzt wird sie als Säure, in Form der Na- und Ca-Salze und als Na-Diacetat, $CH_3COOH \cdot CH_3COONa \times 0{,}5\ H_2O$, bei Ketchup, Mayonnaise, Sauergemüse, Brot und anderen Backwaren.

8.12.6 SO_2 und Sulfite

Die Wirkung erstreckt sich auf Hefen, Pilze und Bakterien. Sie steigt mit fallendem pH-Wert und wird auf undissoziierte schweflige Säure zurückgeführt, die bei pH < 3 dominiert.
Die Toxizität ist bei den üblichen Dosen gering. Eine mutagene Wirkung wird diskutiert. Die Ausscheidung erfolgt als Sulfat im Urin.
Sulfit reagiert mit einer Reihe von Lebensmittelinhaltsstoffen, z.B. mit Proteinen unter Spaltung von Disulfidbindungen (cf. 1.4.4.4, Formel 1.123), mit verschiedenen Cofaktoren wie 6.3.1.3, Formel 6.7) sowie mit Ubichinonen (cf. Formel 8.32).
Auch Pyrimidine in Nucleinsäuren können reagieren, z.B. Cytosin und Uracil (cf. Formel 8.33).
Anthocyane werden gebleicht (cf. 18.1.2.5.3).
Die Anwendung erfolgt bei Trockenfrüchten und Trockengemüsen, Fruchtsäften, Sirupen, Konzentraten, Pürees in Form von SO_2, Na_2SO_3, K_2SO_3, $NaHSO_3$, $KHSO_3$, $Na_2S_2O_5$, $K_2S_2O_5$ in Dosen ≤ 200 ppm.
Im Laufe der Weinbereitung werden vor der Fermentierung des Mostes zur Ausschaltung von störenden Mikroorganismen und während der Fermentierung mit Reinkulturen 50–100 ppm, bei der Lagerung 50–75 ppm angewendet.



(8.32)

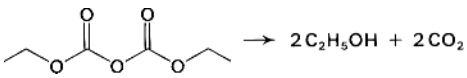


(8.33)

SO_2 hat nicht nur antimikrobielle Wirkung, sondern verhindert auch unerwünschte Verfärbungen durch Blockierung reaktiver Carbonylverbindungen (*Maillard*-Reaktion, nichtenzymatische Bräunung) oder durch Hemmung der Phenoloxidation (enzymatische Bräunung).

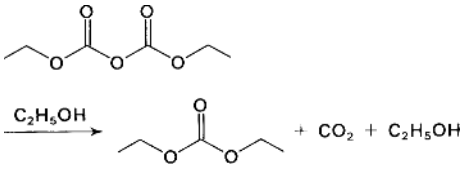
8.12.7 Diethyldicarbonat, Dimethyldicarbonat

Diethyldicarbonat ist eine farblose Flüssigkeit von fruchtigem, esterartigem Geruch. Die antimikrobielle Wirkung erstreckt sich auf Hefen (10–100 ppm), Bakterien (Lactobazillen: 100–170 ppm) und Pilze (300–800 ppm). In Klammern sind jeweils die für eine deutliche Hemmung notwendigen Konzentrationen angegeben. Diethyldicarbonat wird zu CO_2 und Ethanol hydrolysiert



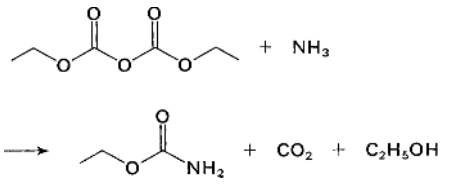
(8.34)

oder reagiert mit anderen Inhaltsstoffen. In alkoholischen Getränken entsteht z.B. in geringer Menge Diethylcarbonat:



(8.35)

In Gegenwart von Ammoniumsalzen kann in pH-abhängiger Reaktion Ethylurethan gebildet werden:



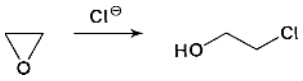
(8.36)

Da Diethylcarbonat als teratogen angesehen wird und Ethylurethan wegen Bildung der Vinylverbindung cancerogen ist, wird die Verwendung von Diethyldicarbonat unter toxikologischen Gesichtspunkten diskutiert. Die Verbindung soll durch Dimethyldicarbonat ersetzt werden, da Methylurethan im Gegensatz zur Ethylverbindung nicht cancerogen ist. Angewendet werden die Verbindungen zur Kaltpasteurisierung von Fruchtsäften, Wein und Bier in Mengen von 120–300 ppm.

8.12.8 Ethylenoxid, Propylenoxid

Die Verbindungen sind wirksam gegen alle Mikroorganismen und zwar gegen vegetative Zellen und gegen Sporen, sowie gegen Viren. Die Reaktivität von Propylenoxid ist etwas geringer als die von Ethylenoxid.

Die Verbindungen selbst sind als wirksame Alkylierungsmittel sehr toxisch. Nach einer Anwendung müssen deshalb alle vorhandenen Reste sehr sorgfältig entfernt werden. Die bei der Hydrolyse entstehenden Glykole sind nicht sehr toxisch (Ethylenglykol: LD_{50} bei der Maus 8,3 g/kg). Eine Bildung toxischer Reaktionsprodukte ist aber nicht auszuschließen, z.B. die von Chlorhydrinen in Gegenwart von Chlorid:



(8.37)

Auch zahlreiche essentielle Nahrungsbestandteile reagieren unter Inaktivierung, z.B. Riboflavin, Pyridoxin, Niacin, Folsäure, Histidin, Methionin. Allerdings sind diese Reaktionen bei den üblichen Anwendungen ohne ernährungsphysiologische Bedeutung.

Die Verbindungen werden als Begasungsmittel (Ethylenoxid Kp = 10,7 °C, Propylenoxid Kp = 35 °C) gegen Insekten und als Mittel zur Gassterilisation bei solchen wasserarmen Lebensmitteln eingesetzt, bei denen andere Methoden, z.B. eine Hitzesterilisation, nicht in Frage kommen. Es sind dies z.B. Walnüsse, Stärke, bestimmte Trockenfrüchte und vor allem Gewürze, bei denen der Keimgehalt ein besonderes Problem ist. Die Anwendung der Verbindungen erfolgt in Druckkammern im Gemisch mit Inertgas (z.B. 80–90% CO_2). Auf die Notwendigkeit einer sorgfältigen Entfernung von aktivem Restgas (Nachspülung, Vakuum) wurde bereits hingewiesen. Eine Alternative zur Begasung der genannten Lebensmittel ist die Entkeimung durch energiereiche Strahlen.

8.12.9 Nitrit, Nitrat

Nitrit und Nitrat werden in erster Linie zur Farberhaltung bei Fleisch eingesetzt (cf. 12.3.2.2.2). Sie haben aber auch antimikrobielle Wirkung, insbesondere zusammen mit NaCl. Von Bedeutung sind sie z.B. bei nichtsterilen Fleischprodukten, besonders zur Vermeidung von Infektionen mit *Clostridium botulinum*. Die Wirksamkeit ist vom pH-Wert abhängig und proportional der Konzentration an HNO_2. Für die Umrötung von Fleisch werden 5–20 mg Nitrit/kg, für die Ausbildung des charakteristischen Pökelgeschmacks 50 mg/kg und für die erwünschten antimikrobiellen Effekte 100 mg/kg als ausreichend angesehen. Akute Toxizität ist nur bei größeren Dosen gegeben (Bildung von Methämoglobin). Mögliche Gefahren werden aber heute in der Bildung von Nitrosaminen gesehen, die sehr wirksame cancerogene Verbindungen sind. Zahlreiche Tierversuche haben gezeigt, daß das gleichzeitige Verfüttern nitrosierbarer

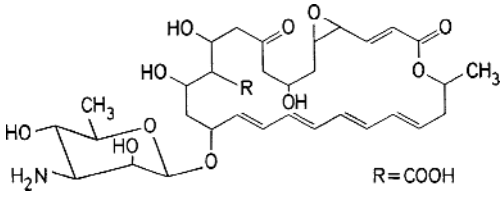
Amine und Nitrit zur Entstehung von Tumoren führt. Es sind deshalb Bestrebungen im Gange, die Gesamtzufuhr an Nitrit und Nitrat mit der Nahrung herabzusetzen.

8.12.10 Antibiotica

Die Anwendung von Antibiotica zur Lebensmittelkonservierung ist problematisch, da die Entwicklung resistenter Mikroorganismenstämme ihren Einsatz in der Medizin stören kann.

Eine gewisse Bedeutung hat das Polypeptidantibioticum Nisin, das von einigen *Lactococcus lactis*-Stämmen produziert wird, aktiv gegen grampositive Mikroorganismen ist und nicht in der Median verwendet wird. Das hitzeresistente Peptid wird z.B. bei Milchprodukten (Käse, Kondensmilch) eingesetzt (cf. 1.3.4.3).

Natamycin (Pimaricin (Formel 8.38) wird von *Streptomyces natalensis* und *S. chattanogensis* produziert ist aktiv gegen Hefen und Schimmelpilze (5–100 ppm) und wird zur Oberflächenbehandlung von Käse eingesetzt. Auch eine Schimmelbildung auf Rohwurst ist mit Pimaricin zu unterdrücken.



(8.38)

Chlortetracyclin und Oxytetracyclin werden als Breitbandantibiotica z.B. für einen Einsatz bei frischem Fleisch, Fisch und Geflügel diskutiert.

8.12.11 Diphenyl

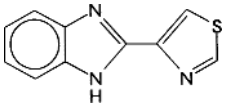
Diphenyl wird auf Grund seiner Hemmwirkung gegen Schimmelpilze zur Konservierung der Schale von Citrusfrüchten eingesetzt. Die Anwendung erfolgt über eine Imprägnierung des Verpackungsmaterials (1–5 g Diphenyl/m^2).

8.12.12 o-Phenylphenol

Schimmelpilze werden im pH-Bereich 6–8 durch 10–50 ppm o-Phenylphenol gehemmt. Der Effekt, der mit steigendem pH-Wert zunimmt, wird zur Konservierung der Schale von Citrusfrüchten ausgenutzt. Die Anwendung erfolgt durch Tauchen der Früchte in 0,5–2%ige Lösungen bei pH 11,7.

8.12.13 Thiabendazol, 2-(4-Thiazolyl)benzimidazol

Die Verbindung wirkt fungistatisch, insbesondere gegen Schimmelpilze, wie z.B. *Penicillium italicum* und *Penicillium digitatum*. Sie wird zur Konservierung der Schale von Citrusfrüchten und Bananen eingesetzt. Die Anwendung erfolgt durch Behandlung der Früchte mit Wachsemulsionen, die 0,1–0,45% an Thiabendazol enthalten.



(8.39)

8.13 Antioxidantien

Da Lipide in Lebensmitteln sehr verbreitet sind und da die Lipidoxidation zu sehr aromawirksamen Folgeprodukten führt, ist sie eine wichtige Ursache für den Verderb von Lebensmitteln durch Entwicklung eines Fehlaromas. Die Lipidoxidation kann durch die Entfernung von Sauerstoff oder durch Zusatz von Antioxidantien unterdrückt werden. Bei den Antioxidantien handelt es sich meist um phenolische Verbindungen, die häufig als Gemische und in Kombination mit Komplexbildnern die beste Wirkung zeigen. Die wichtigsten natürlichen und synthetischen Antioxidantien, zu denen Tocopherole, Ester der Ascorbinsäure, Ester der Gallussäure, tert.-Butylhydroxyanisol und Di-tert.-butylhydroxytoluol gehören, werden in Abschnitt 3.7.3.2.2 behandelt.

Tabelle 8.14. Komplexbildner bei der Lebensmittelverarbeitung (eingeklammerte Verbindungen haben nur als Salze oder Derivate Bedeutung)

(Essigsäure)	Na-, K-, Ca-Salze
Citronensäure	Na-, K-, Ca-Salze Monoisopropylester, Monoglyceridester, Triethylester, Monostearylester
EDTA	Na-, Ca-Salze
(Gluconsäure)	Na-, Ca-Salze
Oxystearin	
Orthophosphorsäure	Na-, K-, Ca-Salze
(Pyrophosphorsäure)	Na-Salz
(Triphosphorsäure)	Na-Salz
(Hexametaphosphorsäure) (10–15 Reste)	Na-, Ca-Salze
(Phytinsäure)	Ca-Salz
Sorbit	
Weinsäure	Na-, K-Salze
(Thioschwefelsäure)	Na-Salz

Tabelle 8.15. Dissoziationskonstanten (pK-Werte) einiger Metallkomplexe

Komplex-bildner	$Ca^{2\oplus}$	$Co^{2\oplus}$	$Cu^{2\oplus}$	$Fe^{2\oplus}$	$Fe^{3\oplus}$	$Mg^{2\oplus}$	$Zn^{2\oplus}$
Acetat	0,5	2,2				0,5	1,0
Glycin	1,4	5,2	8,2	4,3	10,0	3,5	5,2
Citrat	3,5	4,4	6,1	3,2	11,9	2,8	4,5
Tartrat	1,8		3,2		7,5	1,4	2,7
Gluconat	1,2		18,3			0,7	1,7
Pyrophosphat	5,0		6,7		22,2	5,7	8,7
ATP	3,6	4,6	6,1			4,0	4,3
EDTA	10,7	16,2	18,8	14,3	25,7	8,7	16,5

8.14 Komplexbildner

Komplexbildner haben steigende Bedeutung für die Lebensmittelverarbeitung. Durch die Bindung von Metallionen tragen sie wesentlich zur Stabilisierung von Farbe, Aroma und Textur bei. Viele Komplexbildner sind natürliche Bestandteile von Lebensmitteln, z.B. Dicarbonsäuren (Oxalsäure, Bernsteinsäure), Hydroxysäuren (Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure), Polyphosphorsäuren (ATP, Pyrophosphat), Aminosäuren, Peptide, Proteine, Porphyrine.

Tab. 8.14 orientiert über Komplexbildner, die in der Lebensmittelindustrie verwendet werden, Tab. 8.15 über die Assoziationskonstanten einiger Metallkomplexe.

Schwermetallspuren sind Katalysatoren der Fettoxidation. Ihre Bindung durch Komplexbildner erhöht die Wirkung von Antioxidantien. Desgleichen wird die Oxidation von Ascorbinsäure und von fettlöslichen Vitaminen verhindert. Bei Gemüsekonserven ist die Aroma- und Farberhaltung wesentlich verbessert. Bei der Herstellung von Gewürzextrakten ist durch kombinierte Anwendung von Antioxidantien und Komplexbildnern eine beträchtliche Erhöhung der Extraktqualität zu erreichen. Bei Milchprodukten wird häufig die desaggregierende Wirkung auf Caseinkomplexe ausgenutzt, bei Blut die antikoagulierende Wirkung. Die Zuckerkristallisation ist in Gegenwart von Komplexbildnern wesentlich erleichtert, da Zucker-Metall-Komplexe zerstört werden.

8.15 Grenzflächenaktive Stoffe (Tenside)

Natürlich vorkommende und synthetische Tenside (Tab. 8.16) spielen bei Lebensmitteln überall da eine Rolle, wo eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung erforderlich ist. Sie werden z.B. eingesetzt bei der Benetzung lipophiler Oberflächen, als Schmiermittel zur Verbesserung der Löslichkeit, vor allem aber zur Herstellung und Stabilisierung von Dispersionen aller Art (Tab. 8.17).

Zu den Dispersionen gehören Emulsionen, Schäume, Aerosole und Suspensionen (Tab. 8.18). In allen Fällen unterscheidet man eine *äußere* oder *kontinuierliche* Phase von einer *inneren* oder *dispersen* Phase. Besondere Bedeutung bei Lebensmitteln haben Emulsionen, die deshalb hier näher behandelt werden sollen.

8.15.1 Allgemeines über Emulsionen

Emulsionen sind disperse Systeme von zwei nicht oder nur wenig ineinander löslichen Flüssigkeiten. Besteht die äußere Phase aus Wasser und die innere z.B. aus einem Öl, so spricht man von einer „Öl-in-Wasser"-(O/W)-Emulsion. Wird um-

Tabelle 8.16. Grenzflächenaktive Stoffe in Lebensmitteln

I. Natürlich vorkommend:
A. Ionen: Proteine (cf. 1.4.3.6), Hydrokolloide (Gummi arabicum, cf. 4.4.4.5.2) Phospholipide (Lecithin) (cf. 3.4.1.1), Gallensäuren
B. Neutrale Substanzen: Glykolipide (cf. 3.4.1.2), Saponine
II. Synthetisch:
A. Ionen: Stearyl-2-lactylat
B. Neutrale Substanzen: Mono-, Diacylglyceride und deren Essig-, Citronen-, Wein- und Milchsäureester, Saccharosefettsäureester, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester Polyglycerin-Polyricinoleat (PGPR)

Tabelle 8.17. Beispiele für die Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe

Anwendung bei der Herstellung von	Wirkung
Margarine	Stabilisierung der W/O-Emulsion
Mayonnaise	Stabilisierung der O/W-Emulsion
Speiseeis	Stabilisierung der O/W-Emulsion, Erzielung einer „trockenen" Konsistenz
Wurstwaren	Verhinderung des Fettaustrittes
Brot, Gebäck	Verbesserung der Porung, Erhöhung des Gebäckvolumens, Hemmung der Retrogradation der Stärke
Schokolade	Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, Verhinderung von Fettreif
Instantpulver	Solubilisierung
Gewürzextrakte	Solubilisierung

gekehrt Wasser in Öl dispergiert, so entsteht eine W/O-Emulsion. Beispiele für Emulsionen sind: Milch (O/W), Butter (W/O), Mayonnaise (O/W). Das Erscheinungsbild einer Emulsion hängt vom Tröpfchendurchmesser ab; im Bereich von 0,15–100 μm erscheint die Emulsion milchigtrüb. Mikroemulsionen (Durchmesser: 0,0015–0,15 μm) sind dagegen transparent und wesentlich stabiler, da die Sedimentationsgeschwindigkeit vom Tröpfchendurchmesser abhängt (Tab. 8.19).

Tabelle 8.18. Disperse Systeme

Typ	Innere Phase	Äußere Phase
Emulsion	flüssig	flüssig
Schaum	gasförmig	flüssig
Aerosol	flüssig oder fest	gasförmig
Suspension	fest	flüssig

Jeder Emulgator kann nur eine begrenzte Menge an innerer Phase dispergieren, d.h. er besitzt eine bestimmte *Kapazität*. Wird diese Grenze überschritten, so bricht die Emulsion beim Verdünnen mit der äußeren Phase zusammen. Die Kapazität von Emulgatoren, die zur Eliminierung der Emulgatorkonzentration, der Temperatur und anderer Einflußgrößen unter Standardbedingungen gemessen wird, ist unterschiedlich.

Tabelle 8.19. Sedimentationsgeschwindigkeit (v) in Abhängigkeit vom Tröpfchendurchmesser (d)

d (μm)	v (cm/24 h)
0,02	$3{,}75 \times 10^{-4}$
0,2	$3{,}76 \times 10^{-2}$
2	3,76
20	$3{,}76 \times 10^{2}$
200	$3{,}76 \times 10^{4}$

8.15.2 Wirkung von Emulgatoren

8.15.2.1 Struktur und Wirkung

Emulsionen werden mit Hilfe geeigneter grenzflächenaktiver Stoffe, den Emulgatoren, hergestellt und stabilisiert. Die Wirkung der Emulgatoren wird aus ihrem Molekülaufbau verständlich. Sie bestehen aus einem lipophilen bzw. hydrophoben Teil, der in der nicht-wäßrigen Phase gut löslich ist, und einem polaren bzw. hydrophilen Teil, der in Wasser gut löslich ist. Der hydrophobe Teil des Moleküls ist in der Regel ein langkettiger Alkylrest, und der

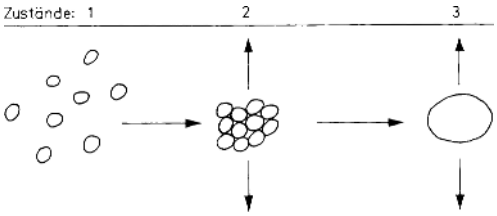


Abb. 8.13. Veränderungen einer Emulsion. *1* Die Tröpfchen sind in der kontinuierlichen Phase dispergiert. *2* Die Tröpfchen bilden Aggregate. Die Vergrößerung des Teilchendurchmessers führt zu einer Beschleunigung der Aufrahmung oder der Sedimentation. *3* Koaleszenz: Die aggregierten Tröpfchen verschmelzen zu immer größeren Tropfen. Schließlich bilden sich zwei kontinuierliche Phasen aus; die Emulsion ist gebrochen

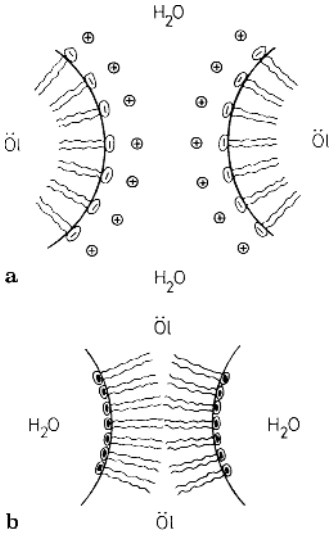


Abb. 8.14. Stabilisierung von Emulsionen. **a** Wirkung ionischer Emulgatoren am Beispiel einer O/W-Emulsion. **b** Wirkung neutraler Emulgatoren am Beispiel einer W/O-Emulsion
⚭ polare Gruppe ≈ apolarer Molekülteil

hydrophile Teil besteht aus einer dissoziablen Gruppe oder aus einer Anhäufung von Hydroxy- bzw. Polyglykolethergruppen.

In nicht-mischbaren Systemen, wie z.B. Öl/Wasser, besetzen die Emulgatoren die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen und vermindern die Grenzflächenspannung. Sie erleichtern damit – schon in geringer Konzentration – eine Feinverteilung der einen in der anderen Phase. Außerdem schützen die Emulgatoren die einmal gebildeten Tröpfchen vor einer Aggregation und vor Koaleszenz (Abb. 8.13).

Ionische Tenside stabilisieren O/W-Emulsionen, indem sich ihre Alkylreste an der Grenzfläche im Öltropfen lösen und die geladenen Gruppen in die wäßrige Phase ragen. Es entsteht unter Einbezug der Gegenionen eine elektrische Doppelschicht, die eine Aggregation der Teilchen verhindert (Abb. 8.14, a).

Neutrale Emulgatoren orientieren sich an der Oberfläche der Öltröpfchen so, daß die polaren Gruppen in die wäßrige Phase gerichtet sind. Die Koaleszenz der Tröpfchen einer O/W-Emulsion wird durch die mehr oder weniger geschlossene Hydrathülle verhindert, die sich infolge der polaren Gruppen des Emulgators ausbildet.

Die Koaleszenz von Wassertröpfchen in einer W/O-Emulsion setzt voraus, daß es zum Durchbruch von Wassermolekülen durch die doppelte Schicht hydrophober Gruppen (Abb. 8.14, b) kommt. Dies ist aber nur möglich, wenn die zur Sprengung der hydrophoben Wechselwirkungen notwendige Energie aufgebracht wird.

Die Stabilität einer Emulsion steigt nach Zusätzen, die die Bewegung der Tröpfchen erschweren. Hydrokolloide (cf. 4.4.3) stabilisieren aus diesem Grund O/W-Emulsionen, da sie die Viskosität der „äußeren" Phase erhöhen.

Ein Anstieg der Temperatur wirkt sich negativ auf die Stabilität aus und wird beim Brechen einer Emulsion, neben Schütteln, Schlagen oder Druck (mechanische Zerstörung des Grenzflächenfilms, z.B. beim Buttern, cf. 10.2.3.3) angewandt. Weitere Möglichkeiten, die Stabilität herabzusetzen, sind Zusätze von Ionen, die einen Zusammenbruch der elektrischen Doppelschicht bewirken, und die gezielte Zerstörung des Emulgators, z.B. durch Hydrolyse.

8.15.2.2 Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC), lyotrope Mesomorphie

Die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung eines O/W-Emulgators sinkt bis zur kritischen Mizellbildungskonzentration (*critical micelli-*

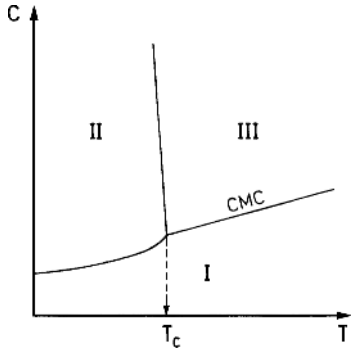


Abb. 8.15. Löslichkeit eines Emulgators in Wasser. Ordinate: Konzentration, Abszisse: Temperatur *I*: Lösung, *II*: Kristalle; *III*: Mizellen; T_c kritische Mizellbildungstemperatur

zation concentration, CMC) in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration. Oberhalb dieses Grenzwertes aggregiert der Emulgator reversibel zu kugelförmigen Mizellen; die Oberflächenspannung ändert sich nur noch geringfügig. Die CMC ist eine charakteristische Größe des Emulgators, die bei einer Zunahme des hydrophoben Molekülteils abnimmt, die aber auch von der Temperatur, dem pH-Wert und der Elektrolytkonzentration beeinflußt wird.

Tabelle 8.20. Einfluß der Fettsäurereste auf die kritische Mizellbildungstemperatur T_c von Lecithinen

Fettsäure	T_c(°C)
12:0	0
14:0	23
16:0	41
18:0	58
18:1	−20

Die Temperatur, bei der die Löslichkeit eines Emulgators die CMC erreicht, wird als kritische Mizellbildungstemperatur (T_c, *Krafft*-Punkt) bezeichnet. Kristalle, Mizellen und der gelöste Emulgator stehen bei T_c im Gleichgewicht (Abb. 8.15). Unterhalb von T_c, die z.B. bei Lecithin von der Struktur der Fettsäurereste abhängt (Tab. 8.20), kann ein Emulgator keine Mizellen bilden. Emulgatoren sind lyotrop mesomorph, d.h. sie bilden in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Temperatur eine der folgenden flüssig kristallinen Mesophasen, die schematisch in Abb. 8.16 dargestellt sind:

Hexagonal I: Zylindrische Aggregate von Emulgatormolekülen; die polaren Gruppen sind zur äußeren Wasserphase orientiert.

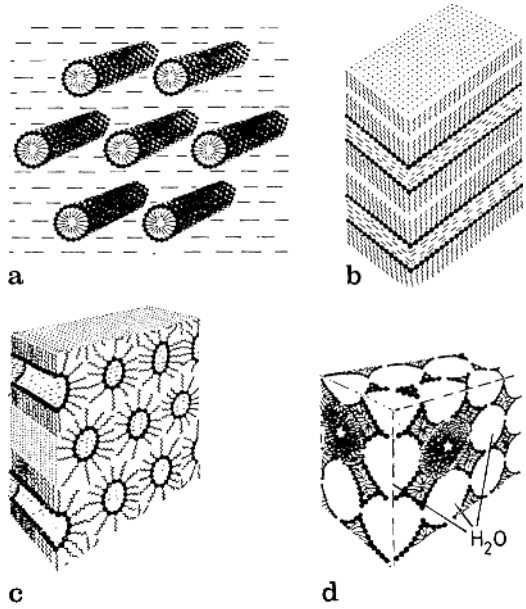


Abb. 8.16. Lyotrope Mesophasen von Emulgatoren (nach *Schuster*, 1985)
a Hexagonal I, **b** Lamellar, **c** Hexagonal II, **d** Kubisch
●〰 Emulgator, ⁻⁻⁻ Wasser

Lamellar: Emulgatordoppelschichten *(bilayers)*, die durch dünne Wasserzonen getrennt sind.
Hexagonal II (invers hexagonal): Zylindrische Aggregate von Emulgatormolekülen; die polaren Gruppen sind zur inneren Wasserphase orientiert.
Kubisch: Kubisch raum- und flächenzentrierte Wasseraggregate in einer Matrix von Emulgatormolekülen, deren polare Gruppen zum Wasser orientiert sind.
Phasendiagramme zeigen, welche Mesophase in Abhängigkeit vom Wassergehalt und von der Temperatur vorliegt.
Im Phasendiagramm des O/W-Emulgators Lysolecithin (Abb. 8.17, a) erscheinen Mizellen, eine lamellare und eine hexagonale Phase. Der W/O-Emulgator 1-Monoelaidin (Abb. 8.17, b) kristallisiert bei Temperaturen unter 30 °C. Es entsteht zuerst die α-Modifikation, die sich dann in die stabilere β-Form umwandelt, die im Unterschied zur α-Form keine Emulgiereigenschaften hat.
Das geschmolzene 1-Monoelaidin bildet mit wenig Wasser eine Mikroemulsion und mit viel Wasser lamellare und kubische Mesophasen. 1-Monoolein (Abb. 8.17, c) schmilzt bei tieferer Temperatur und es erscheint eine inverse hexagonale Mesophase.
Die Phasen einfach zusammengesetzter Lebensmittelemulsionen, die in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur vorliegen, zeigt ein ternäres Phasendiagramm, z.B. in Abb. 8.16.

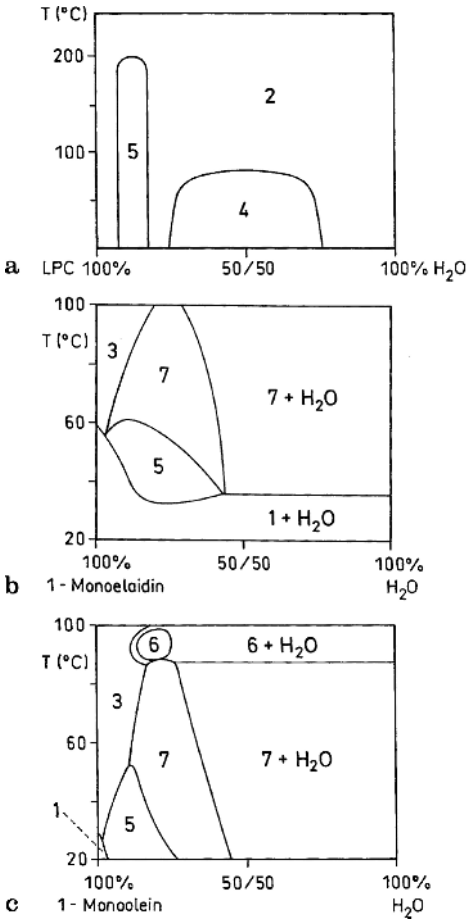


Abb. 8.17. Binäre Phasendiagramme für das System Emulgator/Wasser (nach *Krog*, 1990). **a** Lysolecithin, **b** 1-Monoelaidin, **c** 1-Monoolein *1* Kristalle, *2* Mizellen, *3* Mikroemulsion, *4* Hexagonal I, *5* Lamellar, *6* Hexagonal II, *7* Kubisch

8.15.2.3 HLB-Wert

Ein Tensid mit relativ starker lipophiler und schwacher hydrophiler Gruppe, das infolgedessen vorwiegend in Öl löslich ist, stabilisiert bevorzugt eine W/O-Emulsion und umgekehrt. Von dieser Erfahrung ausgehend ist ein Maßstab entwickelt worden, mit dem die relative „Stärke" oder „Wirksamkeit" der hydrophilen und der lipophilen Gruppe von Emulgatoren bewertet werden kann, der *HLB-Wert* („hydrophile-lipophile balance"). Er kann u.a. aus der Dielektrizitätskonstanten oder aus dem chromatographischen Verhalten des grenzflächenaktiven Stoffes ermittelt werden. Für Fettsäureester von Polyhydroxyalkoholen ergibt sich der HLB-Wert auch aus (VZ: Verseifungszahl des Emulgators, SZ: Säurezahl der abgetrennten Säure):

$$\mathrm{HLB} = 20\left(1 - \frac{\mathrm{VZ}}{\mathrm{SZ}}\right) \tag{8.40}$$

Auf der Basis experimenteller Gruppenzahlen (Tab. 8.21) kann der HLB-Wert mit der Formel

$$\mathrm{HLB} = \sum(\text{Hydrophile Gruppenzahl}) - \sum(\text{HydrophobeGruppenzahl}) + 7 \tag{8.41}$$

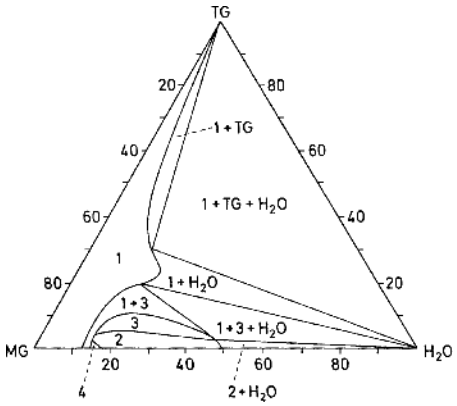


Abb. 8.18. Ternäres Phasendiagramm für das System Monoglyceride (aus Sonnenblumenöl)/Wasser/Sojaöl bei 40 °C; nach (*Larsson* u. *Dejmek*, 1990)
1 Mikroemulsion, *2* Kubisch, *3* Hexagonal II, *4* Lamellar

Tabelle 8.21. Gruppenzahl N_H und N_L zur HLB-Berechnung

Hydrophile Gruppe	N_H	Lipophile Gruppe	N_L
		|	
$—OSO_3^{\ominus},Na^{\oplus}$	38,7	–CH–	0,475
$—SO_3^{\ominus},Na^{\oplus}$	37,4	$—CH_2—$	0,475
$—COO^{\ominus},Na^{\oplus}$	21,1	$—CH_3$	0,475
$—COO^{\ominus},K^{\oplus}$	19,1	=CH—	0,475
Sorbitanring	6,8	$—CH—CH_2—O—$	0,15
Ester	2,4	|	
—COOH	2,1	CH_3	
—OH (frei)	1,9	Benzolring	1,662
—O—	1,3		
$—(CH_2—CH_2—O)—$	0,33		

berechnet werden. Einige Beispiele, die in Tab. 8.22 angeführt sind, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen HLB-Werten.
Aus dem HLB-Wert ergeben sich erste Hinweise auf technische Anwendungen (Tab. 8.23). Für eine detaillierte Charakterisierung fehlen aber noch eingehende Kenntnisse über mögliche Wechselwirkungen des Emulgators mit den vielen Bestandteilen einer Lebensmittelemulsion, so daß Emulgatoren überwiegend nach empirischen Gesichtspunkten eingesetzt werden.
Bei neutralen Emulgatoren wurde beobachtet, daß bei einer Erhöhung der Temperatur der Hydratationsgrad der polaren Gruppen abnimmt und der Einfluß der lipophilen Gruppen relativ stärker wird; es kommt zur Phasenumkehr O/W → W/O. Die Temperatur, bei welcher die Inversion erfolgt, wird als „Phasenumwandlungstemperatur" bezeichnet.

Tabelle 8.22. HLB-Werte grenzflächenaktiver Stoffe

Verbindung	HLB-Wert gefunden	berechnet
Ölsäure	1,0	
Sorbitantristearat	2,1	2,1
Stearylmonoglycerid	3,4	3,8
Sorbitanmonostearat	4,7	4,7
Sorbitanmonolaurat	8,6	
Gelatine	9,8	
Polyoxyethylensorbitan-tristearat	10,5	10
Methylcellulose	10,5	
Polyoxyethylensorbitan-monostearat	14,9	
Polyoxyethylensorbitan-monooleat	15,0	15
Natriumoleat	18,0	
Kaliumoleat	20,0	

Tabelle 8.23. HLB-Wert und technische Anwendung

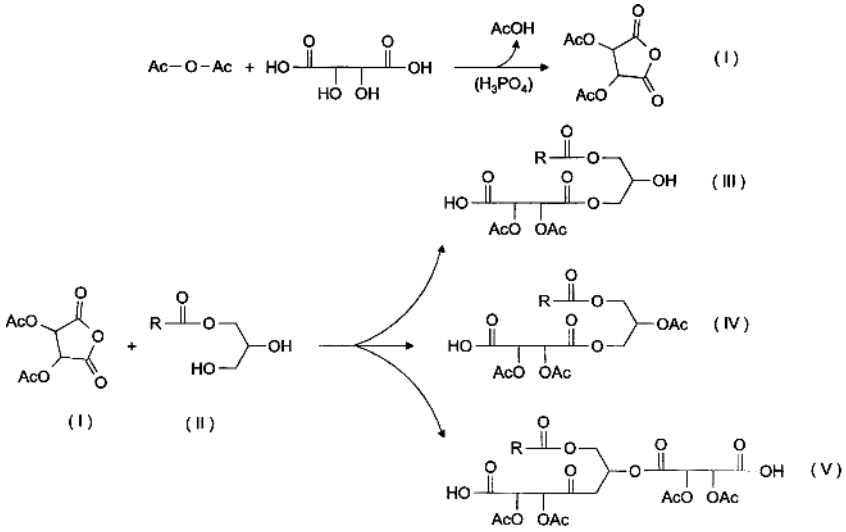
HLB-Bereich	Anwendung
3–6	W/O-Emulgator
7–9	Feuchthaltemittel
8–18	O/W-Emulgator
15–18	Stabilisierung von Trübungen

8.15.3 Synthetische Emulgatoren

Weltweit werden 150 000–200 000 t Emulgatoren hergestellt. Mono- und Diacylglyceride sowie ihre Derivate haben daran mit ungefähr 75% den größten Anteil. Zu den synthetischen Emulgatoren gehören eine Reihe nichtionischer Verbindungen. Bei ihnen besteht im Unterschied zu den ionischen Verbindungen nicht die Gefahr, daß durch Salzbildung mit Inhalts stoffen des Lebensmittels die grenzflächenaktive Wirkung sinkt.
Die Anwendung von Emulgatoren ist in den einzelnen Ländern durch Rechtsvorschriften unter-

Tabelle 8.24. Emulgatoren aus Mono-Diacylglycerid-Gemischen

Name			Herstellung durch Umsetzung von Gemischen aus Mono- und Diacylglyceriden mit
Mono- und Diglyceride verestert mit			
Essigsäure (acetylierte Mono-Diglyceride)	*Acetem*	E 472a	Essigsäureanhydrid
Milchsäure	*Lactem*	E 472b	Milchsäure
Citronensäure	*Citrem*	E 472c	Citronensäure
Monoacetyl- und Diacetylweinsäure	*Datem*	E 472e	Weinsäure und Essigsäureanhydrid

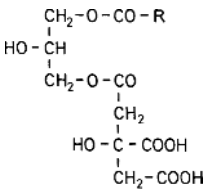


(8.42)

schiedlich geregelt. Die folgenden Verbindungen sind weltweit in Gebrauch.

8.15.3.1 Mono-, Diacylglyceride und Derivate

Mono- und Diacylglyceride, die meist als Gemische zur Anwendung kommen, werden wie unter 3.3.2 angegeben hergestellt. Durch Derivatisierung (cf. Tab. 8.24) erhält man weitere Emulgatoren mit speziellen Wirkungen. Dabei entstehen infolge der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Ausgangsverbindungen komplex zusammengesetzte Produkte. Als Beispiel sei der Diacetylweinsäureester von Monoglyceriden (DATEM) genannt, der in Konzentrationen von ca. 0,3% (bezogen auf die Mehlmenge) das Volumen von Weizengebäck erhöht. Zur Herstellung des Emulgators werden Acetanhydrid und Weinsäure erhitzt wobei Diacetylweinsäureanhydrid (I in Formel 8.42) unter Abdestillation von Essigsäure entsteht. I wird mit Monoacylglyceriden zu DATEM umgesetzt. In der Reihe 6:0 bis 22:0 sowie 18:1(9) und 18:2(9,12) ist die Backaktivität von DATEM mit Stearinsäure als Acylrest am größten. DATEMs auf der Basis von Diacylglyceriden (10:0,18:0) zeigen nur geringe Wirkung. Von den 10 Komponenten eines DATEM-Präparates, die mengemäßig hervortraten, ergab das Hauptprodukt (III in Formel 8.42) die größte Volumensteigerung bei Weißbrot, dicht gefolgt von IV und V. Im Unterschied zu *Acetem* und *Lactem* ist *Citrem* (cf. Formel 8.43) eine Säure.



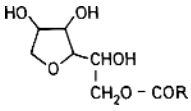
(8.43)

8.15.3.2 Zuckerester

Sie werden u.a. durch Umesterung von Methylestern der Fettsäuren 14:0, 16:0, 18:0 und/oder 18:1 (9) mit Saccharose, daneben auch mit Lactose hergestellt. Die entstehenden Mono- und Diester sind geruch- und geschmacklos; sie überdecken in Abhängigkeit von der Struktur einen größeren HLB-Bereich (7–13) und werden zur Stabilisierung von O/W-Emulsionen oder zur Solubilisierung von Instantpulvern eingesetzt.

8.15.3.3 Sorbitanfettsäureester

Ester von Sorbitan (cf. 19.1.4.7.2) mit Fettsäuren (Span's)

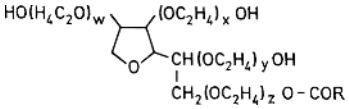


(8.44)

dienen u.a. zur Stabilisierung von W/O-Emulsionen. Sorbitantristearat wird bei der Herstellung von Schokolade zur Verzögerung der Fettreifbildung zugesetzt.

8.15.3.4 Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester

Zur Steigerung der hydrophilen Eigenschaften wird Sorbitan mit Ethylenoxid zu Polyoxyethylenderivaten umgesetzt und anschließend mit Fettsäuren verestert (Tween's) (Formel 8.45):



(8.45)

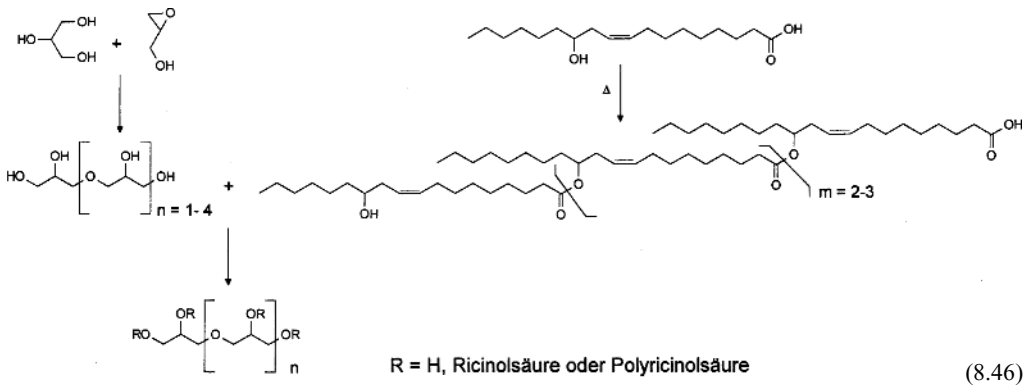
Die Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester (Beispiele in Tab. 8.22) sind zur Stabilisierung von O/W-Emulsionen geeignet.

8.15.3.5 Polyglycerin-Polyricinoleat (PGPR)

Zur Herstellung des Emulgators PGPR (cf. Formel 8.46) wird zum einen oligomeres Glycerin durch Anlagerung von 2,3-Epoxy-1-propanol (Glycid) an Glycerin hergestellt, zum anderen werden Ricinolsäuren unter kontrollierter Erhitzung miteinander verestert. In einem dritten Schritt erfolgt dann die Veresterung des oligomeren Glycerins mit der Polyesterricinolsäure.
Der Emulgator ist sehr kompliziert zusammengesetzt: neben verschiedenen Estertypen kommen oligomeres Glycerin und freie Ricinolsäure vor.
Gemeinsam mit Lecithin wird PGPR zur Herstellung von Schokolade eingesetzt. Es beseitigt vollständig die Fließgrenze einer geschmolzenen Schokoladenmasse, erniedrigt aber kaum die Viskosität.

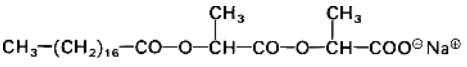
8.15.3.6 Stearyl-2-lactylat

Veresterung von Stearinsäure mit Milchsäure ergibt in Gegenwart von Natrium- oder Calciumhydroxid ein Gemisch von Stearyllactylaten



(8.46)

(Na- oder Ca-Salz); Hauptkomponente ist das Stearyl-2-lactylat:



(8.47)

Die freie Säure wirkt als W/O-Emulgator, die Salze sind O/W-Emulgatoren.
Der HLB-Wert des Na-Salzes beträgt 8–9, der des Ca-Salzes 6–7. Das zuerst genannte Salz stabilisiert z.B. O/W-Emulsionen, die mehrere Gefrier-Auftau-Cyclen überstehen müssen.

8.16 Substitute für Fett

In industriell hochentwickelten Ländern ist die Energieaufnahme mit der Nahrung höher als der physiologische Bedarf. Zur Vermeidung der Folgen, die sich u.a. in Übergewicht und Adipositas manifestieren, versucht man den Hauptenergielieferanten, das Fett, zu substituieren. Fett hat jedoch viele Funktionen im Lebensmittel, die kein Ersatzstoff voll übernehmen kann. Aus diesem Grund werden viele Substanzen angeboten, die Teillösungen ermöglichen. Sie werden entsprechend ihrer Herkunft in zwei Gruppen eingeteilt:

- natürlich (*„fat mimetics“*)
- synthetisch (*„fat substitutes, fat replacer“*)

8.16.1 Fat mimetics

8.16.1.1 Mikropartikulierte Proteine

Das Mundgefühl von Substanzen ist von ihrer chemischen Zusammensetzung und von der Partikelgröße abhängig. Proteinteilchen mit einem Durchmesser oberhalb 8 μm werden als sandig, im Bereich von 3−8 μm als pudrig, von 0,1–3 μm als kremig, unterhalb 0,1 μm als wäßrig empfunden. Durch Mikropartikulierung von Proteinkonzentraten auf eine Größe von 0,1−3 μm läßt sich deshalb erreichen, daß sie wie Fettkügelchen auf der Zunge zergehen. Dazu werden Konzentrate aus Hühnereiweiß, Casein und Molkenprotein variierenden Drücken und Temperaturen ausgesetzt, wobei die Proteine mittels hoher Scherkräfte zerkleinert werden. Rasche Abkühlung auf 4 bis 1 °C ergibt eine dickflüssige Kreme.
Diese Substitute sind für Milchprodukte (Speiseeis, Dessert u.a.) geeignet, die nicht stark erhitzt werden. Dabei ersetzen 3 g gequollenes Substitut (1 g Protein +2 g Wasser) 3 g Fett bzw. 4 kcal ersetzen 27 kcal.

8.16.1.2 Kohlenhydrate

Als Fettaustauschstoffe werden polymere Kohlenhydrate eingesetzt, die im Dünndarm unverdaulich sind und deshalb den Ballaststoffen zugerechnet werden. Eine Reihe dieser Stoffe wird jedoch von Bakterien des Dickdarms unter Bildung kurzkettiger Säuren (2:0, 3:0, 4:0) abgebaut, die dann absorbiert werden, wobei der Energiegewinn mit 2 kcal/g halb so hoch ist wie bei den verdaulichen Kohlenhydraten. Bei den Ballaststoffen, die dem Fettaustausch dienen können, beträgt der Energiewert (kcal/g): Weizenkleie (1,5), Gerstenkleien (0,9), Haferkleie (0,1), Apfelfasern (1,6), Sojakleie (0,7), Erbsenfasern (0,2). Der Geschmack der Präparate muß bei der Herstellung von Lebensmitteln beachtet werden. Zu den Fettaustauschstoffen auf Kohlenhydratbasis gehört die resistente Stärke (cf. 4.4.4.14.6), die bei der Retrogradation von Stärke entstehen kann, die aber auch in manchen Früchten vorkommt, z.B. Bananen. Eine Rolle spielen aber auch Fructosepolymere (cf. 4.4.4.22.1), Pektin (cf. 4.4.4.13), modifizierte Stärke und Cellulose, z.B. Carboxymethylcellulose (4.4.4.17.2).
Aus Maisstärke werden z.B. nicht-süße Oligosaccharide (Maltodextrine, DE 5) gewonnen, die sich vollständig in heißem Wasser lösen. Bei Abkühlung der Lösung entsteht ein Gel, dessen Textur einem Speiseöl ähnelt. Es kann teilweise das Fett ersetzen, z.B. bei Margarine, wobei eine Reduktion des Energiegehaltes um 35% möglich ist.

8.16.2 Synthetische Fettersatzstoffe

Energetisch ineffiziente Fettersatzstoffe können grundsätzlich wie folgt hergestellt werden:

- Ersatz des Glycerins durch andere Alkohole,
- Ersatz der üblichen Fettsäuren durch verzweigte, mehrbasige oder besonders langkettige Carbonsäuren,
- Einführung inverser Esterbindungen (Retrofette),
- Einsatz von Ether- anstelle der Esterbindungen.

8.16.2.1 Kohlenhydratpolyester

Mono-, Oligo- und Polysaccharide ergeben durch Veresterung mit Fettsäuren fettähnliche Produkte. Ausgangsmaterial ist meist Saccharose als Acetat vorliegend, die mit Fettsäurealkylestern in Gegenwart von Alkalimetallen geschmolzen wird. Der Veresterungsgrad der Saccharose soll hoch sein, da sonst die Esterbindungen im Magen-Darm-Trakt hydrolysiert werden. Im bekanntesten Produkt, *Olestra*®, sind 6–8 OH-Gruppen mit Fettsäuren 8:0–12:0 verestert. Es ist geschmacksneutral und thermisch stabil, so daß es beim Backen und Braten so hoch wie ein Speisefett erhitzt werden kann.

8.16.2.2 Retrofette

Es handelt sich um Ester mehrwertiger Säuren (z.B. Malonsäure, Citronensäure, Propan-1,2,3-tricarbonsäure, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure) mit langkettigen Alkoholen.

8.17 Dickungsmittel, Gelbildner, Stabilisatoren

Eine Reihe von Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden erhöht bereits in geringen Konzentrationen die Viskosität von Systemen, bildet Gele und stabilisiert Emulsionen, Suspensionen und Schäume. Die Verbindungen wirken auch als Kristallisationsverzögerer (z.B. bei Zuckerwaren und bei Speiseeis) und sind zur Verkapselung von Aromen bei Trockenprodukten geeignet. Diese Eigenschaften machen Polysaccharide zu wichtigen Hilfsmitteln bei der Verarbeitung, Lagerung und Zubereitung von Lebensmitteln. Alle bedeutungsvollen Verbindungen, ihre Eigenschaften und Anwendungen werden im Kapitel Kohlenhydrate ausführlich behandelt. Unter den Proteinen ist Gelatine ein für den Lebensmittelbereich wichtiger Gelbildner (cf. 12.3.2.3.1).

8.18 Feucht- und Weichhaltungsmittel

Einige Polyole (1,2-Propandiol, Glycerin, Mannir, Sorbit) spielen auf Grund ihrer hygroskopischen Eigenschaften als Feucht- und Weichhaltungsmittel sowie als Kristallisationsverzögerer vor allem bei Süßwaren eine Rolle. Vor der Trocknung zugesetzt (Glycerin, Sorbit), können sie die Rehydratation von Trockenprodukten verbessern.

8.19 Mittel zur Erhaltung der Rieselfähigkeit

Produkte wie Speisesalz, Würzsalze (z.B. Mischungen aus Zwiebelpulver, Knoblauchpulver und Speisesalz), Gemüse- und Obstpulver, Trockensuppen und Trockensoßen, Backpulver, neigen zum Zusammenbacken. Mit einer Reihe von Verbindungen, die entweder Wasser adsorbieren oder einen hydrophoben Schutzfilm liefern, kann die Rieselfähigkeit erhalten werden. Zu diesen Verbindungen gehören Natrium-, Kalium- und Calciumhexacyanoferrat(II), Calciumsilicate ($CaSiO_3 \times n\ H_2O$), Natriumsilicoaluminate, Tricalciumphosphat, Magnesiumsilicate und Magnesiumcarbonat.

8.20 Bleichmittel

Eine Bleichung spielt vor allem bei Mehl eine Rolle. Die Oxidation der farbgebenden Carotinoide kann durch eine Reihe von Verbindungen erfolgen, die zum Teil gleichzeitig auch zu einer Verbesserung der Backeigenschaften führen. Beispiele für eingesetzte Oxidationsmittel sind Benzoylperoxid, Cl_2, ClO_2, NOCl, NO_2, N_2O_4. Auch Lipoxygenase hat bleichende Wirkung.

8.21 Klärhilfsmittel

Bei Getränken, z.B. Fruchtsäften, Bier, Wein, können Trübungen und Sedimente auftreten, an denen phenolische Verbindungen, Pektine und Proteine beteiligt sind. Die genannten Erscheinungen können durch partiellen enzymatischen Abbau der Pektine und Proteine, aber auch durch Entfernung von Phenolen mit Hilfe von Gelatine, Polyamiden oder Polyvinylpyrrolidon sowie durch Entfernung von Proteinen mit Hilfe von Bentonit oder Tannin bekämpft werden. Bentonit besteht aus wasserhaltigem Aluminiumsilikat, $Al_2SiO_9(OH)_x$, und wechselnden Mengen von Eisen-, Calcium- und Magnesiumsalzen.

8.22 Treibgase, Schutzgase

Bei oxidationsempfindlichen Lebensmitteln kann die Lagerung unter Schutzgasen (N_2,CO_2) eine geeignete Methode zur Haltbarkeitsverlängerung sein.

Flüssige Lebensmittel können in Druckdosen verpackt werden und mit Hilfe von Treibgasen als Creme oder Paste (z.B. Käsecreme, Ketchup), Schaum (z.B. Schlagsahne) oder Nebel (z.B. Gewürzextrakte in Öl) abgegeben werden. Als Treibgase werden N_2, N_2O und CO_2 verwendet. N_2 wird auf Grund seiner geringen Löslichkeit in Wasser und Fett bevorzugt da eingesetzt, wo eine Schaumbildung unerwünscht ist (Ketchup). N_2O und CO_2 begünstigen dagegen wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit bei Druckentlastung die Schaumbildung (Schlagsahne).

8.23 Literatur

Anonymus: Fat substitute update. Food Technol. *44* (3), 92 (1990)

Ariyoshi, Y., Kohmura, M., Hasegawa, Y., Ota, M., Nio, N.: Sweet peptides and proteins: Synthetic studies. ACS Symposium Series *450*, p. 41 (1991)

Bär, A., Borrego, F., Castillo, J., del Rio, J.A.: Neohesperidin dihydrochalcone: Properties and applications. Lebensm. Wiss. Technol. *23*, 371 (1990)

Beets, M.G.J.: Structure-activity relationships in human chemoreception. Applied Science Publ.: London. 1978

Belitz, H.-D., Chen, W., Jugel, H., Treleano, R., Wieser, H., Gasteiger, J., Marsili, M.: Sweet and bitter compounds: Structure and taste relationship. In: Food taste chemistry (Ed.: Boudreau, J.C.), ACS Symposium Series 115, p. 93, American Chemical Society: Washington, D.C. 1979

Belitz, H.-D., Chen, W., Jugel, H., Stempfl, W., Treleano, R., Wieser, H.: Structural requirements for sweet and bitter taste. In: Flavour '81 (Ed.: Schreier, P.), p. 741, Walter de Gruyter: Berlin. 1981

Belitz, H.-D., Chen, W., Jugel, H., Stempfl, W., Treleano, R., Wieser, H.: QSAR of bitter tasting compounds. Chem. Ind. *1983*, 23

Birch, G.G., Brennan, J.G., Parker, K.J. (Eds.): Sensory properties of foods. Applied Science Publ.: London. 1977

Branen, A.L., Davidson, P.M., Salminen, S. (Eds.): Food Additives. Marcel Dekker: New York. 1990

Buchta, K.: Lactic acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 409, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Compadre, C.M., Pezzuto, J.M., Kinghorn, A.D.: Hernandulcin: an intensely sweet compound discovered by review of ancient literatur. Science *227*, 417 (1985)

Deutsche Forschungsgemeinschaft: Bewertung von Lebensmittelzusatz- und -inhaltsstoffen. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim. 1985

Furia, T.E. (Ed.): Handbook of food additives. 2nd edn., CRC Press: Cleveland, Ohio. 1972

Gardner, D.R., Sanders, R.A.: Isolation and characterization of polymers in heated olestra and olestra/triglyceride blend. J. Am. Oil Chem. Soc. *67*, 788 (1990)

Glandorf, K.K., Kuhnert, P., Lück, E.: Handbuch Lebensmittelzusatzstoffe. Behr's Verlag, Hamburg, 1999

Glowaky, R.C., Hendrick, M.E., Smiles, R.E., Torres, A.: Development and uses of Alitame: A novel dipeptide amide sweetener. ACS Symposium Series *450*, p. 57 (1991)

Gould, G.W. (Ed.): Mechanisms of action of food preservation procedures. Elsevier Applied Science: London (1989)

Griffin, W.C., Lynch, M.J.: Surface active agents. In: Handbook of food additives, 2nd edn. (Ed.: Furia, T.E.), p. 397, CRC Press: Cleveland, Ohio. 1972

Haberstroh, H.-J., Hustede, H.: Weinsäure. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 24, S. 431, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Herbert, R.A.: Microbial growth at low temperatures. In: Gould, G.W. (Ed.) Mechanism of action of food preservation procedures, p. 71. Elsevier Applied Science: London (1989)

Heusch, R.: Emulsionen. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 10, S. 449, Verlag Chemie: Weinheim. 1975

Iyengar, R.B., Smits, P., Van der Ouderas, F., Van der Wel, H., Van Brouwershaven, J., Ravestein, P., Richters, G., von Wassenaar, P.D.: The complete amino-acid sequence of the sweet protein Thaumatin I. Eur. J. Biochem. *96*, 193 (1979)

Jenner, M.R.: Sucralose: How to make sugar sweeter. ACS Symposium Series *450*, p. 68 (1991)

Kim, S.-H., Kang, C.-H., Cho, J.-M.: Sweet proteins: Biochemical studies and genetic engineering. ACS Symposium Series *450*, p. 28 (1991)

Köhler, P.: Synthetische Emulgatoren für Backwaren. Untersuchungen zur Wirksamkeit von DATEM und seinen Komponenten. Habilitationsschrift, TU München, 1999

Köhler, P., Grosch, W.: Study of the effect of DATEM. 1. Influence of fatty acid chain length on rheology and baking. J. Agric. Food Chem. *47*, 1863 (1999)

Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Berichte des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses (Sechzehnte Folge) – Süßstoffe: Brüssel. 1985

Lancet, D., Ben-Arie, N.: Sweet taste transduction. A molecular-biological analysis. ACS Symposium Series *450*, p. 226 (1991)

Lange, H., Kurzendorfer, C.-P.: Zum Mechanismus der Stabilisierung von Emulsionen. Fette Seifen Anstrichm. *76*, 120 (1974)

Larsson, K., Friberg, S.E.: Food emulsions. 2. Aufl., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1990

Lucca, P.A., Tepper, B.J.: Fat replacers and the functionality of fat in foods. Trends Food Sci. Technol. *5*, 12 (1994)

Lück, E.: Chemische Lebensmittelkonservierung. Springer-Verlag: Berlin. 1977

Maga, J.A.: Flavor potentiators. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *18*, 231 (1982/83)

Nofre, C., Tinti, J.-M.: Sweetness reception in man: the multipoint attachment theory. Food Chem. *56*, 263 (1996)

Ottinger, H., Soldo, T., Hofmann, T.: Systematic studies on structure and physiological activity of cyclic-keto enamines, a novel class of „cooling" compounds. J. Agric. Food Chem. *49*, 5383 (2001).

Owens, W.H., Kellogg, M.S., Klade, C.A., Madigan, D.L., Mazur, R.H., Muller, G.W.: Tetrazoles as carboxylic acid surrogates: High-potency sweeteners. ACS Symposium Series *450*, p. 100 (1991)

Powrie, W.D., Tung, M.A.: Food dispersions. In: Principles of food science, part I (Ed.: Fennema, O.R.), p. 539, Marcel Dekker, Inc.: New York. 1976

Röhr, M., Kubicek, C.P., Kominek, J.: Citric acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 419, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Röhr, M., Kubicek, C.P., Kominek, J.: Gluconic acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 455, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Rohse, H., Belitz, H.-D.: Shape of sweet receptors studied by computer modeling. ACS Symposium Series *450*, p. 176 (1991)

Rosival, L., Engst, R., Szokolay, A.: Fremd- und Zusatzstoffe in Lebensmitteln. VEB Fachbuchverlag: Leipzig. 1978

Rymon Lipinski, G.-W. v.: Süßstoffe und Zuckeraustauschstoffe. Lebensmittelchemie *48*, 34 (1994)

Schuster, G. (Hrsg.): Emulgatoren für Lebensmittel. Springer-Verlag: Berlin. 1985

Schwall, H.: Milchsäure. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 17, S. 1, Verlag Chemie: Weinheim. 1979

Shallenberger, R.S., Acree, T.E.: Chemical structure of compounds and their sweet and bitter taste. In: Handbook of sensory physiology, Vol.

IV, Part 2 (Ed.: Beidler, L.M.), p. 221, Springer-Verlag: Berlin. 1971

Shallenberger, R.S.: The AH, B glycophore and general taste chemistry. Food Chem. *56*, 209 (1996)

Souci, S.W., Mergenthaler, E.: Fremdstoffe in Lebensmittel. J.F. Bergmann Verlag: München. 1958

Tinti, J.-M., Nofre, C.: Design of sweeteners: A rational approach. ACS Symposium Series *450*, p. 88 (1991)

Walters, D.E., Orthoefer, F.T., DuBois, G.E. (Eds.): Sweeteners – Discovery, Molecular Design and Chemoreception. ACS Symposium Series *450*, American Chemical Society: Washington, D.C. 1991

Van der Wel, H., Bel, W.J.: Effect of acetylation and methylation on the sweetness intensity of Thaumatin I. Chem. Senses Flavor *2*, 211 (1976)

Yamashita, H., Theerasilp, S., Aiuchi, T., Nakaya, K., Nakamura, Y., Kurihara, Y.: Purification and complete amino acid sequence of a new type of sweet protein with taste-modifying activity; curulin. J. Biol. Chem *265*, 15770 (1990)

Zunft, H.-J.F., Ragotzky, K.: Strategien zur Fettsubstitution in Lebensmitteln. Fett/Lipid *99*, 204 (1997)

9 Kontamination von Lebensmitteln

9.1 Allgemeines

In Lebensmittel können aus verschiedenen Gründen und auf verschiedenen Wegen Verbindungen gelangen, die wegen ihrer Toxizität besondere Aufmerksamkeit erfordern. Es sind dies z.B.

- Bestandteile von Emissionen, die bei Verbrennungen und bei anderen technischen Prozessen auftreten (toxische Spurenelemente, radioaktive Nuklide, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Dioxine),
- Komponenten aus Verpackungsmaterialien und aus anderen, in größerem Umfang verwendeten Stoffen (Monomere sowie Weichmacher und andere Hilfsstoffe bei Kunststoffen, polychlorierte Biphenyle, Reinigungs- und Desinfektionsmittel),
- Toxische Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen (Enterotoxine, Mykotoxine),
- Rückstände von Pflanzenschutzmitteln (PSM),
- Rückstände von Tierarzneimitteln und Zusätzen zu Futtermitteln.

Weiterhin können sich toxische Verbindungen in Lebensmitteln oder auch erst im menschlichen Verdauungstrakt durch Reaktionen zwischen Inhaltsstoffen bilden (Nitrosamine).
Notwendige Maßnahmen zur Verminderung von Kontaminationen sind u.a.:

- Analytische Erfassung von Kontaminationen auf möglichst breiter Basis und mit möglichst großer Empfindlichkeit,
- Ermittlung der Kontaminationswege,
- Legislative Schritte (Verbot oder Einschränkung der Verwendung von Stoffen bzw. Prozessen, Festsetzung von Höchstmengen).

Die toxikologische Bewertung der Kontamination von Lebensmitteln kann aus mehreren Gründen schwierig sein. Zunächst liegen nicht für alle Stoffe ausreichende Daten vor. Weiterhin ist ein Zusammenwirken verschiedener Stoffe, gegebenenfalls einschließlich ihrer Folgeprodukte, nicht auszuschließen. Auch hängen mögliche Wirkungen nicht zuletzt vom Alter, Geschlecht, Gesundheitszustand und von den Verzehrsgewohnheiten der Konsumenten ab. Aus diesen Gründen wird bei allen Aussagen über „duldbare Konzentrationen“ mit einem großen Sicherheitsfaktor gearbeitet.
Die Prüfung der Toxizität von Stoffen umfaßt heute im allgemeinen die Ermittlung der

- akuten Toxizität, meist als „mittlere letale Dosis“ (LD_{50}) ausgedrückt,
- subakuten Toxizität in Fütterungsversuchen über vier Wochen,
- chronischen Toxizität in Fütterungsversuchen von 6 Monaten bis zu 2 Jahren.

Bei den Untersuchungen zur chronischen Toxizität wird insbesondere auf mögliche karzinogene, mutagene und teratogene Wirkungen geachtet. Die Versuche werden mit mindestens zwei Tierarten durchgeführt, von denen eine nicht zu den Nagern gehören soll.
Die obere Grenze des Dosisbereichs einer Substanz, in dem auch bei lebenslanger Zufuhr und bei Beobachtung mehrerer Generationen keine Wirkungen nachgewiesen werden können, wird als „No Observed Adverse Effect Level“ (NOAEL, mg/kg Körpergewicht des Versuchstieres/Tag oder mg/kg Futter/Tag) bezeichnet. Er kann als Grundlage der Risikoabschätzung für den Menschen bei allen Substanzen dienen, für die im Tierversuch eine Dosis-Wirkungsbeziehung nachgewiesen wurde. Durch Multiplikation von NOAEL mit einem Sicherheitsfaktor (SF: 10^{-1} bis 5×10^{-4}, meist 10^{-2}), mit dem besonders empfindliche Personen, extreme Abweichungen vom durchschnittlichen Verzehr und andere unbekannte Faktoren in Rechnung gestellt werden, ergibt

sich die toxikologisch akzeptable Dosis. Sie wird als akute RfD (*Reference Dose* in mg/kg Körpergewicht (KG)/Tag) angegeben bzw. als *Acceptable Daily Intake* (ADI).

RfD: Die akute RfD ist die geschätzte Menge einer im Lebensmittel vorhandenen chemischen Verbindung bezogen auf das Körpergewicht, die auf Grundlage aller zum Zeitpunkt der Abschätzung bekannten Fakten über einen kurzen Zeitraum (in der Regel während einer Mahlzeit oder eines Tages) ohne ein für den Verbraucher erkennbares Gesundheitsrisiko aufgenommen werden kann.

ADI: Der ADI-Wert bezeichnet die Menge eines Stoffes, die der Konsument täglich und lebenslang über Lebensmittel ohne erkennbaren Schaden für die Gesundheit aufnehmen kann.

Aus den RfD können unter Berücksichtigung der Verzehrsgewohnheiten „Duldbare Konzentrationen" (DK) von Substanzen für einzelne Lebensmittel berechnet werden:

$$DK = \frac{NOAEL \times FV}{SF} \times \frac{KG}{VM \times ZSF}$$

DK: Toxikologisch duldbare Konzentration für einzelne Lebensmittel (mg/kg Lebensmittel)

NOAEL: No Observed Adverse Effect Level (mg/kg Futter)

FV: Futteraufnahme der Versuchstiere pro Tag (kg Futter/kg Körpergewicht)

SF: Sicherheitsfaktor (10–2000, meist 100)

KG: Körpergewicht eines Erwachsenen (50–80 kg)

VM: Täglich verzehrte Menge des Lebensmittels, für das die DK ermittelt werden soll (kg)

ZSF: Zusätzlicher Sicherheitsfaktor (bis 10) für besonders empfindliche Personen, wie Kinder, Kranke.

Durch Rechtsvorschriften festgelegte Höchstmengen (MRL, *maximum residue limit* in mg/kg Lebensmittel) liegen vielfach noch unter diesen toxikologisch duldbaren Höchstmengen, da weitere Gesichtspunkte in die Berechnung eingehen, z.B. bei den Pestiziden die „bei guter landwirtschaftlicher Praxis" erforderlichen Mengen.

Zur Überprüfung des Risikos, das von Kontaminanten, z.B. Pestiziden ausgeht, wird der ADI- mit dem NEDI- bzw. IEDI-Wert (*national* bzw. *international estimated daily intake*) verglichen. Wenn der zuletzt genannte Wert höher ist als der ADI, dann wird untersucht, ob tatsächlich ein Risiko besteht, was gegebenenfalls weitere Maßnahmen nach sich ziehen würde.

Zur frühzeitigen Erkennung einer eventuellen Gefährdung durch unerwünschte Stoffe wie Pflanzenschutzmittel (PSM), Schwermetalle und andere Kontaminanten wird in vielen Ländern ein Lebensmittel-Monitoring durchgeführt. Lebensmittel aus den wichtigsten Warengruppen werden wiederholt auf das Vorkommen bestimmter Kontaminanten untersucht. Die Ergebnisse werden im Internet veröffentlicht; cf. www.bvl.bund.de

9.2 Toxische Spurenelemente

9.2.1 Arsen

Unter den Gesichtspunkten Häufigkeit in der Umwelt, toxische Aktivität und Wahrscheinlichkeit, daß der Mensch dem Stoff ausgesetzt ist, nahm Arsen in den USA 1999 den ersten Platz unter den gefährlichen Stoffen ein. Es folgten Blei, Quecksilber, Vinylchlorid, Benzol, PCBs, Cadmium und Benzo[α]pyren (Quelle: Agency for Toxic Substances and Desease Registry, ATSDR). Die Menge Arsen, die bei oraler Einnahme wahrscheinlich nicht riskant ist, wird auf 0,3 μg/kg Körpergewicht/Tag geschätzt. Es darf nicht übersehen werden, daß Arsen auch zu den Ultraspurenelementen gezählt wird (cf. 7.3.3.5).

9.2.2 Quecksilber

Für Quecksilbervergiftungen, die durch Lebensmittel ausgelöst werden, kommen nur organische Quecksilbervergiftungen in Frage, z.B. Dimethylquecksilber (CH_3—Hg—CH_3), Methylquecksilbersalze (CH_3—Hg—X, X = Chlorid, Phosphat), Phenylquecksilbersalze (C_6H_5—Hg—X, X = Chlorid, Acetat). Diese Verbindungen sind lipidlöslich, leicht resorbierbar, werden in den Erythrocyten und im Zentralnervensystem gespeichert und sind sehr toxisch. Einige der genannten Verbindungen werden als Fungizide und

als Saatbeizmittel verwendet. Methylquecksilberverbindungen werden auch aus anorganischen Quecksilberverbindungen durch Mikroorganismen synthetisiert, die in Sedimenten von Gewässern vorkommen. Der Gehalt an diesen Verbindungen kann deshalb bei Fischen und anderen in Wasser lebenden Organismen relativ hoch sein.
Der natürliche Quecksilbergehalt in der Umwelt ist in den letzten 50 Jahren praktisch konstant geblieben. Vergiftungsfälle (Japan, Irak) konnten auf den Verzehr von Fischen, die durch stark quecksilberhaltige Industrieabwässer kontaminiert waren und auf den Verzehr von gebeiztem Saatgut zurückgeführt werden. Als duldbare Wochendosis für einen Erwachsenen (70 kg) werden 0,35 mg Quecksilber angesehen, davon höchstens 0,2 mg als Methylquecksilber. Über die durchschnittliche Aufnahme von Quecksilber mit Lebensmitteln, die praktisch nur über den Verzehr von Fisch erfolgt, informiert Tab. 9.1.

Tabelle 9.1. Zufuhr von Blei, Quecksilber und Cadmium durch Verzehr von Lebensmitteln[a]

Land	Jahr[b]	µg/Person × Woche
	Blei	
Deutschland	1988–92	85–544
Finnland	1975–78	460
	um 1990	85
Großbritannien	1994	170
Niederlande	1988–89	168–175
Schweden	1987	119
USA	1990–91	29
	Quecksilber	
Deutschland	1986	117
	1988	< 70
	1988	8,61[c]
Großbritannien	1994	28
Niederlande	1984–86	5
Schweden	1987	13
USA	1986–1991	19,5
	Cadmium	
Deutschland	1986	192
	1988–91	49–99
Großbritannien	1994	96
Japan	1992	189–245
Niederlande	1988–89	84–112
Schweden	1987	84
USA	1986–91	90

[a] Quelle: J.F. Diehl (cf. Literatur Kapitel 9).
[b] Jahr der Erhebung.
[c] Bei täglichem Fischkonsum.

9.2.3 Blei

Die Kontamination der Umwelt mit Blei ist durch die Industrialisierung und durch die Verwendung von bleihaltigen Antiklopfmitteln bei Kraftstoffen gestiegen. Das Antiklopfmittel Bleitetraethyl, $(C_2H_5)_4Pb$, gibt bei der Verbrennung PbO, $PbCl_2$ und andere anorganische Bleiverbindungen. Die Hauptmenge dieser Bleiverbindungen wird in einem ca. 30 m breiten Streifen beidseits von Straßen abgeschieden, wobei die Konzentration mit der Entfernung von der Fahrbahn stark abnimmt. Sie ist z.B. bei stark befahrenen Straßen in 100 m Entfernung in der Atmosphäre um den Faktor 10, im Boden und in Pflanzen um den Faktor 20 kleiner als unmittelbar neben der Fahrbahn. Die Senkung der Konzentration an bleihaltigen Antiklopfmitteln und die Verwendung bleifreier Kraftstoffe hat bereits zu einer Verringerung der Kontamination geführt.
Die gestiegene Kontamination der Umwelt hat allerdings den Bleigehalt von Lebensmitteln nicht wesentlich erhöht, da der Boden Blei im allgemeinen gut festhält, so daß die Kontamination von Pflanzen nicht proportional zur Kontamination des Bodens steigt. Gemüse mit großer Oberfläche (Spinat, Grünkohl) können größere Bleimengen enthalten, wenn sie in der Nähe von Emissionsquellen angebaut werden. Beim Übergang von der Pflanze zum Tier erfolgt keine Anreicherung. Ein großer Teil des aufgenommenen Bleis wird mit den Faeces ausgeschieden.
Weitere Kontaminationsquellen sind bleihaltige Zinngefäße, gelötete Konservendosen und bleihaltige Glasuren, insbesondere wenn sie mit sauren Lebensmitteln in Berührung kommen. Dieser Kontaminationsweg spielt aber heute keine große Rolle mehr.
Als duldbare Wochendosis für einen Erwachsenen (70 kg) werden 1,75 mg Blei angesehen. Über die Aufnahme von Blei mit der Nahrung informiert Tab. 9.1.
Untersuchungen an Haaren und Knochen haben gezeigt, daß die Bleibelastung des Menschen in vorindustrieller Zeit offensichtlich größer war als heute. Mögliche Ursachen sind in der Verwen-

dung von Blei für Wasserleitungsrohre, bleihaltigem Zinngeschirr und bleihaltigen Glasuren zu sehen.

9.2.4 Cadmium

$Cd^{2\oplus}$-Ionen werden im Gegensatz zu $Pb^{2\oplus}$- und $Hg^{2\oplus}$-Ionen von Pflanzen leicht aufgenommen und verteilen sich im Gewebe gleichmäßig, so daß eine Dekontamination durch Entfernung von Hüllen oder äußeren Blättern, wie z.B. bei Blei, nicht möglich ist. Größere Mengen Cadmium können bestimmte Wildpilze (Anisegerling, Schafegerling, Riesenchampignon), Erdnüsse und Leinsamen enthalten. Die Aufnahme von Cadmium beim Verzehr von Leinsamen ist um so größer, je stärker er zerkleinert ist. Als Kontaminationsquellen kommen Industrieabwässer und Klärschlamm, der als Düngemittel verwendet wird, in Frage. Bei Langzeitaufnahmen von Cadmium kommt es zu einer Speicherung im menschlichen Organismus, vorwiegend in Leber und Niere, die ab 0,2–0,3 mg Cd/g Nierenrinde u.a. zu Tubulusschäden führt. Als duldbare Wochendosis für einen Erwachsenen (70 kg) werden 0,49 mg Cadmium angesehen. Über die Aufnahme von Cadmium mit der Nahrung informiert Tab. 9.1. Insgesamt zeigen die Konzentrationen der toxischen Spurenelemente Blei, Quecksilber und Cadmium eine fallende Tendenz in der Nahrung, je neuer die betreffende Untersuchung ist. Dies liegt zum Teil an der Verbesserung der Spurenanalytik, zum Teil aber auch an einer echten Abnahme in Lebensmitteln.

9.2.5 Radionuklide

Abschätzungen ergaben, daß die durchschnittliche Strahlenexposition (Gonadendosis) eines Menschen in der BRD 1975 bei 1,72 mGy/Jahr lag. Davon entfielen 0,21 mGy auf inkorporierte natürliche Radionuklide (ca. 90% auf ^{40}K, der Rest auf ^{14}C u.a.), < 0,01 mGy auf inkorporierte Radionuklide aus Kernwaffenversuchen, und zwar ca. 50% auf ^{137}Cs und ca. 50% auf ^{90}Sr, ^{14}C und Tritium. ^{137}Cs und ^{90}Sr treten als Begleiter von Kalium bzw. Calcium auf. Die Kontamination von Lebensmitteln erreichte in der BRD 1964/65 ein Maximum. Die Aufnahme mit der Gesamtnahrung lag damals pro Tag und Person bei 9 Bq ^{137}Cs und 1 Bq ^{90}Sr. Bis zum Reaktorunfall von Tschernobyl im April 1986 lag die Aufnahme auf Grund der Tatsache, daß seit 1963 Kernwaffentests von den USA und der Sowjetunion nur noch unterirdisch durchgeführt werden dürfen, nur noch bei weniger als 10% dieser Werte, so daß Rückstände von Radionukliden in Lebensmitteln ohne gesundheitliche Bedeutung waren. Die durch den Unfall in Tschernobyl verursachte zusätzliche Aufnahme von Radionukliden mit der Nahrung wird für 1986 (Kinder bis 1 Jahr/Erwachsene) auf 1 779/4 598 Bq/Jahr an ^{131}I, 986/1 758 Bq/Jahr an ^{134}Cs und 1 849/3 399 Bq/Jahr an ^{137}Cs, die dadurch bedingte zusätzliche effektive Äquivalentdosis für Menschen in der BRD auf 0,04–0,26 mSv geschätzt. Die natürliche Strahlenbelastung liegt vergleichsweise bei 2 mSv pro Jahr, von denen 0,38 mSv/Jahr durch Radionuklide in der Nahrung bedingt sind. Vorsorglich wurden für Milch und Gemüse Aktivitätshöchstwerte von 500 Bq/l bzw. 250 Bq/kg festgesetzt. Zum Vergleich sei die Aktivität der natürlichen Radionuklide (überwiegend ^{40}K) in Lebensmitteln genannt: Milch 40–50 Bq/kg, Milchpulver 400–500 Bq/kg, Fruchtsaftkonzentrat 600–800 Bq/kg, löslicher Kaffee (Pulver) > 1 000 Bq/kg.
Durch den weltweit zunehmenden Betrieb von Kernenergieanlagen wird die Tritiummenge in der gesamten Biosphäre weiter steigen.

9.3 Toxische Verbindungen mikrobieller Herkunft

9.3.1 Lebensmittelvergiftungen bakteriellen Ursprungs

Die Mehrzahl der Lebensmittelvergiftungen (60−90%) ist bakteriellen Ursprungs. Zu unterscheiden ist zwischen durch Lebensmittel verursachten

- Intoxikationen, z.B. durch *Clostridium botulinum, Staphylococcus aureus*,
- Erkrankungen infolge massiver Verunreinigung mit fakultativ pathogenen Keimen, wie z.B. *Clostridium perfringens, Bacillus cereus*,

Tabelle 9.2. Lebensmittelvergiftungen durch bakterielle Toxine

Mikroorganismen	*Staphylococcus aureus*	*Clostridium botulinum*	*Bacillus cereus*	*Clostridium perfringens*	*E. coli 0157:H7*
Wachstumsbedingungen					
Temperaturbereich	10–45 °C	4–35 °C	10–45 °C	12–52 °C	8–45°C
pH-Bereich	4,5	5		5–8,5	4,0–7,5
Toxin					
Art	Protein	Protein	Lipid(?)	Protein	Protein
Wirksame Menge	0,5–1 µg	0,1–1 µg	10^8 Keime/g	10^6 Keime/g	
Stabilität	relativ thermostabil	thermolabil, Inaktivierung durch 80 °C/30 min, 100 °C/5 min			
Inkubationszeit	2–6 h	1–3 d	1–12 h	8–24 h	1 d
Dauer der Erkrankung	1–3 d	Tod nach 1–8 d, im Überlebensfall 6–8 Monate	0,5–1 d	0,5–1 d	1–3 d erste Symptome 2 d–? Krankheit
Symptome	Erbrechen Diarrhoe, Leibschmerzen	Lähmung der Nervenzentren des verlängerten Marks	Leibschmerzen, Übelkeit, Diarrhoe, Erbrechen	Diarrhoe, Bauchkrämpfe, Übelkeit Appetitlosigkeit	Schwere Diarrhoe Zerstörung der Erythrozyten
Lebensmittel, über die eine Vergiftung bevorzugt auftreten kann	Aufschnitt, geschnittener Käse, schwach saure Salate (Fleisch, Wurst, Geflügel, Käse, Kartoffel), Mayonnaise, Cremefüllungen bei Backwaren	Hausgemachte Fleischkonserven, große Knochenschinken, aufgeschnittene Wurst, Forellenfilets, Konserven grüner Bohnen	Gemeinschaftsverpflegung: Warmgehaltene Gerichte, getreidehaltige Gerichte (Mais, Reis)	Gemeinschaftsververpflegung: Aufgewärmte, lange warm gehaltene Fleischgerichte, lange warm gehaltene Desserts Puddings, Cremefüllungen bei Backwaren	Mangelhaft erhitztes Fleisch, rohe Milch, unpasteurisierter Apfelsaft, ungewaschenes Obst und Gemüse

- Infektionen durch *Salmonella spp., Shigella spp., Escherichia coli*
- Erkrankungen unklarer Ätiologie durch *Proteus spp., Pseudomonas spp.*

Die Wirkung der genannten Bakterien im Verdauungstrakt des Menschen geht auf Enterotoxine zurück, die in Exotoxine und in Endotoxine unterteilt werden.

Exotoxine werden vorwiegend von grampositiven Bakterien im Laufe der Entwicklung freigesetzt. Es handelt sich meist um Proteine mit Antigenspezifität, die sehr toxisch sind und nach einer gewissen Latenzzeit wirken. Dazu gehören die Toxine von *Clostridium botulinum, Cl. perfringens* und *Staphylococcus aureus*. In Tab. 9.2 sind einige Daten über diese Mikroorganismen und ihre Wirkungen zusammengestellt. Intoxikationen mit *St. aureus* gehören zu den häufigsten Lebensmittelvergiftungen, die mit Erbrechen, Durchfall und Magenschmerzen verlaufen und vorwiegend durch Lebensmittel tierischer Herkunft bedingt sind (Fleisch, Fleischprodukte, Geflügel, Käse, Kartoffelsalat, Kuchen).

Endotoxine werden vorwiegend von gramnegativen Bakterien produziert. Es handelt sich um Antigene, die fest an die Bakterienoberfläche gebunden sind und aus Protein-, Polysaccharid- und Lipidkomponenten bestehen. Die Wirkung tritt im allgemeinen ohne längere Latenzzeit ein. Zu dieser Gruppe gehören z.B. die Toxine der Erreger von Typhus, Paratyphus, Salmonellosen und bakterieller Ruhr. Die größte Bedeutung haben Salmonellosen, die z.B. durch infizierte Eiprodukte,

Tabelle 9.3. Mykotoxine

Pilz	Toxin[a]	Toxizität[b]	Wirkung	Vorkommen
Claviceps purpurea	Ergotalkaloide (I)		Ergotismus (Gangrän, Krämpfe)	Vorzugsweise Roggen, weniger Weizen
Aspergillus flavus *A. parasiticus*	Aflatoxine (II)	7,2 mg/kg (Ratte, oral)	Leberzirrhose, Leberkrebs	Erdnüsse, andere Nüsse (Mandeln, Paranüsse), Mais und andere Getreidearten, Futtermittel, Milch
Aspergillus versicolor *A. nidulans*	Sterigmatocystin (III)	120 mg/kg (Ratte, oral)	Leberkrebs	Mais, Weizen, Futtermittel
Penicillium expansum *P. urticae* *Byssochlamis nivea*, *B. fulva*	Patulin (IV)	35 mg/kg (Maus, oral)	Zellgift	Faules Obst, Fruchtsäfte
Aspergillus ochraceus *A. melleus*	Ochratoxin A (V)	20 mg/kg (Ratte, oral)	Fettleber, Nierenschäden	Gerste, Mais
Fusarium graminearum	Zearalenon (VI) (Fusariotoxin F_2)	0,1 mg/kg über 5 Tage (Schwein, oral[c])	Östrogen, Unfruchtbarkeit	Mais, andere Getreidearten, Futtermittel
Fusarium oxysporum *F. tricinctum*	Fusariotoxin T_2 (VII)	3,8 mg/kg (Ratte, oral)	Toxische Aleukie, Hämorrhagisches Syndrom	Getreide, Futtermittel
Fusarium roseum *F. graminearum*	Deoxynivalenol (VIII) (Vomitoxin)	70 mg/kg (Maus, i.p.)	Erbrechen	Getreide, Futtermittel
Fusarium moniliforme	Fumosin FB_1 und FB_2(IX)		Leberkrebs	Mais

[a] Die römischen Ziffern beziehen sich auf die Strukturformeln in Abb. 9.1. [b] Akute Toxizität (LD_{50}). [c] Östrogene Wirkung.

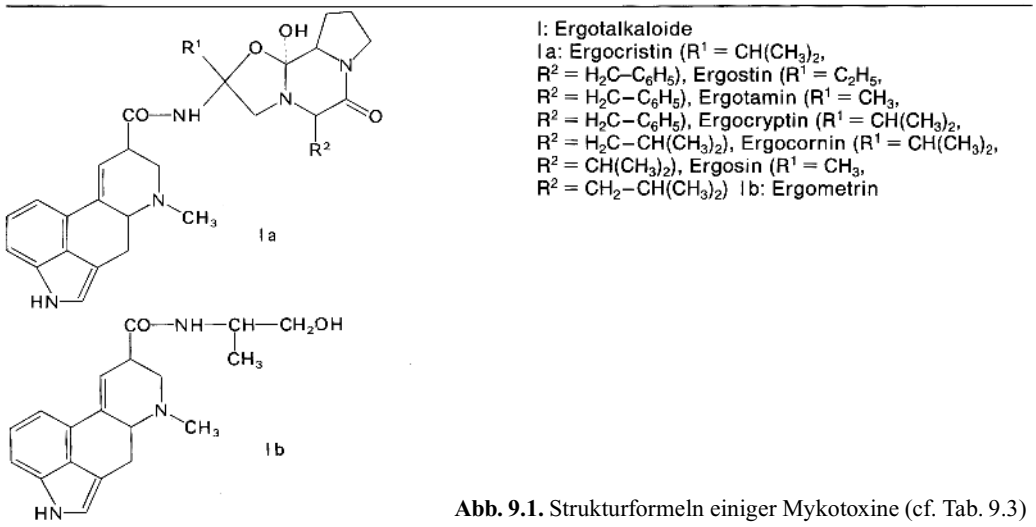
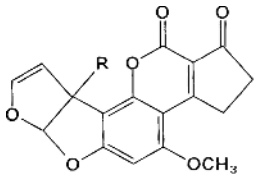
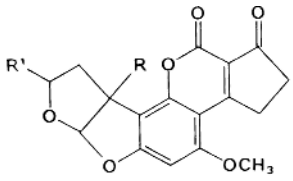


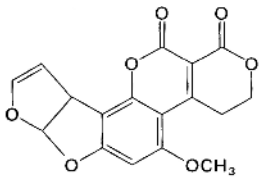
Abb. 9.1. Strukturformeln einiger Mykotoxine (cf. Tab. 9.3)



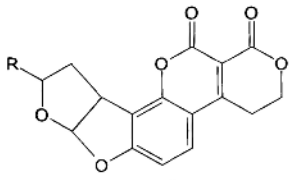
IIa



IIb



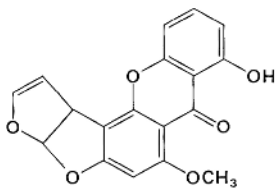
IIc



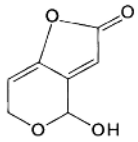
IId

II: Aflatoxine
IIa: Aflatoxin B_1 (R=H),
Aflatoxin M_1 (R=OH), IIb: Aflatoxin B_2
(R, R¹=H), Aflatoxin M_2 (R=OH, R¹=H),
Aflatoxin B_{2a} (R=H, R¹=OH), IIc: Aflatoxin G_1,
IId: Aflatoxin G_2 (R=H), Aflatoxin G_{2a} (R=OH)

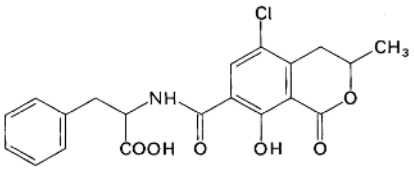
III: Sterigmatocystin
IV: Patulin



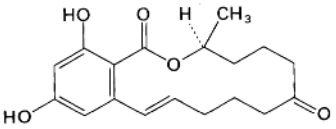
III



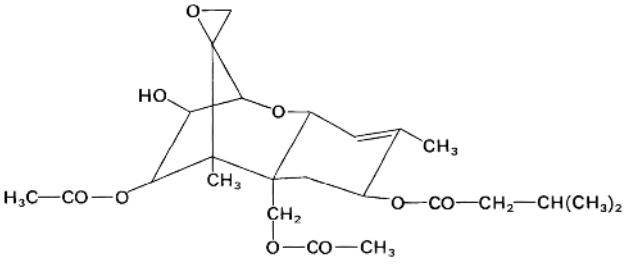
IV



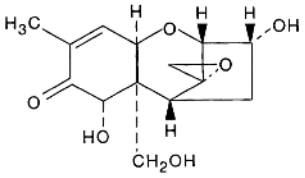
V



VI

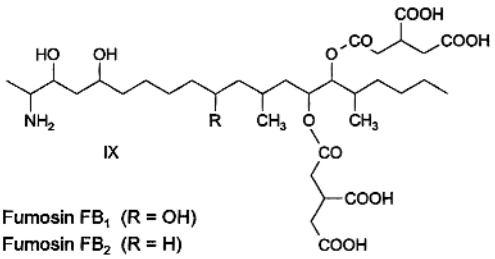


VII



VIII

V: Ochratoxin A
VI: trans-Zearalenon
VII: Fusariotoxin T_2
VIII: Vomitoxin



IX

IX: Fumosin FB_1 (R = OH)
Fumosin FB_2 (R = H)

Abb. 9.1. Strukturformeln einiger Mykotoxine (cf. Tab. 9.3) – Blatt 2

Gefriergeflügel, Hackfleisch, Konditoreiwaren und Kakao ausgelöst werden können. Besondere Beachtung hat inzwischen auch das Bakterium *E. coli* erlangt, das zunächst nur als Indikator für fäkale Verunreinigungen gedient hat. Zu dem Bakterium gehören enterotoxische Stämme, unter denen der 1983 entdeckte Stamm 0157:H7 besonders gefährlich ist (Tab. 9.2).

9.3.2 Mykotoxine

Es sind über 200 Mykotoxine bekannt, die von etwa 120 Schimmelpilzarten unter bestimmten Bedingungen produziert werden. In Tab. 9.3 sind Daten über einige Mykotoxine zusammengestellt, die im Zusammenhang mit Lebensmitteln besonderes Interesse beanspruchen. Die Strukturformeln sind in Abb. 9.1 zu finden.

Die durch *Claviceps purpurea* hervorgerufene Mutterkornvergiftung hatte früher Bedeutung, spielt heute aber infolge der Saatgutbeizung und der Reinigung des Brotgetreides vor der Vermahlung keine Rolle mehr. Die Verwendung von nicht sachgemäß gereinigtem Getreide im Haushalt ist aber äußerst gefährlich.

Die meisten Daten liegen über die durch verschiedene *Aspergillus spp.* produzierten hochtoxischen Aflatoxine vor, da Aflatoxin B_1 die stärkste bisher bekanntgewordene karzinogene Verbindung ist. Im Tierversuch (Ratte) erwies sich eine Tagesdosis von 10 μg/kg Körpergewicht bereits als wirksam. Vergleichsweise waren in entsprechenden Versuchen mit dem ebenfalls hochtoxischen Dimethylnitrosamin 750 μg/kg erforderlich. Primär ist pflanzliches Material kontaminiert, wobei Nüsse und Obst besonders anfällig sind.

Über kontaminierte Futtermittel gelangen Aflatoxine aber auch in tierische Produkte, vorwiegend in Milch. Die Kuh metabolisiert aufgenommene Aflatoxine der B-Gruppe zu solchen der M-Gruppe, die ebenfalls karzinogen sind. Das aus Futtergetreide stammende nephrotoxische Ochratoxin A findet sich bei Schlachtschweinen vorwiegend im Blut und im Nierengewebe, aber auch in der Muskulatur und im Leber- und Fettgewebe.

Im Rahmen des Lebensmittel-Monitorings 1995–2002 sind über 40 Lebensmittel auf das Vorkommen von Aflatoxinen, Deoxynivalenol, Fumosinen, Patulin, Ochratoxin A und Zeralenon untersucht worden. In 21 % der Proben wurden einzelne Mykotoxine nachgewiesen, wobei Pistazien besonders auffällig waren.

Eine Abschätzung des gesundheitlichen Risikos durch Mykotoxine ist für die Aflatoxine nicht sinnvoll, da es sich bei ihnen um erbgutschädigende und krebserregende Stoffe handelt, für die es keine Schwelle gibt, unterhalb der keine schädliche Wirkung zu beobachten ist. Möglich war eine Beurteilung von Deoxynivalenol und Ochratoxin A, wobei für sie unter Vorbehalt (*provisional*) definierte Referenzwerte angenommen wurden. Der Vorbehalt bezog sich darauf, daß die Datenbasis für eine fundierte Bewertung der Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit noch zu schmal ist.

Zur Berechnung der Ausschöpfung der Referenzwerte muß die Nahrungsaufnahme bekannt sein. Dazu wurde eine große nationale Verzehrsstudie 1985–1988 in der BRD durchgeführt und hinsichtlich der bevorzugten Lebensmittel, der Verzehrsmenge sowie dem durchschnittlichen Körpergewicht der Probanden ausgewertet. Zur differenzierten Darstellung der Ergebnisse wurden die Probanden in insgesamt 10 verschiedene Alters-, Geschlechts- und Verzehrsgruppen unterteilt, z.B. Kinder, Männer, Frauen, aber es wurde auch bei den Männern und Frauen zwischen den Fisch-, Fleisch- und Obstessern unterschieden (cf. 9.4.4.2).

Tabelle 9.4. Referenzwerte und deren Ausschöpfung für zwei Mykotoxine (Lebensmittel-Monitoring 1995–2002)

Stoff	Referenz[a]	Referenzwert (μg/kg kg/d)	Ausschöpfung (%)
Deoxynivalenol	PMTDI	1	34,1–82,5
Ochratoxin A	PTDI	0,005	7,4–16,1

[a] P(M)TDI: *Provisonal (maximum) tolerable daily intake*.

Tab. 9.4 zeigt, daß die Ausschöpfung des Referenzwertes bei Deoxynivalenol mit 34,1–82,5 % relativ hoch ist. Der obere Wert wurde für 4–6 jährige Kinder und der untere für Frauen (Fischesser) berechnet. Mit Deoxynivalenol sind hauptsächlich Getreideprodukte kontaminiert. Auch Ochratoxin A wird am häufigsten von Kindern aufgenommen, wobei neben Getreideprodukten vor allem Fruchtsäfte als Quelle eine Rolle spielen.
Zur Analytik der Mykotoxine ist zu bemerken, daß am Beispiel Patulin (IV in Abb. 9.1) gezeigt worden ist, daß die Nachweisgrenze im Vergleich zur allgemein üblichen HPLC/UV-Methode um den Faktor 100 sinkt, wenn eine Isotopenverdünnungsanalyse (cf. 5.2.6) mit [$^{13}C_2$]Patulin als internem Standard durchgeführt wird. Nach Silylierung und gaschromatographisch/massenspektrometrischer Messung von Analyt und Isotopomer wurden in Apfelsäften 5,7–26,0 μg/L Patulin gefunden.

9.4 Pflanzenschutzmittel (PSM)

9.4.1 Allgemeines

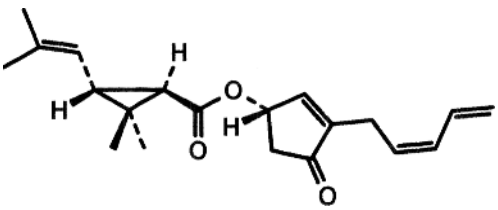
Unter dem Begriff PSM faßt man alle Verbindungen zusammen, die bei der Pflanzenproduktion angewendet werden, um Pflanzen bzw. pflanzliche Produkte vor Krankheiten, tierischen Schädlingen, pflanzlichen Schädlingen (Unkraut, Parasiten) und schädlichen Mikroorganismen zu schützen. Die wichtigsten Gruppen von PSM sind *Herbizide* zur Bekämpfung von Unkraut, *Fungizide* zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen und *Insectizide* zur Bekämpfung von Insekten. Daneben haben *Acarizide* gegen Milben, *Nematizide* zur Bekämpfung von Fadenwürmern, *Molluskizide* zur Bekämpfung von Schnecken, *Rodentizide* zur Bekämpfung von Nagetieren, sowie *Wuchsstoffe* (cf. 18.1.4) Bedeutung. 2003 hatten in Deutschland die Herbizide mit 43 % den größten Marktanteil gefolgt von den Fungiziden (28 %), Insektiziden (18 %) und den Wachstumsreglern (9 %). Auf die übrigen Mittel entfielen 2 %.
Durch die Anwendung von PSM werden Verluste an Erntegütern und Vorräten herabgesetzt und auch durch Insekten übertragene Krankheiten (Malaria) unter Kontrolle gehalten. Ohne Bekämpfung der Schädlinge würden sich die Ernteverluste bei dem besonders anfälligen Reis auf 24 % belaufen. Durch die Anwendung von PSM verringern sie sich auf 14 %, bei Weizen, Soja und Mais auf 7–10 %. Neben den Verlusten beim Anbau werden etwa 15 % der Welternte durch Vorratsschädlinge in Scheunen und Silos vernichtet.
Die zur Anwendung kommenden Stoffe müssen wirksam gegen Schädlinge aber auch sicher sein für Anwender, Verbraucher und Umwelt. Entsprechend werden sie im Zulassungsverfahren hinsichtlich ihrer toxikologischen sowie ökologischen Eigenschaften bewertet, indem ihr Einfluß z.B. auf Nützlinge, aquatische Organismen, Vögel sowie Säugetiere untersucht und ihre Abbaubarkeit im Boden bzw. in der Pflanze bestimmt wird. Da die Pestizide zu bestimmten Zeiten neu zugelassen werden müssen und die Kosten der Neubewertung überwiegend bei den Herstellern liegen, wird dieses Verfahren nur für die am Markt erfolgreichen Wirkstoffe beantragt.
Die Anwendung von PSM erfolgt in verschiedener Form, z.B. als Stäubemittel, als Streumittel und als Flüssigkeit. Die Einhaltung von Anwendungsvorschriften, Wartezeiten zwischen letzter Anwendung und Ernte sowie die Beschränkung der Anwendung auf das unbedingt notwendige Maß sind unabdingbare Forderungen, damit die Rückstände in Lebensmitteln und Futtermitteln so gering wie möglich sind. Den genannten Forderungen wird durch Rechtsvorschriften mit Anwendungsverboten, Angaben von Höchstmengen (MRL) etc. Nachdruck verliehen.
Die Kontamination erfolgt bei Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft entweder direkt durch Behandlung der Kulturen bzw. durch Vorratsschutzmaßnahmen (z.B. Fungizide bei Obst und Gemüse, Insectizide bei Getreide), oder indirekt, z.B. bei Folgekulturen durch Aufnahme von noch vorhandenen PSM-Rückständen über Boden bzw. Gasphase, bei Nachbarkulturen bzw. Unterkulturen durch Abtrift, ferner über die Behandlung von Lagerräumen.
Bei Lebensmitteln tierischer Herkunft erfolgt eine Kontamination über Futtermittel, Stallbehandlungsmittel, Stallweißelmittel (Fungizide, Insectizide), Insektenbekämpfungsmittel, gebeizte Holzteile, Tierarzneimittel, gegebenen-

falls auch über die Verfütterung von gebeiztem Saatgut.
In Tab. 9.5 und Abb. 9.2 sind die Strukturen von PSM aufgeführt, die in den folgenden Abschnitten erwähnt werden. Umfassende Angaben über PSM finden sich im Internet unter www.hclrss.demon.co.uk/index.html und http://extoxnet.orst.edu/pips/ghindex.html sowie bei Tomlin (cf. Literatur), der über 800 Verbindungen aufführt.

9.4.2 Wirkstoffe

9.4.2.1 Insektizide

Organophosphat-Verbindungen (z.B. IX, XXX, XXXVII, XXXIX in Tab. 9.5), Carbamate (z.B. VII) und Pyrethroide (z.B. XIII) werden schon seit vielen Jahren als Insektizide angewandt. Die Pyrethroide sind synthetische Modifikationen von Pyrethrin I (cf. Formel 9.1), dem Hauptwirkstoff des Pyrethrums, das aus den Blütenköpfen verschiedener *chrysanthemum*-Arten gewonnen und als natürliches Insektizid eingesetzt wird.



(9.1)

Chlorkohlenwasserstoffe wie Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT, XII) und Lindan (XXVIII) gehören zu den Pestiziden, denen die Zulassung u.a. in der EU und den USA entzogen worden ist. Ausnahmen werden weltweit nur gemacht bei der Anwendung gegen Stechmücken zur Bekämpfung der Malaria, so lange keine Alternativen zur Verfügung stehen. Ursache für den Ausschluß der Chlorkohlenwasserstoffe ist ihre Persistenz. Sie sind stabil und reichern sich in Mensch und Tier (in der Fettphase) und in der Umwelt an. So beträgt die Halbwertszeit DT_{50} (*time for 50 % dissipation of the initial concentration*) von DDT 4–30 Jahre. Im Unterschied dazu liegen die DT_{50}-Werte bei den Organophosphaten, Carbamaten und Pyrothroiden im Bereich von Tagen bis zu wenigen Monaten, z.B. Chlropyriphos (IXa, b)10–120 Tage, Carbofuran (VII) 30–60 Tage und Deltamethrin (XIII) < 23 Tage. Das Verbot von DDT hat zur Folge, daß in Deutschland das Vorkommen in der Muttermilch (mg/kg Milchfett) von DDT und seinem Abbauprodukt DDE (cf. 9.4.3) von 1,83 (1979–81) auf 0,132 (2002) gesunken ist.
Bei längerer Anwendung entwickeln sich Populationen bei den Schädlingen, die gegen die Wirkstoffe resistent sind. Zur Berechnung der Resistenz müssen deshalb laufend neue Wirkstoffe synthetisiert werden. Beispiele sind Indoxacarb (XXV) und Tebufenozid (XLIII).
Insektizide sind überwiegend Nervengifte, wobei insbesondere die älteren Wirkstoffe wie z.B. Parathion (XXXVII, eingeführt 1946), Chlorpyriphos (IXa, 1965) und Methidation (XXXIV, 1965) auch gegenüber Säugetieren sehr toxisch sind (vgl. akute Toxizität LD_{50} in Tab. 9.5). Die Toxizität sinkt, wenn die Ethylgruppen in IXa durch Methylgruppen ersetzt werden (vgl. LD_{50} von IXa und b in Tab. 9.5). Nervengifte hemmen die Acetylcholin-Esterase, binden an Rezeptoren, die vom Neurotransmitter Acetylcholin gesteuert werden, oder stören die Reizleitung im Nervensystem durch eine Modifizierung der Ionenkanäle (Beispiele in Tab. 9.5). Andere Insektizide beschädigen die Atmungskette, indem sie als mitochondriale Entkoppler den Aufbau eines Protonengradienten verhindern (Tab. 9.5). Ein anderes Wirkungsprinzip zielt auf die Entwicklung der Schädlinge, die z.B. durch die Hemmung der Chitin-Biosynthese verhindert werden kann.

9.4.2.2 Fungizide

Echte Pilze (Ascomyceten, Basidomyceten, Deuteromyceten) und niedere Pilze (Oomyceten) können ganze Ernten vernichten. Durch Fungizide werden diese Pilze und ihre Sporen bekämpft, so daß die Ausbildung von Mehltau, Rost, Blattdürre, Stengelfäule, Grauschimmel und anderen Pflanzenkrankheiten unterbleibt. Je nach Wirkart werden Kontaktfungizide, die auf der Pflanzenoberfläche die Keimung und/oder das Eindringen des Pilzes in der Pflanze verhindern, von den sy-

Tabelle 9.5. Ausgewählte PSM

Nr.	Name	Anwendung[a]	Biochem. Aktivität	LD_{50}(mg/kg)[b]
I	Amidosulfuron	H	Hemmt Synthese verzweigter AS durch Hemmung der Acetolactat-Synthase	≥ 5 000(R,M)
II	Amitraz	I, A	Nervengift	650 (R)
III	Atrazin	H	Hemmt Elektronentransport im Photosystem II	1 869–3 090 (R)
IV	Azoxystrobin	F	Hemmt Atmungskette	> 5 000 (R, M)
V	Captan	F	Hemmt Atmung	9 000 (R)
VI	Carbendazin	F	Hemmt ß-Tubulin-Biosynthese	6 400 (R), > 2 500 (H)
VII	Carbofuran	I, N	Cholinesterase-Inhibitor	8 (R), 15 (H)
VIII	Chlormequat	Pgr	Hemmt Gibberellin-Biosynthese	807–966 (R)
IXa	Chlorpyriphos	I	Cholinesterase-Inhibitor	135–163 (R), 1 000–2 000 (K)
IXb	Chlorpyriphos-methyl	I, A	Cholinesterase-Inhibitor	> 3 000 (R), 1 100–2 250 (M)
X	Cyanid	I, R	Verhindert O_2-Transport vom Hämoglobin in die Zelle	6–15 (R)
XI	Cyprodinil	F	Wahrscheinlich Inhibitor der Methioninsynthese	> 2 000 (R)
XII	DDT	s. Text	Nervengift	113–118 (R), 500–570 (H)
XIII	Deltamethrin	I	Nervengift: hemmt die Funktion der Na^+-Ionenkanäle	> 2 000 (R), > 300 (H)
XIV	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)	H	Hemmt Wachstum	639–764 (R)
XV	Endosulfan	I, A	Antagonist für den GABA Rezeptor[c]	70–240 (R)
XVI	Epoxiconazole	F	Hemmt Sterol-Biosynthese	> 5 000 (R)
XVII	Ethephon	Pgr	Zerfällt zu Ethylen	3 030 (R)
XVIII	Fenhexamid	F	Hemmt Sterol-Biosynthese	> 5 000 (R)
XIX	Ferbam	F		> 4 000 (R)
XX	Fludioxonil	F	Hemmt MAP Kinase[d]	> 5 000 (R)
XXI	Flurtamone	H	Blockiert Carotin-Biosynthese	500 (R)
XXII	Folpet	F	Hemmt Atmung	> 9 000 (R)
XXIII	Glyphosate	H	Hemmt Biosynthese aromat. Verbindungen	5 600 (R), 3 530 (Ziege)
XXIV	Imazalil	F	Hemmt Ergosterol-Biosynthese	227–343 (R), > 640 (H)
XXV	Indoxacarb	I	Blockiert Na-Kanäle in Nervenzellen	1 732 (männl. R.), 268 (weibl. R)
XXVI	Iprodion	F	Hemmt Keimung der Sporen und Wachstum des Mycels	> 2 000 (R, M)
XXVII	Iprovalicarb	F	Hemmt Wachstum von Oomycete-Pilzen	> 5 000 (R)
XXVIII	Lindan (γ-HCH)	s. Text	Antagonist für den GABA-Rezeptor	88–270 (R)
XXIX	Linuron	H	Hemmt Elektronentransport i. Photosystem II	1 500–4 000 (R)
XXX	Malathion	I, A	Inhibitor der Cholinesterase	1 375–5 500 (R)

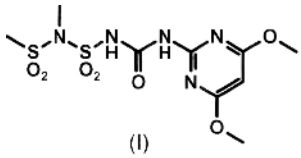
Tabelle 9.5. Ausgewählte PSM (Fortsetzung 1)

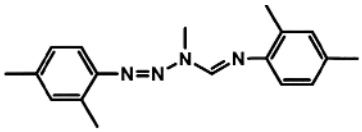
Nr.	Name	Anwendung[a]	Biochem. Aktivität	LD_{50}(mg/kg)[b]
XXXI	Maneb-Gruppe	F	Inaktiviert SH-Gruppen, hemmt Atmung	
	a. Mancozeb			> 5 000 (R)
	b. Maneb			> 5 000 (R)
	c. Metiram			> 5 000 (R)
	d. Propineb			> 5 000 (R)
	e. Zineb			> 5 200 (R)
XXXII	Mepiquat	Pgr	Hemmt Biosynthese der Gibberellinsäure	464
XXXIII	Mesosulfuron-methyl	H	Hemmt Biosynthese verzweigter Aminos. wie I	> 5 000
XXXIV	Methidathion	I, A	Hemmt Cholinesterase	25–54 (R), 25–70 (M)
XXXV	Methylbromid	I, A, R		siehe Legende[e]
XXXVI	Nicosulfuron	H	Hemmt Biosynthese verzweigter Aminos. wie I	> 5 000 (R)
XXXVII	Parathion	I, A	Hemmt Cholinesterase	≈ 2(R), 12 (M)
XXXVIII	Phosphid-/PH_3	I, R	Hemmt Atmung	8,7 (R)[f]
XXXIX	Pirimiphos-methyl	I, A	Hemmt Cholinesterase	1 414 (R), 1 180 (M)
XL	Procymidone	F	Hemmt Triglycerid-Biosynthese in Schimmelpilzen	6 800 (R)
XLI	Pyridaben	I, A	Hemmt Elektronentransport i. d. Mitochondrien	1 350 (R)
XLII	Pyrimethanil	F	Hemmt Methionin-Biosynthese (Annahme)	4 150–5 971 (R)
XLIII	Tebufenozid	I	Antagonist für Insekten-Hormon Ecdyson	> 5 000 (R)
XLIV	Thiabendazol	F	Hemmt Mitose durch Bindung an Tubulin	3 100 (R)
XLV	Thiram	F		2 600 (R), 210 (K)
XLVI	Tolylfluanid	F	Hemmt Atmung	> 5 000 (R)
XLVII	Trifloxystrobin	F	Hemmt Atmungskette	> 5 000 (R)
XLVIII	Vinclozolin	F	Verhindert Keimung der Sporen	> 15 000 (R, M)
XLIX	Ziram	F	Inaktiviert die SH-Gruppe	> 2 000 (R), 100–300 (K)

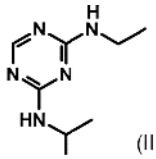
[a] A, Acarizid; H, Herbizid; I, Insectizid; R, Rodentizid; Pgr, *plant growth regulator* (Wuchsstoff).
[b] Mittlere letale Dosis (LD_{50}); Versuchstier: H, Hund; M, Maus, R, Ratte; K, Kaninchen.
[c] GABA: γ-Aminobuttersäure.
[d] MAP Kinase: *nitrogen-activated protein kinase* (an Mitose beteiligt).
[e] Toxisch mit Schwellenwert für Inhalation von 0,019 mg/l Luft.
[f] LD_{50} für Aluminiumphosphid.

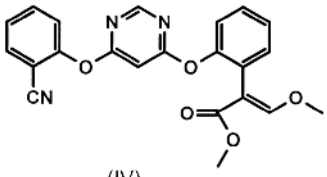
stemischen Fungiziden unterschieden, die in die Pflanze eindringen und dort versteckt liegende Krankheitsherde beseitigen.

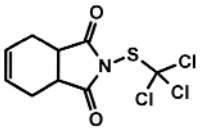
Die Wirkstoffe lassen sich in anorganische, metallorganische und organische Verbindungen unterteilen. Zu den anorganischen Fungiziden gehören Kupferkalkbrühe, Kupferoxichlorid, Schwefelkalkbrühe und Kolloidschwefel. Beispiele für metallorganische Verbindungen sind Dithiocarbamate von Zink und Mangan (Maneb-Gruppe; XXXIa-e in Tab. 9.5), die relativ häufig als Rückstände in Lebensmitteln angetroffen werden (cf. 9.4.4). Die meisten Fungizide sind jedoch metallfreie organische Verbindungen (Beispiele in Tab. 9.5).

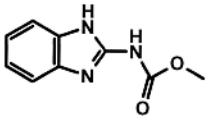

(I)

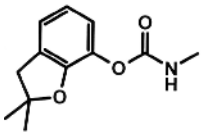

(II)

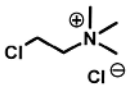

(III)

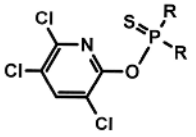

(IV)


(V)

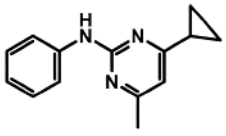

(VI)

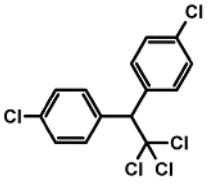

(VII)

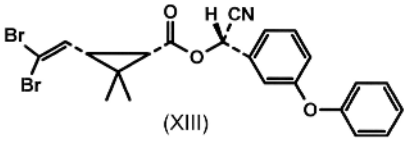

(VIII)

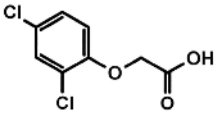

R: OC_2H_5 Chlorpyriphos (IXa)
R: OCH_3 Chlorpyriphos-methyl (IXb)

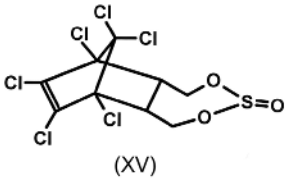
HCN
(X)
NaCN

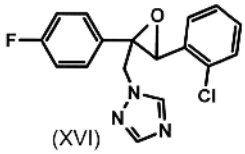

(XI)

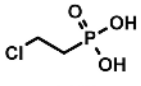

(XII)

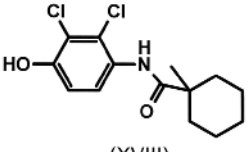

(XIII)


(XIV)


(XV)


(XVI)


(XVII)


(XVIII)

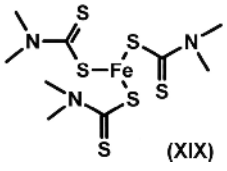
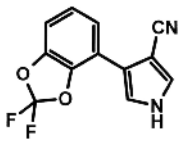
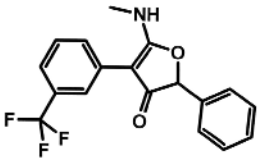

(XIX)

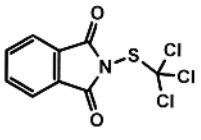
Abb. 9.2. Struktur ausgewählter PSM. Die römische Bezifferung bezieht sich auf Tab. 9.5. – Blatt 1



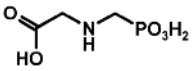
(XX)



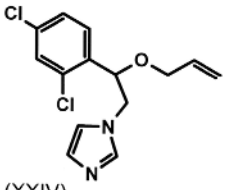
(XXI)



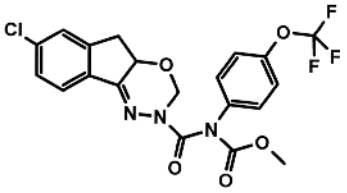
(XXII)



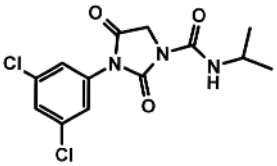
(XXIII)



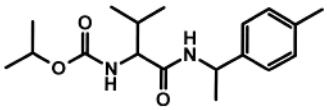
(XXIV)



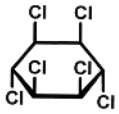
(XXV)



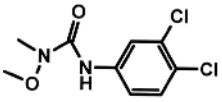
(XXVI)



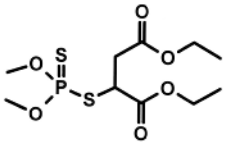
(XXVII)



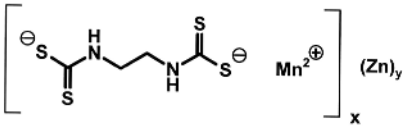
(XXVIII)



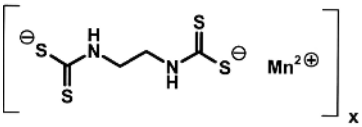
(XXIX)



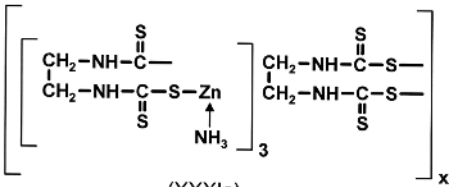
(XXX)



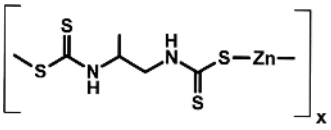
(XXXIa)



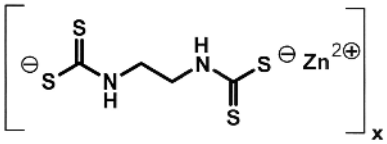
(XXXIb)



(XXXIc)

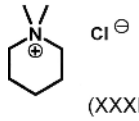


(XXXId)

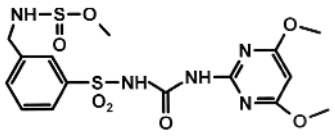


(XXXIe)

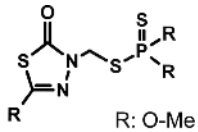
Abb. 9.2. Struktur ausgewählter PSM. Die römische Bezifferung bezieht sich auf Tab. 9.5. – Blatt 2



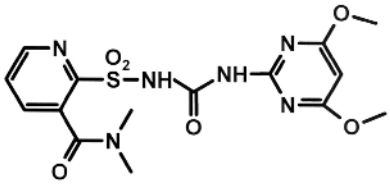
(XXXII)



(XXXIII)



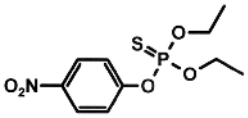
(XXXIV)



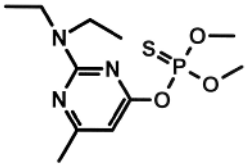
(XXXVI)



(XXXV)



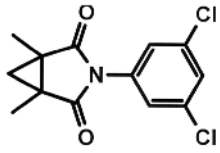
(XXXVII)



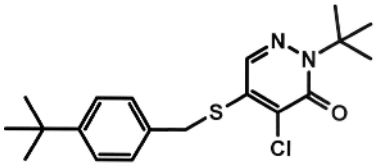
(XXXIX)



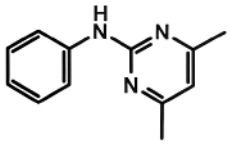
(XXXVIII)



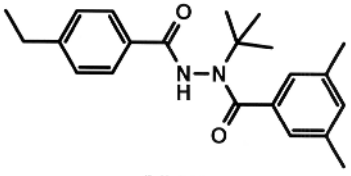
(XL)



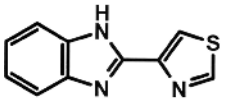
(XLI)



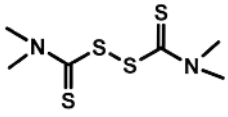
(XLII)



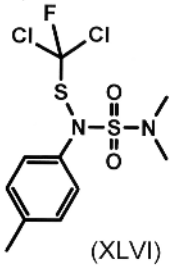
(XLIII)



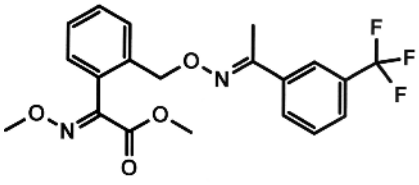
(XLIV)



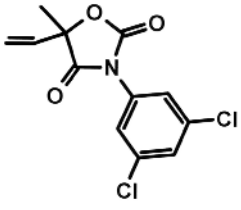
(XLV)



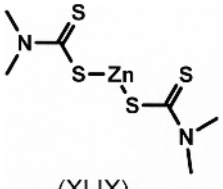
(XLVI)



(XLVII)



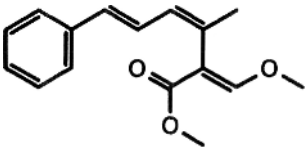
(XLVIII)



(XLIX)

Abb. 9.2. Struktur ausgewählter PSM. Die römische Bezifferung bezieht sich auf Tab. 9.5. – Blatt 3

Die Resistenz erzwingt auch bei Fungiziden eine kontinuierliche Entwicklung neuer Wirkstoffe. Eine besondere Innovation war die Einführung synthetischer Abwandlungen des antibiotisch und fungizid aktiven Pilzinhaltsstoffes Strobilurin A (Formel 9.2). Beispiele sind Azoxystrobin (IV) und Epoxyconazole (XVI). Eine weitere neue Substanzklasse sind die Valinamide, aus denen der Wirkstoff Iprovalicarb (XXVII) hervorgegangen ist. Über die toxische Aktivität der angeführten Fungizide informiert Tab. 9.5.



(9.2)

Die Entwicklung von Wirkstoffen mit erhöhter fungizider Aktivität bei gleichbleibender relativ niedriger Toxizität gegenüber Säugetieren hat dazu geführt, daß die Dosismenge bei der Anwendung erheblich sinken konnte. Die Beispiele in Tab. 9.6 zeigen, daß diese Tendenz auch für Insektizide und Herbizide zu beobachten ist.

Tabelle 9.6. Aufwandmengen einiger Pflanzenschutzmittel

Wirkstoff	Eingeführt im Jahr	Dosierung (g/ha)
	A. Insektizide	
Chlorpyriphos-methyl (IXb)	1966	250–1 000
Deltamethrin (XIII)	1984	5–20
Indoxacarb (XXV)	1996	12,5–125
	B. Fungizide	
Mancozeb (XX-XIa)	1961	1 500–3 000
Azoxystrobin (IV)	1992	100–375
Epoxyconazole (XVI)	1993	125
	C. Herbizide	
2,4-D (XIV)	1942	300–2 300
Atrazin (III)	1957	≤ 1 500
Nicosulferon (XXXVI)	1990	35–70

Tabelle 9.7. Lebensmittel mit Rückständen an Schädlingsbekämpfungsmitteln, die über der zulässigen Höchstmenge lagen (Erhebung 2003 in Deutschland)[a,b]

Lebensmittel	N	N_O	N_R	N_H	N_H (%)
A. Getreide					
Gerste	23	11	11	1	4,3
Reis	159	126	31	2	1,3
Weizen	301	186	113	2	0,7
B. Lebensmittel tierischer Herkunft					
Geflügelfleisch	583	322	259	2	0,3
Käse und Quark	273	100	172	1	0,4
Schaffleisch	24	11	11	2	8,3
Vogeleier	324	125	197	2	0,6
C. Obst und Gemüse					
Ananas	64	23	28	13	20,3
Apfel	456	161	277	18	3,9
Aprikose	159	54	88	17	10,7
Aubergine	185	122	51	12	6,5
Birne	426	139	243	44	10,3
Blumenkohl	123	62	58	3	2,4
Bohnen mit Hülsen	109	62	40	7	6,4
Broccoli	14	12	1	1	7,1
Brombeere	8	0	6	2	25,0
Chinakohl	32	18	8	6	18,8
Erbsen ohne Hülsen	122	45	66	11	9,0
Erdbeere	894	173	663	58	6,5
Feige (getrocknet)	6	3	2	1	16,7
Fenchel	10	7	1	2	20,0
Grapefruit	51	22	28	1	2,0
Grünkohl	11	6	2	3	27,3
Gurke	381	214	140	27	7,1
					(11,4)
Haselnuß	39	36	2	1	2,6
Heidelbeere	54	41	12	1	1,9
Himbeere	59	27	27	5	8,5
Johannisbeere	107	25	67	15	14,0
					(17,2)
Kirsche	173	101	69	3	1,7
Kiwi	102	47	54	1	1,0
Kohlrabi	64	46	14	4	6,3
Mandarine	233	26	187	20	8,6
Mango	45	25	17	3	6,7
Melone	32	13	18	1	3,1
Orange	209	34	164	11	5,3
Papaya	24	13	4	7	29,2
Paprika	922	367	403	152	16,5
					(21,5)

Tabelle 9.7. Fortsetzung

Lebensmittel	N	N_O	N_R	N_H	N_H (%)
Petersilie	30	13	12	5	16,7
Pfirsich	271	110	125	36	13,3
Pflaume	158	93	62	3	1,9
Porree	13	12	0	1	7,7
Rucola	80	8	52	20	25,0 (30,1)
Salat	451	153	255	43	9,5
Spargel	135	104	29	2	1,5
Spinat	87	72	11	4	4,6
Tomate	691	333	311	47	6,8
Weintraube	933	157	645	131	14,0 (12,9)
Zitrone	300	124	149	27	9,0
Zucchini	89	52	34	3	3,4

[a] N: Zahl der Proben; N_O: Zahl der Proben ohne nachweisbare Rückstände; N_R: Zahl der Proben mit Rückständen einschließlich der zulässigen Höchstmenge; N_H: Zahl der Proben mit Rückständen über der Höchstmenge; N_H in Prozent (Bezug: N).

[b] In Klammern sind Werte für 2004 angegeben.

PSM-Rückstände wurden in Lebensmitteln am häufigsten bei Obst und Gemüse gefunden (Tab. 9.7). Unter den identifizierten Wirkstoffen spielen die Fungizide die größte Rolle (Tab. 9.8). Sie wurden deshalb in Tab. 9.5 am stärksten berücksichtigt.

9.4.2.3 Herbizide

Man unterscheidet die unspezifisch von den spezifisch wirkenden Herbizide. Erstere hemmen das Wachstum sowohl von den Kulturpflanzen als auch von den Unkräutern. Entsprechend können sie nur vor der Aussaat angewandt werden. Durch die Einführung von Resistenzgenen u.a. in Soja, Mais und Raps, können deren Unkräuter auch während des Wachstums mit unspezifischen Herbiziden bekämpft werden.

Selektive Herbizide hemmen das Wachstum der Unkräuter bei Schonung der Kulturpflanzen. Die selektive Wirkung wird u.a. dadurch erreicht, daß die Kulturpflanze im Unterschied zum Unkraut das Herbizid schnell abbaut. Zu den ersten selektiven Herbiziden gehört 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (XIV), die nur dikotyle Unkräuter beseitigt jedoch nicht monokotyle Getreidepflanzen.

Tabelle 9.8. Anzahl der Lebensmittelproben bezogen auf den einzelnen Wirkstoff (Erhebung 2003 in Deutschland)[a]

Wirkstoff	N_1	N_2	N_2 (%)	Konzentration (mg/kg)
A. Getreide				
Blausäure (V)	40	40	100	0,1
Bromid	80	62	77,5	0,25
Chlormequat (VIII)	46	20	43,5	0,01
Ethephon (XVII)	37	12	32,4	0,2
Primiphos-methyl (XXXIX)	195	19	9,7	0,02
Flurtamone (XXI)	20	1	5,0	0,005
Phosphid/PH_3 (XXXVIII)	28	1	3,6	0,01
DDT (XII)[b]	99	3	3,0	0,2
B. Obst und Gemüse				
Bromid	562	254	45,2	0,01
Chlormequat (VIII)	1 416	338	23,9	0,01
Maneb-Gruppe (XXXI)[c]	1 890	367	19,4	0,01
Amitraz (II)	315	49	15,6	0,01
Chlorpyriphos (IXa)	5 412	617	11,4	0,01
Carbendazin (VI)	2 608	273	10,5	0,005
Cyprodinil (XI)	3 894	396	10,2	0,05
Procymidon (XL)	5 264	524	10,0	0,01
Thiabendazol (XLIV)	2 621	250	9,5	0,005
Fenhexamid (XVIII)	1 460	129	8,8	0,03
Endosulfan (XV)	5 363	417	7,8	0,005
Imazalil (XXIV)	4 387	314	7,2	0,05
Mepiquat (XXVII)	1 127	71	6,3	0,01
Fludioxonil (XX)	3 715	216	5,8	0,005
Tolylfluanid (XLVI)	5 052	287	5,7	0,001
Captan (V)/ Folpet (XXII)	5 041	261	5,2	0,01
Pyridaben (XLI)	1 692	72	4,3	0,005
Pyrimethanil (XLII)	3 399	146	4,3	0,005
Vinclozolin (XLVIII)	5 196	199	3,8	0,01
Methidation (XXXIV)	5 389	184	3,4	0,02
Trifloxystrobin (XLVII)	1 079	36	3,3	0,005

[a] Von den 373 (Getreide) bzw. 399 (Obst und Gemüse) analysierten Wirkstoffen sind diejenigen mit $N_2 \geq 3\,\%$ aufgeführt.
N_1: Zahl der Proben; N_2: Zahl der Proben mit einer Konzentration des Wirkstoffes, die gleich bzw. höher ist als die in der rechten Spalte angegebene Konzentration. N_2 (%): N_2 bezogen auf N_1.

[b] Einschließlich Abbauprodukte.

[c] Berechnet als CS_2.

Neuere selektiv wirkende Herbizide sind die zur Klasse der Sulfonylharnstoffe gehörenden Verbindungen Amidosulfuron (I), Mesosulfuronmethyl (XXXIII) und Nicosulfuron (XXXVI). Da sie sehr aktiv sind, ist die Aufwandmenge gering (vgl. Unterschied Atrazin (III) und Nicosulfuron (XXXVI) in Tab. 9.6). Wie bei den übrigen PSM sind auch bei den meisten Herbiziden die biochemischen Wirkmechanismen bekannt (Beispiele in Tab. 9.5). Häufig zielen sie auf einen Reaktionsort in den Chloroplasten.

9.4.3 Analytik

Ziele der Analytik sind der Nachweis von PSM, die nicht zugelassen sind, und die Aufdeckung von Überschreitungen festgesetzter Höchstmengen. Daneben gilt es die Belastung von Lebensmitteln mit PSM kontinuierlich zu messen (Monitoring, cf. 9.4.4).

Die Analyse von PSM-Rückständen ist schwierig, da die Zahl der Wirkstoffe, die in Betracht kommen können, sehr groß ist. Im Jahr 2003 waren beispielsweise in Deutschland 255 Verbindungen zugelassen und für 600 waren Höchstmengen vom Gesetzgeber festgesetzt. Weltweit muß jedoch mit dem Einsatz von etwa 1 000 Wirkstoffen gerechnet werden. Erschwerend für die Analyse kommen die großen Unterschiede in den chemischen Strukturen hinzu sowie die Forderung einer genauen Quantifizierung, wobei die Höchstmengen im Spurenbereich, d.h. zwischen 0,001 und 10 mg/kg liegen. Einen Einblick in die wesentlichen Schritte einer Methode, mit der eine Reihe von Pestiziden erfaßt werden (Multimethode), gibt folgendes Beispiel.

Eine Probe Obst oder Gemüse (ca. 10 g) wird mit dem Lösungsmittel (Acetonitril), das den internen Standard (Triphenylphosphat) enthält, homogenisiert. Zur Bindung des Wassers werden wasserfreies $MgSO_4$ und NaCl zugegeben. Nach Zentrifugation wird ein SPE (*solid phase extraction*) Sorbens zur Bindung organischer Säuren, Pigmente und Zucker in ein Aliquot des Überstandes eingerührt. Nach einer weiteren Zentrifugation werden die PMS und der interne Standard gaschromatographisch-massenspektrometrisch (MS) identifiziert und quantifiziert. Alternativ werden zur Detektion der Analyten auch LC-(*liquid chromatography*) MS-Verfahren angewandt. Bei thermolabilen Wirkstoffen ist die LC-MS ohne Konkurrenz. Manche Pestizide können nur durch MS-MS Messungen sicher identifiziert werden.

Eine Reihe von PSM können nicht mit einer Multimethode erfaßt werden, da ihre Polaritäts- und Strukturunterschiede zu groß sind. Für die Analyse solcher Wirkstoffe sind spezielle Verfahren ausgearbeitet worden, wobei auch Isotopenverdünnungsanalysen (Prinzip cf. 5.2.6.1) eine Rolle spielen.

Wenn Metaboliten von PSM toxikologisch relevant sind, so werden sie bei der Analyse miterfaßt, z.B. beim Wirkstoff Amitraz (II) noch das Abbauprodukt 2,4-Dimethylanilin, bei DDT (XII) noch Dichlordiphenyldichlorethan (DDD) und Dichlordiphenyldichlorethylen (DDE).

Auf der Pflanze sind PSM dem Licht ausgesetzt und können Photolyse erleiden. Ein Beispiel ist das Parathion (XXXVII). Gebildet wird u.a. Nitrosoparathion, das mit Komponenten der Cuticula reagiert. Das entstehende Produkt ist unlöslich und wird bei der konventionellen PSM-Analyse nicht erfaßt. Möglich ist sein Nachweis direkt auf der Cuticula mit Hilfe der ELISA-Technik (Prinzip, cf. 2.6.3).

9.4.4 PSM-Rückstände, Risikoabschätzung

9.4.4.1 Überschreitung der Höchstmenge

Im Jahre 2003 sind in Deutschland 12 874 Proben auf das Vorkommen von PSM untersucht worden. 2 515 Proben stammten aus dem Monitoring-Programm (cf. 9.4.4.2), 10 359 Proben aus der amtlichen Lebensmittelüberwachung. In 42,9 % dieser Proben wurden keine PSM gefunden, in 50,1 % traten Rückstände auf, die gleich oder unterhalb der zulässigen Höchstmenge lagen. Insgesamt 890 Proben (6,9 %) enthielten Rückstände mit Gehalten über den Höchstmengen.

Tab. 9.7 gibt einen Einblick, welche Lebensmittel besonders betroffen waren. Danach wurde die zulässige Höchstgrenze bei mehr als 10 % der Proben bei Ananas, Aprikose, Birne, Brombeere, Chinakohl, getrocknete Feigen, Fenchel, Grünkohl, Johannisbeere, Papaya, Paprika, Petersilie, Pfirsich, Rucola und Weintraube überschritten.

Bei einigen höher belasteten Lebensmitteln sind auch die Zahlen für das Jahr 2004 angegeben.
Wie häufig die einzelnen Wirkstoffe waren, zeigt Tab. 9.8. Im Getreide wurde Blausäure in jeder Probe nachgewiesen, gefolgt von Bromid und Chlormequat. In Obst und Gemüse waren die beiden zuletzt genannten Wirkstoffe am häufigsten. Anteile von 10 % und höher an den Proben dieser Lebensmittel hatten noch die Maneb-Gruppe, Amitraz, Chlorpyriphos, Carbendazin, Cyprodinil und Procymidone. Die Häufigkeit von Bromid ist dadurch bedingt, daß es ein natürlich und ubiquitär vorkommender Stoff ist. Höhere Gehalte können auf die Anwendung von bromhaltigen Begasungsmitteln, z.B. Methylbromid (XXXV), zur Bodenbehandlung oder in der Vorratshaltung hinweisen.
Unter Beteiligung von Norwegen, Island und Liechtenstein hat die EU 2002 ein Pestizid-Monitoring koordiniert. Untersucht wurde das Vorkommen von insgesamt 41 Pestiziden in Birnen, Bananen, Apfelsinen/Mandarinen, Pfirsichen/Nektarinen, Bohnen, Kartoffeln, Karotten/Speisemöhren und Spinat.
Rückstände oberhalb der zulässigen Höchstgrenze fanden sich am häufigsten im Spinat (13 % der untersuchten Proben), gefolgt von Bohnen (7 %), Apfelsinen/Mandarinen (4 %) und Pfirsichen/Nektarinen (3 %). Von den Wirkstoffen lagen Rückstände der Maneb-Gruppe am häufigsten über der zulässigen Höchstgrenze (1,19 % aller untersuchten Proben).
Ein Monitoring in den USA, das 2002 durchgeführt wurde und auf Insektizide zielte, ergab DDT (0,0001–0,025 mg/kg) als häufigsten Wirkstoff. Es wurde in 21 % der Proben gefunden. Weiterhin kamen Chlorpyriphos-methyl (17 %, 0,0002–0,59 mg/kg), Malathion (15 %, 0,0007–0.071 mg/kg), Endosulfan (14 %, 0,0001–0,166 mg/kg) und Dieldrin (11 %, 0,0001–0,010 mg/kg) in mehr als 10 % der untersuchten Proben vor.

9.4.4.2 Risikoabschätzung

Zur Risikoabschätzung wurden die Ergebnisse des Lebensmittel-Monitorings 1995–2002 herangezogen. In diesem Zeitraum wurden 30 682 Proben, die von 130 Lebensmitteln stammten, auf das Vorkommen von 160 PSM analysiert. In 45,7 % der Proben wurden keine oder nur Spuren dieser Stoffe gefunden. Höchstmengenüberschreitungen waren in 2,6 % der Proben festzustellen.
Für die Risikoabschätzung wurden die PSM ausgewählt, die in drei oder mehr Lebensmitteln in mindestens 5 % der Proben quantifiziert worden waren. Tab. 9.9 zeigt die Auswahl. Für die Berechnung der Nahrungsaufnahme dienten die Ergebnisse der nationalen Verzehrsstudie, die von 1985–1988 in der BRD durchgeführt worden war (cf. 9.3.2).
Die Übersicht der Ergebnisse in Tab. 9.9 zeigt, daß die Referenzwerte der ausgewählten PSM meist zu weniger als 1 % ausgeschöpft werden. Nur die Dithiocarbamate bilden mit einer Ausschöpfung von 7,7 bis 18,3 % eine Ausnahme. Der untere

Tabelle 9.9. Ausschöpfung des Referenzwertes[a] (Lebensmittel-Monitoring 1995–2002)

Wirkstoff	Referenz ADI[b] (μg/kg kg/d)	Ausschöpfung (%)
Bromid	1 000	0,7–1,3
Carbendazin (VI)	30	0,2–0,5
Captan (V)/ Folpet (XXII)	100	0,03–0,10
Chlorpyrifos (IXa)	10	0,1–0,3
Dithiocarbamate[c]	3[d]	7,7–18,3
Iprodion (XXVI)	60	0,2–0,4
Pirimiphos-methyl (XXXIX)	30	0,1–0,3
Procymidon (XL)	100	0,03–0,09
Thiabendazol (XLIV)	100	0,1–0,4
Vinclozolin (XLVIII)	10	0,8–3,5

[a] Die Ausschöpfung (%) ist definiert als Verhältnis der abgeschätzten täglichen Aufnahme (μg/d) eines Wirkstoffes zum dazugehörigen Referenzwert.
[b] ADI: Definition cf. 9.1.
[c] Dithiocarbamate: Mancozeb (XXXIa), Maneb (XXXIb), Metiram (XXXIc), Zineb (XXXIe), Thiram (XLV), Ferbam (XIX), Ziram (XLIX) und Propineb (XXXId).
[d] Der ADI-Wert der Dithiocarbamate liegt zwischen 3 und 30 μg/kg/d Körpergewicht. Der niedrigste Wert wurde der Berechnung zugrunde gelegt.

Wert wurde für die Gruppe der Männer gefunden (Frauen 9,6 %) und der obere Wert für Kinder (4–6 Jahre). Die Ursache für den Unterschied ist wahrscheinlich der Obstverzehr, denn Männer essen weniger Obst als Kinder. Obst kann Rückstände von Dithiocarbamaten enthalten, die zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten eingesetzt werden.
Insgesamt zieht das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit folgendes Fazit aus den Monitoringergebnissen: „Die Ausschöpfung der toxikologischen Referenzwerte (zulässige bzw. duldbare tägliche Aufnahmemenge) ist bei den untersuchten Pflanzenschutzmitteln und persistenten Organochlorverbindungen durchweg gering und liegt nur bei etwa 1 %. Eine nennenswerte Exposition war lediglich bei den Dithiocarbamaten zu beobachten. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Ergebnisse teilweise durch Rückstände natürlich vorkommender schwefelhaltiger Substanzen überlagert sein können. Die bisher gewonnenen Ergebnisse repräsentieren nicht die mögliche Gesamtbelastung der Verbraucherinnen und Verbraucher mit Rückständen von Pflanzenschutzmitteln, jedoch einen merklichen Ausschnitt, denn das Untersuchungsspektrum umfasste nicht alle denkbaren Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und ihre Metaboliten sondern etwa 160 für die Lebensmittel relevante Stoffe.“
Über die neuesten Ergebnisse des Lebensmittel-Monitorings informiert der jährlich unter www.bvl.bund.de publizierte Bericht zur Lebensmittelsicherheit.

9.4.4.3 Natürliche Pestizide

Bei der Risikoabschätzung dürfen die natürlichen Pestizide nicht außer Acht gelassen werden. Ames u. Gold (2000) haben gezeigt, daß im Verhältnis zu den synthetischen Pestiziden, die natürlich in der Nahrung vorkommenden Pestizide von wesentlich größerer Bedeutung sind. Solche Substanzen werden von den Pflanzen zum Schutz gegen Mikroorganismen und Insekten produziert, z.B. Allylisothiocyanat, Benzaldehyd, Kaffeesäure, Capsaicin, Catechin, Estragol, d-Limonen, 4-Methylcatechin.
Darunter befindet sich ein so hoher Prozentsatz von Verbindungen, die krebserregend sind, wie unter den synthetischen Pestiziden. Von den natürlichen Pestiziden, so wird für die USA geschätzt (in Europa dürften die Verhältnisse ähnlich sein), nimmt die Bevölkerung mit der Nahrung im Durchschnitt 1 500 mg pro Person und Tag zu sich, aber von den synthetischen Pestiziden nur 0,09 mg. Zusammenfassend ist der Schluß erlaubt, daß bei sachgerechter und kontrollierter Anwendung der zugelassenen PSM ein Risiko für eine Beeinträchtigung der Gesundheit der Verbraucher nicht zu erkennen ist.

9.5 Tierarzneimittel und Futtermittelzusatzstoffe

9.5.1 Allgemeines

Die heutigen Methoden der Tierhaltung haben zu einem breitgestreuten Einsatz von Arzneimitteln geführt, der aus therapeutischen, in großem Ausmaß aber auch aus prophylaktischen und wirtschaftlichen (z.B. Verkürzung der Mastzeiten, Verminderung von Verlustrisiken) Gründen erfolgt. Rückstände an solchen Arzneimitteln, die über Lebensmittel vom Menschen, zwar in kleinen Mengen, aber kontinuierlich aufgenommen werden, können möglicherweise zu Risiken führen, die vielfach noch nicht vollständig überblickt werden. Wie bei den Pestiziden wird deshalb durch geeignete Maßnahmen (Erlaß von Rechtsvorschriften, analytische Überwachung, Klärung toxikologischer Fragen) dafür Sorge getragen, daß die gesundheitlichen Belange des Menschen voll gewahrt bleiben.
Einige wichtige Gruppen von Tierarzneimitteln werden im folgenden kurz vorgestellt. Tab. 9.10 und Abb. 9.3 geben einen Überblick.

9.5.2 Antibiotica

Antibiotica werden prophylaktisch zur Eindämmung von Infektionen, z.B. bei der Massentierhaltung, und zur Therapie von Infektionskrankheiten eingesetzt. Da sie das Wachstum der Mikroflora, die im Verdauungstrakt der Nutztiere angesiedelt ist, hemmen, wird deren Futterverwertung verbessert. Die Tiere nehmen schneller zu.

Tabelle 9.10. Tierarzneimittel (Ausgewählte Strukturformeln in Abb. 9.4)

Nr.	Verbindungsklasse	Beispiel
Antibiotika		
I	Sulfonamide	Sulfapyridin (Ia), Sulfathiazol (Ib)
II	β-Lactame	Amipicillin (IIa), Amoxycillin (IIb)
III	Tetracycline	Tetrayclin (IIIa), Oxytetracyclin (IIIb)
IV	Aminoglycoside	Streptomycin (IVa), Dihydrostreptomycin (IVb)
V	Macrolide	Tiamulin (Vt)
VI	Crinoline u. Fluorochinolone	Ciprofloxacin (VIa), Marbofloxacin (VIb)
Anthelminthika		
VII	Benzimidazole	Fenbendazol (VIIa), Mebendazol (VIIb)
VIII	Tetrahydroimidathiazole	Levamisol (VIIIa), Morantel (VIIIb)
IX	Avermectine	Ivermectin (IX)
Kokzidiostatika		
X	Verschiedene Klassen	Dicoquinat (Xa), Clopidol (Xb), Lasalocid (Xc)

Diese Anwendung von Antibiotika als *growth promotors* wird in der EU kritisch gesehen und hat zu Verboten geführt. Risiken für den Menschen können sich aus der möglichen Resistenzentwicklung auf Grund einer ständigen Aufnahme kleiner Dosen und aus allergischen Gründen ergeben.

9.5.3 Anthelminthika

Auf der Weide und im Stall kommen die Tiere mit ihren Ausscheidungen und dadurch mit Würmern und deren Vorstufen in Kontakt. Gegen dadurch entstehende Wurmkrankheiten helfen Anthelminthika.

9.5.4 Kokzidiostatika

Die Verbindungen werden als Zusatzstoffe für Futtermittel verwendet, zur Verhinderung der durch Protozoen ausgelösten Coccidiose (Enteritis, Kachexie), die insbesondere Geflügel und Kaninchen befällt. Rückstände können z.B. in Eiern auftreten.

9.5.5 Analytik

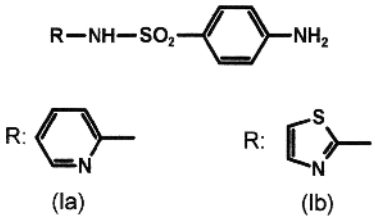
Ziele der Analytik sind

- die Entdeckung von Arzneimitteln, die verboten oder nicht zugelassen sind; z.B. Chloramphenicol (XIt), Nitrofurane (Derivate des 2-Nitrofurans, z.B. Nitrofurantoin, XIIt), Masthilfsmittel mit östrogener Wirkung wie 17-Östradiol (XIIIt), Diethylstilböstrol (XIVt), Zeranol (XVt).
- die Prüfung, ob der Rückstand eines zugelassenen Therapeutikums noch innerhalb der zulässigen Höchstmenge (MRL, cf. 9.1) liegt.

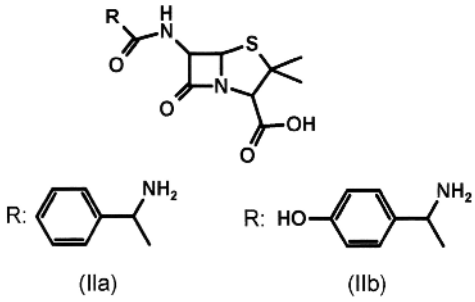
Die Analyse beginnt mit einem Screening. Antibiotika können mit Hilfe von Bakterien, deren Wachstum sie hemmen, erkannt werden. Durch eine elektrophoretische Vortrennung kann ihre Differenzierung noch verbessert werden.
Zur eindeutigen Identifizierung von Tierarzneimitteln werden prinzipiell dieselben Isolier- und Trennmethoden und massenspektrometrischen Techniken angewandt wie bei den Pestiziden (cf. 9.4.3). Außerdem kommen Enzymimmunoassays zur Anwendung (cf. 2.6.3).

9.6 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

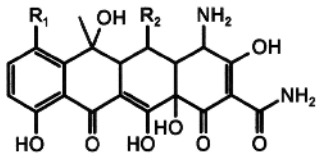
Bei den PCB handelt es sich um kompliziert zusammengesetzte Substanzgemische, die seit 1950 in größerem Umfang u.a. als Transformatorenöl, Hydraulikflüssigkeit, Wärmeüberträger, Dielektrikum von Kondensatoren, sowie als Weichmacher und Zusatz zu Druckfarben in den Handel kamen. Formel 9.3 zeigt 2,2′,5,5′-Tetrachlorbiphenyl (I) und 2,2′,4,5,5′-Pentachlorbiphenyl (II) als Beispiele. Durch ihre starke Verbreitung kamen die PCB auch in Kontakt mit Lebensmitteln, reicherten sich durch ihre Persistenz und Fettlöslichkeit wie DDT (cf. 9.4.2.1) an und wurden deshalb seit



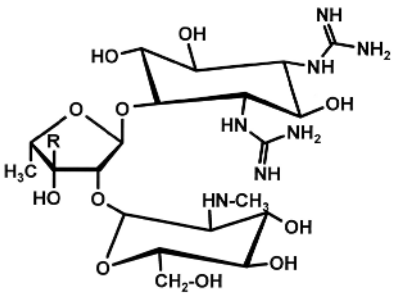
(Ia) (Ib)



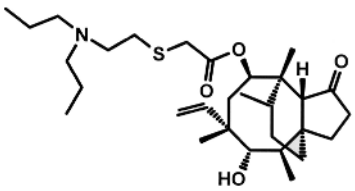
(IIa) (IIb)



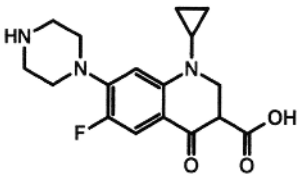
	R_1	R_2
IIIa	H	H
IIIb	H	OH



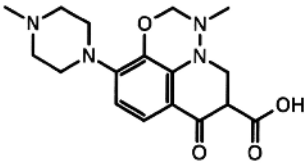
R: $-CH_2OH$; R: -CHO
(IVa) (IVb)



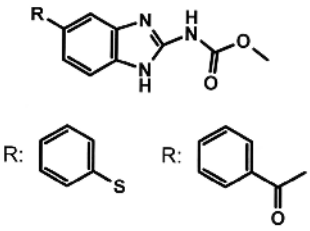
(Vt)



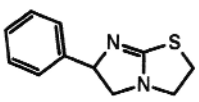
(VIa)



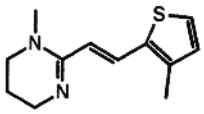
(VIb)



(VIIa) (VIIb)



(VIIIa)



(VIIIb)

Abb. 9.3. Struktur ausgewählter Tierarzneimittel. Die römische Bezifferung bezieht sich auf Tab. 9.10 und auf den Text (cf. 9.5.5 – Blatt 1)

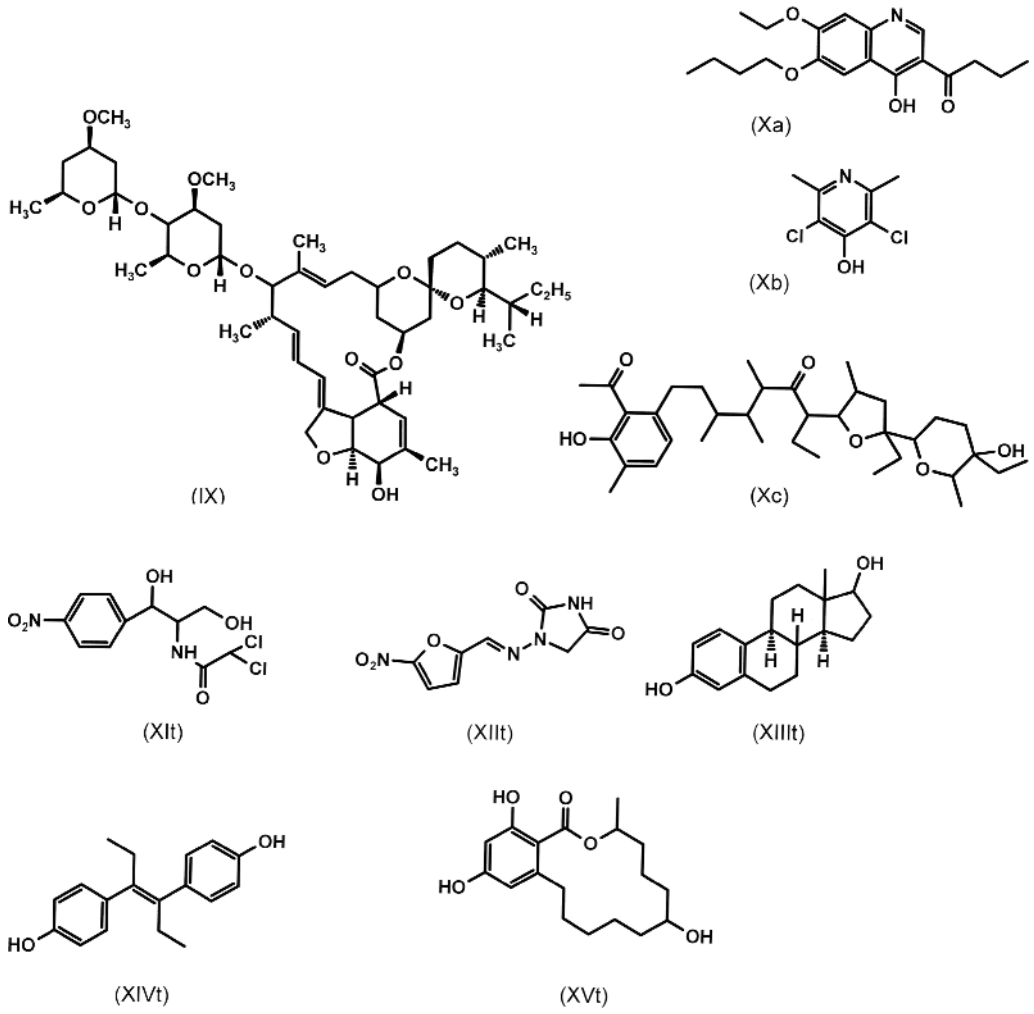
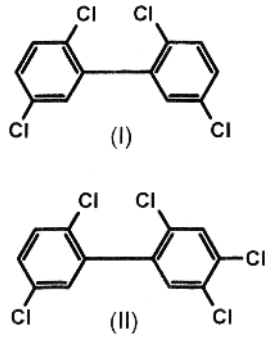


Abb. 9.3. – Blatt 2



(9.3)

ihrer Entdeckung zunehmend in fetthaltigen Lebensmitteln identifiziert. Dieser Umstand und der Befund, daß bei Verbrennungsprozessen aus den PCB hochtoxische Dioxine (cf. 9.10) hervorgehen können, hatten zur Folge, daß die Herstellung und Anwendung der PCB seit 1989 verboten ist. Im Bundesdurchschnitt sanken dadurch die Kontaminationen mit den PCB, z.B. im Milchfett (mg/kg): 0,012 (1986), 0,007 (1992), 0,003 (2001).

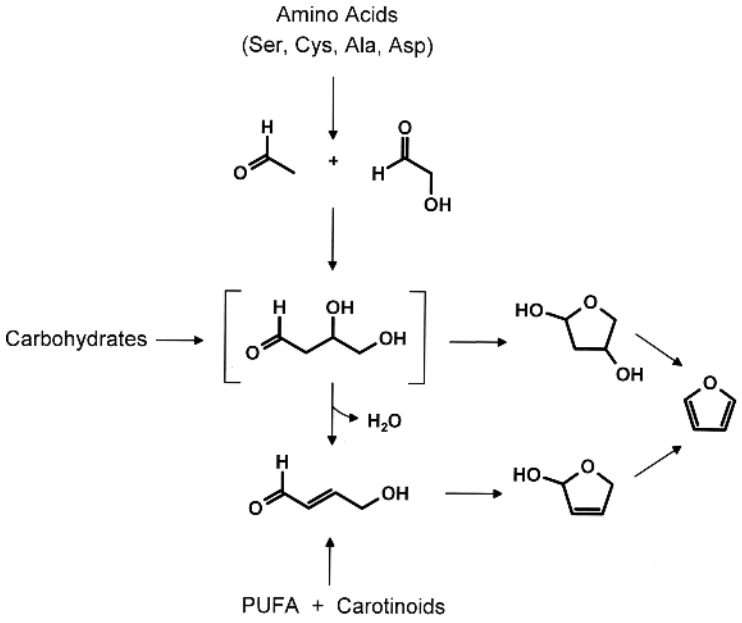
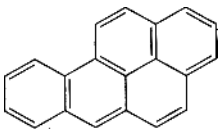


Abb. 9.4. Bildung von Furan beim Erhitzen von Lebensmitteln (nach Yaylayan, 2006)

9.7 Schadstoffe aus thermischen Prozessen

9.7.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Bei der Verbrennung von organischem Material (Holz, Kohle, Heizöl) kann durch pyrolytische Reaktionen eine große Zahl polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (etwa 250 wurden identifiziert) entstehen, die unterschiedlich karzinogen sind. Art und Menge der gebildeten Verbindungen hängen von der Führung der Verbrennungsprozesse ab. Benzo[a]pyren (Bap) dient als Leitsubstanz für diese Substanzgruppe:



(9.4)

Eine Kontamination von Lebensmitteln kann erfolgen durch Fall-out, z.B. auf Obst- und Gemüsekulturen (insbes. Blattgemüse) in Industriegebieten, durch direkte Trocknung von Getreide mit Verbrennungsabgasen, durch Räuchern (insbes. bei Schwarzgeräuchertem) und durch Grillen über Holzkohle. In fettreichen Geweben reichern sich die PAK an.

Der Gehalt in Fleisch und Fleischerzeugnissen soll 1 μg/kg im Endprodukt–gemessen als Bap – nicht überschreiten.

Eine Absenkung der Bap Kontamination auf diesen Grenzwert ist mit moderner Räuchertechnik gelungen. Bei geräuchertem Fisch werden maximal 5 μg/kg Bap toleriert. Gefunden wurden beim Lebensmittel-Monitoring 2005 Werte unter 1,6 μg/kg in 95 % der Proben.

9.7.2 Furan

Furan ist möglicherweise ein krebserregender Stoff. Er kommt in erhitzten Lebensmitteln vor; besonders in geröstetem Kaffee. Isotopenverdünnungsanalysen mit [$^2H_4$]-Furan als internem Standard ergaben in unterschiedlich hergestellten Kaffeepulvern 2,5–4,3 mg/kg Furan. Babynahrung, z.B. Karottenbrei und Kartoffel-/Spinatbrei enthielten 74 bzw. 75 μg/kg. Furan entsteht aus Aminosäuren, die Acetaldehyd und Glykolaldehyd beim thermischen Abbau liefern (Abb. 9.4). Aldolkondensation, Cyclisierung und Wasserabspaltung sind die Reaktionsschritte.

Weitere Vorläufer für Furan sind Kohlenhydrate, polyungesättigte Fettsäuren und Carotinoide (Abb. 9.4). Auch aus der Thermolyse von Ascorbinsäure kann Furan hervorgehen.

9.7.3 Acrylamid

Das aus dem monomeren Acrylamid (2-Propenamid) hergestellte Polyacrylamid wird seit Jahrzehnten in verschiedenen industriellen Prozessen eingesetzt, u.a. als Flockungsmittel zur Trinkwasseraufbereitung. Insbesondere aus Gründen des Arbeitsschutzes existieren daher zu Acrylamid bereits eine Vielzahl von toxikologischen Studien, die u.a. gezeigt haben, daß die Verbindung bei hoher Exposition: (i) an das Hämoglobin des Blutes bindet, (ii) zum reaktiven Epoxid Glycidamid metabolisiert wird und (iii) bei chronischer Exposition im Tierversuch canzerogen ist. Acrylamid ist daher seit ca. 20 Jahren in die Kategorie III A2 der krebserzeugenden Arbeitsstoffe eingestuft. Gemäß den EU-Richtlinien für Trinkwasser soll darin der Gehalt an Acrylamid 0,1 μg/l nicht übersteigen.
Das Vorkommen relativ hoher Konzentrationen von Acrylamid im Tabakrauch ist bereits lange bekannt, aber im Jahre 2002 wurde die Verbindung erstmals auch als Inhaltsstoff in verschiedenen thermisch behandelten Lebensmitteln beschrieben, wobei insbesondere verarbeitete Kartoffelprodukte wie Chips, aber auch feine Backwaren, relativ hohe Konzentrationen aufweisen (Tab. 9.11). Zur quantitativen Bestimmung werden heute überwiegend Stabilisotopenassays in Kombination mit GC-MS oder LC-MS unter Verwendung von Deuterium- oder Kohlenstoff-13-markiertem Acrylamid eingesetzt.
Die große Schwankungsbreite bei den in Lebensmitteln gemessenen Konzentrationen deutet auf einen signifikanten Einfluß des Rohmaterials und der Prozeßbedingungen bei der Acrylamidbildung hin. So konnte z.B. gezeigt, daß die Bildung von Acrylamid in Kartoffelprodukten in Abhängigkeit von der Kartoffelsorte deutlich schwankt (Abb. 9.5) und die Gehalte an Acrylamid zudem durch Erniedrigung der Erhitzungstemperatur, z.B. beim Fritieren deutlich abgesenkt werden können.

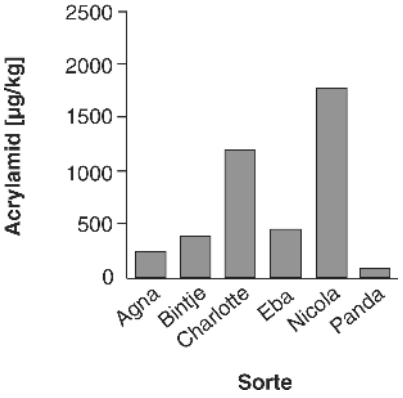


Abb. 9.5. Bildung von Acrylamid beim Backen von Kartoffelstreifen aus verschiedenen Sorten (nach *Amrein* et al., 2003)

Tabelle 9.11. Maximale Konzentrationen und Schwankungsbreiten von Acrylamid in ausgewählten Lebensmitteln

Lebensmittel	Konz. (μg/kg)
Lebkuchen	7 800 (80–7 800)
Kartoffelchips	3 700 (100–3 700)
Knäckebrot	2 800 (25–2 800)
Geröstete Nüsse	2 000 (10–2 000)
Gemahlener Kaffee	500
Gebratenes Fleisch	50
Brot	40

Wie unter 1.2.4.4.1 dargestellt, entsteht Acrylamid bevorzugt aus der Reaktion der Aminosäure Asparagin mit reduzierenden Kohlenhydraten (bzw. daraus entstehenden Abbauprodukten), wobei Studien mit isotopenmarkiertem Asparagin gezeigt haben, daß das Kohlenstoffgerüst der Aminosäure im Acrylamid erhalten bleibt. Dennoch korreliert z.B. bei Kartoffeln die Acrylamidbildung nach der Erhitzung wesentlich besser mit dem Fructose- und Glucosegehalt in den frischen Kartoffeln als mit dem Gehalt von freiem Asparagin, obwohl Kartoffeln einen sehr hohen Gehalt an freiem Asparagin von 2–4 g/kg TM aufweisen. Bei Lebkuchen wurde das als Backpulver verwendete NH_4HCO_3 zusätzlich zum Gehalt an freiem Asparagin als Beschleuniger der Acrylamidbildung identifiziert.

Neben der enzymatischen Hydrolyse des Asparagins mit Asparaginase werden verschiedene Zusätze, die Absenkung des pH-Wertes und die Reduzierung der Erhitzungstemperaturen als Möglichkeiten zur Reduktion des Acrylamidgehaltes bei Lebensmitteln diskutiert.
Nach neueren Berechnungen wird die tägliche Aufnahme von Acrylamid aus Lebensmitteln in Deutschland mit etwa 0,57 μg/kg Körpergewicht und Tag angenommen.

9.8 Nitrat, Nitrit, Nitrosamine

9.8.1 Nitrat, Nitrit

Die Pflanzen, die in Tab. 9.12 zur Gruppe A gehören, können sehr viel mehr Nitrat speichern als die der Gruppen B und C, wobei ihr Nitratgehalt u.a. von der N-Zufuhr bei der Düngung abhängt. Auch das Licht spielt neben der Bodenbeschaffenheit eine Rolle, da manche Pflanzen bei Lichtmangel mehr Nitrat speichern. Eine weitere Quelle für Nitrat sind die in Tab. 9.13 aufgeführten Lebensmittel tierischer Herkunft und das Trinkwasser (cf. 23.1.3). Auf der Basis einer nationalen Verzehrsstudie (cf. 9.3.2) wurde errechnet, daß 4–6 jährige Kinder am meisten Nitrat aufnehmen (Tab. 9.14). Es folgen Frauen und Männer, die Obst und Gemüse in der Nahrung gegenüber Fleisch und Fisch bevorzugen. Der ADI-Wert für Nitrat wird von der Bevölkerung zu 23–40 % ausgeschöpft.
Nitrit stammt im wesentlichen aus gepökeltem Fleisch und Fleischwaren (Tab. 9.12). Die tägliche Zufuhr beträgt etwa 0,25 mg $NO_2^{\oplus}$.
Bemerkenswerterweise wird täglich im menschlichen Organismus mit etwa 1 mg/kg Körpergewicht ebensoviel Nitrat gebildet wie mit der Nahrung aufgenommen wird. Vorläufer ist Arginin, das in NO und Citrullin gespalten wird (cf. 3.7.2.1.8). NO wird zu N_2O_3 oxidiert, das mit Wasser Nitrit ergibt. Hämoglobin oxidiert Nitrit zu Nitrat. Dabei entsteht Methämoglobin, das nicht in der Lage ist, Sauerstoff zu transportieren. Nitrit ist deshalb insbesondere für Säuglinge toxisch (Cyanose), da bei ihnen die Methämoglobinreduktase noch wenig aktiv ist. Dieses Enzym reduziert Methämoglobin zum Hämoglobin.
Die Toxizität des Nitrats nimmt ihren Ausgang in der bakteriellen Reduktion zum Nitrit. Im menschlichen Organismus werden etwa 25 % des aus der Nahrung absorbierten Nitrats mit dem Speichel abgesondert und bis zu 7 % werden in der Mundhöhle innerhalb 24 h durch Einwirkung bakterieller Nitratreduktasen zu Nitrit reduziert und in den Magen befördert. Etwa 90 % der Gesamtmenge des in den Verdauungstrakt gelangenden Nitrits stammen aus der Nitratreduktion.
Die bakterielle Bildung von Nitrit führte zu der Annahme, daß endogen durch Nitrosierung von Aminen (cf. 9.8.2) toxische Nitrosamine entstehen können. Diese Gefahr ist überschätzt worden. Bereits im Ernährungsbericht 1996 wird die endogene Nitrosierung als „praktisch bedeutungslos“ bezeichnet.

Tabelle 9.12. Nitratgehalte in Gemüsen

A. Hoher Gehalt (1 000–4 000 mg/kg Frischgewicht)
Chinakohl, Endivien, Feldsalat, Kopfsalat, Fenchel, Kohlrabi, Rote Beete, Radieschen, Rettich, Rucola, Spinat
B. Mittlerer Gehalt (500–1 000 mg/kg Frischgewicht)
Auberginen, Weiß-, Blumen-, Grün-, Rot- und Wirsingkohl, Lauch, Möhre, Sellerie, Zucchini
C. Niedriger Gehalt (< 500 mg/kg Frischgewicht)
Erbsen, Getreide, grüne Bohnen, Gurken, Kartoffeln, Knoblauch, Obst, Paprika, Rosenkohl, Tomaten, Zwiebeln

Tabelle 9.13. Nitrat und Nitrit in Milch, Käse und Fleischerzeugnissen (mg/kg Frischsubstanz)

Lebensmittel	Nitrat			Nitrit		
	n[a]	Mittelwert	Streubreite	n[a]	Mittelwert	Streubreite
Milch	16	1,4	1,0–4,1			
Käse				39	0,3	0,2–1,3
Fleisch	110	7,6	1,0–49,5			
Kassler, roh geräuchert	73	68,6	5,0–425,5	47	27,9	0,2–94,1
Schwarzwälder Schinken, roh geräuchert	23	351,0	21,6–1 384,3	20	12,3	1,2–80,2
Roher Schinken, geräuchert				23	10,7	0,9–44,2
Rohwürste, schnittfest	20	208,4	7,0–1 042,0			
Vorderschinken, gegart, geräuchert				44	15,7	0,8–91,0
Salami				76	5,1	0,3–48,7
Frische Mettwurst				35	6,9	0,2–45,6
Bratwurst				108	3,5	0,2–41,5
Fleischwurst				32	7,8	0,2–18,6
Kalbsleberwurst, fein gekörnt				19	5,4	1,9–12,3
Salzheringsfilet	154	27,4	1,0–405,0			
Gabelbissen	103	74,7	19,0–276,0			

[a] Anzahl der Proben

Tabelle 9.14. Aufnahme von Nitrat und Ausschöpfung des Referenzwertes (Lebensmittel-Monitoring 1995–2002)

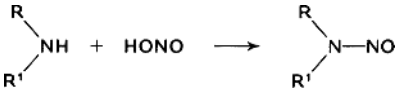
Personengruppe	Aufnahme		Ausschöpfung %-ADI[b]
	(mg/d)	(mg/kg/d KG[a])	
Kinder 4–6 Jahre	30,6	1,465	40,1
Kinder 7–10 Jahre	37,7	1,220	33,4
Männer	64,6	0,830	22,7
Männer, Fischesser	69,0	0,862	23,6
Männer, Fleischesser	73,3	0,921	25,2
Männer, Obst- und Gemüseesser	90,8	1,155	31,6
Frauen	61,0	0,950	26,0
Frauen, Fischesser	67,8	1,034	28,3
Frauen, Fleischesser	70,0	1,064	29,2
Frauen, Obst- und Gemüseesser	86,2	1,328	36,4

[a] KG: Körpergewicht.

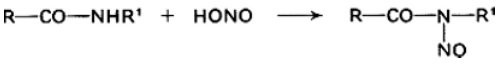
[b] Der ADI-Wert für Nitrat beträgt 3,65 mg/kg/d Körpergewicht.

9.8.2 Nitrosamine, Nitrosamide

Nitrosamine und Nitrosamide sind Verbindungen mit starker karzinogener Wirkung. Sie entstehen aus sekundären Aminen, N-substituierten Amiden und salpetriger Säure:

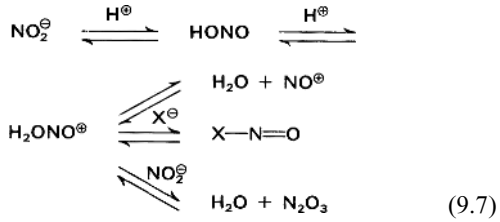


(9.5)



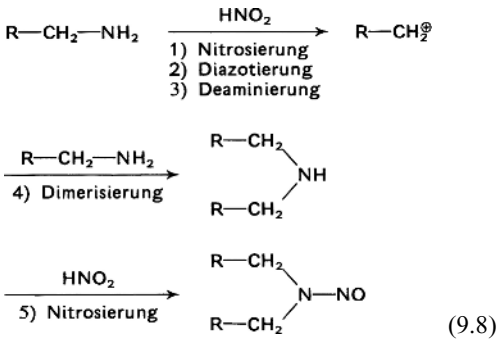
(9.6)

Das Nitrosoniumion, $NO^{\oplus}$ oder Nitrosylhalogenide, XNO sind die reaktiven Agentien:

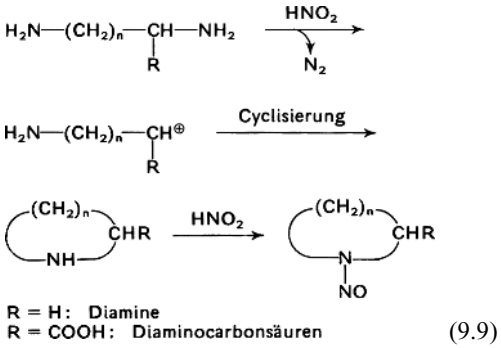


(9.7)

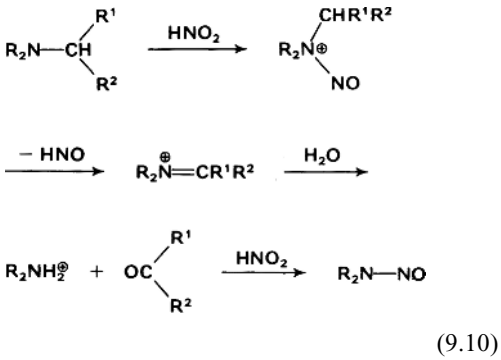
Eine Bildung ist auch aus primären Aminen, aus Diaminen und aus tertiären Aminen möglich:



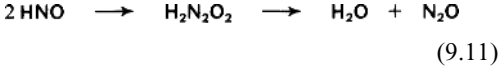
(9.8)



(9.9)

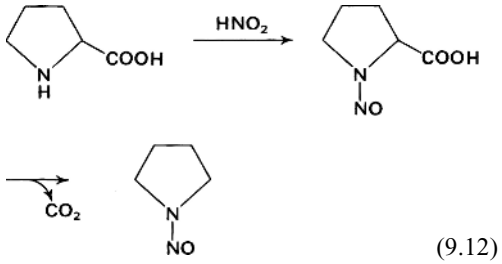


(9.10)



(9.11)

In zahlreichen Lebensmitteln wurden Nitrosamine in wechselnden Mengen nachgewiesen (Tab. 9.11). Den Hauptanteil macht Dimethylnitrosamin aus, das auch am stärksten karzinogen ist. Daneben spielen Nitrosopiperidin und Nitrosopyrrolidin eine gewisse Rolle. So enthielten von untersuchten Fleischwaren 30% Nitrosodimethylamin (0,5−15 μg/kg) und 13% Nitrosopyrrolidin (> 0,5 μg/kg). Bei Käse waren 25% der Proben positiv (0,5–4,9 μg/kg). Nitrosopyrrolidin entsteht durch Nitrosierung von Prolin und anschließende Decarboxylierung der Nitrosaminosäure bei hohen Temperaturen, z.B. beim Braten:



(9.12)

Man hat bei Fleischwaren festgestellt, daß der Gehalt an Nitrosopyrrolidin von 1,5 μg/kg vor auf 15,4 μg/kg nach dem Braten anstieg. Die Schätzungen der mittleren täglichen Aufnahme von Nitrosaminen durch den Menschen schwanken zwischen 0,1 μg Nitrosodimethylamin und 0,1 μg Nitrosopyrrolidin bis zu insgesamt 1 μg. Über den Gehalt einiger Lebensmittel an Ammoniak und an Aminen, die für eine Nitrosierung in Frage kommen, informiert Tab. 9.16.

Eine Hemmung von Nitrosierungen ist z.B. mit Ascorbinsäure möglich, die von Nitrit zu Dehydroascorbinsäure oxidiert wird, unter Reduktion des Nitrits zu NO. Auch Tocopherole und verschiedene andere Lebensmittelinhaltsstoffe hemmen Nitrosierungen.

Geeignete Maßnahmen zur Verminderung der exogenen und endogenen Belastung mit Nitrosaminen sind z.B.:

- Senkung des Nitrit- und Nitratzusatzes zu Fleischwaren. Ein völliger Verzicht auf Nitrit erscheint wegen der Gefahr bakterieller Intoxikationen (Botulismus) zu riskant.
- Zusatz von Hemmstoffen (Ascorbinsäure, Tocopherole),
- Verringerung des Nitratgehaltes von Gemüsen.

Tabelle 9.15. Nitrosamine in Lebensmitteln

Lebensmittel	Verbindung[a]	Menge μg/kg
Frankfurter Würstchen	NDMA	0–84
Fisch, roh	NDMA	0–4
Fisch, geräuchert und mit Nitrit oder Nitrat behandelt	NDMA	4–26
Fisch, gebacken	NDMA	1–9
Käse (Danish, Blue, Gouda, Tilsiter, Ziegenmilchkäse)	NDMA	1–4
Salami	NDMA	10–80
Schinkenspeck, Rauchfleisch	NDMA	1–60
Pfefferschinken, roh und gebraten	NPIP	4–67
	NPYR	1–78

[a] NDMA: N-Nitrosodimethylamin, NPIP: N-Nitrosopiperidin, NPYR: N-Nitrosopyrrolidin.

9.9 Reinigungs- und Desinfektionsmittel

Den durch Massentierhaltung und maschinellen Milchentzug bedingten Rückstandsproblemen kommt zunehmende Bedeutung zu. In Fleisch und Fleischwaren sind es Reste dieser Mittel von den Oberflächen der Verarbeitungsgeräte, in der Milch können sie durch Maßnahmen zur Zitzendesinfektion auftreten. Aus jodhaltigen Desinfektionsmitteln einschließlich der Zitzentauchmittel kann eine zusätzliche Jodbelastung der Milch resultieren.

Spuren von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln können Aromafehler verursachen (cf. 10.3.4).

Auch bei Obst und Gemüse müssen Maßnahmen zur Abtötung pathogener Keime ergriffen werden. Üblicherweise wird Chlor angewandt, das aber in den zugelassenen Konzentrationen nicht alle Bakterien abtötet. Außerdem kann es Pestizidrückstände in Substanzen mit unbekannter biologischer Wirkung überführen. Als Alternative wird *Ozon* empfohlen. Es ist bei der Entkeimung 1,5mal wirksamer als Chlor, tötet Mikroorganismen, die vom Chlor nicht angegriffen werden und zerstört Pestizidreste. Es zerfällt in molekularen Sauerstoff mit einer Halbwertszeit (wäßrige Ozonlösung) bei Raumtemperatur von 20 min. Bei einem Kontakt < 5 min werden 0,5–5 mg/kg Ozon zur Entkeimung von Prozeßwasser angewandt. Neben der Entkeimung verzögert Ozon auch die Reife von Früchten (cf. 18.1.4.1).

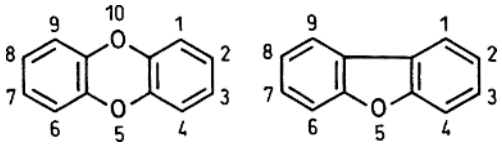
Tabelle 9.16. Amine in Lebensmitteln (mg/kg)

Verbindung	Spinat	Rotkohl	Grünkohl	Karotten	Rote Beete	Sellerie	Grüner Salat	Rhabarber	Hering			Tilsiter	Camembert	Limburger
									gesalzen	geräuchert	in Öl			
Ammoniak	18 280	11 060	15 260	3 970	8 800	19 600	10 260	6 340	2 928	270	–	164 400	–	–
Methylamin	12	22,7	16,6	3,8	30	5,1	37,5	–	3,4	–	7	–	12	3
Ethylamin	8,4	1,3	–	1	1	–	3,3	–	0,1	0,4	–	–	4	1
Dimethylamin	–	2,8	5,5	–	–	6,4	7,2	–	7,8	6,3	45	–	–	–
Methylethylamin	–	0,9	–	7	7	–	7,5	–	–	–	1	–	–	–
n-Propylamin	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8,7	2	2
Diethylamin	15	–	–	–	–	–	–	–	1,9	5,2	–	–	–	–
n-Butylamin	–	–	7	–	–	–	–	–	–	–	–	3,7	–	–
i-Butylamin	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,3	–	–	0,2	0,2
Pyrrolin	–	–	–	–	–	–	–	–						
n-Pentylamin	0,3	0,6	0,4	–	–	0,8	3	–	–	–	17	1,2	–	–
i-Pentylamin	3,8	–	0,5	–	–	–	–	3,9	–	–	–	–	0,2	Sp[a]
Pyrrolidin	2,5	–	–	–	–	0,4	–	–	–	–	–	19,9	1	0,1
Di-n-propylamin									–	–	–	8,4	–	–
Piperidin									0,7	0,2	–	–	–	Sp
Anilin	–	1,0	0,7	30,9	–	0,7	0,6	5						
N-Methylanilin	3,4	0,3	–	0,8	–	0,5	–	–	–	–	–	37,9	–	–
N-Methylbenzylamin	–	–	–	16,5	–	–	10	–	–	–	2	–	–	–
Toluidin	–	–	1,1	7,2	–	1,1	–	–						
Benzylamin	6,1	3,3	3,8	2,8	0,1	3,4	11,5	2,9						
Phenylethylamin	1,1	8,6	3	2	0,5	–		3,2						
N-Methylphenyl–ethylamin	2,4	3,7	2	2	0,4	0,5	0,4	2,6	–	–	0,1	2,6	–	–

[a] Spuren.

9.10 Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), umgangssprachlich als *„Dioxine“* bezeichnet, kommen als Begleitverbindungen bzw. Verunreinigungen in zahlreichen brom- und chlorhaltigen Chemikalien vor.



(9.13)

Sie entstehen ferner bei vielen thermischen Prozessen ($600\,^{\circ}C > T \geq 200\,^{\circ}C$) in Anwesenheit von Chlor oder anderen Halogenen in anorganischer oder organischer Form und sind demzufolge in der Umwelt weit verbreitet.

Die Zahl der Isomeren (Kongeneren) ist groß. 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD, *„Seveso-Dioxin“*) erwies sich für Nagetiere als besonders toxisch ($LD_{50} = 0{,}6\ \mu g/kg$, Meerschweinchen) und auch als kanzerogen. Die Toxizität anderer Kongenerer ist mit Ausnahme des PnCDD geringer und wird im allgemeinen in Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEFs), bezogen auf 2,3,7,8-TCDD(TEF = 1), angegeben (Tab. 9.17), mit deren Hilfe dann 2,3,7,8-TCDD-Äquivalente (*TCDD-equivalents*, TEQ) berechnet werden können, die ein Maß für die Gesamtbelastung mit entsprechenden Verbindungen sind (cf. Tab. 9.17 und 9.18).

Die tägliche Dioxinaufnahme in Industrieländern wird auf 1–3 pg TEQ/kg Körpergewicht geschätzt. Für die Halbwertzeit und die Absorptionsrate werden 7,5 Jahre bzw. 50% angenommen. Die WHO hat 1997 1–4 pg TEQ pro kg Körpergewicht und Tag als duldbare, lebenslange Aufnahme (*tolerable daily intake*, TDI) festgesetzt. Eine Abschätzung der Dioxinaufnahme mit der Nahrung ist in Tab. 9.18

Tabelle 9.17. Risikobewertung bei Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen

Kongener	TEF[a]
Dibenzo-p-dioxine	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PnCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0001
Dibenzofurane	
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PnCDF	0,05
2,3,4,7,8-PnCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0001

[a] Toxizitätsäquivalentfaktoren (2,3,7,8-TCDD = 1).

Tabelle 9.18. Mittlere tägliche Aufnahme von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) und verwandter Verbindungen mit der Nahrung (pg/Tag)[a]

	2,3,7,8-TCDD	Σ TEQ[b]
Fleischprodukte (inklusive Geflügel)	7	23,5
Milch	6,2	28,5
Eier	0,8	4,2
Fisch	8,6	33,3
Pflanzenöl	< 0,2[c]	< 0,6
Gemüse	< 2,4[c]	< 2,4[c]
Obst	< 1,4[c]	< 2,6[c]
Summe	24,6	93,5[d]

[a] Zugrunde liegt ein „mittlerer Nahrungskorb“.
[b] Summe der aufgenommenen Verbindungen in Toxizitätsäquivalenten TEQ (cf. Text).
[c] Diese Zahlen gehen mit 50% in die Summe ein.
[d] Als TDI-Wert gilt zur Zeit: 1–4 pg/kg Körpergewicht und Tag. In nicht unmittelbar belasteter Außenluft kann von einer Aufnahme von 0,03 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag durch die Atemluft ausgegangen werden.

enthalten. Die Anreicherung der Dioxine in der Fettphase hat zur Folge, daß die Muttermilch in Industrieländern durchschnittlich mit 10–35 pg TEQ pro g Fett und in Entwicklungsländern mit 10 pg TEQ pro g Fett belastet ist.

9.11 Literatur

Ames, B.N., Gold, L.S.: Paracelsus to parascience: the environmental cancer distraction. Mutation Research *447*, 3 (2000)

Amrein, T., Bachman, S., Noti, A., Biedermann, M., Barbarosa M.M., Biedermann-Brem, S., Grob, K., Keiser, A., Realini P., Scher E., Amado, R. Potential of acrylamide formation, sugars, and free asparagine in potatoes: a comparison of cultivars and farming systems. J. Agric. Food Chem., *51*, 5556-5560 (2004)

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenk, F.J.: Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and „dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. JAOAC internat. *86*, 412 (2003)

Atreya, N.: Does the mere presence of a pesticide residue in food indicate a risk ? J. Envir. Monit. *2*, 53N (2000)

Ballschmiter, K.: Chemie und Vorkommen der halogenierten Dioxine und Furane. Nachr. Chem. Tech. Lab. *39*, 988 (1991)

Beckmann, M., Haack, K.-J.: Insektizide für die Landwirtschaft. Chemie in unserer Zeit *37*, 88 (2003)

Buchanan, R.L., Doyle, M.P.: Food borne disease significance of Escherichia coli 0157:H7 and other enterohemorrhagic E. coli. Food Technol. *51* (no. 10), 69 (1997)

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Ergebnisse des bundesweiten Lebensmittel-Monitorings der Jahre 1995–2002.
www.bvl.bund.de/dl/monitoring/monitoring-1995-2002.pdf

Bundesforschungsanstalt für Ernährung: Radioaktivität in Lebensmitteln – Tschernobyl und die Folgen. Bericht BFE-R–86-04, Karlsruhe, Dezember 1986

Cikryt, P.: Die Gefährdung der Menschen durch Dioxine und verwandte Verbindungen. Nachr. Chem. Tech. Lab. *39*, 648 (1991)

Diehl, J.F.: Chemie in Lebensmitteln – Rückstände, Verunreinigungen, Inhalts- und Zusatzstoffe. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000

Dixon, S.N.: Veterinary drug residues. In: Food chemical safety. Vol. 1: Contaminants. Ed. D.H. Watson, Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2001, p. 109

Eisenbrand, G.: N-Nitrosoverbindungen in Nahrung und Umwelt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart. 1981

Hathway, D.E.: Molecular aspects of toxicology. The Royal Society of Chemistry, Burlington House: London. 1984

Henningsen, M.: Moderne Fungizide. Chemie in unserer Zeit *37*, 98 (2003)

Macholz, R., Lewerenz, H.: Lebensmitteltoxikologie. Springer-Verlag: Berlin. 1989

National Research Council (U.S.A.): Regulating Pesticides in Food. National Academy Press: Washington, D.C. 1987

Petz, M.: Tandem-MS; Biosensoren und weitere analytische Trends sowie jüngste Erkenntnisse bei Tierarzneimittelrückständen. Lebensmittelchemie *55*, 1 (2001)

Petz, M.: Toxikologische Aspekte der Ernährung. In: Ernährungsbericht 2004. Deutsche Gesellschaft für Ernährung (ed.), p. 119.

Rychlik, M., Schieberle, P.: Quantification of the mycotoxin Patulin by a stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. *47*, 3749 (1999)

Schrenk, D., Fürst, P.: WHO setzt Werte für die tolerierbare tägliche Aufnahme an Dioxinen neu fest. Nachr. Chem. Techn. Lab. *47*, 313 (1999)

Schwack, W., Anastassiades, M., Scherbaum, E.: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Chemie in unser Zeit *37*, 324 (2003)

Seitz, T., Hoffmann, M.G., Krähmer, H.: Herbizide für die Landwirtschaft. Chemie in unserer Zeit *37*, 112 (2003)

U.S. Food and Drug Administration: Pesticide Program. Residue Monitoring 2002.
www.cfsan.fda.gov/~dms/pes02rep.html

Von Hoof, N., de Wasch, K., Hoppe, H., Poelmans, S., de Brabander, H.F. In: Rapid and on-line instrumentation for food quality assurance. Ed.

I.E. Tothill, Woodhead Publishing, Cambridge, 2002, p. 91

Wettach, J.W.:, Rung, B., Schwack, W.: Detection of photochemically induced cuticle-bound residues of parathion by immunoassay. Food Agric. Immunol. *14*, 5 (2002)

Xu, L.: Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. Food Technol. *53* (10), 58 (1999)

10 Milch und Milchprodukte

10.1 Milch

Milch ist die aus Milchdrüsen weiblicher Säugetiere abgesonderte Flüssigkeit. Sie enthält als ausschließliche Nahrung des heranwachsenden Lebewesens alle wichtigen Nährstoffe. Der Mensch hat von alters her die Milch von Ziege, Schaf und Rind für seine Ernährung genutzt. Heute versteht man unter Milch als Handelsware lediglich die Kuhmilch. Milch anderer Tiere kommt unter Kennzeichnung, z.B. als Schaf- oder Ziegenmilch, in den Handel.
Die Milchleistung je Kuh in kg/Jahr hat sich in Deutschland durch entsprechende Zuchtwahl und Verbesserung des Futters ständig erhöht. Sie belief sich 1812 auf rund 1 280 kg, 1926 bereits auf 2 163 kg, lag 1970 im Durchschnitt in der BRD bei 3 800 kg und 1977 bei 4 181 kg, 2003 betrug sie 6 537 kg. In der EU führten schwedische Kühe 2003 die Leistungsskala mit 8 073 kg an, gefolgt von den dänischen und holländischen Tieren mit 7 889 kg bzw. 7 494 kg.
Über die Milcherzeugung in verschiedenen Ländern sowie über die Herstellung und den Verbrauch an Milcherzeugnissen informieren die Tabellen 10.1, 2 und 3.

10.1.1 Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften

Milch ist eine weißliche bis gelblich-weiße undurchsichtige Flüssigkeit, deren Farbe durch die Lichtstreuung und -absorption an Fetttröpfchen und Proteinmizellen bedingt ist. Demzufolge ist auch fettfreie Magermilch weiß. Die gelbliche bzw. gelblich-grüne Farbe rührt vom Carotin der Fettphase (vor allem bei der Weidefütterung) und vom Riboflavin der wäßrigen Phase her. Der Geschmack ist mild süßlich, der Geruch ist eigentümlich unspezifisch.

Das Fett ist in Form von Fetttröpfchen, die mit einer Membran umgeben sind, im Milchserum emulgiert. Bei längerem Stehen oder beim Zentrifugieren tritt *Aufrahmung* ein: Fetttröpfchen flotieren und setzen sich als *Rahm* von der *Magermilch* ab. Durch Homogenisierung kann eine feinere Verteilung des Fetts erreicht werden und damit eine langsamere Aufrahmung.
Im Milchserum dispergiert sind Proteinteilchen variierender Größe, die als Mizellen bezeichnet werden und hauptsächlich aus Calciumsalzen des Caseins bestehen. Weiterhin kommen in der Milch Lipoproteinpartikelchen vor, auch als Milchmikrosomen bezeichnet, die aus Resten von Zellmembranen, Microvilli etc. bestehen, sowie somatische Zellen, hauptsächlich Leucocyten (10^8/l Milch). In Tab. 10.4 sind einige Eigenschaften der Hauptstrukturelemente der Milch zusammengefaßt.
Gelöst sind im Milchserum verschiedene weitere Proteine, Kohlenhydrate, Mineralstoffe und sonstige Inhaltsstoffe.
Die *spezifische Masse* der Milch wird durch zunehmenden Fettgehalt erniedrigt, durch zunehmenden Protein-, Milchzucker- und Salzgehalt erhöht. Sie liegt bei Kuhmilch zwischen 1,029 und 1,034 (15 °C). Magermilch (Fettentzug) hat eine höhere spezifische Masse als Vollmilch. Nach den Beziehungen von *Fleischmann*

$$m = 1{,}2f + \frac{266{,}5(s-1)}{s} \qquad (10.1)$$

und von *Richmond*

$$m = 0{,}25s + 1{,}21f + 0{,}66 \qquad (10.2)$$

kann die *Trockensubstanz* der Milch in Prozent (m) aus dem Fettgehalt in Prozent (f) und der spezifischen Masse (s) berechnet werden.
Der *Gefrierpunkt* der Milch liegt bei $-0{,}53$ bis $-0{,}55$ °C. Infolge seiner großen Konstanz ist er für einen Nachweis der Wässerung geeignet.

Tabelle 10.1. Produktion von Milch 2004 (1 000t)

Erdteil	Kuhmilch	Büffelmilch	Schafsmilch	Ziegenmilch
Welt	515 837	75 861	8 173	12 272
Afrika	21 749	2 550	1 650	2 806
Amerika, Nord-, Mittel-	99 912	–	–	174
Amerika, Süd-	46 356	–	36	6 562
Asien	100 634	73 182	3 639	6 562
Europa	209 528	130	2 848	2 546
Ozeanien	25 226	–	–	30

Land	Kuhmilch
USA	77 565
Indien	37 800
Russ. Föd.	30 850
Deutschland	28 000
Frankreich	24 200
Brasilien	23 320
China	18 850
Neuseeland	14 780
UK	14 600
Ukraine	13 700
Polen	12 400
Italien	10 730
Niederlande	10 700
Australien	10 377
Mexiko	9 950
Türkei	9 400
[-10pt] Pakistan	8 840
Japan	8 100
Argentinien	8 100
Kanada	8 000
Spanien	6 300
$\sum$(%)[a]	75

Land	Büffelmilch
Indien	50 000
Pakistan	19 094
China	2 700
Ägypten	2 550
Nepal	830
Iran	253
Italien	125
Myanmar	116
Sri Lanka	68
Türkei	48
$\sum$(%)[a]	99

Land	Schafsmilch
China	1 050
Italien 800	
Türkei	750
Griechenland	700
Syrien	535
Sudan	464
Iran	380
Spanien	380
Rumänien	267
Frankreich	265
Algerien	200
Mali	124
Portugal	98
Indonesien	98
Mauretanien	96
$\sum$(%)[a]	76

Land	Ziegenmilch
Indien	2 620
Bangladesch	1 328
Sudan	1 295
Pakistan	658
Frankreich	550
Spanien	455
Griechenland	450
Iran	293
Ukraine	197
Russ. Föd.	290
Türkei	280
China	250
Mali	238
Indonesien	220
$\sum$(%)[a]	76

[a] Weltproduktion = 100%.

Tabelle 10.2. Produktion von Milchprodukten 2004 (1 000 t)

Erdteil	Käse	Butter[a]	Kondens-milch	Vollmilch-pulver	Mager-milch-pulver[b]	Molken-pulver
Welt	17 824	7 968	3 892	2 702	3 455	2 038
Afrika	915	226	64	21	11	2
Amerika, Nord-, Mittel-	4 944	646	1 112	140	796	542
Amerika, Süd-	668	191	377	768	64	—
Asien	1 090	3 678	559	83	239	4
Europa	9 558	2 622	1 760	946	1 699	1 386
Ozeanien	649	605	21	744	647	105

Land	Käse	Land	Butter[a]	Land	Kondens-milch
USA	4 357	Indien	2 500	USA	797
Deutschland	1 852	Pakistan	557	Deutschland	505
Frankreich	1 840	USA	525	Niederlande	291
Italien	1 320	Neuseeland	473	Peru	274
Niederlande	670	Deutschland	440	Russ. Föd.	193
Ägypten	661	Frankreich	420	Thailand	179
Polen	520	Russ. Föd.	262	Malaysia	164
Russ. Föd.	483	Polen	180	Mexiko	158
UK	370	UK	160	UK	139
Australien	364	Iran	150	China	114
Argentinien	360	Irland	142	Ukraine	80
Kanada	360	Australien	130	Kanada	78
Dänemark	335	Italien	125	∑(%)[c]	76
∑(%)[c]	76	∑(%)[c]	76		

Land	Vollmilch-pulver	Land	Magermilch-pulver[b]	Land	Molken-pulver
Neuseeland	557	USA	674	Frankreich	610
Brasilien	420	Neuseeland	425	USA	493
Frankreich	220	Frankreich	271	Deutschland	262
Australien	187	Deutschland	250	Niederlande	219
Argentinien	165	Russ. Föd.	243	Australien	82
Niederlande	112	Australien	222	UK	56
Mexiko	105	Japan	180	Kanada	49
UK	90	Polen	140	Dänemark	39
Russ. Föd.	85	Ukraine	117	Finnland	32
Dänemark	80	Kanada	102	Irland	30
∑(%)[c]	75	∑(%)[c]	76	∑(%)[c]	92

[a] Einschließlich Fett aus Büffelmilch (g.hee).
[b] Einschließlich Buttermilchpulver.
[c] Weltproduktion = 100%.

Tabelle 10.3. Verbrauch an Milch und Milcherzeugnissen (kg/Kopf und Jahr) in der BRD

	1996	2003	2005
Konsummilch	66,7	66,0	67,0
Frische Milchprodukte (ohne Joghurt)	9,9	12,2	12,0
Joghurt	13,1	15,3	16,8
Sahne u. Sahneprodukte	7,6	7,4	7,4
Butter	7,3	6,6	6,5

Der *pH-Wert* von frischer Milch liegt bei 6,5−6,75, der *Säuregrad* nach *Soxhlet-Henkel* (°SH) bei 6,5−7,5.

Der *Brechungsindex* (n_D^{20}) liegt bei 1,3410 bis 1,3480, die *spezifische elektrische Leitfähigkeit* (25 °C) bei $4 - 5{,}5 \cdot 10^{-3}$ Ohm^{-1} cm^{-1}.

Zur Beurteilung von Milch und Milcherzeugnissen kann das *Redoxpotential* beitragen, für das +0,30 V (Rohmilch), +0,10 V (pasteurisierte Milch), +0,05 V (Schmelzkäse), −0,15 V (Joghurt) und −0,30 V (Emmentaler Käse) angegeben werden.

10.1.2 Zusammensetzung

Die Zusammensetzung der Milch schwankt von Tierart zu Tierart ziemlich stark. Tabelle 10.5 gibt einige Daten. In allen Fällen ist Wasser mit 63−87% der Hauptbestandteil. Im folgenden wird nur noch Kuhmilch behandelt, die als Lebensmittel die größte Bedeutung hat.

Tabelle 10.5. Zusammensetzung (%) der Muttermilch und der Milch verschiedener Tierarten

Art	Protein	Casein	Molken-protein	Zucker	Fett	Asche
Mensch	0,9[a]	0,4	0,5	7,1	4,5	0,2
Esel	2,0	1,0	1,0	7,4	1,4	0,5
Pferd	2,5	1,3	1,2	6,2	1,9	0,5
Kamel	3,6	2,7	0,9	5,0	4,0	0,8
Rentier	10,1	8,6	1,5	2,8	18,0	1,5
Kuh	3,2	2,6	0,6	4,6	3,9	0,7
Zebu	3,2	2,6	0,6	4,7	4,7	0,7
Yak	5,8			4,6	6,5	0,9
Büffel	3,8	3,2	0,6	4,8	7,4	0,8
Ziege	3,2	2,6	0,6	4,3	4,5	0,8
Schaf	4,6	3,9	0,7	4,8	7,2	0,9
Katze	7,0	3,8	3,2	4,8	4,8	0,6
Hund	7,4	4,8	2,6			
Kaninchen	10,4					

[a] Während der Stillperiode ab dem 15. Tag Anstieg auf 1,6% Protein.

10.1.2.1 Proteine

Schon *O. Hammarsten* unterschied 1877 zwischen drei Proteinen in der Milch, dem *Casein*, dem *Lactalbumin* und dem *Lactoglobulin*. Er gab auch ein Verfahren zur Trennung an: Rohe Magermilch wird nach dem Verdünnen mit Essigsäure angesäuert. *Casein* flockt aus, die *Molkenproteine* bleiben in Lösung. Damit war schon eine charakteristische Eigenschaft des Caseins herausgestellt: seine Unlöslichkeit im schwach sauren Gebiet (pH 4,6 und 20 °C). Im Laufe der Zeit stellte sich heraus, daß das Proteinsystem der Milch wesentlich komplexer

Tabelle 10.4. Hauptstrukturelemente der Milch

Name	Dispersionstyp	Anteil (%)	Anzahl (l^{-1})	Durchmesser (nm)	Oberfläche (m^2/l Milch)	Spezifische Masse[a] (g/ml)
Fettkügelchen	Emulsion	3,8	10^{13}	100−10 000	70	0,92
Caseinmizellen	Suspension	2,8	10^{17}	10−300	4 000	1,11
Globuläre Proteine (Molkenproteine)	Kolloidale Lösung	0,6	10^{20}	3−6	5 000	1,34
Lipoproteinpartikelchen	Kolloidale Suspension	0,01	10^{17}	10	10	1,10

[a] 20 °C

Tabelle 10.6. Aminosäurezusammensetzung (g AS/ 100 g Protein) von Gesamtprotein, Casein und Molkenprotein der Kuhmilch

Aminosäure	Gesamtprotein	Casein	Molkenprotein
Alanin	3,7	3,1	5,5
Arginin	3,6	4,1	3,3
Asparaginsäure	8,2	7,0	11,0
Cystin	0,8	0,3	3,0
Glutaminsäure	22,8	23,4	15,5
Glycin	2,2	2,1	3,5
Histidin	2,8	3,0	2,4
Isoleucin	6,2	5,7	7,0
Leucin	10,4	10,5	11,8
Lysin	8,3	8,2	9,6
Methionin	2,9	3,0	2,4
Phenylalanin	5,3	5,1	4,2
Prolin	10,2	12,0	4,4
Serin	5,8	5,5	5,5
Threonin	4,8	4,4	8,5
Tryptophan	1,5	1,5	2,1
Tyrosin	5,4	6,1	4,2
Valin	6,8	7,0	7,5

ist. 1936 konnte *Pedersen* die Uneinheitlichkeit des Caseins in der Ultrazentrifuge demonstrieren, und 1939 erhielt *Mellander* elektrophoretisch drei Fraktionen die als α-, β- und γ-Casein bezeichnet wurden.

In Tab. 10.7 sind die wichtigsten heute bekannten Proteine der Kuhmilch aufgeführt. Die *Caseinfraktion* bildet den Hauptanteil. Hauptkomponenten der *Molkenproteine*, der bei pH 4,6 und 20 °C löslichen Proteine, sind die genetisch unterschiedlichen β-Lactoglobuline A und B und das α-Lactalbumin. Die übrigen Komponenten treten stark zurück. Weitere, in noch kleinerer Menge vorkommende Proteine, z.B. die verschiedenen Enzyme der Milch, sind in der Tabelle nicht mit aufgeführt.

Die Aminosäurezusammensetzung von Gesamtprotein, Casein und Molkenprotein der Kuhmilch ist in Tab. 10.6 angegeben.

10.1.2.1.1 Caseinfraktion

Die wichtigsten Komponenten dieser Fraktion sind gut untersucht. Ihre Aminosäuresequenzen sind in Tab. 10.8 zusammengestellt. Über die genetischen Varianten orientiert Tab. 10.9. Wegen Fehlen einer Tertiärstruktur sind Caseine nicht denaturierbar.

α_{s1}-*Caseine*: Die Variante B des α_{s1}-Caseins besteht aus einer Peptidkette mit 199 Aminosäureresten und einem Molekulargewicht von 23 600. Die Hauptkomponente, α_{s1}-CN B-8P, enthält 8 Phosphoserinreste, von denen 7 in den Positionen 43–80 lokalisiert sind, die zusätzlich 12 Carboxylgruppen enthalten. Diese Positionen bilden damit einen extrem polaren, sauren Abschnitt.

Bei der Nebenkomponente, α_{s1}-CN B-9P, ist zusätzlich Ser 41 phosphoryliert. Prolin ist gleichmäßig über die Kette verteilt und behindert offensichtlich die Ausbildung regulärer Strukturen größeren Umfangs. Diskutiert werden Anteile von ca. 30%. Die Positionen 100–199 sind ausgeprägt apolar und verantwortlich für die starke Assoziationsneigung, die aber durch Abstoßung der Phosphatgruppen in Grenzen gehalten wird. In Gegenwart von $Ca^{2\oplus}$ in den in der Milch üblichen Konzentrationen bildet α_{s1}-Casein ein unlösliches Calciumsalz. Bei Variante A fehlen die Reste 14–26, bei Variante C tritt Gly-192 an die Stelle von Glu-192 und bei Variante D Pth-53 (Phosphothreonin) an die Stelle von Ala-53.

α_{s2}-*Casein* (M_r 2 5000) besitzt eine ausgesprochen dipolare Struktur mit einer Konzentration anionischer Gruppen im Bereich des N-Terminus und kationischer Gruppen im Bereich des C-Terminus. Es enthält 11 Phosphoserin- und 2 Cysteinreste und ist mit $Ca^{2\oplus}$ noch leichter fällbar als α^{s1}-Casein. Andere, früher als α_{s3}-, α_{s4}-, α_{s5}- und α_{s6}-Caseine bezeichnete Proteine scheinen Mitglieder der α_{s2}-Familie zu sein und sich im Phosphorylierungsgrad zu unterscheiden. Auch scheinen über Disulfidbrücken verknüpfte Dimere vorzuliegen.

β-*Caseine:* Die Variante A^2 besteht aus einer Peptidkette mit 209 Resten und einem Molekulargewicht von 24 000. Die 5 Phosphoserinreste sind in den Positionen 1–40 lokalisiert, die darüber hinaus praktisch die gesamten ionisierbaren Reste des Moleküls enthalten. Die Positionen 136–209 enthalten dagegen vorwiegend Reste mit apolaren Seitenketten. Insgesamt ist β-Casein das am stärksten hydrophobe Casein, wobei

Tabelle 10.7. Proteine der Kuhmilch

Fraktion	Genetische Varianten	Mittlerer Anteil[a]	Isoion. Punkt	Molekulargewicht[b] ($\times 10^{-3}$)	Phosphorgehalt (%)
Caseine		80	–	–	0,9
α_{s1}-Caseine	A, B, C, D, E	34	4,92–5,35	23,6[f]	1,1
α^{s2}-Caseine	A, B, C, D	8		25,2[g]	1,4
$\varkappa$-Caseine	A, B, C, E	9	5,77–6,07	19[h]	0,2
β-Caseine	A^1,A^2,A^3, B, C, D, E	25	5,20–5,85	24	0,6
γ-Caseine		4	5,8–6,0	12–21	0,1
γ_1-Caseine	A^1,A^2,A^3, B			20,5	
γ_2-Caseine	A^1/A^2,A^3, B			11,8	
γ_3-Caseine	$A^1/A^2/A^3$, B			11,6	
Molkenproteine		20	–	–	
β-Lactoglobuline	A, B, C, D, E, F, G	9	5,35–5,41	18,3	
α-Lactalbumin	A, B, C	4	4,2–4,5[e]	14,2	
Serumalbumin	A	1	5,13	66,3	
Immunoglobuline		2			
IgG_1			5,5–6,8	162	
IgG_2			7,5–8,3	152	
IgA			–	400[c]	
IgM			–	950[d]	
FSC(s)[i]				80	
Proteose-Pepton		4	3,3–3,7	4–41	

[a] In % des Gesamtproteins von Magermilch [b] Monomere [c] Dimer [d] Pentamer [e] Isoelektr. Punkt [f] Var. B [g] Var. A [h] Var. A^2 [i] Free secretory component.

die Struktur des Moleküls mit „polarem Kopf“ und „apolarem Schwanz“ als „seifenähnlich“ zu bezeichnen ist. Aus CD-Messungen folgt, daß β-Casein ca. 9% α-Helix und ca. 25% β-Struktur enthält. Temperatursteigerung führt zu einer Erhöhung der β-Struktur auf Kosten des aperiodischen Anteils. Die Selbstassoziation ist endotherm. Wie α_{s1}-Casein enthält auch β-Casein kein Cystein. Das Protein ist mit $Ca^{2\oplus}$ bei den in der Milch vorkommenden Konzentrationen fällbar. Bei $T \leq 1\,^{\circ}C$ ist aber auch das Calciumsalz gut löslich.

$\varkappa$-Caseine: Die Variante B besteht aus einer Peptidkette mit 169 Resten und einem Molekulargewicht von 18 000. Das Monomere wird nur unter reduzierenden Bedingungen gefaßt. Normalerweise liegt $\varkappa$-Casein als Trimeres oder höheres Oligomeres vor, wobei eine Verbrückung über Disulfidbindungen wahrscheinlich ist. Das Protein kommt in Form einer kohlenhydratfreien Hauptkomponente und mindestens sechs Nebenkomponenten vor, die wechselnde Mengen an Kohlenhydraten enthalten (Durchschnittswerte: 1% Galactose, 1,2% Galactosamin, 2,4% N-Acetylneuraminsäure), die über Thr 131, 133, 135 oder (in Variante A) 136 an die Peptidkette gebunden sind. Elektrophoretisch läßt sich $\varkappa$-Casein in verschiedene Komponenten trennen, die sich bei gleicher Aminosäurezusammensetzung nur im Kohlenhydratanteil unterscheiden und z.B. pro Mol Protein 0–3 Mole N-Acetylneuraminsäure, 0–4 Mole Galactose, sowie 0–3 Mole Galactosamin enthalten. Isoliert werden konnten drei verschiedene Glykosylreste, von denen einer die in Formel 10.3 angegebene Struktur hat.

In den anderen beiden Oligosaccharideinheiten fehlt jeweils einer der beiden N-Acetylneuraminsäurereste.

Tabelle 10.8. Aminosäuresequenzen von Milchproteinen des Rindes

α_{s1}-*Casein B-8P*

R	P	K	H	P	I	K	H	Q	G	L	P	Q	E	V	L	N	E	N	L
L	R	F	F	V	A	P	F	P	Q	V	F	G	K	E	K	V	N	Q	L
S	K	D	I	G	S^a	E	S^a	T	E	D	Q	A	M	E	D	I	K	E	M
E	A	E	S^a	I	S^a	S^a	S^a	E	E	I	V	P	N	S^a	V	Q	E	K	H
I	Q	K	E	D	V	P	S	E	R	Y	L	G	Y	L	E	Q	L	L	R
L	K	K	Y	K	V	P	Q	L	E	I	V	P	N	S^a	A	E	E	R	L
H	S	M	K	E	G	I	H	A	Q	Q	K	E	P	M	I	G	V	N	Q
E	L	A	Y	F	Y	P	E	L	F	R	Q	F	Y	Q	L	D	A	Y	P
S	G	A	W	Y	Y	V	P	L	G	T	Q	Y	T	D	A	P	S	F	S
D	I	P	N	P	I	G	S	E	N	S	E	K	T	T	M	P	L	W	

α_{s2}-*Casein A-11P*

K	N	T	M	E	H	V	S^a	S^a	S^a	E	E	S	I	I	S^a	Q	E	T	Y
K	Q	E	K	N	M	A	I	N	P	S	K	E	N	L	C	S	T	F	C
K	E	V	V	R	N	A	N	E	E	E	Y	S	I	G	S^a	S^a	S^a	E	E
S^a	A	E	V	A	T	E	E	V	K	I	T	V	D	D	K	H	Y	Q	K
A	L	N	E	I	N	E	F	Y	Q	K	F	P	Q	Y	L	Q	Y	L	Y
Q	G	P	I	V	L	N	P	W	D	Q	V	K	R	N	A	V	P	I	T
P	T	L	N	R	E	Q	L	S^a	T	S^a	E	E	N	S	K	K	T	V	D
M	E	S^a	T	E	V	F	T	K	K	T	K	L	T	E	E	E	K	N	R
L	N	F	L	K	K	I	S	Q	R	Y	Q	K	F	A	L	P	Q	Y	L
K	T	V	Y	Q	H	Q	K	A	M	K	P	W	I	Q	P	K	T	K	V
I	P	Y	V	R	Y	L													

β-*Casein* A^2-5P

R	E	L	E	E	L	N	V	P	G	E	I	V	E	S^a	L	S^a	S^a	S^a	E
E	S	I	T	R	I	N	K	K	I	E	K	F	Q	S^a	E	E	Q	Q	Q
T	E	D	E	L	Q	D	K	I	H	P	F	A	Q	T	Q	S	L	V	Y
P	F	P	G	P	I	P	N	S	L	P	Q	N	I	P	P	L	T	Q	T
P	V	V	V	P	P	F	L	Q	P	E	V	M	G	V	S	K	V	K	E
A	M	A	P	K	H	K	E	M	P	F	P	K	Y	P	V	Q	P	F	T
E	S	Q	S	L	T	L	T	D	V	E	N	L	H	L	P	P	L	L	L
Q	S	W	M	H	Q	P	H	Q	P	L	P	P	T	V	M	F	P	P	Q
S	V	L	S	L	S	Q	S	K	V	L	P	V	P	E	K	A	V	P	Y
P	Q	R	D	M	P	I	Q	A	F	L	L	Y	Q	Q	P	V	L	G	P
V	R	G	P	F	P	I	I	V											

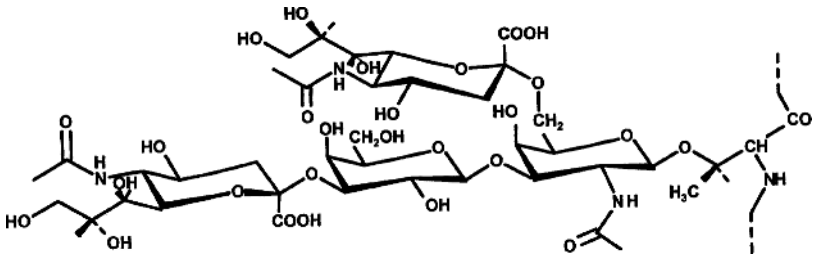
κ-*Casein B-1P*

Z^d	E	Q	N	Q	E	Q	P	I	R	C	E	K	D	E	R	F	F	S	D
K	I	A	K	Y	I	P	I	Q	Y	V	L	S	R	Y	P	S	Y	G	L
N	Y	Y	Q	Q	K	P	V	A	L	I	N	N	Q	F	L	P	Y	P	Y
Y	A	K	P	A	A	V	R	S	P	A	Q	I	L	Q	W	Q	V	L	S
D	T	V	P	A	K	S	C	Q	A	Q	P	T	T	M	A	R	H	P	H
P	H	L	S	F	M	A	I	P	P	K	K	N	Q	D	K	T	E	I	P
T	I	N	T	I	A	S	G	E	P	T^b	S	T^b	P	T^b	I	E	A	V	E
S	T	V	A	T	L	E	A	S^a	P	E	V	I	E	S	P	P	E	I	N
T	V	Q	V	T	S	T	A	V											

Tabelle 10.8. Fortsetzung

α-*Lactalbumin B*[c]																			
E	Q	L	T	K	C	E	V	F	R	E	L	K	D	L	K	G	Y	G	G
V	S	L	P	E	W	V	C	T	T	F	H	T	S	G	Y	D	T	E	A
I	V	E	N	N	Q	S	T	D	Y	G	L	F	Q	I	N	N	K	I	W
C	K	N	D	Q	D	P	H	S	S	N	I	C	N	I	S	C	D	K	F
L	N	N	D	L	T	N	N	I	M	C	V	K	K	I	L	D	K	V	G
I	N	Y	W	L	A	H	K	A	L	C	S	E	K	L	D	Q	W	L	C
E	K	L																	
β-*Lactoglobulin B*[e]																			
L	I	V	T	Q	T	M	K	G	L	D	I	Q	K	V	A	G	T	W	Y
S	L	A	M	A	A	S	D	I	S	L	L	D	A	Q	S	A	P	L	R
V	Y	V	E	E	L	K	P	T	P	E	G	D	L	E	I	L	L	Q	K
W	E	N	G	E	C	A	Q	K	K	I	I	A	E	K	T	K	I	P	A
V	F	K	I	D	A	L	N	E	N	K	V	L	V	L	D	T	D	Y	K
K	Y	L	L	F	C	M	E	N	S	A	E	P	E	Q	S	L	A	C	Q
C	L	V	R	T	P	E	V	D	D	E	A	L	E	K	F	D	K	A	L
K	A	L	P	M	H	I	R	L	S	F	N	P	T	Q	L	E	E	Q	C
H	I																		

[a] Der Serinrest ist phosphoryliert.
[b] Diese Threoninreste können glykosyliert sein.
[c] Disulfidbindungen: 6–120, 28–111, 61–77, 73–91.
[d] Pyrrolidoncarbonsäure.
[e] Disulfidbindungen: 66–160 und offensichtlich variierend 106–119 oder 106–121. Die freie Thiolgruppe wird dementsprechend variierend durch Cys-119 oder Cys-121 gestellt.



(10.3)

κ-Casein ist als einzige Hauptkomponente des Caseins auch in Gegenwart von $Ca^{2\oplus}$ in den in der Milch vorkommenden Konzentrationen löslich (Abb. 10.1). Darüber hinaus vermag es die mit $Ca^{2\oplus}$ fällbaren Caseinfraktionen (α_{s1}-Casein, β-Casein) durch Komplexbildung vor einer Ausfällung zu schützen (Abb. 10.2). Diese Eigenschaft des κ-Caseins ist für die Bildung stabiler Caseinkomplexe und Caseinmizellen von entscheidender Bedeutung.

Labenzym spaltet selektiv an der Peptidbindung $\cdot\cdot$ Phe^{105}—Met^{106} $\cdot\cdot$ zu para-κ-Casein und einem Glykopeptid (Pyg: Pyroglutaminsäure, Pyrroli-doncarbonsäure):

$$\begin{array}{llll} 1 & 105 & 106 & 169 \\ \text{Pyg} \cdots & \text{Phe} & - \text{ Met} \cdots & \textit{Val} \\ & \kappa\text{-Casein} & & \\ 1 & 105 & 106 & 169 \\ \xrightarrow{\text{Lab}} \text{Pyg} \cdots & \text{Phe} & + \text{ Met} \cdots & \text{Val} \\ \text{para-}\kappa\text{-Casein} & & \text{Glykopeptid} & \end{array} \qquad (10.4)$$

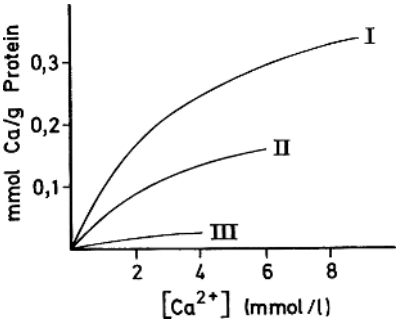


Abb. 10.1. Calciumbindung durch *I*: α_{s1}-(0,38), *II*: β-(0,21) und *III*: κ-Casein (0,05). In Klammern sind die gebundenen Phosphatreste in mmol/g Casein angegeben (nach *Walstra* und *Jenness*, 1984)

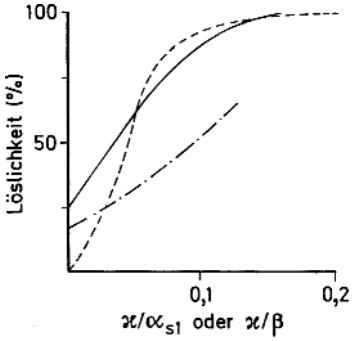


Abb. 10.2. Einfluß von κ-Casein auf die Löslichkeit von α_{s1}- (- - - - 2,5 mg/ml) und β-Casein (—— 1,5 mg/ml; —·—·— 6 mg/ml) bei pH 7,0, 30 °C, 100 mmol/l $CaCl_2$ (nach *Walstra* und *Jenness*, 1984)

Das Glykopeptid ist löslich, para-κ-Casein dagegen durch $Ca^{2\oplus}$ fällbar. Auf diese Weise verliert κ-Casein die erwähnte Schutzwirkung und es kommt zur Ausfällung der Caseinkomplexe und Caseinmizellen der Milch. Die Spezifität von Lab ist sehr groß, wie aus Tab. 10.10 folgt. Wurde im κ-Casein durch gentechnische Modifizierung Met^{106} durch Phe^{106} ersetzt, so erhöhte sich die Geschwindigkeit der Katalyse um 80%. Die Zuckereinheit von κ-Casein ist nicht essentiell für den Angriff von Lab und für die stabilisierenden Eigenschaften des Proteins. Der Zucker verlangsamt aber die Spaltung des Proteins durch Lab und auch die Stabilität von α_s-, κ-Caseingemischen in Gegenwart von Calcium scheint vom Kohlenhydratgehalt des κ-Caseins abzuhängen.
Im κ-Casein der Variante C ist Arg^{97} durch His^{97} ersetzt (Tab. 10.9), dessen positive Ladung schwächer ist. Infolgedessen wird Chymosin nicht so stark gebunden wie bei der Variante B; die Geschwindigkeit der Katalyse sinkt. Milch der Variante C ist deshalb zur Herstellung von Süßmilchkäse weniger geeignet als die der Variante B.

γ-*Caseine:* Bei diesen Proteinen handelt es sich um Abbauprodukte der β-Caseine durch die milcheigene Proteinase Plasmin. So entstehen die γ_1-Caseine durch Abspaltung der Reste 1–28, die in der Milch das Proteose-Pepton PP8F bilden. Entsprechend werden die γ_2- und γ_3-Caseine durch Abspaltung der Reste 1–105 bzw. 1–107 gebildet. Nach neueren Nomenklaturempfehlungen sollen die β-Caseinfragmente mit den Positionsnummern bezeichnet werden. Das γ_1-Casein aus einer beliebigen β-Caseinvariante X ist danach z.B. β-Casein X (f 29–209) und das entsprechende Proteose-Pepton PP8F β-Casein X (f1–28).

λ-*Caseine:* Die λ-Caseinfraktion besteht hauptsächlich aus Fragmenten der α_{s1}-Caseine, die in vitro durch Inkubation mit Plasmin vom Rind erhalten werden können.
Das molare Verhältnis der Hauptkomponenten $\alpha_{s1}/\beta + \gamma/\kappa/\alpha_{s2}$ liegt bei durchschnittlich 8/8/3/2. Alle Caseine enthalten Phosphorsäure, die sich immer in Tripeptidsequenzen der Art (Pse: Phosphoserin):

Pse-X-Glu oder Pse-X-Pse (10.5)

findet, wobei X eine beliebige Aminosäure einschließlich Phosphoserin und Glutaminsäure sein kann. Beispiele sind:

α_{s1}-Casein:	Pse-Glu-Pse	
	Pse-Ile-Pse-Pse-Pse-Glu	
	Pse-Val-Glu	
	Pse-Ala-Glu	(10.6)
β-Casein:	Pse-Leu-Pse-Pse-Pse-Glu	
	Pse-Glu-Glu	
κ-Casein:	Pse-Pro-Glu	

Wahrscheinlich geht diese Regelmäßigkeit auf die Spezifität der Proteinkinase zurück.

Tabelle 10.9. Aminosäuresequenzen[a] von genetischen Varianten der Proteine von Kuhmilch

Protein	Variante	Häufigkeit[b]	Positionen der Substitutionen							
			14–26		53		59			192
α_{s1}-Casein	A	s	fehlen							
(199AS)	B	w			Ala		Glu			Glu
	C	i								Gly
	D	s			ThrP					
	E	s					Lys			Gly
α_{s2}-Casein			33	47	50-58	130				
(207AS)	A		Glu	Ala		Thr				
	B									
	C		Gly	Thr		Ile				
	D				fehlen					
			18	35	36	37	67	106		122
β-Casein	A^1						His			
(209AS)	A^2	w,i	SerP	SerP	Glu	Glu	Pro	His		Ser
	A^3							Gln		
	B	s					His			Arg
	C	s			Ser	Lys	His			
	D	s		Lys						
	E	s				Lys				
κ-Casein				97	136	148	155			
(169AS)	A	x			Thr	Asp	Ser			
	B	w,i		Arg	Ile	Ale				
	C			His						
	E						Gly			
			10							
α-Lactalbumin	A	i	Gln							
(123AS)	B	w	Arg							
β-Lactoglobulin			45	50	59	64	78	118	130	158
(162AS)	A	x				Asp		Val		
	B	w,i	Glu	Pro	Gln	Gly	Ile	Ala	Asp	Gln
	C				His					
	D		Gln							
	E									Gly
	F			Ser					Tyr	Gly
	G						Met			Gly

[a] Cf. Tabelle 10.8.

[b] w: vorherrschend in der westlichen Welt *(Bos taurus)*, i: vorherrschend in Indien (*Bos indicus*, *Bos grunniens*), s: selten, x: nicht vorherrschend, aber auch nicht selten.

Über die unterschiedliche Verteilung polarer und apolarer Gruppen, auf die bei Besprechung der einzelnen Proteine schon hingewiesen wurde, orientiert zusammenfassend Tab. 10.11. Bei den Hydrophobitätswerten der Tabelle handelt es sich um die mittleren Hydrophobitäten $\bar{H}$ der

Tabelle 10.10. Spezifität von Lab: Relative Geschwindigkeit der Hydrolyse von Peptiden aus der κ-Casein-Aminosäuresequenz

Substrat	v_{rel}[a]
105 106 Phe-Met	0,00
104 108 Ser-Phe-Met-Ala-Ile	0,04
109 Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro	0,11
103 Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	21,6
102 His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	31
110 Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro	100
101 Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	100
98 112 His-Pro-His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro-Lys-Lys	2 500

[a] Relative Geschwindigkeit: kcat/K_m.

Tabelle 10.11. Verteilung von Aminosäureresten mit ionisierbaren Seitenketten (Nettoladung) und apolaren Seitenketten (Hydrophobität) bei α_{s1}-Casein und β-Casein

Reste	α_{s1}-Casein		Reste	β-Casein	
	1	2		1	2
1–40	+3	1 340	1–43	−16	783
41–80	−22,5	641	44–92	−3,5	1 429
81–120	0	1 310	93–135	+2	1 173
121–160	−1	1 264	136–177	+3	1 467
161–199	−2,5	1 164	178–209	+2	1 738

1 Nettoladung,
2 Hydrophobität $\bar{H}$ (cal/mol; cf. Text).

Aminosäureseitenketten in den betreffenden Sequenzabschnitten, die sich auf folgende Weise errechnen lassen:
Ein Maß für die Hydrophobität einer Verbindung ist die Transferenergie ΔF_t, die bei der Überführung von Wasser in ein organisches Lösungsmittel aufzubringen ist und die sich aus der Löslichkeit der Verbindung in Wasser (N_w, als Molenbruch) und in dem organischen Lösungsmittel (N_{org}, als Molenbruch) ergibt (γ_w, γ_{org}: Aktivitätskoeffizienten):

$$\Delta F_t = RT \ln \frac{N_w \cdot \gamma_w}{N_{org} \cdot \gamma_{org}} \quad (10.7)$$

Die entsprechende Transferenergie für die Seitenkette einer Aminosäure $H\Phi_i$, ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$H\Phi_2 = \Delta F_t(\text{Aminosäure i}) - \Delta F_t(\text{Glycin})$$

Die mittlere Hydrophobität eines Sequenzabschnittes mit n Aminosäureresten ist dann:

$$\bar{H} = \frac{\Sigma H\Phi_i}{n} \quad (10.8)$$

Je größer $H\Phi_i$ bzw. $\bar{H}$ ist, um so größer ist die Hydrophobität der einzelnen Seitenkette bzw. des Sequenzabschnittes. Die in Tab. 10.11 angegebenen Werte beziehen sich auf das System Ethanol/Wasser.

10.1.2.1.2 Mizellbildung

Die Komponenten der Caseinfraktion liegen – bis auf einen als Serumcasein bezeichneten Anteil von ≤ 10% des Gesamtcaseins, für den meist gilt $c_\beta > c_\varkappa > c_{\alpha s1}$ – in der Milch nicht als Monomere vor, sondern aggregieren zu Caseinkomplexen und Caseinmizellen. Diese

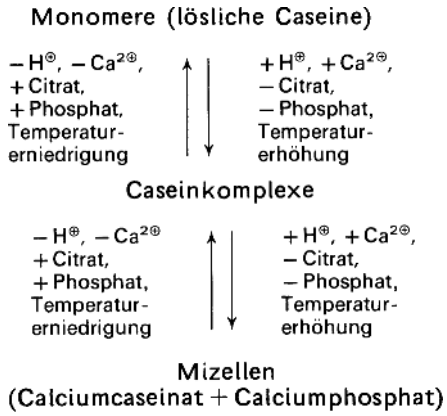


Abb. 10.3. Bildung von Caseinkomplexen und Caseinmizellen

Tabelle 10.12. Zusammensetzung von Caseinmizellen (%)

Casein	93,2	Phosphat (org.)	2,3
Ca	2,9	Phosphat (anorg.)	2,9
Mg	0,1	Citrat	0,4
Na	0,1		
K	0,3		

Aggregation wird entsprechend Abb. 10.3 durch eine Reihe von Parametern gesteuert. Durch Dialyse gegen einen Komplexbildner läßt sich das Gleichgewicht z.B. vollständig in Richtung auf die Monomeren verschieben, durch hohe $Ca^{2\oplus}$-Konzentrationen in Richtung auf große Mizellen. Auch die Konzentration an $\varkappa$-Casein ist von Einfluß. Aus Abb. 10.4 folgt, daß die Mizelldurchmesser in Magermilch zwischen 50 nm und 300 nm schwanken, mit einem Schwerpunkt bei 150 nm. Bei einem mittleren Durchmesser von 140 nm errechnet sich für eine Mizelle ein Volumen von $1{,}4 \times 10^6$ nm^3 und ein Partikelgewicht von 10^7-10^9. Das entspricht 25 000 Monomeren pro Mizelle. Die Caseinmizellen sind wesentlich kleiner als die Fetttröpfchen, deren Durchmesser im Bereich von $0{,}1-10\,\mu$m liegen. In Abb. 10.5 sind Mizellen im rasterelektronenmikroskopischen Bild wiedergegeben. In Tab. 10.12 ist die Zusammensetzung einer Mizelle angegeben.

Das Verhältnis der Monomeren kann in weiten Grenzen schwanken (Tab. 10.13), abhängig von

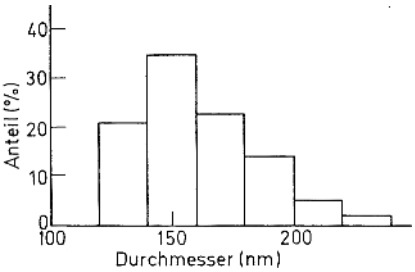


Abb. 10.4. Größenverteilung von Caseinmizellen in Magermilch (fixiert mit Glutaraldehyd)

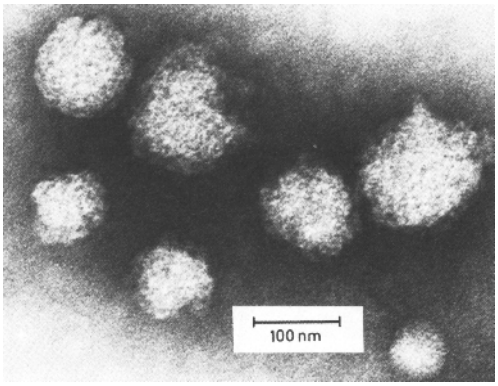


Abb. 10.5. Caseinmizellen in Magermilch, Rasterelektronenmikroskopie (Fixierung mit Glutaraldehyd, Negativanfärbung mit Phosphormolybdänsäure) (nach *Webb*, 1974)

Tabelle 10.13. Typische Mengenverhältnisse von Caseinkomponenten in Mizellen

Komponenten	Verhältniszahlen			
α_{s1}	3	6	9	12
β	1	1	4	4
γ		1	1	1
$\varkappa$	1	3	3	3

Kuhrasse, Jahreszeit und Fütterung, abhängig auch von der Mizellgröße (Tab. 10.14). Die Mizellen sind nicht dicht gepackt, sondern stark solvatisiert (1,9 g H_2O/g Protein) und damit porös. Die Monomeren werden zusammengehalten durch

- hydrophobe Bindungen, die bei $T < 5\,^{\circ}C$ minimal sind,
- elektrostatische Bindungen, vorwiegend über Calcium- bzw. Calciumphosphatbrücken zwi-

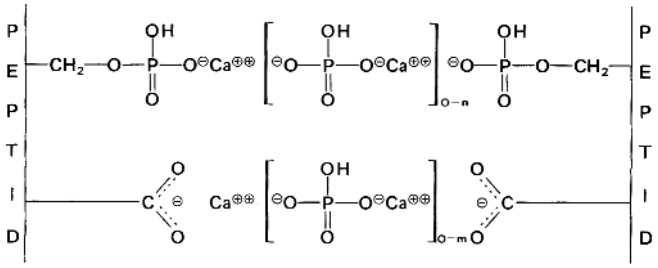


Abb. 10.6. Verbrückung von Peptidketten durch Calciumionen

Tabelle 10.14. Mizellzusammensetzung und Mizellgröße von Caseinmizellen

Zentrifugationszeit (min)[a]	Zusammensetzung des Sediments (%)			
	α_{s1}	β	κ	Sonst.
0[b]	50	32	15	3
0–7,5	47	34	16	3
7,5–15	46	32	18	4
15–30	45	31	20	4
39–60	42	29	26	3
Serumcasein	39	23	33	5

[a] 10^5 g.
[b] Isoelektrisches Casein.

schen Phosphoserinresten und Glutaminsäureresten (Abb. 10.6),
- Wasserstoffbrücken.

Es werden verschiedene Mizellmodelle auf molekularer Ebene vorgeschlagen, die jeweils einen Teil der experimentellen Befunde gut erklären. Das in Abb. 10.7 wiedergegebene Modell nimmt Subeinheiten (Submizellen, $M_r \sim 760\,000$) an, die aus ca. 30 verschiedenen Casein-Monomeren bestehen und über Calciumphosphatbrücken zu großen Mizellen aggregieren. Offensichtlich existieren zwei Typen von Subeinheiten: Der eine Typ enthält κ-Casein, der andere nicht. Die κ-Caseinmoleküle sind an der Oberfläche der entsprechenden Submizellen angeordnet. Ihre hydrophilen C-Termini ragen wie Haare an verschiedenen Stellen aus der Oberfläche heraus und behindern dort eine Aggregation. Die Aggregation der Submizellen wird nun so lange fortschreiten, bis die gesamte Oberfläche der sich bildenden Mizelle von κ-Casein bedeckt, d.h. „behaart" ist und somit sterische Repulsion zeigt. Die effektive Dichte der Haarschicht liegt bei mindestens 5 nm. Ein kleiner Teil des κ-Caseins befindet sich auch im Innern der Mizelle.

10.1.2.1.3 Gelbildung

Eine Destabilisierung des Mizellsystems kann durch Labenzym und durch Säuerung ausgelöst werden.

Der Angriff des Labferments am κ-Casein entfernt den C-Terminus in Form des löslichen Glykopeptids 106–169 (cf. 10.1.2.1.1) und damit die Ursache der Repulsion. Die zurückbleibenden Paracasein-Mizellen bilden zunächst kleine Aggregate mit unregelmäßiger und oft langgestreckter Form, die dann unter Gelbildung zu einem dreidimensionalen Netzwerk mit einem Porendurchmesser von einigen μm zusammentreten. Anwesende Fettkügelchen werden unter Porenerweiterung in das Netzwerk eingeschlossen. Zwischen Casein-Monomeren und Submizellen, gelöstem und gebundenem Calciumphosphat, sowie Submizellen und Mizellen sind dynamische Gleichgewichte anzunehmen.

Die Geschwindigkeit der Gelbildung nimmt mit steigender Temperatur zu (Abb. 10.8): Sie ist bei $T < 25\,^{\circ}C$ langsam und verläuft bei $T \sim 60\,^{\circ}C$ fast diffusionskontrolliert. Daraus folgt, daß hydrophobe Wechselwirkungen, insbesonders durch das nach Labeinwirkung an der Oberfläche verbleibende, sehr hydrophobe para-κ-Casein bedingt, die treibende Kraft für die Gelbildung sind. Daneben spielen auch andere temperaturabhängige Reaktionen eine Rolle, so die Bindung von Calciumionen und von β-Casein an die Mizellen sowie die Änderung der Löslichkeit von kolloidalem Calciumphosphat.

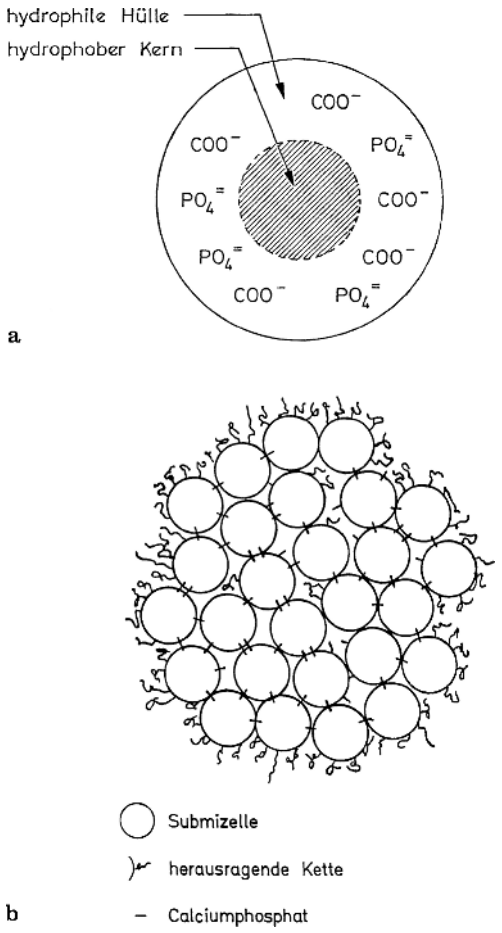


Abb. 10.7. Schematisches Modell einer Caseinmizelle. **a** Subeinheit aus α_{s1}-, β-, γ-, ϰ-Caseinen; **b** Mizelle aus Subeinheiten, die durch Calciumphosphat verbrückt sind (nach *Webb*, 1974, und *Walstra, Janness*, 1984)

Auch die Säurekoagulation von Casein ist entscheidend durch hydrophobe Wechselwirkungen bedingt, wie aus der Abhängigkeit der Koagulationsgeschwindigkeit von Temperatur und pH-Wert folgt (Abb. 10.9). Beim Ansäuern ändert sich die Mizellstruktur durch Auswanderung von Calciumphosphat und monomeren Caseinen. Da die Mizellgröße praktisch konstant bleibt, muß die Auswanderung von Komponenten mit einer Quellung verbunden sein. Bei der Koagulation reassoziieren die gelösten Caseine mit den Mizellen, so daß ein Gelnetzwerk entsteht.

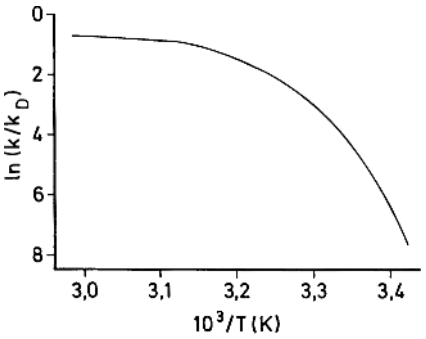


Abb. 10.8. Temperaturabhängigkeit der Aggregationsgeschwindigkeit von para-Caseinmizellen (Geschwindigkeitskonstante k in Bruchteilen der diffusionskontrollierten Geschwindigkeit k_D; nach *Dalgleish*, 1983)

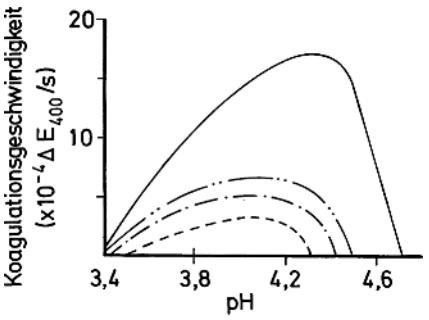


Abb. 10.9. Geschwindigkeit der Koagulation von Caseinmizellen in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert
(—— 25 °C, —··— 15 °C, —·—10 °C, – – – 5 °C; nach *Bringe, Kinsella*, 1986)

Die Gelstruktur kann über Veränderungen der Hydrophobität der Mizelloberfläche gesteuert werden. Eine Abschwächung der Hydrophobität ist z.B. durch Erhitzen von Milch (90 °C/10 min) möglich: Es kommt zu einer kovalenten Anbindung von denaturiertem β-Lactoglobulin an ϰ-Casein (cf. 10.1.3.5), wobei hydrophobe Gruppen begraben werden. Beim Ansäuern bilden sich infolge schwächerer Wechselwirkung stabile, feste Gele mit kettenähnlicher Struktur, die keine Synärese zeigen und die z.B. bei Joghurt erwünscht sind (cf. 10.2.1.2). Abb. 10.10 zeigt, daß die Festigkeit eines stichfesten Joghurts bei einer 90–99%igen Denaturierung von β-Lactoglobulin am größten ist. Wird diese De-

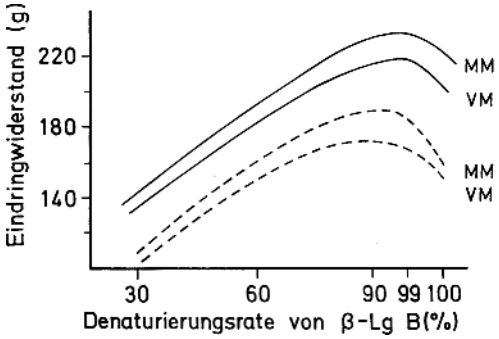


Abb. 10.10. Festigkeit von Joghurt in Abhängigkeit von der Denaturierungsrate des β-Lactoglobulins B (angegeben ist der Endwert des Eindringwiderstands eines kegelförmigen Prüfkörpers in stichfestem Joghurt; Erhitzungstemperatur 85 °C: —, 130 °C: – – – –, VM: Vollmilch mit 3,5% Fett, MM: Magermilch; nach *Kessler*, 1988)

naturierungsrate bei tieferen Temperaturen (z.B. 85 °C) erreicht, dann entstehen festere, grobere Gele als beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (z.B. 130 °C), das zu weichen, glatten Gallerten führt. Die Gelstabilität von Vollmilchjoghurt ist jeweils kleiner als die von Magermilchjoghurt, da das Proteinnetzwerk durch eingelagerte Fettkügelchen unterbrochen wird.

Abb. 10.11 zeigt Fließkurven für Magermilchjoghurt in Abhängigkeit von der Denaturierungsrate des β-Lactoglobulins. Die Fließgrenze ist ein Maß für die elastischen Eigenschaften des Gels,

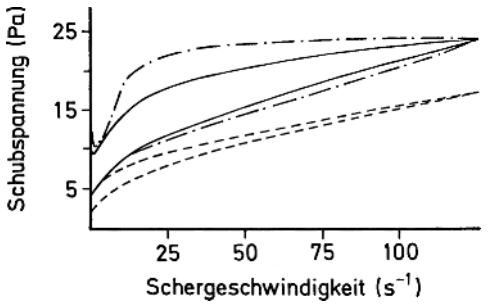


Abb. 10.11. Fließkurven von stichfestem, definiert vorgerührtem Magermilchjoghurt in Abhängigkeit von der Denaturierungsrate des β-Lactoglobulins B (Temperatur/Zeit/Denaturierungsrate 90 °C/2,2 s/10%: - - -, 90 °C/21 s/60%: —, 90 °C/360 s/99%: – · –; nach *Kessler*, 1988)

und die von der Hystereseschleife eingeschlossene Fläche ist ein Maß für die zur Zerstörung des Gels aufzuwendende Gesamtenergie. Beide Parameter nehmen mit steigender Denaturierungsrate zu, ein Zeichen für die zunehmende Gelstabilität. Bei der Herstellung von Hüttenkäse ist im Gegensatz zur Joghurtherstellung die Synärese des Gels erwünscht, damit die typische Textur erreicht wird. Die Hitzebehandlung der Milch wird deshalb geringgehalten, und durch Labzusatz vor dem Ansäuern wird die Oberflächenhydrophobität vergrößert.

10.1.2.1.4 Molkenproteine

β-*Lactoglobulin* kommt in den genetischen Varianten A, B, C (Jersey Kühe), D (Montbeliarde Kühe) vor. Zwei weitere Varianten, A_{Dr} und B_{Dr} (australische Droughtmaster Kühe) sind bis auf den Kohlenhydratgehalt mit A und B identisch. Tab. 10.9 orientiert über die Änderungen in der Aminosäurezusammensetzung von β-Lactoglobulin. Das monomere β-Lactoglobulin mit einem Molekulargewicht von 18 000 besteht aus 162 Aminosäuren, deren Sequenz in Tab. 10.8 angegeben ist. Es zeigt eine reversible, pH-abhängige Oligomerisierung entsprechend der Gleichung:

$$\underset{pH<3,5}{A} \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons \underset{3,7<pH<5,1}{(A_2)_4} \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons \underset{pH>7,5}{A} \qquad (10.9)$$

Das Monomere ist danach nur bei pH < 3,5 und bei pH > 7,5 beständig. Das Oktamere tritt nur bei der Variante A auf, nicht bei den Varianten B und C. Bei pH > 8,6 erfolgt eine irreversible Denaturierung, ebenso beim Erhitzen und in Gegenwart hoher Konzentrationen an Calcium. β-Lactoglobulin enthält 5 Cysteinreste, wovon einer (Cys^{121}, Tab. 10.8) frei vorliegt, jedoch im nativen Protein in der Struktur begraben ist. Durch partielle Denaturierung wird diese SH-Gruppe freigelegt und kann zur Dimerisierung des Proteins über eine Disulfidbrücke führen oder zu Reaktionen mit anderen Milchproteinen, insbesondere mit κ-Casein und α-Lactalbumin, die beim Erhitzen von Milch ablaufen.

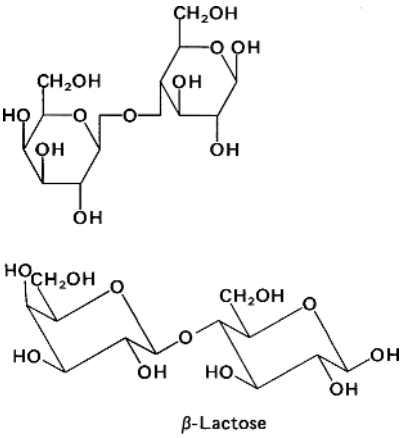
α-*Lactalbumin* (M_r 14 200) existiert in zwei genetischen Formen A und B (Gln → Arg). Es enthält 8 Cysteinreste. Die Aminosäuresequenz

(Tab. 10.8), die Ähnlichkeit mit der des Lysozyms hat, ist bekannt. An der Stabilisierung der Tertiärstruktur sind Disulfidbindungen und ein $Ca^{2\oplus}$-Ion beteiligt. α-Lactalbumin hat eine biologische Funktion als Untereinheit B der Lactosesynthase. Die Untereinheit A dieses Enzyms ist eine wenig spezifische UDP-Galactosyltransferase; die Untereinheit B sorgt dafür, daß der Transfer des Galactoserestes bei der niedrigen Glucosekonzentration, die in Säugetieren vorliegt, stattfinden kann. Die Affinität der Transferase zur Glucose ist zu gering ($K_m = 2$ mol/l). Durch Co-Operation mit α-Lactoalbumin steigt sie um das 1 000fache.

10.1.2.2 Kohlenhydrate

Hauptkomponente ist Milchzucker (Lactose), eine 4-O-β-D-Galactopyranosyl-D-glucopyranose, die zu 4–6% vorkommt.

Die stabilste Form ist α-Lactose-Monohydrat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$. In dieser Form kristallisiert Lactose aus übersättigter wäßriger Lösung bei $T < 93{,}5\,^{\circ}C$ je nach den Bedingungen in Prismen oder Pyramiden. Bei der Trocknung (Vakuum, $T > 100\,^{\circ}C$) resultiert ein hygroskopisches α-Anhydrid. Kristallisation aus wäßriger Lösung bei $T > 93{,}5\,^{\circ}C$ führt zu wasserfreier β-Lactose (β-Anhydrid). Bei schneller Trocknung einer Lactoselösung, z.B. im Zuge der Herstellung von Milchpulver, wird ein amorphes Gleichgewichtsgemisch aus α- und β-Lactose erhalten. Diese amorphe Lactose ist hygroskopisch (cf. Formel 10.10).



(10.10)

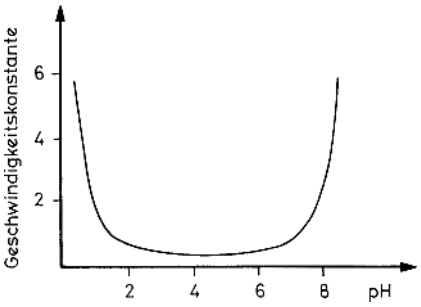
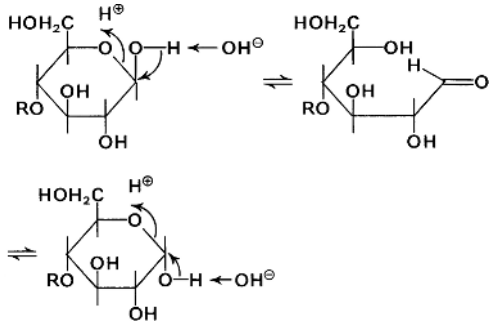


Abb. 10.12. pH-Abhängigkeit der Mutarotationsgeschwindigkeit von Lactose

In Tabelle 10.15 sind einige physikalische Daten zusammengestellt. Das Verhältnis der Anomeren ist von der Temperatur abhängig: mit steigender Temperatur nimmt die β-Form ab. Die Mutarotationsgeschwindigkeit ist sowohl von der Temperatur ($Q_{10} = 2{,}8$), als auch vom pH-Wert (Abb. 10.12) abhängig. Der starke Anstieg der Geschwindigkeit bei $pH < 2$ und $pH > 7$ geht darauf zurück, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ringöffnung sowohl durch $H^{\oplus}$ als auch durch $OH^{\ominus}$ katalysiert wird:



(10.11)

Bemerkenswert ist der große Löslichkeitsunterschied zwischen den beiden Anomeren. Die Süßkraft von Lactose ist deutlich geringer als die von Fructose, Glucose und Saccharose (Tab. 10.16). Für Personen, die Lactose nicht vertragen, werden diätetische Milchprodukte durch Behandlung mit β-1,4-Galactosidase hergestellt (cf. 2.7.2.2.7). In geringen Mengen kommen neben Lactose in der Milch Glucose, einige Aminozucker und Oligosaccharide vor.

Tabelle 10.15. Physikalische Daten von Lactose

	α-Lactose	β-Lactose	Gleichgewichtsgemisch
Schmelzpunkt (°C)	223[a]	252,2[a]	
Spez. Drehung $[\alpha]_D^{20}$	89,4	35,0	
Gleichgewicht in wäßriger Lösung[b]			
0 °C	1,00	1,80	
20 °C	1,00	1,68	
50 °C	1,00	1,63	
Löslichkeit in Wasser[c]			
0 °C	5,0	45,1	11,9
25 °C	8,6		21,6
39 °C	12,6		31,5
100 °C	70	94,7	157,6

[a] Wasserfrei. [b] Relative Konzentrationen.
[c] g Lactose/100 g Wasser.

Tabelle 10.16. Süßkraft[a] von Saccharose, Glucose, Fructose und Lactose

Saccharose	Glucose	Fructose	Lactose
0,5	0,9	0,4	1,9
5,0	8,3	4,2	15,7
10,0	12,7	8,7	20,7
20,0	21,8	16,7	33,3

[a] Angegeben ist die Konzentration (%) isosüßer wäßriger Lösungen.

In erhitzten Milchprodukten kommt Lactulose vor, die etwas süßer und deutlich besser löslich ist als Lactose. Kondensmilch enthält z.B. bis zu 1% Lactulose, entsprechend einer Isomerisierung von ca. 10% der vorhandenen Lactose. Die Bildung erfolgt über die *Lobry de Bruyn–van Ekenstein*-Umlagerung (cf. 4.2.4.3.2) oder über eine *Schiff*'sche Base. Beim Erhitzen von Milch tritt in Spuren auch Epilactose (4-O-β-D-Galactopyranosyl-D-mannose) auf.

10.1.2.3 Lipide

Über die Zusammensetzung von Milchfett orientiert Tabelle 10.17.

Tabelle 10.17. Milchlipide

Lipidfraktion	Anteil am Gesamtlipid %
Triacylglyceride	95–96
Diacylglyceride	1,3–1,6
Monoacylglyceride	0,02–0,04
Ketosäureglyceride	0,9–1,3
Hydroxysäureglyceride	0,6–0,8
Freie Fettsäuren	0,1–0,4
Phospholipide	0,8–1,0
Sphingolipide	0,06
Sterine	0,2–0,4

Milchfett besteht zu 95–96% aus Triglyceriden. Die Fettsäurezusammensetzung folgt aus Tabelle 10.18. Charakteristisch ist der relativ hohe Gehalt an niederen Fettsäuren, vor allem an Buttersäure. Der Gehalt an Linolsäure ist sehr niedrig (Tab. 10.17), obwohl diese Fettsäure im Futter dominiert. Wie in Abb. 10.13 dargestellt wird jedoch die Linolsäure von im Pansen lebenden Mikroorganismen unter Bildung von *conjugated linoleic acid* (CLA, cf. 3.2.1.2) und Vaccensäure als Intermediaten zu Öl- und Stearinsäure hydriert. Eine Erhöhung der Linolsäurekonzentration im Milchfett ist z.B. durch Verfütterung entsprechend zusammengesetzter pflanzlicher Fette in gekapselter Form möglich. Nachteile solcher ernährungsphysiologisch interessanter Maßnahmen sind das Auftreten ungesättigter Lactone, die zu Aromafehlern führen können, sowie veränderte physikalisch-chemische Eigenschaften von Endprodukten, z.B. erhöhte Oxidationsanfälligkeit.

Neben den Hauptfettsäuren kommen in kleinen Mengen ungeradzahlige und verzweigte Fettsäuren sowie Oxofettsäuren (cf. 3.2.1.3) vor.

Phospholipide kommen in Mengen von 0,8–1%, Sterine (vorwiegend Cholesterin) in Mengen von 0,2–0,4% vor.

Über das Schmelzverhalten von Butterfett, das von Jahreszeit und Fütterung abhängt, orientiert Tabelle 10.19.

Das Milchfett ist sehr fein im Plasma verteilt. Der Durchmesser der Fettkügelchen liegt zwischen 0,1 und 10 μm mit dem Hauptanteil im Bereich von 1–5 μm. Durch Homogenisieren – dabei wird die Milch bei 50–75 °C mit unter-

Tabelle 10.18. Fettsäuren in Milchfett[a]

Fettsäure	Gew.-%
gesättigt, geradkettig	
Buttersäure	2,79
Capronsäure	2,34
Caprylsäure	1,06
Caprinsäure	3,04
Laurinsäure	2,87
Myristinsäure	8,94
Pentadecansäure	0,79
Palmitinsäure	23,80
Heptadecansäure	0,70
Stearinsäure	13,20
Nonadecansäure	0,27
Arachinsäure	0,28
Behensäure	0,11
gesättigt, verzweigt	
12-Methyltetradecansäure	0,23
13-Methyltetradecansäure	0,14
14-Methylpentadecansäure	0,20
14-Methylhexadecansäure	0,23
15-Methylhexadecansäure	0,36
3,7,11,15-Tetramethylhexadecansäure	0,12–0,18
ungesättigt	
9-Decensäure	0,27
9-cis-Tetradecensäure	0,72
9-cis-Hexadecensäure	1,46
9-cis-Heptadecensäure	0,19
8-cis-Octadecensäure	0,45
Ölsäure	25,50
11-cis-Octadecensäure	0,67
9-trans-Octadecensäure	0,31
10-trans-Octadecensäure	0,32
11-trans-Octadecensäure	1,08
12-trans-Octadecensäure	0,12
13-trans-Octadecensäure	0,32
14-trans-Octadecensäure	0,27
15-trans-Octadecensäure	0,21
16-trans-Octadecensäure	0,23
Linolsäure	2,11
Linolensäure	0,38

[a] Angegeben sind nur Verbindungen, deren Anteil > 0,1% ist.

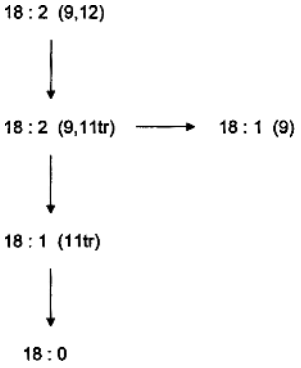


Abb. 10.13. Biohydrogenierung der Linolsäure im Pansen von Widerkäuern

Tabelle 10.19. Schmelzverhalten von Butterfett

Temperatur (°C)	Fester Anteil (%)	Temperatur (°C)	Fester Anteil (%)
5	43–47	30	6–8
10	40–43	35	1–2
20	21–22	40	0

Tabelle 10.20. Zusammensetzung der Membran von Milchfetttröpfchen

Bestandteil	Anteil (%)
Protein	41
Phospho- und Glycolipide	30
Cholesterin	2
Neutrale Glyceride	14
Wasser	13

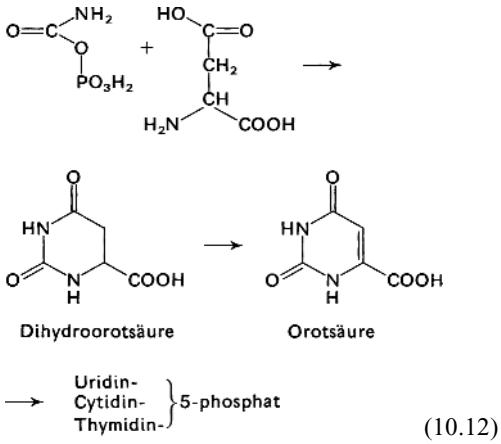
schiedlichem Druck (bis 35 MPa) durch eine Düse gepreßt – wird der Durchmesser in Abhängigkeit vom angewendeten Druck bis auf Werte < 1 μm gesenkt. Die Fetttröpfchen sind von einer Membran umgeben, die aus Phospholipiden und Proteinen besteht und etwa 2% der Gesamtmasse des Tröpfchens ausmacht. Die Schichtdicke beträgt im Durchschnitt 8–9 nm, ist aber ungleichmäßig. Über die Zusammensetzung orientiert Tabelle 10.20. Am Aufbau der Membran sind ca. 40 Proteine mit M_r 15–240 kDa beteiligt (*milk fat globule membrane proteins*, MFGM proteins). Obwohl ihr Nährwert in Bezug auf die Caseine und Molkenproteine gering ist, finden sie Beachtung, da sie sich bei entsprechend sensibilisierten Personen schädlich auf die Gesundheit

auswirken können. In homogenisierter Milch, bei der die Fettoberfläche stark vergrößert ist, sind auch Caseine am Aufbau der Membranen beteiligt. Von den acht in den MFGM dominierenden Proteinen sind sechs Glykoproteine, u.a. gehört die Xanthin-Oxidoreduktase dazu. Weitere Enzyme, die in der Membran vorkommen, sind die Acetylcholinesterase sowie die alkalische und saure Phosphatase (cf. Tab. 10.24). Eine sehr aktive Lipoprotein-Lipase, bei der es sich um ein Glykoprotein handelt (8,3% Kohlenhydrate, Molekulargewicht 48 300), kommt in den Caseinmizellen vor. Trotz der Anwesenheit dieses Enzyms hält sich Rohmilch unter geeigneten Lagerbedingungen einige Tage ohne Entwicklung eines ranzigen Fehlaromas. Offensichtlich verhindert die intakte Membran der Fettkügelchen die Lipolyse. Zerstörung der nativen Membran, z.B. bei Homogenisierung, die mit einem Einbau von Bestandteilen der Caseinmizellen in die neugebildeten Membranen verbunden ist, führt zu einer sehr starken Hydrolyse von Triacylglyceriden (1 μmol Fettsäure pro min und ml Milch, pH 7,37 °C): Die Milch wird in wenigen Minuten ranzig. Die Inaktivierung der Lipoprotein-Lipase durch Pasteurisierung muß deshalb vor der Homogenisation erfolgen.

Die in der Milch in geringen Mengen vorkommenden Ganglioside (5,6 μmol/l, berechnet als gangliosidgebundene Sialinsäure) sind für die analytische Unterscheidung von Magermilch- und Buttermilchpulver von Interesse. Bei der Entrahmung von Milch reichern sich die Ganglioside als Bausteine der Fettkügelchenmembran im Rahm an und nur etwa 8% verbleiben in der Magermilch. Beim Buttern wird die Fettkügelchenmembran mechanisch zerstört und die stark polaren Ganglioside gehen fast vollständig in die Buttermilch über. Buttermilchpulver ist deshalb im Unterschied zu Magermilchpulver reich an Gangliosiden (ca. 480 μmol/kg, berechnet als Sialinsäure).

10.1.2.4 Organische Säuren

Mengenmäßig überwiegt Citronensäure (1,8 g/l), die beim Stehen der Milch schnell abgebaut wird. Andere Säuren (Milchsäure, Essigsäure) sind Abbauprodukte der Lactose. Charakteristisch für Milch ist das Vorkommen der Orotsäure (73 mg/l), die ein Zwischenprodukt der Biosynthese von Pyrimidinnucleotiden ist:



(10.12)

Orotsäure sowie Gesamtkreatinin und Harnsäure sind als Indikatoren zur Bestimmung des Milchanteils in Lebensmitteln geeignet, wobei als Bezugsgrößen die in Tab. 10.21 angegebenen Durchschnittswerte für Voll- und Magermilchpulver dienen können.

Tabelle 10.21. Indikatoren für den Milchanteil in Lebensmitteln

Verbindung	Vollmilch-pulver	Magermilch-pulver
Orotsäure		
photometrisch	50,6	66,4
polarographisch	46,6	58,1
Gesamtkreatinin	66,3	84,4
Harnsäure	12,4	15,3

Angaben in mg/100 g Trockenmasse.

10.1.2.5 Mineralstoffe

Tabelle 10.22 orientiert über den Gehalt von Kuhmilch an Mineralstoffen, einschließlich der Spurenelemente.

10.1.2.6 Vitamine

Milch enthält alle Vitamine in unterschiedlicher Menge (Tab. 10.23). Bei der Verarbeitung gehen

Tabelle 10.22. Mineralstoffe der Milch

Bestandteil	mg/l	Bestandteil	µg/l
Kalium	1 500	Zink	4 000
Calcium	1 200	Aluminium	500
Natrium	500	Eisen	400
Magnesium	120	Kupfer	120
Phosphat	3 000	Molybdän	60
Chlorid	1 000	Mangan	30
Sulfat	100	Nickel	25
		Silicium	1 500
		Brom	1 000
		Bor	200
		Fluor	150
		Jod	60

Tabelle 10.23. Vitamine der Milch

Vitamin	mg/l	Vitamin	mg/l
A (Retinol)	0,4	Nicotinamid	1
D (Calciferol)	0,001	Pantothensäure	3,5
E (Tocopherol)	1,0	C (Ascorbinsäure)	20
B_1 (Thiamin)	0,4	Biotin	0,03
B_2 (Riboflavin)	1,7	Folsäure	0,05
B_6 (Pyridoxin)	0.6		
B_{12} (Cyanocobalamin)	0,005		

die fettlöslichen Vitamine mit dem Rahm, die wasserlöslichen verbleiben in der Magermilch bzw. Molke.

10.1.2.7 Enzyme

Milch enthält eine größere Anzahl von Enzymen, die analytische Bedeutung für den Nachweis einer Erhitzung haben, aber auch die Verarbeitungseigenschaften beeinflussen können. Der unterschiedliche Verlauf der thermischen Inaktivierung bei verschiedenen Enzymen erlaubt differenzierte Aussagen über Art und Ausmaß einer Erhitzung (cf. 2.5.4).

An Hydrolasen wurden u.a. nachgewiesen: Amylasen, Lipasen, Esterasen, Proteinasen und Phosphatasen. Auch Proteinasen-Inhibitoren kommen vor. Wichtige Oxidoreduktasen sind u.a. Aldehyd Dehydrogenasen (Xanthin Oxidase), Lactoperoxidase und Katalase. Tabelle 10.24 gibt einen Überblick über Vorkommen und Lokalisierung.

Tabelle 10.24. Enzyme in der Kuhmilch

EC-Nummer	Name	Lokalisierung[a]
1.1.1.27	L-Lactat-Dehydrogenase	P
1.1.1.37	Malat-Dehydrogenase	
1.1.3.22	Xanthin-Oxidase	F
1.4.3.6	Amin-Oxidase (kupferhaltig)	
1.6.99.3	NADH-Dehydrogenase	F
1.8	Sulfhydryl-Oxidase[b]	S
1.8.1.4	Dihydrolipoamid-Dehydrogenase	F
1.11.1.6	Katalase	L
1.11.1.7	Lactoperoxidase	S
1.15.1.1	Superoxid-Dismutase	
2.3.2.2	γ-Glutamyl-Transferase	F
2.4.1.22	Lactose-Synthase	S
2.4.99.1	β-Galactosid-α-2,6-Sialyl-Transferase	
2.6.1.1	Aspartat-Amino-Transferase	P
2.6.1.2	Alanin-Amino-Transferase	
2.7.1.26	Riboflavin-Kinase	
2.7.1.30	Glycerin-Kinase	
2.7.7.2	FMN-Adenyl-Transferase	
2.8.1.1	Thiosulfat-Schwefel-Transferase	
3.1.1.1	Carboxyl-Esterase	S
3.1.1.2	Aryl-Esterase	
3.1.1.7	Acetylcholin-Esterase	F
3.1.1.8	Cholin-Esterase	S
3.1.1.34	Lipoprotein-Lipase	C
3.1.3.1	Alkalische Phosphatase	F
3.1.3.2	Saure Phosphatase	F
3.1.3.5	5′-Nucleotidase	F
3.1.3.9	Glucose-6-phosphatase	F
3.1.3.16	Phosphoprotein-Phosphatase	P
3.1.4.1	Phosphodiesterase I	F
3.1.27.5	Ribonuclease, Pankreas	S
3.2.1.1	α-Amylase	S
3.2.1.2	β-Amylase	
3.2.1.17	Lysozym	S
3.2.1.24	α-Mannosidase	
3.2.1.31	β-Glucuronidase	
3.2.1.52	N-Acetyl-β-glucosaminidase	
3.4	Saure Peptidasen	
3.4.21.7	Plasmin	C
3.6.1.3	Adenosintriphosphatase	F
3.6.1.9	Nucleotid-Pyrophosphatase	
4.1.2.13	Fructosebiphosphat-Aldolase	
5.3.1.9	Glucose-6-phosphat-Isomerase	

[a] C: Caseinmizelle, F: Fettkügelchen-Membran, L: Leucocyten, P: Plasma, S: Serum.
[b] Nicht Thiol-Oxidase EC 1.8.3.2.

10.1.2.7.1 Plasmin

Die Serin-Endopeptidase Plasmin ist für die Milch-Technologie von besonderem Interesse.
Plasmin, seine Vorstufe Plasminogen und der Plasminogenaktivator (PA) liegen in der Milch an Caseinmizellen und den Membranen der Fetttröpfchen assoziiert vor. Eine Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich (pH 4,7) fördert die Freisetzung des Plasmins vom Casein. Die Konzentration des Plasmins beträgt 0,3–2,5 μg/ml Milch. Sie steigt mit dem Alter der Kuh und während der Laktationsperiode.
Plasmin ist im pH-Bereich 7,5–8,0 bei 37 °C am aktivsten. Es hydrolysiert bevorzugt β-Casein und mit herabgesetzter Geschwindigkeit auch α-Casein. ϰ-Casein ist resistent wie auch die Molkenproteine α-Lactalbumin und β-Lactoglobulin. Wie Trypsin greift es bei der Hydrolyse die Carboxylseite von L-Lys und daneben auch von L-Arg an. Die Aktivität des Plasmins wird durch den PA-Inhibitor und den Plasmininhibitor kontrolliert.
Die Plasminaktivität wird unter den Bedingungen der Pasteurisation, z.B. 72 °C für 15 s, nur um 10–17 % reduziert. Eine Lagerung von pasteurisierter Milch fördert indirekt die Plasminaktivität, da die Inhibitoren des PA inaktiviert werden. Eine vollständige thermische Inaktivierung des Plasmins gelingt bei 120 °C in 15 min und bei 142 °C in 18 s.
Plasmin beeinflußt die Reifung, z.B. von Camembert. Sie wird beschleunigt und die Aromabildung wird verbessert. Demgegenüber ist eine Abtrennung des Plasmins bei der Gewinnung von Caseinaten unumgänglich.

10.1.2.7.2 Lactoperoxidase

Für die Haltbarmachung von Rohmilch ist das in der Milch vorkommende antimikrobiell wirkende Lactoperoxidase(LP)-System von Interesse. Insbesondere in Ländern, in denen es nicht möglich ist, die Milch durch Kühlung vor Verderb zu schützen, bietet das LP-System eine Alternative.
Das System besteht aus der LP (EC 1.11.1.7) und den Substraten Thiocyanat und H_2O_2. Das Enzym, ein Glykoprotein (Kohlenhydratanteil 10 %), besteht aus 612 Aminosäureresten (M_r 78 000, IP 9,6) und Fe-Protoporphyrin IX, das als prosthetische Gruppe, wie unter 2.3.2.2 angegeben, die Katalyse vollzieht, wobei Thiocyanat als Elektronendonator AH mitwirkt. Die LP gehört zu den hitzestabilen Enzymen der Milch, insbesondere, wenn $Ca^{2\oplus}$-Ionen die Struktur fixieren. Bei 63 °C (neutraler pH) ist es noch nach 30 min aktiv, bei 72 °C nach 15 s, bei 80 °C ist es dagegen schon nach 2,5 s inaktiv. Ansäuern (pH 5,3) beschleunigt die Inaktivierung durch Freisetzung von $Ca^{2\oplus}$-Ionen. Nach der Xanthinoxidase ist die LP das häufigste Enzym der Milch: ca. 30 mg/l.
Die Thiocyanat-Konzentration der Milch hängt vom Futter ab, z.B. vom Vorkommen von Glucosinolaten (cf. 17.1.2.9.3). H_2O_2 ist kein Bestandteil der Milch, wird aber von Bakterien, z.B. Milchsäurebakterien, geliefert.
Aus dem Wasserstoffdonator Thiocyanat entsteht bei der LP-Katalyse Hypothiocyanit als Hauptprodukt:

$$SCN^{\ominus} + H_2O_2 \xrightarrow{LP} OSCN^{\ominus} + H_2O$$

Die Verbindung ist ein baktericider Wirkstoff, weil sie bei Bakterien die SH-Gruppen von strukturbildenden Proteinen und Enzymen oxidieren kann. Das LP-System wird zur Verlängerung der Haltbarkeit von Rohmilch und von pasteurisierter Milch genutzt. H_2O_2 wird dafür durch Zusatz von Glucose/Glucoseoxidase erzeugt (cf. 2.7.2.1.1) und die Konzentration von Thiocyanat wird durch Zusatz erhöht.
Bei der Herstellung fermentierter Milchprodukte kann das LP-System die Entwicklung von Starter-Kulturen hemmen.

10.1.3 Bearbeitung der Milch

Nur ein kleiner Teil der Milch (Vorzugsmilch) wird unbearbeitet an den Verbraucher abgegeben. Der überwiegende Teil unterliegt einer Bearbeitung, über die Abb. 10.14 schematisch orientiert.

10.1.3.1 Reinigung

Die größtenteils in Tankwagen unter Kühlung (mind −8 °C) angelieferte Milch wird über ein Entlüftergefäß einem Klarifikator (selbstreinigender Tellerseparator) zur Reinigung zugeführt.

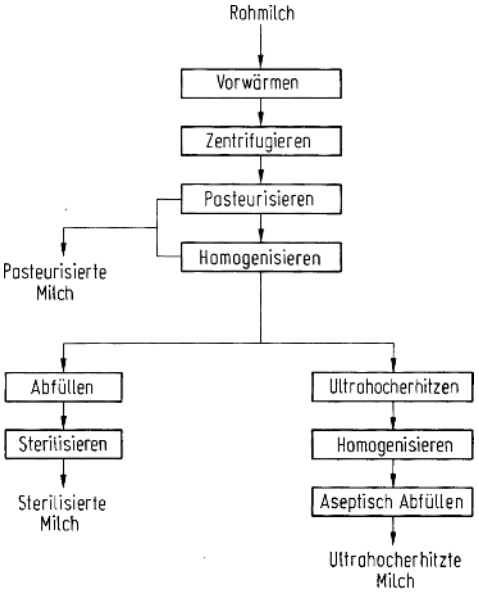


Abb. 10.14. Behandlung von Milch

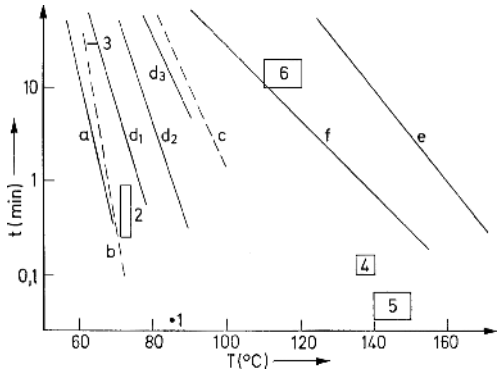


Abb. 10.15. Erhitzung von Milch
1–3 Pasteurisation: *1* Hocherhitzung, *2* Kurzzeiterhitzung, *3* Dauererhitzung. *4, 5* Ultrahocherhitzung: *4* indirekt, *5* direkt, *6* Sterilisation
a: Abtötung pathogener Mikroorganismen (Tuberkelbakterium als Leitorganismus), *b*/*c*: Inaktivierung der alkalischen/sauren Phosphatase. d_1, d_2, d_3 Denaturierung (5, 40, 100%) der Molkenproteine. *e*: Hitzekoagulation des Caseins, *f*: beginnende Bräunung

Diese Separatoren können sowohl kalte als auch warme (40 °C) Milch verarbeiten und haben bei Drehzahlen von 4 500–8 400 min^{-1} Durchsatzleistungen bis zu 50 000 l/h.

10.1.3.2 Entrahmung

Nach Erwärmung der Milch auf etwa 40 °C (Steigerung der Entrahmungsschärfe durch Viskositätserniedrigung) wird in einem Entrahmungsseparator in Rahm und Magermilch getrennt. Entrahmungsseparatoren arbeiten mit Nennleistungen bis zu 25 000 l/h bei Drehzahlen von 4 700–6 500 min^{-1}. Durch gezieltes Rückmischen kann die Milch auf den gewünschten Fettwert standardisiert werden.

10.1.3.3 Hitzebehandlung

Ziel der folgenden Erhitzung ist die Verlängerung der Haltbarkeit und die Ausschaltung pathogener Mikroorganismen (Abb. 10.15).
Die Erhitzung kann erfolgen als:

- Thermisierung: Erwärmung unter Bedingungen, die milder sind als die Pasteurisation, z.B. 57–68 °C. Die Keimzahl wird reduziert, z.B. für die Herstellung von Käse. Der Geschmack der Milch und die Gerinnungszeit bei der Dicklegung mit Lab werden nicht beeinträchtigt.
- Pasteurisation: Hocherhitzung (85 °C/2–3 s), Kurzzeiterhitzung im Plattenerhitzer (72 bis 75 °C/15–30 s) sowie Dauererhitzung (63 bis 66 °C/30–32 min),
- Ultrahocherhitzung (UHT): Indirekte Erhitzung (136–138 °C/5–8 s) im Röhren- oder Plattenwärmeaustauscher und direkte Erhitzung (140–145 °C/2–4 s) durch Dampfinjektion mit anschließender aseptischer Abpackung. Um eine Verdünnung bzw. Konzentrierung der Milch zu verhindern, muß hierbei die Menge des injizierten Dampfes so geregelt sein, daß sie der bei der Expansion im Vakuum abgezogenen Wassermenge entspricht.
- Bactotherm-Verfahren: Kombination von Zentrifugalentkeimung in Bactofugen (65 bis 70 °C) und UHT-Erhitzung des abgetrennten Sediments (2–3% der Milch) mit anschließender Rekombination. Hierdurch vermeidet man die Erhitzung der gesamten Milchmenge, was geschmackliche Vorteile bietet. Die Lagerfähigkeit wird mit ca. 8–10 Tagen angegeben.

- Sterilisation: 107–115 °C/20–40 min, 120–130 °C/8–12 min in der Verpackung im Autoklaven.

10.1.3.4 Homogenisieren

Ziel des Homogenisierens ist die Stabilisierung der Emulsion Milch durch Zerkleinerung der Fetttröpfchen. Dies wird durch Hochdruckhomogenisation (bis 35 MPa, 50–75 °C) erreicht. Der Hochdruckhomogenisator ist im Prinzip eine Hochdruckpumpe, die das Produkt durch ein Homogenisierventil preßt. Die Fettkügelchen werden durch Turbulenz, Kavitation und Scherkräfte auf Durchmesser unter 1 μm zerkleinert, was eine etwa 10fache Vergrößerung der Oberfläche zur Folge hat. Die Membranen der zerkleinerten Fettkügelchen bilden sich durch Aufnahme von Caseinen und Molkenproteinen.

10.1.3.5 Reaktionen bei der Erhitzung

Die thermische Behandlung der Milch hat Veränderungen bei einer Reihe von Inhaltsstoffen zur Folge. Casein ist kein hitzekoagulierbares Protein im strengen Sinne: die Koagulation erfolgt erst bei sehr hohen Temperaturen (cf. Abb. 10.15). Beim Erhitzen von Natrium- bzw. Calciumcaseinatlösungen auf 120 °C über 5 h wurde eine 100%ige bzw. 85%ige Dephosphorylierung und eine Freisetzung von 15% des Stickstoffs in Form niedermolekularer Bruchstücke beobachtet.
Temperatur und pH-Wert beeinflussen aber die Caseinassoziation stark und verursachen Mizelländerungen (cf. 10.1.2.1.2 und 10.1.2.1.3). Solche Änderungen kommen z.B. in der pH-Abhängigkeit der thermischen Koagulation von Magermilch zum Ausdruck: die Koagulationstemperatur fällt mit fallendem pH-Wert (Abb. 10.16 u. 10.9). Salze sind ebenfalls von Einfluß. So steigt die thermische Instabilität von Milch mit dem Gehalt an freiem Calcium.
Die Ausschaltung pathogener Mikroorganismen ist bei allen Verfahren der Pasteurisation gewährleistet. Eine Indikatorreaktion für ausreichende Erhitzung ist die annähernd parallel verlaufende Inaktivierung der alkalischen Phosphatase. Bei höheren Temperaturen bzw. längeren Erhitzungszeiten beginnt dann die Denaturierung der Molkenproteine, die mit der Inaktivierung der sauren Phosphatase vollständig ist. Im denaturierten Zustand sind die Molkenproteine im Gebiet des isoelektrischen Punktes nicht mehr löslich und koagulieren bei der Säuerung oder Labung von Milch zusammen mit dem Casein. Diese gemeinsame Fällung aller Milchproteine ist bei einigen technischen Verfahren von Bedeutung (Herstellung von Cottage cheese). Die Instabilität der Molkenproteine ist unterschiedlich (Abb. 10.17).
Beim Erhitzen von Milch kommt es auch zu einer Aktivierung von Thiolgruppen. Beobachtet wurde z.B. ein Thiol-Disulfid-Austausch zwischen κ-Casein und β-Lactoglobulin. Durch diese Reaktion wird die Angreifbarkeit des κ-Caseins durch Chymosin herabgesetzt. Die Folge ist eine mehr oder weniger starke Verzögerung der Labgerinnung bei erhitzter Milch.
Weitere Erhitzungsfolgen sind:

- Calciumphosphatniederschläge auf Caseinmizellen.
- *Maillard*-Reaktionen zwischen Lactose und Aminogruppen (Lysin), die bei den klassischen Sterilisationsverfahren zur Bräunung und zur Bildung von Hydroxymethylfurfural (HMF) führen.
- Bildung von δ-Lactonen und Methylketonen aus Glyceriden mit Hydroxy- bzw. Ketofettsäuren.
- Abbau von Vitamin B_1, B_6, B_{12}, Folsäure und Vitamin C. Verluste von 10–30% sind bei der Herstellung von UHT-Milch möglich. Sterili-

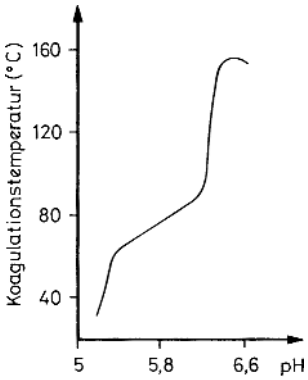


Abb. 10.16. pH-Abhängigkeit der thermischen Koagulation von Magermilch

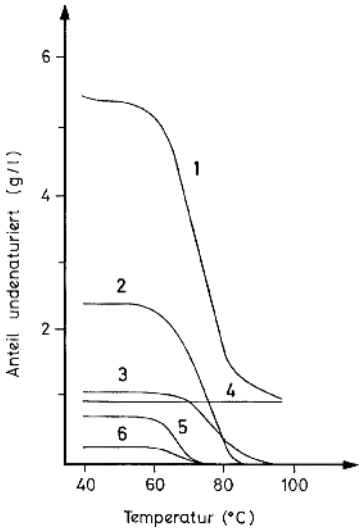


Abb. 10.17. Denaturierung von Molkenproteinen beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen über 30 min
1 Molkenproteine insgesamt, *2* β-Lactoglobulin, *3* α-Lactalbumin, *4* Proteose-Pepton, *5* Immunglobulin, *6* Serumalbumin

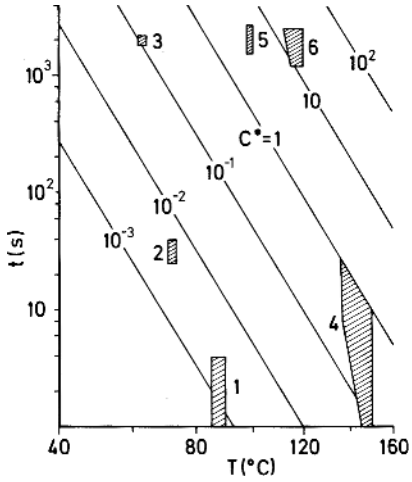


Abb. 10.18. Chemische Reaktionen beim Erhitzen von Milch („Chemischer Effekt" C* = 1: ca. 3% Thiaminverlust, ca. 0,7% Lysinverlust, Bildung von ca. 0,8 mg/l HMF)
Übliche Erhitzungsverfahren: *1* Hocherhitzung, *2* Kurzzeiterhitzung, *3* Dauererhitzung, *4* UHT-Erhitzung, *5* Abkochen, *6* Sterilisation (nach *Kessler*, 1983)

sation zerstört ca. 50% der Vitamine B_1, B_6 und Folsäure und bis zu 100% Vitamin C und B_{12}.
- Veränderungen an der Milchfettmembran, die von Einfluß auf das Aufrahmverhalten sind.

In umfangreichen Messungen konnte gezeigt werden, daß sich eine Reihe von chemischen Reaktionen beim Erhitzen von Milch, z.B. der Abbau von Thiamin und Lysin, die Bildung von HMF und die Bräunung, über einen großen Temperatur-Zeit-Bereich (einschließlich Langzeitlagerung) mit einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung befriedigend beschreiben läßt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde unter Annahme einer mittleren Aktivierungsenergie von $E_a = 102$ kJ/mol ein „chemischer Effekt" $C^* = 1$ definiert, der in einem log t/T^{-1}-Diagramm einer Geraden entspricht, auf der die Thiaminverluste ca. 3%, die Lysinverluste ca. 0,7% und die HMF-Bildung ca. 0,8 mg/l betragen (Abb. 10.18). Die weiteren Geraden in Abb. 10.18 entsprechen den jeweils um eine Zehnerpotenz geringeren bzw. höheren Wärmebelastungen und chemischen Umsätzen ($C^* = 10^{-1}, 10^{-2} \ldots$, bzw. $10^1, 10^2 \ldots$). Eine deutliche Bräunung setzt erst im Bereich von $C^* = 10$ ein (cf. auch 2.5.4). Bei Vorliegen hinreichend zuverlässiger Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k und für die Aktivierungsenergie E_a sind auch bei anderen Lebensmitteln Voraussagen über zu erwartende Nährstoffverluste im Laufe der Verarbeitung und Lagerung möglich. Die ablaufenden Reaktionen lassen sich dabei im allgemeinen nach Geschwindigkeitsgesetzen nullter oder erster Ordnung mathematisch darstellen, doch treten auch andere Reaktionsordnungen auf, wie sich am oben dargestellten Beispiel Milch und auch am Abbau von Ascorbinsäure in verpackten Lebensmitteln mit begrenzter Sauerstoffzufuhr zeigt.

10.1.4 Milchsorten

Milch wird u.a. in folgenden Formen konsumiert:

- *Rohmilch* (Vorzugsmilch) muß als unbearbeitete Milch bei der Gewinnung und Abgabe besonders hohen Anforderungen hygienischer Art genügen.
- *Vollmilch* ist erhitzte Milch, die meist auf einen standardisierten Fettgehalt eingestellt wird.

- *Teilentrahmte (fettarme) Milch* ist erhitzte Milch mit einem Fettgehalt zwischen 1,5% und 1,8%.
- *Entrahmte Milch* ist erhitzte Milch, deren Fettgehalt unter 0,3% liegt.
- *Rekombinierte Milch* spielt vor allem in Ländern mit zu geringer Milcherzeugung eine Rolle. Zur Herstellung wird geschmolzenes Butterfett in einer Suspension von Magermilchpulver bei 45 °C emulgiert. Die „Sahne" mit einem Fettgehalt von 20–30% wird zweistufig homogenisiert (20 und 5 MPa, 55–60 °C) und dann mit der Magermilchsuspension verdünnt.
- *Filled milk* ist kostengünstiger, da das Butterfett durch ein pflanzliches Fett ersetzt wird.
- *Toned milk* ist eine Mischung von fettreicher Frischmilch mit rekonstituierter Magermilch.

10.2 Milchprodukte

Die Verarbeitung von Milch ist in Abb. 10.19 schematisch dargestellt.

10.2.1 Sauermilchprodukte

Gemeinsam ist allen Sauermilchprodukten, daß sie eine Gärung durchlaufen haben, an der neben Milchsäurebakterien auch andere Mikroorganismen, z.B. Hefen, beteiligt sein können. Zu den Milchsäurebakterien zählen die Gattungen *Lactobacillus, Lactococcus, Streptococcus, Enterococcus, Leuconostoc* und *Pediococcus*. Tab. 10.25 informiert über die wichtigsten Arten.

Je nach den beteiligten Mikroorganismen verläuft die Gärung über den Glykolyseweg unter ganz überwiegender Bildung von Milchsäure (homofermentative Gärung), über den Pentosephosphatweg unter Bildung von Milchsäure, Essigsäure (Ethanol) und gegebenenfalls CO_2 (heterofermentative Gärung) oder aber über beide Wege. Abb. 10.20 gibt einen Überblick über diese Stoffwechselwege. Obligat homofermentative Organismen verfügen über Fructosediphosphat-Aldolase, aber nicht über Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase und 6-Phosphogluconat-Dehydrogenase. Obligat heterofermentative Organismen haben dagegen beide Dehydrogenasen, aber keine Aldolase. Fakultativ homofermentative Organismen besitzen alle drei Enzyme und können beide Stoffwechselwege benutzen.

Neben dem Fermentationstyp hängt auch die Konfiguration der gebildeten Milchsäure von den beteiligten Mikroorganismen ab. Aus Tab. 10.25 ist zu ersehen, daß beide Enantiomere in wechselnden Mengen gebildet werden. Tab. 10.26 orientiert über den Gesamtgehalt verschiedener Milchprodukte an Milchsäure und über den jeweiligen Anteil an L-Milchsäure.

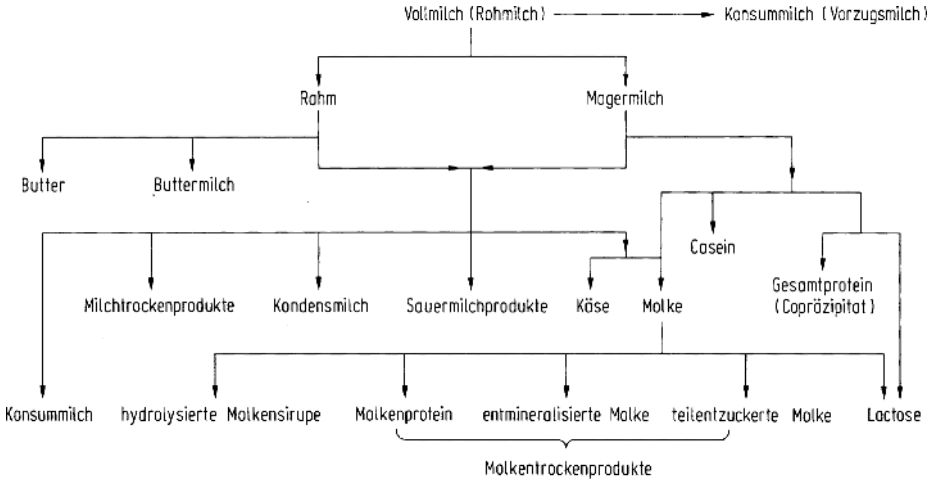


Abb. 10.19. Schema der Milchverarbeitung

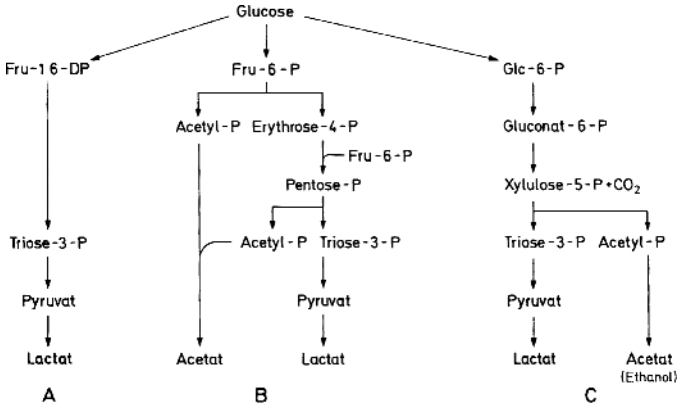


Abb. 10.20. Glucose-Stoffwechsel in Milchsäurebakterien. **A**: Homofermentative Gärung, **B** (Bifidus-Weg) und **C** (6-Phosphogluconat-Weg): Heterofermentative Gärung

Im Stoffwechsel des Menschen wird ausschließlich L-Milchsäure gebildet und es steht auch nur eine L-Lactat-Dehydrogenase zur Verfügung. Die Zufuhr größerer Mengen an D-Milchsäure kann deshalb zu einer Anreicherung im Blut und zu einer Hyperacidität des Urins führen. Die WHO empfiehlt deshalb eine Beschränkung der Zufuhr von D-Milchsäure auf 100 mg pro Tag und kg Körpergewicht.

Außer den genannten Hauptprodukten werden im Verlauf der Gärung verschiedene Aromastoffe gebildet (cf. 10.3.3). Auch laufen in gewissem Umfang proteolytische und lipolytische Vorgänge ab. Bei der Proteolyse können Peptide mit opiociden, blutdrucksenkenden, immunostimulierenden oder antimikrobiellen Wirkungen entstehen (cf. Literatur).

Nach der Konsistenz unterscheidet man stichfeste, gelartige Produkte, gerührte, kremartige Produkte und trinkfertige, fließfähige Produkte. Der Einfluß einer thermischen Vorbehandlung der Milch auf die rheologischen Eigenschaften der Produkte wird in Abschnitt 10.1.2.1.3 behandelt. Durch Herstellen und Abfüllen unter aseptischen Bedingungen oder durch Herstellen unter normalen Bedingungen mit anschließender Wärmebehandlung kann die Haltbarkeit von Sauermilchprodukten verlängert werden.

10.2.1.1 Sauermilch

Sauermilch ist das aus Milch durch Gärung gewonnene Erzeugnis, wobei die Gerinnung entweder durch Spontansäuerung unter dem Einfluß verschiedener Milchsäurebildner oder aber nach Zusatz von mesophilen Mikroorganismen *(Lactococcus lactis subsp. lactis, L. lactis subsp. cremoris, L. lactis subsp. diacetylactis, Leuconostoc cremoris)* zu erhitzter Milch bei 20 °C erfolgt. Im Verlauf der Säuerung wird aus Lactose Milchsäure gebildet, die bei pH 5–4 zur Koagulation des Caseins führt. Die dickliche, sauer schmeckende Masse wird aus Vollmilch (mindestens 3,5% Fett), fettarmer Milch (1,5–1,8% Fett) oder entrahmter Milch (höchstens 0,3% Fett), vielfach unter Zusatz von Magermilchpulver zur Erhöhung der Trockensubstanz und Verbesserung der Struktur des resultierenden Proteingels hergestellt. Sauermilch enthält 0,5–0,9% Milchsäure. In anderen Ländern wird neben Kuhmilch auch Schaf-, Büffel-, Rentier- oder Stutenmilch verarbeitet. Entsprechend führt die Säuerung von Rahm zu Sauerrahm.

10.2.1.2 Joghurt

Die Herstellung von Joghurt ist in Abb. 10.21 schematisch dargestellt. Die Joghurtkulturen bestehen aus symbiotisch zusammenlebenden thermophilen Milchsäurebakterien *(Streptococcus thermophilus* und *Lactobacillus bulgaricus)*. Bebrütet wird unter Zusatz von 1,5–3% Betriebskultur bei 42–45 °C etwa 3 h. Genußfertiger Joghurt hat einen pH-Wert von etwa 4–4,2 und enthält 0,7–1,1% Milchsäure. Zu den *Functional Foods* gehören Joghurts, die mit Probiotika inku-

Tabelle 10.25. Milchsäurebakterien

Mikroorganismus	L-Milchsäure[a] (%)	Bemerkungen
Lactobacillus bulgaricus	0,6–4	thermophil,
L. lactis	0	homofermentativ,
L. leichmanii		D-, L- oder
L. delbrueckii		D, L-Milchsäure
L. helveticus	70	
L. jugurti		
L. acidophilus	60	
L. casei subsp. casei		mesophil,
L. casei subsp. alactosus		homofermentativ,
L. casei subsp. pseudoplantarum		D-, L-oder D,L-Milchsäure
L. casei subsp. rhamnosus		
L. casei subsp. fusiformis		
L. casei subsp. tolerans		
L. plantarum		
L. curvatus		
L. fermentum		heterofermentativ,
L. cellobiosus		D,L-Milchsäure
L. brevii		
L. hilgardii		
L. vermiformis		
L. reuteri		
Streptococcus thermophilus	99	thermophil, homofermentativ
S. faecium		homofermentativ
Lactococcus lactis subsp. lactis	92–99	mesophil, homofermentativ
Lactococcus lactis subsp. cremoris	99	
Leuconostoc cremoris		heterofermentativ,
L. mesenteroides		D-Milchsäure
L. dextranicum		
L. lactis		
Pediococcus acidilactici		thermophil, homofermentative, D, L-Milchsäure

[a] Orientierungswerte; der Anteil L-Milchsäure hängt vom Bakterienstamm und von den Kulturbedingungen ab.

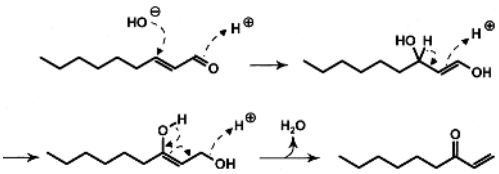
biert werden. Probiotika sind definierte, gezüchtete Stämme von Milchsäurebakterien, die aus der menschlichen Darmflora isoliert wurden, z.B. bestimmte Lactobacillen und Bifidobakterien. Sie sollen beim Verzehr den Dickdarm erreichen und dort zu einer optimalen Darmflora beitragen.

Tabelle 10.26. Gesamtmilchsäure und L-Milchsäure in einigen Milchprodukten[a]

Produkt	Gesamtmilchsäure (%)	L-Milchsäure (%)[b]
Sauermilch	0,97	88
Buttermilch	0,86	87
Sauerrahm	0,86	96
Joghurt	1,08	54
Quark	0,59	94
Hüttenkäse	0,34	92
Emmentaler	0,27	76
Sbrinz	1,53	58
Tilsiter	1,27	52

[a] Durchschnittswerte.
[b] Bezogen auf Gesamtmilchsäure.

Durch Zusatz von Früchten und Fruchtmark zu Joghurt wurde die Produktvielfalt stark erweitert. Wesentlichen Anteil am spezifischen Joghurtaroma haben Carbonylverbindungen, unter denen Acetaldehyd und Diacetyl stark überwiegen. Neben 1-Octen-3-on wurde auch 1-Nonen-3-on nachgewiesen, dessen Geruchsschwelle außerordentlich niedrig ist (cf. 3.7.2.1.9). Als Vorläufer wird ein Autoxidationsprodukt der Linolsäure, das (E)-2-Nonenal, diskutiert (Formel 10.13).



(10.13)

10.2.1.3 Kefir und Kumys

Kefir und Kumys sind schäumende, alkohol- und kohlensäurehaltige, aus Turkestan und dem Kaukasus stammende Getränke. Die typischen blumenkohlartig geformten, erbsen- bis haselnußgroßen Kefirknöllchen bestehen aus einer noch nicht vollständig bekannten Mikroflora. Beteiligt sind u.a. Lactose vergärende Hefen (z.B. *Candida kefir*), *Lactobacillus kefir, L. kefiranofacians, Lactococcus lactis subsp. lactis* und *Acetobacter aceti*. Kumys kann aus Stuten- oder

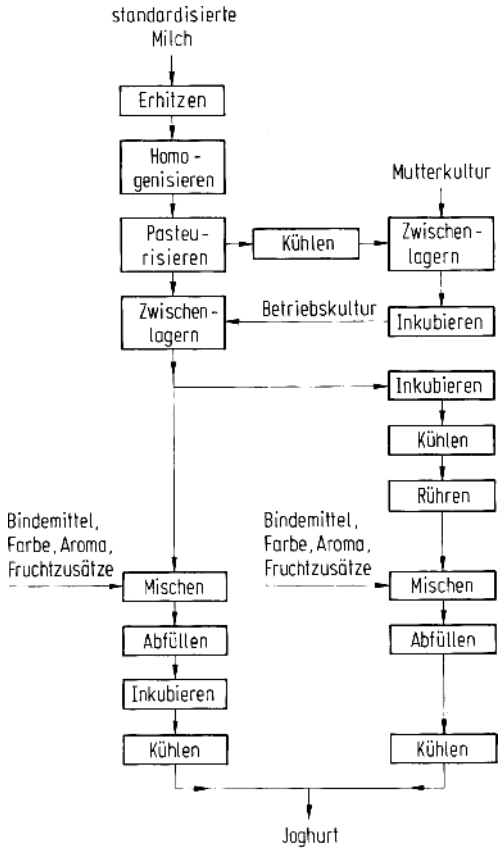


Abb. 10.21. Herstellung verschiedener Joghurt-Arten

auch Ziegenmilch mit Hilfe obligater Kumys-Reinkulturen hergestellt werden. Kefir enthält neben Milchsäure (0,5–1,0%) merkliche Mengen an Alkohol (0,5–2,0%) sowie Kohlensäure und, durch die proteolytische Wirkung der Hefen, Abbauprodukte des Caseins. Normaler Kumys enthält 1,0–3,0% Alkohol. Die Herstellung verläuft ähnlich wie die des Joghurts.

10.2.1.4 Tätte

Tätte (Langmilch) ist ein besonderes, in Schweden, Norwegen und Finnland gewonnenes Sauermilchprodukt von langer Haltbarkeit. Beteiligt sind mesophile Mikroorganismen (*Lactococcus* und *Leuconostoc spp.*). Die eigentümliche fadenziehende Struktur ist durch die bei den niedrigen Gärtemperaturen auftretende Bildung von Schleimsubstanzen bedingt.

10.2.2 Sahne (Rahm)

Die Milch wird über Entrahmungsseparatoren in hermetischer, selbstreinigender oder hermetisch/selbstreinigender Ausführung praktisch vollständig entfettet (Restfettgehalte 0,03–0,06%). Die Sahneerzeugnisse werden anschließend durch Rückmischen standardisiert (Mindestfettgehalte: Kaffeesahne 10%, Schlagsahne 30%, Butterungssahne 25–82%). Sahne dient in verschiedenster Art zum direkten Genuß oder zur Herstellung von Butter und Eiscreme.
Anforderungen an Schlagrahm betreffen die Schlagfähigkeit und die Stabilität des geschlagenen Produkts. Für Erzeugnisse bester Qualität wird z.B. eine Volumenzunahme von $\geq$ 80% und das 3 cm tiefe Eindringen eines Standardkörpers von 100 g in einer Zeit von > 10 s gefordert. Auch darf sich nach 1 h bei 18 °C kein Serum absetzen.
Beim Aufschlagvorgang kommt es zunächst zur Ansammlung von Fetttröpfchen an der Oberfläche großer Luftblasen. Mit zunehmender Bildung kleinerer Luftblasen kommt es unter Aufreißen der Membranen zur Vergrößerung der Fettgrenzfläche und schließlich zu einer Gelierung der die Luftblasen trennenden Lamellen. Saure Sahne ist in fortgeschrittener milchsaurer Gärung befindliche Sahne.

10.2.3 Butter

Butter ist die aus Rahm durch die im Butterungsvorgang ablaufende Phasenumkehr gewonnene Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion). Je nach dem Herstellungsverfahren unterscheidet man zwischen Sauerrahmbutter aus gesäuertem Rahm und Süßrahmbutter aus ungesäuertem Rahm. Eine nachträgliche Säuerung ist durch das *Booser*-Verfahren und durch das *Nizo*-Verfahren möglich. Beide Verfahren sind wegen des besseren Aromas der sauren Butter und der besseren Verwertbarkeit der süßen Buttermilch von wirtschaftlichem Interesse.

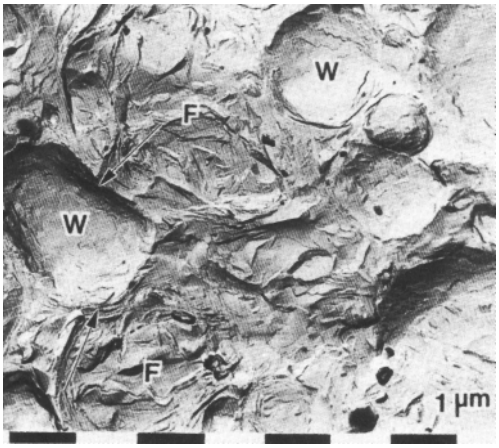


Abb. 10.22. Gefrierbruch von Butter (F: Fettkügelchen, W: Wassertröpfchen; nach *Juriaanse* u. *Heertje*, 1988)

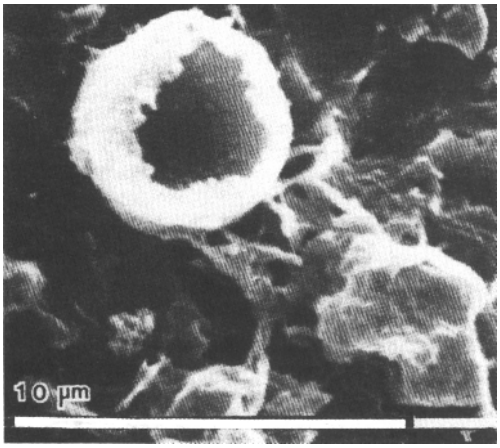


Abb. 10.23. Kristalline Schale eines Fettkörnchens, wie es in Butter vorkommt, die durch Entfernung des eingeschlossenen Öls bei der Präparation erhalten wurde (nach *Juriaanse* u. *Heertje*, 1988)

Butter enthält 81–85% Fett, 14–16% Wasser, 0,5–4% fettfreie Trockenmasse und 1,2% NaCl im Fall von gesalzener Butter. Die Zusammensetzung ist im allgemeinen gesetzlich geregelt. Die kontinuierliche Phase wird durch den flüssigen Anteil des Milchfettes gebildet, in dem Fettkörnchen, Wassertröpfc hen und Luftbläschen eingeschlossen sind. Abb. 10.22 zeigt einen Gefrierbruch im Elektronenmikroskop, in dem die kontinuierliche Fettphase mit eingelagerten Fettkügelchen und Wassertröpfchen zu sehen ist. Die Konsistenz der Butter wird durch das Verhältnis von freiem flüssigem Fett zu festem Fett bestimmt. Durch jahreszeitliche Schwankungen des Milchfetts im Gehalt an ungesättigten Fettsäuren schwankt das Verhältnis festes Fett/flüssiges Fett bei Zimmertemperatur zwischen 1 (im Sommer) und 1,5 (im Winter). Ein Ausgleich ist durch geeignete Temperaturführung während der Rahmreifung, der Butterung und des Knetvorgangs möglich, die das Ausmaß des Einschlusses von flüssigem Fett in Fettkörnchen bestimmt. Abb. 10.23 zeigt die kristalline Schale eines angeschnittenen Fettkörnchens, aus dem das flüssige Fett bei der Präparation entfernt wurde.

Abb. 10.24 gibt einen Überblick über die wichtigsten Verarbeitungsschritte bei der Butterherstellung.

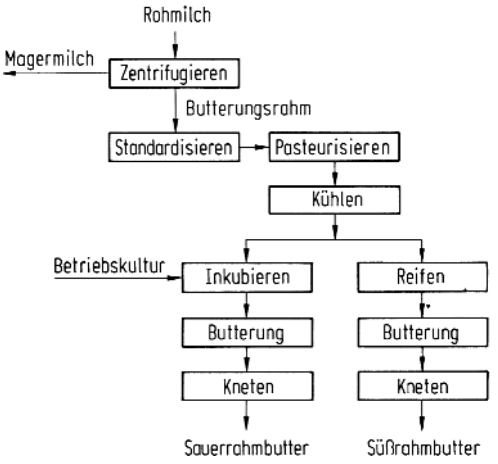


Abb. 10.24. Herstellung von Butter

10.2.3.1 Rahmgewinnung und -behandlung

Die Rahmgewinnung erfolgt aus der Milch durch Entrahmungsseparatoren wie unter 10.1.3.2 und 10.2.2 beschrieben.

Je nach Butterungsverfahren sind Fettgehalte zwischen 25 und 82% einzustellen. Der Rahm wird bei 90−110 °C pasteurisiert. Die weitere Rahmbehandlung hat großen Einfluß auf die Eigenschaften der Butter. Rahm zur Sauerrahmbutterherstellung wird im Rahmreifer (doppelwandiger Rührbehälter) mit einer

Starterkultur versetzt und 12–24 h bei 8–19 °C inkubiert. Der pH sinkt auf 4,6–5,0.
Die Starterkultur besteht aus säure- und aromabildenden (Diacetyl) Bakterien, wie *Lactococcus lactis subsp. lactis, Lactococcus lactis subsp. cremoris, Lactococcus lactis subsp. diacetylactis* und *Lactococcus lactis subsp. cremoris bv. citrovorum*. Durch entsprechende Temperaturführung bei der Rahmreifung kann die Fettkristallbildung gelenkt und somit auch die Konsistenz der Butter beeinflußt und korrigiert werden. Bei der Herstellung von Süßrahmbutter entfällt die Säuerung. Der pasteurisierte Rahm wird etwa 3 h bei 4–6 °C gekühlt zur Anregung der Kristallisation des Fettes in den Fettkügelchen. Dann wird er etwa 5 h bei einer Temperatur gelagert, die 1–2 °C über dem Schmelzbereich (17–19 °C) der niedrigschmelzenden Milchfettfraktion liegt. Es entsteht dadurch eine Mischung von kristallinen höher schmelzenden TG und flüssigen niedrigschmelzenden TG, die sich gut streichen läßt. Der Rahm reift dann noch mindestens 10 h bei 10–14 °C.

10.2.3.2 Butterung

Die Butterung besteht in einer starken mechanischen Beanspruchung des Rahms, die zum Zerreißen der Membranen der Fetttröpfchen und zur Bildung einer kontinuierlichen Fettphase führt. Der Schaumbildung soll dabei Bedeutung zukommen, da die Luftbläschen mit ihrer großen Grenzfläche einen Teil des Membranmaterials beanspruchen. Es wurde nachgewiesen, daß ein Teil der Phospholipide in die wäßrige Phase geht. Zunächst werden unter Abscheidung der übrigen Rahmbestandteile als Buttermilch Butterkörner von etwa 2 mm Durchmesser gebildet. Diese Butterkörner enthalten noch etwa 30% wäßrige Phase, die beim anschließenden Knetvorgang auf 15–19% reduziert und fein verteilt wird (Durchmesser der Wassertröpfchen $\leq 10\ \mu m$).
Der Prozeß erfolgt überwiegend in nicht rotationssymmetrisch aufgehängten Edelstahlgefäßen verschiedener Form, oder in kontinuierlich arbeitenden Butterfertigern unter Verwendung von Rahm mit 32–38% (Sauerrahmbutter) bzw. 40–50% (Süßrahmbutter) Fett. Die Maschinen sind in Butterungs-, Trenn- und Knetabteilungen unterteilt. In der Butterungsabteilung findet durch eine rotierende Schlagwelle die Butterkornbildung statt. In der zweigeteilten Trennabteilung erfolgt zuerst eine Nachverbutterung, wobei Butterkörnchen größeren Durchmessers entstehen. Anschließend wird die Buttermilch abgetrennt und die Butter gegebenenfalls gewaschen. Die gekühlte Knetabteilung besteht aus Transportschnecken und Knetelementen zur Nachbearbeitung der Butter. In beiden Knetabteilungen wird unter Vakuum gearbeitet, um den Luftgehalt der Butter unter 1% zu senken. Salz- und Wassergehalt der Butter werden über Zudosierungen eingestellt.
Beim kontinuierlichen *Alfa*-Butterungsverfahren erfolgt die Phasenumkehr eines 82%igen Rahms, der zuvor pasteurisiert (90 °C) worden ist, durch mehrstufiges Kühlen auf 8–13 °C in Schneckenkühlern ohne Abscheidung von wäßriger Phase.
Beim *Booser*-Verfahren werden 3–4% Starterkultur in das süße Butterkorn (13,5–14,5% Wasser) eingearbeitet.
Beim *Nizo*-Verfahren werden zunächst Milchsäure- und Aromastoffkonzentrate durch getrennte Fermentationsverfahren gewonnen, dann gemischt und in das süße Butterkorn eingearbeitet. Die Milchsäure wird durch *Lactobacillus helveticus* auf Molke oder Quarkmolke erzeugt, durch Ultrafiltration abgetrennt und im Vakuum auf ca. 18% konzentriert. Die Aromastoffe werden auf Magermilch (16% Trockenmasse) mit Säurebildnern und *Lactococcus lactis subsp. diacetylactis* erhalten.

10.2.3.3 Verpackung

Die Verpackung erfolgt in Pergamentpapier oder in beschichtete Aluminiumfolie.

10.2.3.4 Abgeleitete Produkte

Von Butter abgeleitete Produkte sind

- Butterschmalz (Butterbrät, eingesottene Butter), das aus mindestens 99,3% Milchfett besteht. Die wäßrige Phase wird durch Dekantieren der aufgeschmolzenen Butter oder durch Eindampfen entfernt.

- fraktioniertes Butterfett, das durch Trennung in einen hoch- und niederschmelzenden Anteil durch fraktionierte Kristallisation erhalten wird und das verschiedenen Zwecken (z.B. der Konsistenzverbesserung von Schlagrahm und Butter) dient.
- streichfähige Mischungen mit pflanzlichen Fetten von unterschiedlichem Fettgehalt.

10.2.4 Kondensmilch

Kondensmilch wird aus Milch durch teilweisen Entzug des Wassers, gegebenenfalls auch unter Zusatz von Saccharose (gezuckerte Kondensmilch) erhalten und unverdünnt oder verdünnt wie Milch verwendet. Die ungezuckerte Kondensmilch ist vorwiegend in den Fettstufen 7,5% und 10%, in manchen Ländern bis 15% handelsüblich. Die Trockenmasse beträgt 25–33%.

Die Herstellung (Abb. 10.25) erfolgt aus Milch mit entsprechend eingestelltem Fettgehalt, die zunächst zur Abscheidung des Albumins, zur Keimtötung und Minderung der Gefahr des Nachdickens erhitzt, z.B. bei 120 °C für 3 min, und anschließend bei 40 bis 60 °C in kontinuierlich arbeitenden Vakuumapparaten eingedickt wird. Gegenüber den früher verwendeten Umlauf-, Steigrohr- und Plattenverdampfern hat sich heute hauptsächlich der Dünnschichtverdampfer durchgesetzt. Meist werden mehrere Einheiten (bis zu sieben Stufen) in Reihe geschaltet, wobei jede Einheit durch die Brüden aus der vorhergehenden Stufe geheizt wird. Temperatur und Druck nehmen dabei von Stufe zu Stufe ab. Optimale Energieausnutzung wird durch mechanische oder thermische Brüdenverdichtung erreicht. Die Fettabscheidung wird durch Homogenisierung bei 40-60 °C (12,5–25 MPa) verhindert. Die so erhaltene Kondensmilch mit einer Trockenmasse von 24–31% wird homogenisiert, in Dosen (lackiertes Weißblech) gefüllt und im Autoklaven (20 min bei 115 bis 120 °C) sterilisiert. Eine Durchflußsterilisation mit anschließender steriler Abpackung ist ebenfalls möglich.

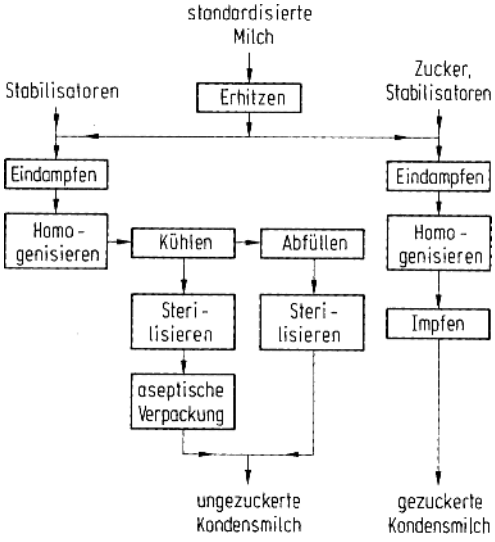


Abb. 10.25. Herstellung von Kondensmilch

Um eine Gerinnung des Produktes während der Herstellung und Lagerung zu vermeiden ist ein Zusatz von Natriumhydrogencarbonat, Dinatriumphosphat und Trinatriumcitrat üblich, der eine Korrektur von pH-Wert und Konzentration an freiem Calcium bewirkt und damit der Caseinaggregation entgegenwirkt (cf. Abb. 10.3). Die Zusätze liegen im Bereich 0,2–0,8 g/l. Sie sind vom Gesetzgeber geregelt.

Bei gezuckerter Kondensmilch wird nach dem Vorwärmen, das als Kurzzeiterhitzung bei 110−130 °C erfolgt, Saccharose bis zu einer Konzentration von 45–50% (bezogen auf das Endprodukt) zugesetzt. Eine Sterilisation erübrigt sich. Um Sandigkeit durch Kristallisation von Lactose zu vermeiden – durch den Saccharosezusatz wird die Löslichkeitsgrenze von Lactose überschritten – wird nach raschem Abkühlen mit feingemahlenem α-Lactosehydrat geimpft und auf diese Weise erreicht, daß die Kristallgröße $\leq 10\ \mu m$ bleibt.

Die entscheidenden Qualitätsmerkmale von Kondensmilch sind der Grad der Hitzeschädigung (Lysinabbau), die Separationsverhinderung während der Laufzeit, das Nichtauftreten von grob auskristallisierter Lactose sowie Farbe und Geschmack. Diese Kriterien werden sowohl durch die Prozeßführung (Wärmebehandlung beim Eindampfen und Sterilisieren sowie geeignete Wahl von Homogenisationsdruck und Temperatur) als auch durch die Herkunft der Milch (Fütterung) und die Hygiene beim Produzenten beeinflußt.

10.2.5 Milchtrockenprodukte

Magermilch- und Vollmilchpulver werden entweder in Ländern, die aus klimatischen Gründen keine Milchwirtschaft besitzen, zur Rekonstitution von Milch verwendet oder sind Zwischenprodukte für die weitere Verarbeitung zu Säuglingsmilcherzeugnissen, Milchschokolade und ähnlichem. Es handelt sich um Instanterzeugnisse, deren Qualität von Haltbarkeit, Wiederauflösevermögen (kalt und warm), Geschmack, mikrobiologischer Charakteristik und Schonung der essentiellen Inhaltsstoffe (Eiweiß, Vitamine) bei der Herstellung abhängig ist. Vorwiegendes Trocknungsverfahren ist die Sprühtrocknung. Für spezielle Zwecke in der Weiterverarbeitung werden jedoch auch die Walzentrocknung (mit und ohne Vakuum) sowie die Fließbetttrocknung (Schäumung mit Inertgas N_2 oder CO_2) verwendet. Die Gefriertrocknung bietet keine entscheidenden Vorteile gegenüber der billigeren Sprühtrocknung und ist nur für Spezialprodukte von Interesse.

Die Milch wird zunächst über Dünnschichtverdampferanlagen auf 30–55% Trockenmasse vorkonzentriert.

Bei der Walzentrocknung wird die Flüssigkeit (30–40% TM) in einer dünnen Schicht auf einen beheizten Trockenzylinder (100−130 °C) aufgetragen und nach einer definierten Verweilzeit (Rotation, 2–3 s) durch Schabemesser abgetragen. Die Aufbringung des Flüssigkeitsfilms kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Bei der Verlustrechnung werden relativ große Partikel erhalten. Die thermische Belastung (Temperatur, Zeit) ist wesentlich größer als bei der Sprühtrocknung, die deshalb bevorzugt wird. Die Löslichkeit ist infolge Denaturierung der Molkenproteine schlecht. Infolge der *Maillard*-Reaktion ist das Produkt deutlich gebräunt. Bei der Sprühtrocknung wird das Milchkonzentrat (30–55% TM) durch Zentrifugalzerstäubung oder durch Düsenversprühung im Sprühturm fein verteilt und mit Heißluft (150 − 220 °C) im Gleichstrom oder Gegenstrom getrocknet. In 0,5–1 s sinkt der Wassergehalt auf 6–7%. Eine weitere Abnahme auf 3–4% wird durch Nachtrocknung im Vibrationsfließbett mit Heißluft (130−140 °C) erreicht.

Tabelle 10.27. Zusammensetzung einiger Milchtrockenprodukte (%)

	1	2	3	4
Wasser	2,7	3	4,6	3,3
Protein	26,5	38,2	13	91,4
Fett	27,4	0,9	1,1	0,9
Lactose	37,7	49,6	73	0,2
Mineralstoffe	5,7	8,2	8,2	4,1

1: Vollmilchpulver; 2: Magermilchpulver; 3: Molkepulver; 4: Caseinat.

Die Partikel mit Durchmessern im Bereich von 5–100 μm bestehen aus einer kontinuierlichen Masse von amorpher Lactose und anderen niedermolekularen Komponenten, in die Fettkügelchen, Caseinmizellen, Molkenproteine und meist Vakuolen eingelagert sind. Wenn das Pulver Wasser aufnimmt, kommt es bei $a_w > 0{,}4$ zur Kristallisation der Lactose, die zur Agglomeration führt. Während der Trocknung steigt die Temperatur der Partikel normalerweise nicht über 70 °C. Die Molkenproteine sind demzufolge Überwiegend nicht denaturiert und löslich. Viele Enzyme sind noch aktiv. Lagerungsprobleme sind durch die *Maillard*-Reaktion bedingt und bei fetthaltigen Pulvern durch die Fettoxidation. Schaumgetrocknete Produkte können hervorragende Eigenschaften haben (Aroma, Löslichkeit). Neben Vollmilch- und Magermilchpulver werden auf ähnliche Weise weitere Trockenmilchprodukte hergestellt, wie Sprüh- bzw. Walzensahne mit jeweils mindestens 42% Fett in der Trockenmasse und höchstens 4% Wasser, sowie Butterpulver, ein Sahnepulver mit 70–80% Fett. Bei Säuglingsmilchpräparaten erfolgt teilweise eine Angleichung an Muttermilch, z.B. durch Zusatz von Molkenproteinen, Saccharose, Molke oder Lactose, Pflanzenfett, Vitaminen, Spurenelementen und durch Reduzierung des Mineralstoffgehaltes bzw. durch Verschiebung des Na/K-Verhältnisses.

Über die Zusammensetzung einiger Trockenprodukte orientiert Tab. 10.27.

10.2.6 Kaffeeweißer (Coffee whitener)

Kaffeeweißer sind Produkte, die in flüssiger, meist aber in trockener instantisierter Form in

Tabelle 10.28. Typische Kaffeeweißer-Rezeptur

Bestandteil	Menge (%)
Glucosesirup	52,6
Fett	30,0
Na-Caseinat	12,0
Wasser	3,15
Emulgatoren	1,6
K_2HPO_4	0,6
Carrageenan	0,05
Farb- und Aromastoffe	

den Handel kommen und wie Kaffeesahne oder Kondensmilch verwendet werden. Tab. 10.28 zeigt eine für diese Produkte typische Rezeptur. Im Unterschied zu Milchprodukten werden bei der Herstellung pflanzliche Fette eingesetzt. Die Proteinkomponente wird gewöhnlich von Caseinaten gestellt. Die wichtigsten Verfahrensschritte bei der Herstellung sind: Voremulgierung der Bestandteile bei Temperaturen bis zu 90 °C, Hochdruckhomogenisation (cf. 10.1.3.4), Sprühtrocknung und Instantisierung (cf. 10.2.5).

10.2.7 Speiseeis

Speiseeis ist eine gefrorene Masse, die Milch, Milchprodukte, Zucker, pflanzliche Fette, Eiprodukte, Früchte oder Fruchtbestandteile, Kaffee, Kakao, Aromastoffe und Farbstoffe enthalten kann. Eine typische Rezeptur ist z.B. 10% Milchfett, 11% fettfreie Milchtrockenmasse, 14% Saccharose, 2% Glucosesirup-Trockenmasse, 0,3% Emulgatoren, 0,3% Dickungsmittel, 62% Wasser. Die Dickungsmittel, meistens Polysaccharide (cf. Tab. 4.15) erhöhen die Viskosität, und die Emulgatoren destabilisieren die Fettkügelchen und begün- stigen deren Aggregation beim Gefrierprozeß.

Zur Herstellung von Eiscreme wird eine Mischung der Bestandteile nach Hochtemperatur-Kurzzeit-Pasteurisation (80–85 °C, 20–30 s), Hochdruckhomogenisation (150–200 bar) und Abkühlung auf ca. 5 °C bei Temperaturen bis zu −10 °C unter Einarbeitung von Luft (60–100 Vol%) gefroren und anschließend bei gehärtet. Die zum Einsatz kommenden überwiegend kontinuierlich arbeitenden Tiefgefrieranlagen werden mit Kältemitteln beschickt, die bei –30 °C bis –40 °C verdampfen. Der Prozeß wird so gesteuert, daß die Kerntemperatur der Speiseeisproduktion ca. –18 °C beträgt.

Strukturelemente von Eiscreme sind Eiskristalle (∼50 μm), Luftbläschen (60–150 μm), Fettkügelchen (< 2 μm) und aggregierte Fettkügelchen (5–10 μm). Das Fett sitzt größtenteils an den Luftbläschen. Die Luftbläschen haben eine dreifache Funktion: Sie setzen den Nährwert herab, machen das Produkt weich und verhindern eine zu starke Kälteempfindung beim Verzehr.

10.2.8 Käse

Käse wird aus dickgelegter Milch durch Abscheidung von Molke und durch mehr oder weniger weitgehende Reifung mit Hilfe spezieller Mikroorganismen (Tab. 10.29) gewonnen. Es gibt weltweit etwa 2 000 Käsesorten, die nach verschiedenen Gesichtspunkten eingeteilt werden können, z.B. nach

- der verwendeten Milch (Kuh, Ziege, Schaf)
- der Art der Dicklegung (Säuerung, Labung, Kombination beider Verfahren)
- der Konsistenz bzw. dem Wassergehalt in der fettfreien Käsemasse (%). Wichtige Gruppen sind:

Extra hart:	< 51%
Hart:	49–56%
Semihart:	54–63%
Halbfest:	61–69%
Weich:	> 67%

- dem Fettgehalt in der Trockenmasse (%). Wichtige Gruppen sind:

Doppelrahmkäse	(60–85)
Rahmkäse	(≥50)
Vollfettkäse	(≥45)
Fettkäse	(>40)
Halbfettkäse	(>20)
Magerkäse	(<10)

Innerhalb solcher Gruppen wird der einzelne Käse durch sein spezifisches Aroma charakterisiert. Eine kleine Auswahl wichtiger Käsesorten ist in Tabelle 10.30 zusammengestellt.

Tabelle 10.29. Charakteristische Mikroflora einiger Käsesorten

Käsesorte	Starterkulturen	Weitere Arten
Parmigiano-Reggiano	*Streptococcus thermophilus* *Lactobacillus helveticus* *L. bulgaricus*	keine
Emmentaler	*Lactococcus lactis subsp. lactis* *Lactococcus lactis subsp. cremoris* *S. thermophilus* *Lactobacillus helveticus* *L. bulgaricus*	*Propionibacterium freudenreichii* *P. freudenreichii subsp. shermanii*
Cheddar	*Lactococcus lactis subsp. cremoris* (*Lactococcus lactis subsp. lactis*)	keine
Roquefort	*Lactococcus lactis subsp. lactis* *Lactococcus lactis subsp. cremoris* *Lactococcus lactis subsp. diacetylactis* *Leuconostoc cremoris*	*Penicillium roqueforti*
Limburger	*Lactococcus lactis subsp. lactis* *Lactococcus lactis subsp. cremoris*	*Brevibacterium linens* *Micrococcus spp.* Hefen
Edamer, Gouda	*Lactococcus lactis subsp. lactis* *Lactococcus lactis subsp. cremoris* *Lactococcus lactis subsp. diacetylactis* *Leuconostoc cremoris*	*Brevibacterium linens* *Micrococcus spp.* Hefen
Camembert, Brie	*Lactococcus lactis* *Lactococcus lactis subsp. cremoris* *Lactococcus lactis subsp. diacetylactis*	*Penicillium camemberti* *P. caseicolum* *Brevibacterium linens* *Micrococcus spp.* Hefen

Die Herstellung (Abb. 10.26) besteht im wesentlichen aus der Gewinnung der Käsemasse und aus der Reifung.

10.2.8.1 Gewinnung der Käsemasse

Die Milch wird auf den gewünschten Fettgehalt eingestellt; gegebenenfalls wird auch der Proteingehalt korrigiert. Mögliche Zusätze sind

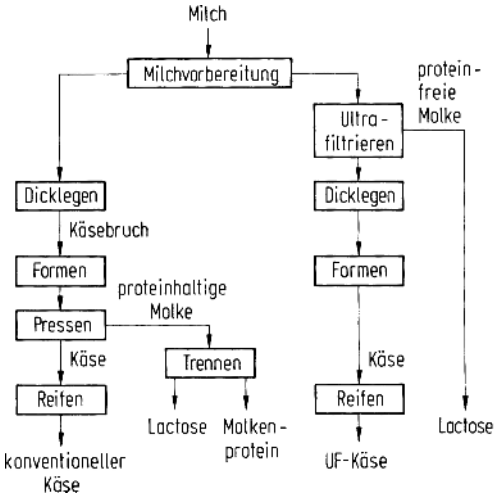


Abb. 10.26. Herstellung von Käse (konventionell bzw. mit Ultrafiltration)

Calciumsalze zur Verbesserung der Gerinnungsfähigkeit und der Konsistenz des Käses, Nitrate gegen anaerobe Sporenbildner sowie Farbstoffe. Die so vorbereitete Milch wird nach dem Erhitzen oder auch roh mit den Reifungskulturen (cf. Tab. 10.29) versetzt und durch Milchsäuregärung (Sauermilchkäse, pH 4,9–4,6) oder Labzusatz (Süßmilchkäse, pH 6,6–6,3) bzw. durch Kombination dieser Verfahren bei 18−50 °C zur Gerinnung gebracht. Das Proteingel wird unter Erwärmung mechanisch bearbeitet (schneiden, rühren). Dabei erfolgt unter Abscheidung von Molke eine Verfestigung (Synärese) des fetthaltigen Gels (Bruch), die um so stärker ist, je intensiver die mechanische Einwirkung und je höher die angewendete Temperatur (Brennen) ist. Prozeßführung und Reifungskultur (pH-Wert) bestimmen die Eigenschaften des Bruches. Die Trennung von Bruch und Molke erfolgt je nach gewünschter Konsistenz durch Ablaufen oder Abpressen unter gleichzeitiger Formung der Masse.

Neue Verfahren der Käseherstellung zielen darauf ab, den gewöhnlich über die Molke abgeführten Molkenproteinanteil in den Bruch einzubringen. Neben Ausbeutesteigerungen (12–18%) führen diese Verfahren zur Einsparung von Abwasserabgabekosten oder aufwendiger Molkeaufbereitung (cf. 10.2.10).

Tabelle 10.30. Käsesorten[a]

Frischkäse (F: < 10−70, T: 39–44, R: nicht gereift)
Quark, Neufchatel, Petit Suisse, Demi Sel, Cottage Cheese (körnige Struktur, mit Wasser bei 45–52 °C nachgehärtet) Schichtkäse (Schichten unterschiedlichen Fettgehaltes) Rahm-, Doppelrahmfrischkäse, Demi Suisse, Gervais, Carré-frais, Cream Cheese Mozzarella (plastischer Bruch durch Erhitzen auf > 60 °C in der Molke), Scamorze
Gereifte Käse
Hartkäse (F: 30–50, T: 58–63, R: 2–8 M)
Chester, Cheddar, Cheshire, Cantal Emmentaler, Alpkäse, Bergkäse, Gruyère, Herrgårdskäse Samsø Gruyère (Greyerzer), l'Emmental française, Beaufort, Gruyère de Comte Parmigiano-Reggiano (körnig, sehr fest), Grana, Bagozzo, Sbrinz Provolone (plastischer Bruch durch Erhitzen auf > 60 °C in der Molke: Pasta filata; Birnen-, Melonenform) Cacciocavallo
Schnittkäse (F: 30–50, T: 44–57, R: 5 W)
Edamer, Geheimratskäse, Brotkäse, Molbo, Thybo Gouda, Fynbo, Naribo Pecorino (Schafskäse), Aunis, Brinsenkäse (durch Vermahlen wird streichfähiger Liptauer erhalten) Port Salut, St. Paulin, Esrom, Jerome, Deutscher Trappistenkäse Tilsiter, Appenzeller, Danbo, Steppenkäse, Svecia-Ost
Halbfeste Schnittkäse (F: 30–60, T: 44–55, R: 3–5 W)
Butterkäse, Italico, Bel Paese, Klosterkäse Roquefort (Schafskäse), Bleu d'Auvergne, Bresse Bleu, Bleu du Haut-Jura, Gorgonzola, Stracchino, Stilton, Blue Dorset, Blue Cheese, Danablu Steinbuscher Weißlacker, Bierkäse
Weichkäse (F: 20–60, T: 35–52, R: 2 W)
Chevre (Ziegenkäse), Chevret, Chevretin, Nicolin, Cacciotta, Rebbiola, Pinzgauer Käse Brie, Le Coulommiers Camembert, Veritable Camembert, Petit Camembert Limburger, Backsteinkäse, Allgäuer Stangenkäse Münsterkäse, Mainauer, Mondseer, Le Munster, Gérômè Pont l'Eveque, Angelot, Maroilles Romadur, Kümmelkäse, Limburger, Münsterkäse, Weinkäse
Sauermilchkäse (F: < 10, T: 35, R: 1–2 W)
Harzer Käse, Mainzer Käse (Magerkäse mit Gelb- oder Rotschmierebakterien) Handkäse, Korbkäse, Stangenkäse, Spitzkäse (Magerkäse mit Gelbschmierekulturen oder mit Camembertschimmel), Gamelost
Kochkäse (aus Quark durch Erhitzen mit Schmelzsalzen, F: < 10−60)

[a] Verwandte Sorten sind nebeneinander gesetzt. Bei den Gruppen sind Durchschnittswerte angegeben für F: % Fett in der Trockenmasse, T: % Trockenmasse, R: Reifungszeit in Monaten (M) oder Wochen (W).

Abb. 10.26 zeigt an einem Beispiel den Einbau von Ultrafiltrationsschritten im Vergleich zur konventionellen Käseherstellung. Daneben besteht die Möglichkeit, konventionell anfallende Molke durch Ultrafiltration zu konzentrieren und der Käsemasse zuzumischen, oder die Milch zunächst durch Starterkulturen und/oder Labzusatz dickzulegen und dann durch Ultrafiltration zu konzentrieren. Zur Senkung der Enzymkosten beim Caseinfällungsschritt mit Chymosin (Lab oder meist mikrobielle Labersatzenzyme) sind Verfahren mit trägerfixierten Enzymen in Erprobung, wobei die Enzymreaktion in der Kälte und die Ausfällung durch anschließendes Erwärmen der Milch erfolgt. Auf diese Weise wird eine Verstopfung des Enzymbettes vermieden.
Die einzelnen Arbeitsgänge bei der Käseherstellung werden zunehmend mechanisiert und automatisiert. Eingesetzt werden diskontinuierlich arbeitende Käsefertiger (Wannen oder Tanks mit Rühr- und Schneidewerkzeugen) und Koagulatoren zur kontinuierlichen Käsebruchbereitung mit anschließender vollautomatischer Molkeabtrennung und Ausformung.

10.2.8.2 Frischkäse

Unter Frischkäse versteht man ungereifte Käsesorten mit weicher (Speisequark), gelartiger (Schichtkäse) oder körniger Konsistenz (Hüttenkäse). Bei der Quarkherstellung wird die Molke nach der Dicklegung meist durch Separation abgetrennt. Die Hüttenkäseherstellung erfolgt im allgemeinen über kontinuierlich arbeitende Koagulatoren mit spezieller Temperaturführung. Nach der Entmolkung über Filterbänder kann das Bruchkorn im Schneckentrog gewaschen, gekühlt und dann über ein weiteres Abtropfband getrocknet werden.

10.2.8.3 Gereifte Käse

Die geformte Käsemasse kommt für einige Zeit in ein Salzbad und wird nach dem Abtrocknen in klimatisierten Räumen der Reifung überlassen. Der Reifungsverlauf ist abhängig von der Zusammensetzung der Käsemasse, insbesondere vom Wassergehalt, von den anwesenden Mikroorganismen und von den äußeren Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit). Bei Weichkäse erfolgt die Reifung von außen nach innen, so daß in frühen Reifungsstadien zwischen einer durchgereiften Rinde und einem noch nicht gereiften Kern unterschieden werden kann. Die Ursache ist in dem hohen Molkeanteil zu sehen, der zu Beginn der Reifung eine erhöhte Milchsäurebildung und damit eine starke pH-Absenkung zur Folge hat. Die Entwicklung der speziellen Reifungskulturen ist an eine pH-Erhöhung gebunden, die durch Decarboxylierung von Aminosäuren zunehmend von außen nach innen bewirkt wird. Bei Hartkäse erfolgt die Reifung gleichmäßig durch die gesamte Masse. Eine Rindenbildung erfolgt hier durch Austrocknung der Oberfläche. Die Rindenbildung kann durch Verpacken des Käses in geeignete Kunststoffolien vor Beginn der Reifung unterdrückt werden. Die Reifungszeit ist sehr unterschiedlich und reicht von einigen Tagen bei Weichkäse bis zu mehreren Monaten bei Hartkäse. Die Ausbeute pro 100 kg Milch liegt bei 8 (Hartkäse) bis 12 kg (Weichkäse).
Während der Reifung erfolgt ein mehr oder weniger starker Abbau aller Bestandteile.

Milchzucker wird durch homofermentative Milchsäuregärung zu Milchsäure abgebaut. In Cheddarkäse fällt z.B. der pH-Wert vom Zufügen der Starterkultur bis zum Ende des Preßvorgangs von 6,55 auf 5,15. In Anwesenheit von Propionsäurebakterien (z.B. bei Emmentaler Käse) wird Milchsäure weiter zu Propionsäure, Essigsäure und CO_2 umgesetzt, entsprechend der Bilanzgleichung:

$$3\,CH_3CHOHCOOH \rightarrow 2\,CH_3CH_2COOH + CH_3COOH + CO_2 + H_2O \qquad (10.14)$$

Das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure kann je nach Redoxpotential des Käses verschoben sein, z.B. durch Nitratzusätze in Richtung auf kleinere Werte. Die Propionsäuregärung verläuft entsprechend Abb. 10.27. Der entscheidende Schritt ist die reversible Umlagerung von Methylmalonyl-CoA zu Succinyl-CoA, die durch Insertion einer CH_2-Gruppe erfolgt.

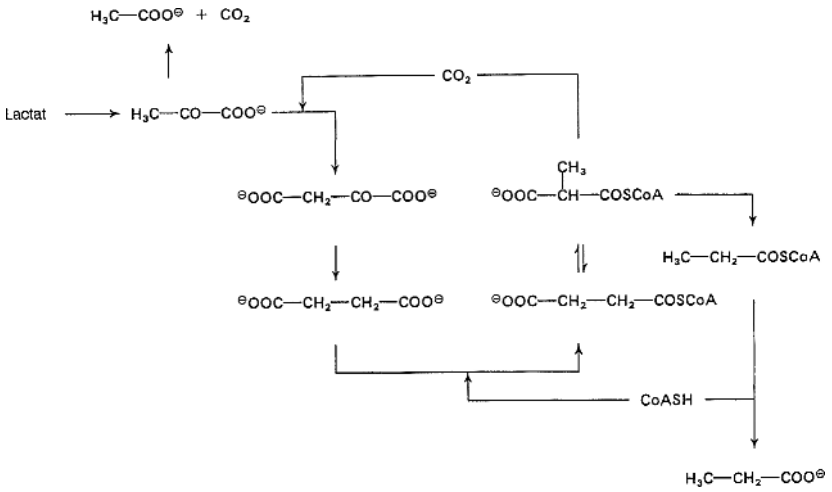
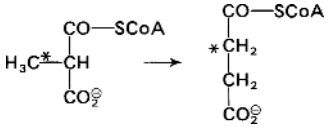
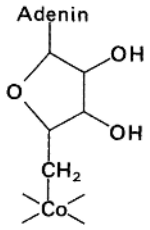


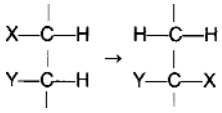
Abb. 10.27. Schema der Propionsäuregärung



(10.15)



und die durch Adenosyl-B_{12} als Coenzym katalysiert wird. Adenosyl-B_{12} ist ganz allgemein Coenzym für Umlagerungen des Typs:

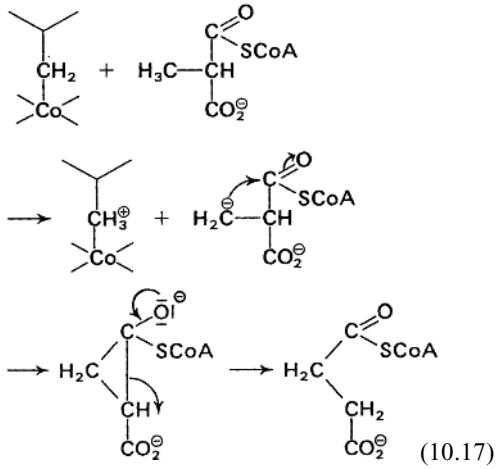


(10.16)

Aus Untersuchungen an einem Coenzym-B_{12}-Analogen folgt, daß offensichtlich ein nicht-klassischer Carbanionmechanismus vorliegt (Formel 10.17).

Art und Umfang des *Fettabbaus* hängen vom Reifungsorganismus ab. Bei den meisten Käsen ist eine möglichst geringe Lipolyse Voraussetzung für ein gutes Aroma. Ausnahmen sind die durch einen ausgeprägten Fettabbau gekennzeichneten Sorten wie Roquefort, Gorgonzola und Stilton.

Die Lipolyse wird durch Homogenisieren der verwendeten Milch stark gefördert (Abb. 10.28).



(10.17)

Auch kann die Freisetzung der besonders aromawirksamen Fettsäuren auf Grund der Spezifität von Lipasen begünstigt sein (Tab. 10.31). Neben freien Fettsäuren können als Nebenprodukte der β-Oxidation 2-Alkanone und 2-Alkanole gebildet werden (cf. 3.7.5).

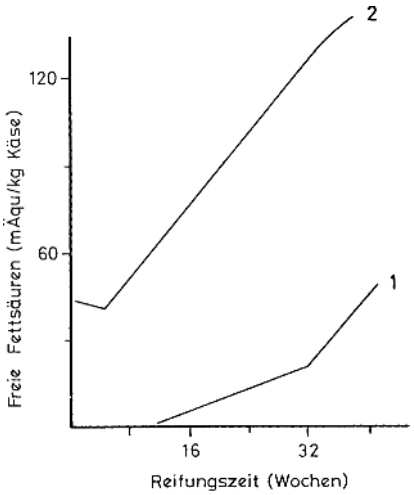


Abb. 10.28. Lipolyse bei der Reifung von Blue Cheese. *1* unbehandelte Milch, *2* homogenisierte Milch

Tabelle 10.31. Substratspezifität einer Lipase aus *Penicillium roqueforti*

Substrat	Hydrolyse (V_{rel})
Tributyrin	100
Tripropionin	25
Tricaprylin	75
Tricaprin	50
Triolein	15

Schimmelpilze, insbesondere *Penicillium roqueforti*, verfügen über die erforderlichen β-Ketoacyl-CoA-deacylasen (Thiohydrolase) und β-Ketosäuredecarboxylasen, so daß die genannten Verbindungen typische Aromastoffe für Käse vom Roquefort-Typ (Blue Cheese) sind (Tab. 10.32).

Der *Protein*-Abbau läuft über Peptide zu den Aminosäuren. Beteiligt sind je nach Reifungsorganismus an der Zelloberfläche gebundene Proteasen, intracelluläre caseolytische Systeme und extracelluläre proteolytische Enzyme. Je nach Käsetyp werden 20 bis 40% des Caseins in lösliche Folgeprodukte übergeführt. Darunter sind 5 bis 15% Aminosäuren. Für Proteinasen aus *Penicillium roqueforti* wurde optimale Wirksamkeit im pH-Bereich 3 bis 6 festgestellt. Die Proteolyse wird durch den Wasser- und Salzgehalt des Käses

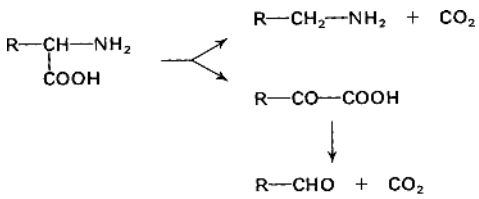
Tabelle 10.32. 2-Alkanone in Blue Cheese

2-Alkanone n[a]	mg/100 g Käsetrockenmasse
3	0,5–0,8
5	1,4–4,1
7	3,8–8,0
9	4,4–17,6
11	1,2–5,9

[a] Anzahl der C-Atome.

stark beeinflußt. Der Aminosäuregehalt von Käse liegt zwischen 2,8 und 9% der Trockenmasse. Von den freigesetzten Aminosäuren ist die Glutaminsäure für das Aroma von besonderer Bedeutung (cf. 10.3.5). Fehlreifungen können zum Auftreten bitterer Peptide führen.

Die Aminosäuren werden weiter umgesetzt, wobei in den frühen Stadien der Reifung bei niederem pH-Wert Decarboxylierungen zu Aminen, mit steigendem pH-Wert dann oxidative Reaktionen im Vordergrund stehen:



(10.18)

Die Proteolyse trägt nicht nur zur Aromabildung bei, sondern beeinflußt auch die Konsistenz des Käses. Bei überreifen Weichkäsen können proteolytische Vorgänge praktisch bis zur Verflüssigung der gesamten Masse führen.

Der Verlauf der Proteolyse kann mit elektrophoretischen und chromatographischen Methoden verfolgt werden, z.B. über mit Hilfe der RP-HPLC erhaltene Peptidmuster (Abb. 10.29) und über Konzentrationsänderungen einzelner Peptide, die bestimmten Caseinsequenzen entsprechen (Tab. 10.33) und als Indikatoren für den Reifungszustand eines Käses dienen können. Die Decarboxylierung von Aminosäuren (Name jeweils in Klammern) führt zu den biogenen Aminen Phenylethylamin (Phenylalanin), Tyramin (Tyrosin), Tryptamin (Tryptophan),

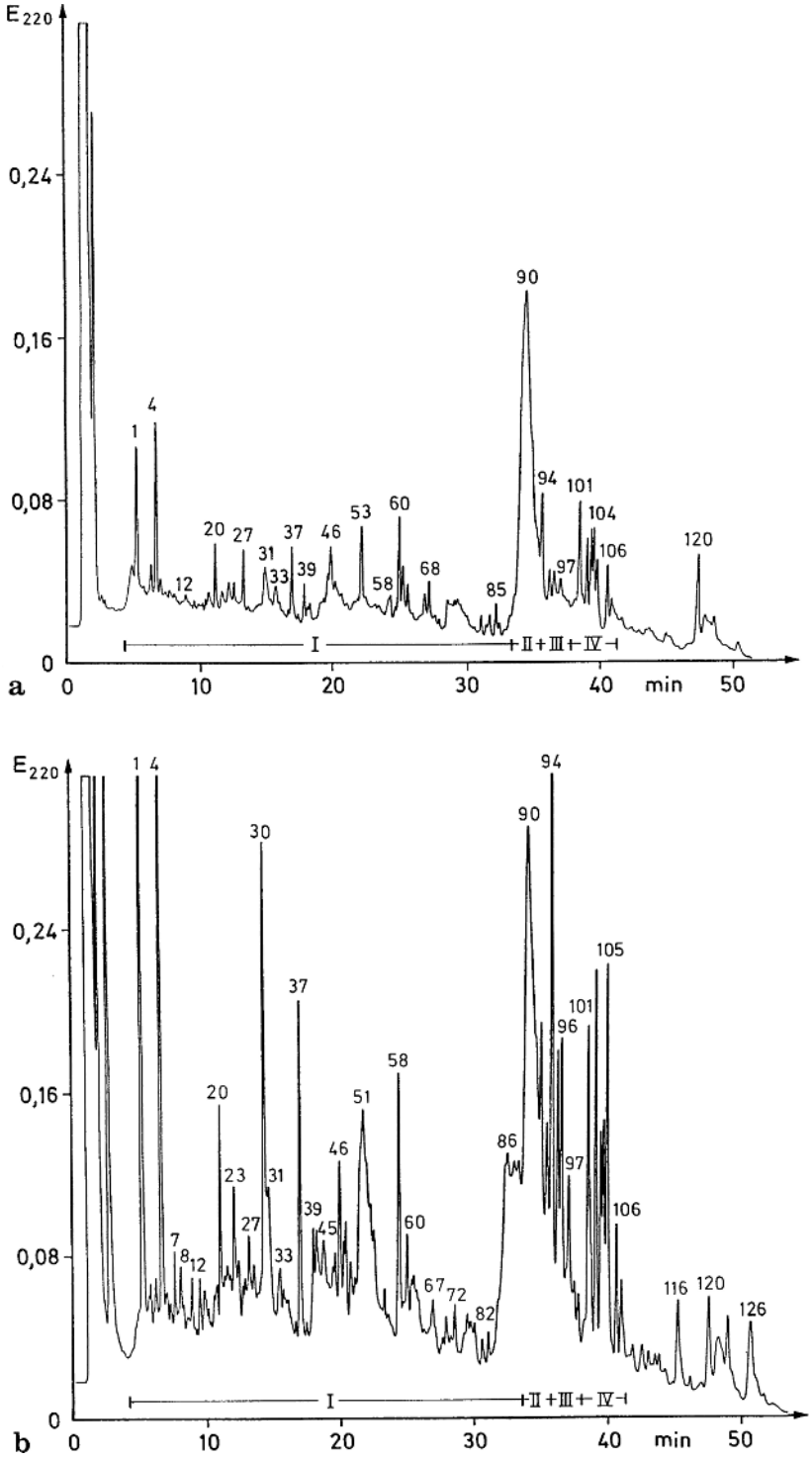


Abb. 10.29. RP-HPLC der pH 4,6-löslichen Fraktion eines Citratextraktes aus Cheddarkäse, nach 3 **a** und 24 **b** Wochen; Reifung bei 10 °C (nach *Kaiser* et al., 1992)

Tabelle 10.34. Biogene Amine in Käse (mg/100 g)

Käse	Phenylethylamin	Tyramin	Tryptamin	Histamin	Putrescin[a]	Cadaverin[b]
Cheddar	0–30	6–112	0–0,2	2,4–140	0–100	0–88
Emmentaler	0–23,4	3,3–40	0–1,3	0,4–250	0–15	0–8
Gruyere		6,4–9,9		0–20	0,5	2,5
Parmesan		0,4–2,9		0–58		
Provolone					1–20	2–20
Edamer	0–1,3	31	0–0,4	1,4–6,5		0,5–9,4
Gouda		0–110		3,5–18	2–20	2,5
Tilsiter	0–14,8	0–78	0–7,1	0–95,3	0–31,3	0–31,8
Gorgonzola					0–75	0–430
Roquefort		2,7–110	0–160	1–16,8	1,5–3,3	7,1–9,3
Camembert		2–200	2	0–48	0,7–3,3	1,2–3,7

[a] Butan-1,4-diamin
[b] Pentan-1,5-diamin

Tabelle 10.33. Aminosäuresequenzen einiger kleiner Peptide aus Cheddarkäse

Peptid[a]	Sequenz	Entsprechende Caseinsequenz	
30	A P F P E	α_{s1}B	26–30[b]
37	D K I(H)P F	βA^2	47–52
39	L P Q E(V L)	α_{s1}B	11–16
46	L Q D K I (H)P(F)	βA^2	45–52
58	Y P F P G P I P N	βA^2	60–68
60	A P F P E(V F)	α_{s1}	26–32[b]

[a] Numerierung cf. Abb. 20.29.
[b] In der Literatur wird Q für Position 30 von α_{s1}-Casein B angegeben, E für die entsprechende Position des Vorläuferproteins. ( ) Ergänzt aufgrund der Aminosäurezusammensetzung.

Histamin (Histidin), Putrescin (Ornithin) und Cadverin (Lysin).
Über den Gehalt einiger Käse an diesen Verbindungen der in Abhängigkeit vom Reifungsgrad stark schwanken kann, informiert Tab. 10.34. Durchschnittlich werden 350–500 µmol pro Person pro Tag konsumiert. Neben Käse sind Früchte (cf. 18.1.4.1) und Fleisch (cf. 12.3.5) wichtige Quellen.

10.2.8.4 Schmelzkäse

Schmelzkäse wird aus zerkleinerten (Spezialwolf) Schnitt- und Hartkäsen durch Erhitzen (75–95 °C) mit 2–3% Schmelzsalzen (Lactate, Citrate, Phosphate) in streichfähiger oder schnittfester Form hergestellt, gegebenenfalls unter Verwendung weiterer Zusätze (Milchpulver, Rahm, Aromen, Gewürze, Gemüse, Fleischprodukte). Auf Grund der thermischen Ausschaltung der Mikroorganismen ist die Haltbarkeit gut.
Die Erhitzung erfolgt bei chargenweisem Ansatz in doppelwandigen Druckkesseln mit Rührwerk durch Dampfinjektion, meist unter Anlegen von leichtem Vakuum. Daneben sind auch kontinuierliche Verfahren in doppelwandigen Zylindern mit Rührwellen bekannt.

10.2.8.5 Käsesurrogate (Imitation cheese)

Diese hauptsächlich in Nordamerika (USA 1981: 95 400 t) bekannten Produkte werden aus Eiweiß (meist Milcheiweiß), Fett (meist gehärtete Pflanzenfette), Wasser und Stabilisatoren unter Anwendung der Schmelzkäsetechnologie hergestellt. Eine typische Rezeptur folgt aus Tab. 10.35.

10.2.9 Casein, Caseinate, Copräzipitat

Abb. 10.30 zeigt schematisch die Herstellung der verschiedenen Produkte.
Eine Fällung des Caseins ist durch Säuren (HCl, H_2SO_4, Milchsäure, H_3PO_4), durch Milchsäuregärung und durch Zusatz von Proteinasen (Chymosin, Pepsin) möglich. Bei der

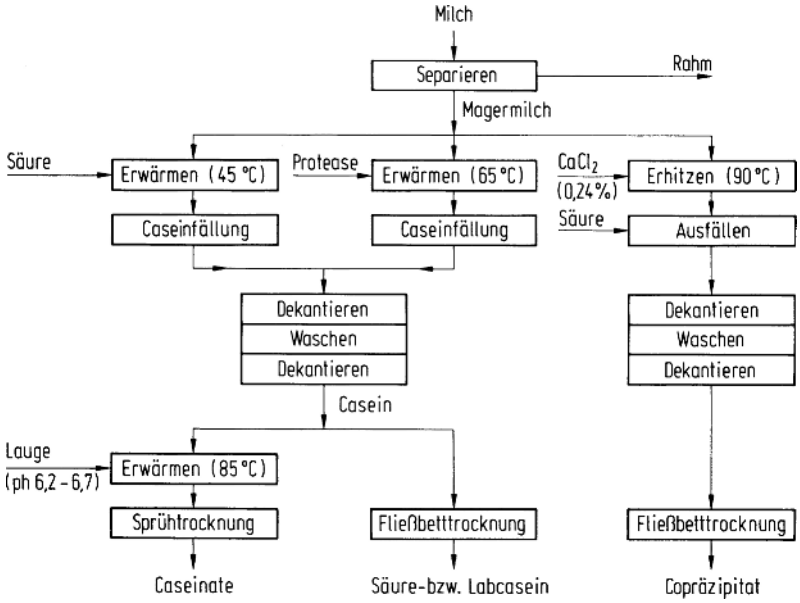


Abb. 10.30. Herstellung von Casein, Caseinaten und Copräzipitat

Tabelle 10.35. Typische Rezeptur für Imitation Cheese (Mozarella-Typ)

Bestandteil	Menge (%)
Wasser	51,1
Ca/Na-Caseinat	26,0
Pflanzenöl (teilweise hydriert)	18,0
Glucono-δ-lacton	2,8
Salz	2,0
Farb- und Aromastoffe	

Säurefällung wird bei 35–50 °C auf pH 4,2–4,6 eingestellt (isoelektrischer Punkt des Caseins: 4,6–4,7). Casein fällt grobkörnig, wird meist über Dekantierzentrifugen abgetrennt, gewaschen und getrocknet (Fließbett). Beim enzymatischen Prozeß wird nach der Fällung in der Molke auf 65 °C erwärmt.

Eine gemeinsame Fällung von Casein und Molkenprotein ist bei erhöhter Calciumkonzentration (Zusatz von 0,24% $CaCl_2$) durch Erhitzen auf ca. 90 °C möglich. Hitzedenaturierte Molkenproteine fallen auch beim Ansäuern der Milch gemeinsam mit Casein aus. Waschen und Trocknen ergeben Copräzipit ate, die bis zu 96% des Milchproteins enthalten. Behandlung von Caseindispersionen (20–25%ig) mit Alkali (NaOH, $Ca(OH)_2$, Alkali- und Erdalkalicarbonate und -citrate) bei 80–90 °C und pH 6,2–6,7 und anschließende Sprühtrocknung führt zu löslichen bzw. gut dispergierbaren Produkten (Caseinate, aufgeschlossenes Milcheiweiß).

Caseine und Molkenproteine werden auch durch Ultrafiltration und *reverse osmosis* angereichert. Da die Molmassen der Molkenproteine und Caseinmizellen im Bereich $10^3 - 10^4$ bzw. $10^7 - 10^9$ liegen, sind Membranen mit einem Porendurchmesser von 5–50 nm zur Abtrennung dieser Proteine geeignet.

Caseine und Caseinate werden im Lebensmittelbereich, aber auch in anderen Bereichen (*„Nonfood uses"*) eingesetzt. Im Lebensmittelbereich erfolgen Zusätze zur Proteinanreicherung und/oder zur Erzielung bzw. Stabilisierung bestimmter physikalischer Eigenschaften bei Fleischwaren, Backwaren, Süßwaren, Getreideprodukten, Eiscreme, Aufschlagmassen, Kaffeeweißern (Coffee Whiteners) und diätetischen Erzeugnissen.

Andere Verwendungsgebiete liegen in der Papierindustrie (Oberflächenbehandlung von Papieren für Bücher und Zeitschriften, die für Feindruck geeignet sein müssen), Klebstoffindustrie (Alka-

Tabelle 10.36. Zusammensetzung von Molkenprodukten[a]

Produkt	TM[b] (%)	Protein (% d. TM)	Lactose (% d. TM)	Mineralstoffe(% d. TM)
Magermilch	9,0	36	53	7
Labmolke	6,0–6,4	13	75	8
Sauermolke	5,8–6,2	12	67	14
Entmineralisiertes Molkenpulver		12–13	85	1–2
Molkeneiweißpulver[c]				
I		47	44	9
II		74	20	6

[a] Richtwerte
[b] Trockenmasse.
[c] Nach einem (I) bzw. zwei (II) Ultrafiltrationsschritten.

licaseinate mit Calciumkomponente als Binder), Textilindustrie (Farbstoffixierung, wasserabstoßende Behandlung) und Pigmentfarbenindustrie.

10.2.10 Molkenprodukte

Molke fällt in erheblichen Mengen bei der Käse- und Caseinherstellung an.
Über die Zusammensetzung von Molke und abgeleiteten Produkten orientiert Tab. 10.36. Einsatzgebiete für Molke und Molkenprodukte liegen in der Tierernährung, bei diätetischen Lebensmitteln (Säuglingsernährung), Backwaren, Süßwaren und Getränken.

10.2.10.1 Molkenpulver

In der Milchwirtschaft werden zwei verfahrenstechnische Varianten angewandt, um Molke zu trocknen:

- Voreindickung der Molke auf 50–55% Trokkenmasse durch Fallstromverdampfungsanlagen (thermische oder mechanische Brüdenverdichtung) und anschließende Sprühtrocknung (einstufig oder zweistufig mit nachgeschaltetem Vibrationsfließbett).
- Voreindickung der Molke auf 21–25% Trokkenmasse durch Umkehrosmose (Reverse Osmose, Hyperfiltration), anschließende Eindickung auf 50–55% Trockenmasse über Fallstromverdampfungsanlagen und Resttrocknung durch Sprühverfahren.

Über die Zusammensetzung von Molkenpulver informieren die Tabellen 10.27 und 10.36.

10.2.10.2 Entmineralisiertes Molkenpulver

Die Mineralstoffe können bei Anwendungen von Molkenpulver geschmacklich stören.
Die Herstellung von entmineralisiertem Molkenpulver erfolgt durch Ionenaustausch oder vorteilhafter durch Elektrodialyse (1,5–4,5 V/Zelle; Stromdichte 5–20 mA/cm^2 Membranfläche, Abb. 10.31). Den Verlauf der Entmineralisierung zeigt Abb. 10.32.

10.2.10.3 Teilentzuckerte Molkenproteinkonzentrate

Bei der Ultrafiltration von Molke werden, je nach Stufenzahl und Waschwassermenge, verschieden stark lactoseabgereicherte Proteinkonzentrate erhalten. Eine weitere, aber weniger schonende Methode ist die Erhitzung der Molke (95 °C, 3–4 min) durch Direktdampfinjektion und anschließende Fällung der denaturierten Proteine bei pH 4,5, Abscheidung in einer Dekantierzentrifuge (2 000–4 000 min^{-1}) und Trocknung.

10.2.10.4 Hydrolysierte Molkesirupe

Durch Einsatz trägerfixierter Lactase (β-Galactosidase, EC. 3.2.1.23) gewinnt die

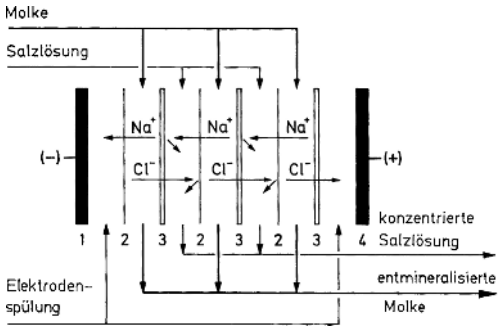


Abb. 10.31. Prinzip der Elektrodialyse von Molke *1* Kathode, *2* Kationenmembran, *3* Anionenmembran, *4* Anode

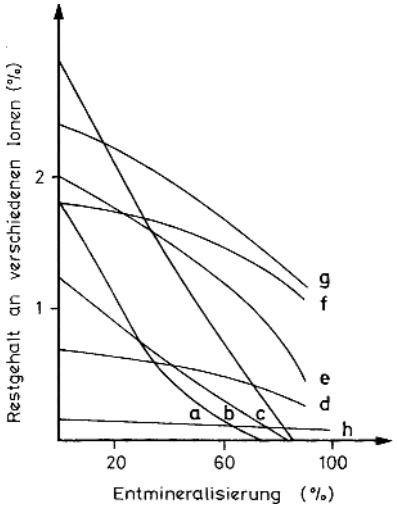


Abb. 10.32. Entmineralisierung von Molke *a* $Cl^{\ominus}$, *b* $Na^{\oplus}$, *c* $K^{\oplus}$, *d* $Ca^{2\oplus}$, *e* Phosphat, *f* Lactat, *g* Citrat, *h* $Mg^{2\oplus}$

Herstellung von süßen Molkensirupen, bei denen die Lactose zu Glucose und Galactose hydrolysiert ist, zunehmend an Bedeutung. Die Konzentrierung auf 60–75% Trockenmasse erfolgt durch Eindampfen.

10.2.11 Lactose

Lactose kann entweder durch Ultrafiltration von Molke oder durch Kristallisation aus auf 55–65% Trockenmasse konzentrierter Molke gewonnen werden. Die erhaltene Rohlactose (Lebensmittelqualität) wird durch Umkristallisieren in Raffinade (Pharmaqualität) übergeführt. Einsatzgebiete liegen bei pharmazeutischen Präparaten (Tablettenfüllstoff), diätetischen Lebensmitteln, Backwaren, Trockenlebensmitteln, Kakaoprodukten, Getränken, Eiscreme.

10.2.12 Cholesterin-reduzierte Milch und Milchprodukte

Zur Herstellung von Milchprodukten mit reduziertem Cholesteringehalt wird wasserfreiem Milchfett durch Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid oder durch Wasserdampfdestillation über 90% des Cholesterins entzogen. Das Fett wird mit Magermilch zu einer cholesterinreduzierten Milch rekombiniert, aus der dann die üblichen Milchprodukte hergestellt werden können. Tab. 10.37 orientiert über den Umfang der Cholesterinreduktion bei einer Reihe von Produkten. Die rekombinierte Milch hat nicht dieselben Eigenschaften wie die ursprüngliche Milch, weil sich bei dem Prozeß u.a. die Zusammensetzung der Membranen der Fetttröpfchen verändert. Bei Käsen, die aus solcher Milch hergestellt werden, können Texturfehler die Folge sein.
Da Magermilch bei einem Fettgehalt von 0,2% noch etwa 18 mg/l Cholesterin enthält, muß für die Herstellung cholesterinfreier Produkte auch die Magermilch vom Cholesterin befreit werden.

Tabelle 10.37. Auswirkungen einer 90%igen Cholesterinreduktion im Butteröl auf den Cholesteringehalt von rekombinierter Milch und daraus hergestellten Produkten

Lebensmittel	Fett (%)	Cholesterin (mg/kg)	
		I[a]	II[a]
Vollmilch	3,3	135	26
Butter	81	2 400	300
Joghurt	3,5	124	26
Eiscreme	10,8	450	41
Hüttenkäse	4,6	150	12
Mozzarella	21,6	786	68
Brie	20,8	1 000	75
Camembert	24,6	714	57
Roquefort	30,6	929	107
Cheddar	33,1	1 071	114

[a] Produkt vor (I) und nach (II) der Cholesterinreduktion.

10.3 Aroma von Milch und Milchprodukten

10.3.1 Milch, Rahm

Rohe oder schonend pasteurisierte Milch hat einen milden, aber charakteristischen Geschmack. Bei der AEVA von UHT-Milch (Tab. 10.38) ist δ-Decalacton, das sowohl in der Butter (Tab. 10.40) als auch in ungereiftem und gereiftem Käse am Aroma mitwirkt (cf. 10.3.5), der dominierende Aromastoff. Neben weiteren Lactonen gehören noch 2-Acetyl-1-pyrrolin, Methional, 2-Acetyl-2-thioazolin, 4,5-Epoxy-2-decenal zu den identifizierten Aromastoffen.
Eine stärkere thermische Belastung von Milch, wie z.B. beim Sterilisieren, läßt dann *Maillard*-Produkte wie Methylpropanal, 2- u. 3-Methylbutanal und 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon in den Vordergrund treten.

Tabelle 10.38. Potente Aromastoffe einer UHT-Milch[a]. Ergebnis einer AEVA

Verbindung	Geruchsqualität	FD-Faktor
2-Acetyl-1-pyrrolin	röstig	8
(Z)-4-Nonenal	fettig	1
Methional	gekochte Kartoffel	8
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	erdig	1
Unbekannt	fettig, Karton	1
Buttersäure	schweißig	4
Unbekannt	Minze	2
2-Acetyl-2-thiazolin	röstig	8
Capronsäure	schweißig	2
δ-Octalacton	Kokosnuß	16
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	metallisch	16
Caprylsäure	schweißig	1
δ-Nonalacton	Kokosnuß	1
Unbekannt	muffig	2
δ-Decalacton	Kokosnuß	128
Unbekannt	muffig	8
Caprinsäure	schweißig	2
Unbekannt	Kokosnuß	1
γ-Dodecalacton	Kokosnuß	16
γ-(Z)-6-Dodecenolacton	Kokosnuß	16
Unbekannt	holzig	8
Vanillin	Vanille	16

[a] In Glasflasche.

10.3.2 Kondensmilch, Milchtrockenprodukte

Beim Konzentrieren und Trocknen von Milch treten in verstärktem Maße Reaktionen auf, wie sie bei der Milcherhitzung besprochen wurden (cf. 10.1.3.5 und 10.3.1). Demzufolge wird das Aroma von Kondensmilch wie das von UHT-Milch (cf. 10.3.1) durch aus der *Maillard*-Reaktion stammende Verbindungen bestimmt. Der bei längerer Lagerung von Kondensmilch auftretende Altgeschmack wird u.a. auf das Vorkommen des aus dem Abbau von Tryptophan stammenden o-Aminoacetophenons zurückge-

Tabelle 10.39. Aromastoffe in Rohrahm (I), geschlagenem Rohrahm (II) und in geschlagenem, pasteurisiertem Rohrahm (III)

Nr.	Aromastoff	Konzentration (μg/kg)		
		I	II	III
1	Buttersäure	4 400	8 000	2 000
2	Caprylsäure	4 200	7 500	1 800
3	δ-Dedecalacton	1 100	1 400	1 200
4	δ-Decalacton	300	300	250
5	γ-Dodecalacton	63	99	63
6	δ-Octalacton	28	37	26
7	3-Methylbuttersäure	18	18	17
8	(Z)-6-Dodecen-γ-lacton	7,5	10	9,2
9	3-Methylindol	3,4	3,1	3,4
10	(Z)-3-Hexenal	1,6	3,3	7,7
11	(E)-2-Nonenal	1,3	1,7	0,8
12	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	1,0	0,97	0,29
13	2-Phenylethanol	0,57	0,58	0,51
14	(E)-2-Ddodecenal	0,37	0,37	0,4
15	1-Octen-3-on	0,33	0,19	0,11
16	(E,Z)-2,6-Nonadienal	0,11	0,20	1,4
17	2-Aminoacetophenon	0,13	0,15	0,13
18	1-Hexen-3-on	0,10	0,10	0,21
19	Methional	0,07	0,06	0,07
20	2-Acetyl-1-pyrrolin	0,03	0,05	0,07
21	2-Acetyl-2-thiazolin	n.n.	n.n.	0,06
22	Methanthiol	n.n.	n.a.	27
23	Dimethylsulfid	10	n.a.	13

[a] Rahm (Fettgehalt: 30 %); n.n.: nicht nachgewiesen, n.a.: nicht analysiert.

führt, das in Konzentrationen von ≥ 1 µg/kg aromaaktiv ist. An gummiartigen Aromadefekten ist Benzothiazol in höheren Konzentrationen beteiligt.

Beim Schlagen von Rahm steigen freie Butter- und Caprylsäure sowie (Z)-3-Hexenal an (Tab. 10.39). Durch Pasteurisation wird 2-Acetyl-2-thiazolin im geschlagenen Rahm gebildet und (E,Z)-2,6-Nonadienal ist stark erhöht. Ein Modell entsprechend Tab. 10.39 (ohne Nr. 12, 14, 17 und 20) nähert sich dem Aroma von geschlagenem pasteurisiertem Rahm an und reproduziert insbesondere die „sahnige" Note.

Für den Geschmack von Milchpulver sind ebenfalls Produkte der *Maillard*-Reaktion charakteristisch. Bei der Lagerung von Vollmilchpulver ist die Entwicklung von Aromafehlern durch Folgeprodukte der Lipidperoxidation bedingt, u.a. (Z)- und (E)-2-Nonenal.

10.3.3 Sauermilchprodukte, Joghurt

Am Aroma sind Stoffwechselprodukte der Milchsäurebakterien wie Diacetyl, Ethanal, Dimethylsulfid, Essigsäure und Milchsäure beteiligt. Auch CO_2, scheint wichtig zu sein. Bei guten Sauermilchprodukten sollte das Konzentrationsverhältnis Diacetyl/Ethanal ca. 4 betragen. Bei Werten ≤ 3 tritt eine grüne Geschmacksnote (Joghurtgeschmack) auf, die als Aromafehler anzusehen ist.

Die Diacetylbildung erfolgt aus Citrat (Abb. 10.33). Der Übergang von Acetolactat zu Diacetyl ist umstritten. Er soll spontan erfolgen, oder katalysiert durch eine α-Acetolactat-Oxidase.

Ethanal trägt stark zum Joghurtaroma bei. Konzentrationen von 13−16 µg/kg sind für gute Produkte charakteristisch.

10.3.4 Butter

Zum Aroma von Butter leisten nur die drei in Tab. 10.40 angeführten Verbindungen einen wesentlichen Beitrag. Ein Vergleich der Aromaprofile von fünf Butterproben (Tab. 10.41) mit den Ergebnissen einer quantitativen Analyse (Tab. 10.40) zeigt, daß die Konzentrationen dieser drei Geruchsstoffe, die in den Proben 1 und 2 vorkommen, ein intensives Butteraroma verursachen. In den Proben 3 und 4 ist insbesondere der Diacetylgehalt zu niedrig und bei Probe 4 stimuliert die zu hohe Buttersäurekonzentration einen ranzigen Aromafehler. Am Geschmack der Sauerrahmbutter ist in erster Linie Milchsäure beteiligt.

Enthält Butter Lipasen, so werden bei der Lagerung Fettsäuren freigesetzt, die oberhalb bestimmter Grenzkonzentrationen (cf. 3.2.1.1) ranzige Aromafehler verursachen.

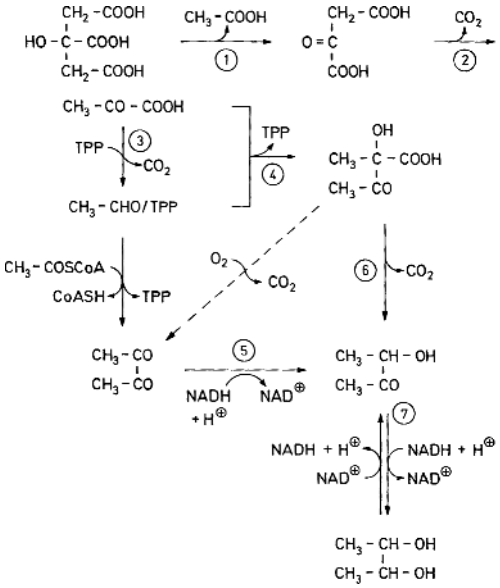


Abb. 10.33. Diacetyl- und Butandiolbildung aus Citrat durch Streptococcen. *1* Citratase, 2 Oxalacetat-Decarboxylase, *3* Pyruvat-Decarboxylase, *4* α-Acetolactat-Synthase, *5* Diacetyl-Reductase, *6* α-Acetolactat-Decarboxylase, *7* 2,3-Butandiol-Dehydrogenase

Tabelle 10.40. Konzentrationen der Schlüsselaromastoffe in fünf Butterproben[a]

Aromastoff	Konzentration (mg/kg) in Probe-Nr.				
	1	2	3	4	5
Diacetyl	0,62	0,34	0,11	0,32	< 0,01
(R)-δ-Decalacton	5,0	4,91	3,06	2,15	3,8
Buttersäure	4,48	3,63	2,66	94,5	2,48

[a] Die Aromaprofile der Proben sind in Tab. 10.41 angegeben.

Tabelle 10.41. Aromaprofil von Butterproben

Nr.	Probe	Geruchsqualität	Intensität[a]
1	Sauerrahm	butterartig, sahnig, süß	3
2	Sauerrahm	butterartig, sahnig	2–3
3	Sauerrahm	schwach butterartig, mild, sauer	1–2
4	Sauerrahm	ranzig, nach Buttersäure	3
5	Süßrahm	mild, etwas säuerlich	1

[a] Bewertung: 1, schwach; 2, mittel; 3, stark.

Ranzig-seifige Aromafehler, die in Butterproben mit sehr niedrigen Konzentrationen an freien Fettsäuren auftreten, können auf einer Kontamination mit anionischen Detergentien (Natriumdodecylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfonat) beruhen. Solche Detergentien werden bei einer Desinfektion der Euter und der Melkmaschinen angewandt.

10.3.5 Käse

Das Aromaprofil von ungereiftem Käse, z.B. Mozzarella, besteht aus butterartigen, süßlichen, salzigen und sauren Noten, die von Diacetyl, δ-Decalacton, NaCl und Milchsäure verursacht werden. Im Zuge der Reifung entsteht der charakteristische Geruch und Geschmack der Käsesorten, wobei die Zusammensetzung der Mikroflora und die Lagerbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Zeit) den größten Einfluß haben. Welche Verbindungen im gereiften Produkt für den Geruch und Geschmack maßgebend sind, soll für einen Weichkäse (Camembert) und einen Hartkäse (Emmentaler) erörtert werden.

Die butterartige Note des ungereiften Käses ist auch noch im Camembert und im Emmentaler wahrzunehmen, aber mit geringerer Intensität, weil andere bei der Reifung gebildete Aromastoffe hervortreten. So zeigt der Camembert zusätzlich pilzartige, schweflige und blumige Noten und der Emmentaler nußartige, süße und fruchtige Noten. Das Geschmacksprofil ist gegenüber dem ungereiften Käse um die Glutamatnote und beim Emmentaler noch zusätzlich um den charakteristisch sauer/stechenden Eindruck erweitert.

Von den Geruchsstoffen des Camembert (Tab. 10.42) ist 1-Octen-3-ol für die pilzartige Note verantwortlich. 1-Octen-3-on dürfte sie verstärken, obwohl die Konzentration nur 2,1 μg/kg beträgt, denn seine Geruchsschwelle ist 100mal niedriger als die des Alkohols. Methanthiol, Methional, Dimethylsulfid und Methylenbis(methylsulfid) verursachen die schweflige und Phenylethylacetat die blumige Note. Die relativ hohe Konzentration von Glutamat (Tab. 10.42) macht sich im Geschmack bemerkbar. Am typischen Aroma von *Blue Cheese* (Roquefort-Typ) sind Methylketone beteiligt. Offen ist welche Verbindungen darüber hinaus wichtig sind.

Über die Geruchs- und Geschmacksstoffe eines Emmentaler informiert Tab. 10.43. Die hohe Konzentration von über 6 g/kg Propionsäure verursacht den charakteristischen sauer/stechenden Geschmack, der noch von der Milchsäure intensiviert wird. Zum nußartigen Eindruck tragen wahrscheinlich die beiden Furanone HD3F und EHM3F bei. Modellversuche zeigen, daß an der Bildung des HD3F Milchsäurebakterien (*Lactobacillus helveticus, Lactobacillus delbrueckii*) beteiligt sind.

Beim pH des Emmentaler von 5,6 schmecken Magnesium- (Schwellenwert: 3,5 mmol/kg) und Calciumpropionat (7,1 mmol/kg) süß. Somit ist anzunehmen, daß diese Propionate zur süßen Note beitragen. Ein wichtiger Geschmacksstoff ist wiederum die Glutaminsäure, die auch noch die Funktion hat, den Bittergeschmack von Aminosäuren und Peptiden zu neutralisieren. Nur, wenn die Konzentrationen dieser Inhaltsstoffe bei längerer Reifung eines Emmentaler zu groß werden, reicht die Wirkung der Glutaminsäure nicht mehr aus und bitterer Geschmack bricht durch. Ein Fehlgeschmack kann auch entstehen, wenn die Fettsäuren 4:0–12:0 stärker ansteigen.

Bei längerer Reifung werden die Caseine immer stärker abgebaut. Es entstehen wasserlösliche Peptide und Aminosäuren, die einen Teil der Ionen binden. Der wasserlösliche Anteil der Ionen nimmt dadurch beim Kauen eines lange gereiften Käses zu, was zu einer Intensivierung des salzigen Geschmacks führen kann.

Tabelle 10.42. Geruchs- und Geschmacksstoffe von Camembert[a]

Verbindung/Ion	Konzentration[b] (mg/kg)
Geruchsstoff	
Diacetyl	0,074–0,110
3-Methylbutanal	0,094–0,142
Methional	0.027–0,125
1-Octen-3-ol	0.075–0,130
1-Octen-3-on	0,0021
Phenethylacetat	0,250–0,320
2-Undecanon	0,180–0,700
δ-Decalacton	0,910–1,08
Methanthiol	0,260–0,275
Dimethylsulfid	0,250–0,410
Acetaldehyd	0,015–0,025
Hexanal	0,124–0,144
Dimethyltrisulfid	0,008–0,010
Methylen-bis(methylsulfid)	0,250–0,360
2-Acetyl-1-pyrrolin	0,001–0,003
2-Phenylethanol	0,130–0,137
Geschmacksstoff	
Essigsäure	59–92
Buttersäure	122–130
3-Methylbuttersäure	3,4–4,5
Caprylsäure	62–70
Glutaminsäure[c]	2 690–4 381
Milchsäure	88–174
Bernsteinsäure[c]	535–892
Ammoniak	448–632
Natrium[c]	12 190–13 570
Kalium[c]	665–743
Calcium[c]	761–802
Magnesium[c]	61–97
Chlorid[c]	12 053–14 180
Phosphat[c]	1 330–1 425

[a] Fett: 45% TM, Wasser: 52%.
[b] Bezug: Frischgewicht.
[c] Konzentration im wäßrigen Extrakt aus 1 kg Käse.

Tabelle 10.43. Geruchs- und Geschmacksstoffe von Emmentaler[a]

Verbindung/Ion	Konzentration[b]
Geruchsstoff (μg/kg)	
Diacetyl	431
2-Methylbutanal	181
3-Methylbutanal	145
Buttersäureethylester	27
3-Methylbuttersäureethylester	0,40
2-Heptanon	522
Dimethyltrisulfid	0,11
Methional	67
Capronsäureethylester	51
1-Octen-3-on	0,06
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	1 186
5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanon (EHM3F)	253
2-*sec*-Butyl-3-methoxypyrazin	0,07
Skatol	47
δ-Decalacton	3 751
Geschmacksstoff (mg/kg)	
Essigsäure	3 830
Propionsäure	6 750
Buttersäure	70
3-Methylbuttersäure	20
Glutaminsäure[c]	5 380
Milchsäure[c]	9 150
Bernsteinsäure[c]	1 320
Ammoniak[c]	560
Natrium[c]	5 150
Kalium[c]	1 280
Calcium[c]	6 650
Magnesium[c]	680
Chlorid[c]	3 730
Phosphat[c]	10 570

[a] Reifezeit 3 Monate.
[b] Bezug: Trockenmasse (Wassergehalt: 36%, Fett: 50% TM).
[c] Konzentration im wäßrigen Extrakt aus 1 kg Käse.

Für eine bittere Geschmacksnote von Käsen sind wahrscheinlich nicht nur Peptide verantwortlich, sondern auch andere Amide. In Camembert wurde z.B. das bittere N-Isobutylacetamid nachgewiesen.

10.3.6 Aromafehler

Aromafehler, auf die zum Teil schon bei einzelnen Produkten hingewiesen wurde, können sowohl durch die Absorption von Aromastoffen aus der Umgebung, als auch durch die Bildung von Aromastoffen über thermische und enzymatische Reaktionen in der Milch oder im Milchprodukt entstehen.

Exogene Aromastoffe aus dem Futter oder der Stalluft gelangen vorwiegend über den Atmungs- oder Verdauungstrakt der Kuh in die Milch. Die direkte Absorption spielt offensichtlich nur eine geringe Rolle.

Auch Stoffwechselstörungen der Kuh können einen Aromafehler bedingen. So ist bei Ketosis der Acetongehalt der Milch erhöht.

An der endogenen Bildung von Aromafehlern ist die Oxidation von Lipiden beteiligt. Während sehr niedrige Konzentrationen an bestimmten Carbonylverbindungen, z.B. an (Z)-4-Heptenal (1 μg/kg), 1-Octen-3-on und (Z)-3-Hexenal, zum vollen, sahnigen Geschmack beizutragen scheinen, führen erhöhte Konzentrationen an diesen und anderen Verbindungen zu kartonartigen, metallischen und grünen Aromanoten. In Butter sind z.B. die Phospholipide der Fettkügelchenmembran besonders oxidationsanfällig. Die Folgeprodukte verteilen sich in der gesamten Fettfraktion und verursachen dort einen Geschmacksfehler, der sich von metallisch über fettig, tranig nach talgig entwickelt.

Licht kann über Riboflavin als Sensibilisator einen Abbau von Methionin zu 3-Methylthiopropanal bewirken, das zusammen mit anderen Sulfiden und Methanthiol den als „Lichtgeschmack" bekannten Aromafehler von Milch und Milchprodukten bewirkt.

Eine Reihe von Aromafehlern sind durch enzymatische Reaktionen bedingt. Es handelt sich dabei u.a. um

- unreinen Geschmack infolge erhöhter Konzentration an Dimethylsulfid, bedingt durch psychrotrope Mikroorganismen,
- fruchtigen Geschmack infolge Bildung von Ethylestern durch psychrotrope Mikroorganismen, z.B. *Pseudomonas fragii*,
- malzigen Geschmack infolge der erhöhten Bildung von 3-Methylbutanal, 2-Methylbutanal und Methylpropanal durch *Strept. lactis var. maltigenes*,
- metallischer Geschmack in Buttermilch durch (E,Z)-2,6-Nonadienol in Konzentrationen oberhalb 1,3 μg/1. Vorläufer ist die triglyceridgebundene α-Linolensäure, die von Oxygenasen aus der Starterkultur zur 9-Hydroperoxy-10,12,15-oxtadecatriensäure oxidiert wird. Protonenkatalyse setzt (E,Z)-2,6-Nonadienal frei, das von Milchsäurebakterien zum entsprechenden Alkohol reduziert wird.
- phenolischen Geschmack durch Sporen von *Bacillus circulans*,
- ranzigen Geschmack infolge der Freisetzung niederer Fettsäuren (C_4-C_{12}) durch Milchlipasen oder bakterielle Lipasen,
- bitteren Geschmack, der proteolytisch bedingt ist und z.B. bei der Lagerung von UHT-Milch auftreten kann. Die milcheigene Proteinase Plasmin wird bei intensiver Erhitzung (142 °C, > 16 s) inaktiviert, einige bakterielle Proteinasen können dagegen nach wesentlich längerer thermischer Belastung (142 °C, 6 min) noch aktiv sein.

10.4 Literatur

Aimutis, W.R., Eigel, W.N.: Identification of λ-casein as plasmin-derived fragments of bovine α_{s1}-casein. J. Dairy Sci. *65*, 175 (1982)

Badings, H.T., De Jong, C., Dooper, R.P.M., De Nijs, R.C.M.: Rapid analysis of volatile compounds in food products by purge-and-cold-trapping/capillary gas chromatography. In: Progress in flavor research 1984 (Ed.: Adda, J.), p. 523, Elsevier Science Publ.: Amsterdam. 1985

Bringe, N.A., Kinsella, J.E.: The effects of pH, calcium chloride and temperature on the rate of acid coagulation of casein micelles. Am. Dairy Sci., Annual Meeting, 23–26 June, Davis, CA. (1986)

Bottazzi, V.: Other fermented dairy products. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 315, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Burghalter, G., Steffen, C., Puhan, Z.: Cheese, processed cheese, and whey. In: Ullmann's Enzyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition, Volume A6 (Eds.: F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville) Verlag Chemie, Heidelberg, 1986, pp. 163

Creamer, L.K., Richardson, T., Parry, D.A.D.: Secondary structure of bovine α_{s1}- and β-casein in solution. Arch. Biochem. Biophys. *211*, 689 (1981)

Czerny, M., Schieberle, P.: Influence of the polyethylene packaging on the adsorption of odour-active compounds from UHT-milk. Eur. Food Res. Technol. 2007, in press

Dalgleish, D.G.: Coagulation of renneted bovine casein micelles: dependence on temperature,

calcium ion concentration and ionic strength. J. Dairy Res. *50*, 331 (1983)

Davies, F.L., Law, B.A.: Advances in the microbiology and biochemistry of cheese and fermented milk. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1984

Dirks, U., Reimerdes, E.H.: Analytik von Gangliosiden unter besonderer Berücksichtigung der Milch. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *186*, 99 (1988)

Eigel, W.N., Butler, J.E., Ernstrom, C.A., Farrell Jr., H M., Harwalkar, V. R., Jenness, R., Whitney, R. McL.: Nomenclature of Proteins of Cow's Milk: Fifth Revision. J. Dairy Sci. *67*, 1599 (1984)

Gobbetti, M., Stepaniak, L., De Angelis, M., Corsetti, A., Di Cagno, R.: Latent bioactive peptides in milk proteins: Proteolytic activation and significance in dairy processing. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *42*, 223 (2002)

Großklaus, R.: Pro- und Präbiotika. In: Workshop „Moderne Ernährung-Lifestyle". Werkstattbericht 5 der Stockmeyer Stiftung für Lebensmittelforschung, Eigenverlag Kuratorium der Stockmeyer Stiftung, Sassenberg-Füchtorf, 1999, p. 21

Henle, T., Walter, H., Krause, I., Klostermeyer, H.: Efficient determination of individual Maillard compounds in heat-treated milk products by amino acid analysis. Int. Dairy Journal *1*, 125 (1991)

Juriaanse, A.C., Heertje, J.: Microstructure of shortenings, margarine and butter – a review. Food Microstructure *7*, 181 (1988)

Kaiser, K.-P., Belitz, H.-D., Fritsch, R.J.: Monitoring Cheddar cheese ripening by chemical indices of proteolysis. 2. Peptide mapping of casein fragments by reverse-phase high-performance liquid chromatography. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 8 (1992)

Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik. Molkereitechnologie. 3. Auflage. Verlag A. Kessler: Freising. 1988

Kinsella, J.E., Hwang, D.H.: Enzymes of Penicillium roqueforti involved in the biosynthesis of cheese flavor. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *8*, 191 (1977)

Kosikowski, F. V.: „Cholesterol-free" milks and milk products: Limitations in production and labeling. Food Technol. *44* (11), 130 (1990)

Kubickova, J., Grosch, W.: Quantification of potent odorants in Camembert cheese and calculation of their odour activity values. Int. Dairy J. *8*, 17 (1998)

Moran, N., Schieberle, P.: On the role of aroma compounds for the creaminess of dairy products. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Report 2006, p. 186

Nielsen, S.S.: Plasmin system and mircrobial proteases in milk: characteristics, roles and relationship. J. Agric. Food Chem. *50*, 6628 (2002)

Nursten, H.: The flavour of milk and dairy products: I. Milk of different kinds, milk powder, butter and cream. Int. J. Dairy Technol. *50*, 48 (1997)

Oh, S., Richardson, T.: Genetic engeneering of bovine κ-casein to enhance proteolysis by chymosin. In: Interactions of Food Proteins (Eds.: N. Parris, R. Barford) ACS Symp. Ser. *454*, 195 (1991)

Olivecrona, T., Bengtsson, G.: Lipases in milk. In: Lipases (Eds.: Borgström, B., Brockman, H. L.), p. 205, Elsevier Science Publ.: Amsterdam. 1984

Ott, A., Fay, L.B., Chaintreau, A.: Determination and origin of the aroma impact compounds of yoghurt flavor. In: Flavour perception. Aroma evaluation (Eds.: H.P. Kruse, M. Rothe) Universität Potsdam, 1997, p. 203

Payens, T. A.J.: Casein micelles: the colloid-chemical approach. J. Dairy Res. *46*, 291 (1979)

Preininger, M., Warmke, R., Grosch, W.: Identification of the character impact flavour compounds of Swiss cheese by sensory studies of models. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *202*, 30 (1996)

Riccio, P.: The proteins of the milk fat globule membrane. Trends Food Sci. Technol. *15*, 458 (2004)

Schieberle, P., Gassenmeier, K., Guth, H., Sen, A., Grosch, W.: Character impact odour compounds of different kinds of butter. Lebensm. Wiss. Technol. *26*, 347 (1993)

Schieberle, P., Heiler, C.: Influence of processing and storage on the formation of the me-

tallic smelling (E,Z)-2,6-nonadienol in buttermilk. In: Flavour perception – Aroma evaluation (Eds.: H.P. Kruse, M. Rothe), Universität Potsdam, 1997, pp. 213

Seifu, E., Buys, E.M., Donkin, E.F.: Significance of the lactoperoxidase system in the dairy industry and its potential applications: a review. Trends Food Sci. Technol. *16*, 137 (2005)

Stein, J. L., Imhof, K.: Milk and dairy products. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A16 (Eds.: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz) Verlag Chemie, Heidelberg, 1990, pp. 589

Swaisgood, H.E.: The Caseins. Crit. Rev. Food Technol. *3*, 375 (1972/73)

Thomas, M.E.C., Scher, J., Desobry-Banon, S., Desobry, S.: Milch powders ageing: Effect on physical and functional properties. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *44*, 297 (2005)

Timm, F.: Speiseeis. Verlag Paul Parey: Berlin. 1985

Vedamuthu, E.R., Washam, C.: Cheese. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 231. Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Walstra, P., Jenness, R.: Dairy chemistry and physics. John Wiley & Sons: New York. 1984

11 Eier

11.1 Einführung

Eier haben von alters her der Ernährung des Menschen gedient. Sie enthalten hochwertige Nährstoffe in konzentrierter, leicht resorbierbarer Form und sind vielseitig nutzbar in der Lebensmittelindustrie und im Haushalt. Die größte Bedeutung haben Hühnereier, während die Eier anderer Vogelarten (Gans, Ente, Kiebitz, Möwe, Wachtel) im Vergleich stark zurücktreten. Der Begriff „Ei" bezieht sich ohne Zusätze (z.B. „Entenei") im allgemeinen auf Hühnereier, die hier ausschließlich behandelt werden sollen. Tabelle 11.1 orientiert über einige Produktions- und Verbrauchszahlen.

Tabelle 11.1. Produktion von Eiern 2004 (1 000 t)[a]

Erdteil	Hühnereier	Sonstige Eier
Welt	57 862	4 914
Afrika	2 121	7
Amerika, Nord-, Mittel-	8 038	6
Amerika, Süd-	2 849	60
Asien	34 819	4 755
Europa	9 820	89
Ozeanien	214	3

Land	Hühnereier	Land	Sonstige Eier
China	24 341	China	4 108
USA	5 252	Thailand	304
Japan	2 505	Indonesien	182
Russ. Föd.	1 970	Philippinen	69
Mexiko	1 920	Brasilien	60
Indien	1 890	Rumänien	32
Brasilien	1 560	Bangladesch	26
Frankreich	1 010	Korea, Rep.	26
Indonesien	870	UK	18
Türkei	791	Russ. Föd.	12
Deutschland	780	$\sum$(%)[b]	98
Spanien	700		
UK	700		
$\sum$(%)[b]	77		

[a] Einschließlich Eier zum Brüten.
[b] Weltproduktion = 100%.

11.2 Aufbau, physikalische Eigenschaften und Zusammensetzung

11.2.1 Allgemeines

Das Ei (Abb. 11.1) ist von einer 0,2–0,4 mm dicken Kalkschale umgeben, die porös, beim Hühnerei weiß oder gelb bis braun, beim Entenei grünlich oder weiß, bei Wildvogeleiern verschiedenartig gesprenkelt ist. Die Schale ist innen mit einer aus zwei Schichten bestehenden Haut ausgekleidet, die sich am stumpfen Ende des Eies teilt und die Luftkammer bildet. Diese mißt beim Frischei etwa 5 mm im Durchmesser und vergrößert sich mit zunehmendem Alter des Eies; die Messung der Größe der Luftkammer kann zur Altersbestimmung von Eiern herangezogen werden. Das Eiklar (Weißei) ist eine wäßrige, schwach gelbliche Flüssigkeit, die aus drei Schichten differierender Viskosität besteht. Umgeben vom Eiklar liegt im Innern die Dotterkugel, die durch zwei an der Dotterhaut befestigte, in das Weißei übergehende, spiralig gedrehte Stränge (Hagelschnüre, Chalazen) fixiert wird. Sie bleiben beim Aufschlagen des Eies am Dotter hängen. An einer Seite der Dotterkugel liegt die Keimscheibe (Blastodiscus, Hahnentritt) als weißliche, keulenförmig in den Dotter reichende Partie. Gelber und weißlicher Dotter sind konzentrisch geschichtet. Das Durchschnittsgewicht eines Hühnereis liegt bei 58 g. Seine Hauptkomponenten sind Wasser (∼74%), Protein (∼12%) und Lipide (∼11%). Über die Anteile von Schale, Eiklar und Eidotter und über den Gehalt dieser Fraktionen an Hauptbestandteilen orientiert Tab. 11.2. In Tab. 11.3

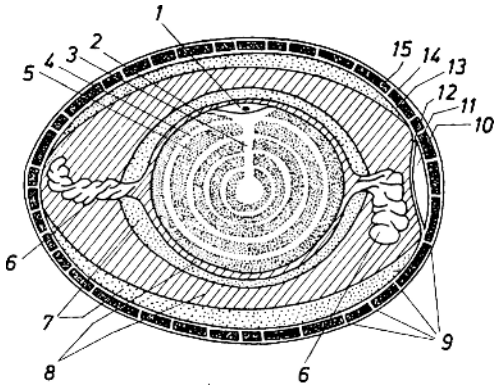


Abb. 11.1. Schematischer Schnitt durch ein Hühnerei
1 Keimscheibe mit Keimbläschen, *2* Dottermembran, *3* Latebra, *4* weißer Dotter, *5* gelber Dotter, *6* Hagelschnur, *7* Eiklar dünnflüssig, *8* Eiklar zähflüssig, *9* Poren, *10* Luftkammer, *11* Schalenmembran, *12* Eimembran, *13* Schalenhaut, *14* Oberhäutchen, *15* Eischale

Tabelle 11.2. Durchschnittliche Zusammensetzung von Hühnereiern

Fraktion	Anteil an der Gesamtmasse (%)	Trockenmasse (%)	Proteine (%)	Fette (%)	Kohlenhydrate (%)	Mineralstoffe (%)
Schale	10,3	98,4	3,3[a]			95,1
Eiklar	56,9	12,1	10,6	0,03	0,9	0,6
Eidotter	32,8	51,3	16,6	32,6	1,0	1,1

[a] Protein-Mucopolysaccharid-Komplex.

sind Daten über die Aminosäurezusammensetzung von Vollei, Eiklar und Eidotter enthalten.

11.2.2 Schale

Die Schale besteht aus Calciumcarbonat (Kalkspatkristalle) und Proteinfasern (Protein-Mucopolysaccharid-Komplexe) im Verhältnis 50:1. Daneben liegen kleine Mengen an Magnesiumcarbonat und an Phosphaten vor. Die Oberfläche ist von einer dünnen (10 μm) schleimartigen Proteinschicht bedeckt. Es folgt als eigentliche Schale eine schwammartige Matrix, die nach innen warzenartige Auswüchse besitzt. Die äußere Membran der aus zwei

Tabelle 11.3. Aminosäurezusammensetzung von Vollei, Eiklar und Eidotter (g/100 g eßbarer Anteil)

Aminosäure	Vollei	Eiklar	Eidotter
Ala	0,71	0,65	0,82
Arg	0,84	0,63	1,13
Asx	1,20	0,85	1,37
Cys	0,30	0,26	0,27
Glx	1,58	1,52	1,95
Gly	0,45	0,40	0,57
His	0,31	0,23	0,37
Ile	0,85	0,70	1,00
Leu	1,13	0,95	1,37
Lys	0,68	0,65	1,07
Met	0,40	0,42	0,42
Phe	0,74	0,69	0,72
Pro	0,54	0,41	0,72
Ser	0,92	0,75	1,31
Thr	0,51	0,48	0,83
Trp	0,21	0,16	0,24
Tyr	0,55	0,45	0,76
Val	0,95	0,84	1,12

Schichten (48 μm und 22 μm) von Protein-Polysaccharidfasern bestehenden Schalenhaut ist fest mit der Schale verbunden. Die Schalenmatrix enthält Poren (7 000–17 000 pro Ei), die von der Membran bis zur Oberfläche führen. Die Poren sind von Proteinfasern erfüllt, die ein Eindringen von Mikroorganismen erschweren.

11.2.3 Eiklar (Weißei)

Eiklar ist eine ca. 10%ige wäßrige Lösung verschiedener globulärer Proteine, die Ovomucinfasern enthält. Alle anderen Komponenten treten stark zurück. Das dickflüssige Eiklar unterscheidet sich vom dünnflüssigen (cf. Abb. 11.1) nur durch den ca. vierfachen Gehalt an Ovomucin.
Eiklar ist eine pseudoplastische Flüssigkeit, deren Viskosität von der Schergeschwindigkeit abhängt (cf. Abb. 11.2). Die Oberflächenspannung (12,5%ige Lösung, pH 7,8, 24°C) liegt bei 0,0499 Nm^{-1}. Der pH-Wert des Eiklars beträgt beim frischgelegten Ei 7,6–7,9 und steigt infolge der Diffusion von gelöstem CO_2 durch die Schale während der Lagerung in Abhängigkeit von der Temperatur bis auf 9,7. Nach 21 Tagen Lagerung im Temperaturbereich von 3–35 °C wurde z.B. ein pH-Wert von 9,4 gemessen.

Tabelle 11.4. Proteine des Eiklars

Protein	Anteil am Gesamtprotein[a] (%)	Denaturierungstemperatur (°C)	Molekulargewicht	Isoel. Punkt	Bemerkungen
Ovalbumin	54	84,5	44 500	4,5	
Conalbumin (Ovotransferrin)	12	61,5	76 000	6,1	bindet Metallionen
Ovomucoid	11	70,0	28 000	4,1	Proteinaseninhibitor
Ovomucin	3,5		5,5–8,3 × 10^6	4,5–5,0	hemmt virale Hämagglutination
Lysozym (G_1 Globulin)	3,4	75,0	14 300	10,7	N-Acetylmuramidase
G_2 Globulin	4	92,5	30–45 000	5,5	gute Schaumbildner
G_3 Globulin	4			5,8	
Flavoprotein	0,8		32 000	4,0	bindet Riboflavin
Ovoglykoprotein	1,0		24 000	3,9	
Ovomakroglobulin	0,5		760–900 000	4,5	hemmt Ser- u. Cys-Proteinasen
Ovoinhibitor	0,1		49 000	5,1	Proteinaseninhibitor
Avidin	0,05		68 300[b]	9,5	bindet Biotin
Cystatin (Ficininhibitor)	0,05		12 700	5,1	hemmt Cysteinproteinasen

[a] Durchschnittliche Werte.
[b] Viermal 15 600 + ca. 10% Kohlenhydrate.

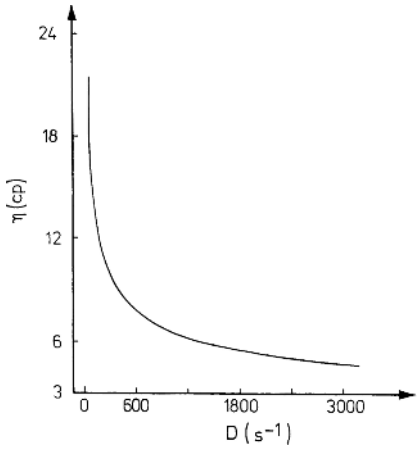


Abb. 11.2. Viskosität η von Eiklar in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit D (10 °C) (nach *Stadelman*, 1977)

11.2.3.1 Proteine

In Tab. 11.4 sind die wichtigsten Proteine des Eiklars in der Reihenfolge ihres Anteils am Gesamtprotein aufgeführt. Über die Kohlenhydratkomponenten der darunter befindlichen Glykoproteine orientiert Tab. 11.5. Mehrere Eiklarproteine besitzen biologische Aktivität (Tab. 11.4), z.B. als Enzyme (Lysozym), Enzyminhibitoren (Ovomucoid, Ovoinhibitor) und Komplexbildner für Coenzyme (Flavoprotein, Avidin). Möglicherweise hängt diese biologische Aktivität mit dem Schutz des Eies vor mikrobiellem Verderb zusammen.

Eine Trennung der Eiklarproteine ist relativ leicht möglich: Eiklar wird mit dem gleichen Volumen an gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt. Es fällt die Globulinfraktion mit Lysozym, Ovomucin und anderen Globulinen. Die Albuminfraktion mit Ovalbumin, Conalbumin und Ovomucoid, die den Hauptanteil ausmacht, bleibt in Lösung. Die weitere Trennung erfolgt durch Ionenaustauschchromatographie.

11.2.3.1.1 Ovalbumin

Das Hauptprotein des Eiklars wurde durch *Hofmeister* 1890 kristallisiert erhalten. Es handelt sich um ein Glykophosphoprotein mit 3,2% Kohlenhydraten (cf. Tab. 11.5) und 0–2

Tabelle 11.5. Kohlenhydratzusammensetzung einiger Glykoproteine des Hühnereiklars

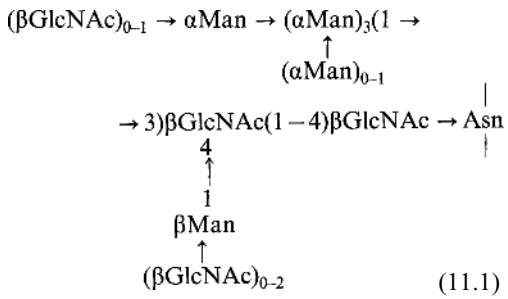
Protein	Kohlenhydrat-anteil (%)	Kohlenhydratkomponenten (Mole/Mol Protein)				
		Gal	Man	GlcN	GalN	Sialinsäure
Ovalbumin	3,2		5	3		
Ovomucoid	23	2	7	23		1
α-Ovomucin[a]	13	21	46	63	6	7
Ovoglykoprotein	31	6	12	19		2
Ovoinhibitor (A)	9,2	10[b]		14		0,2
Avidin[c]	10		4(5)	3		

[a] Enthält außerdem 15 Mole veresterter Schwefelsäure pro Mol Protein.
[b] Summe von Gal und Man.
[c] Werte pro Subeinheit ($M_r = 16\,000$).

Molen seringebundener Phosphorsäure pro Mol Protein (Komponenten A_3, A_2, A_1 mit einem Anteil von ca. 3, 12, 85%). Ovalbumin besteht aus einer Peptidkette mit 385 Aminosäureresten, hat ein Molekulargewicht $M_r = 42\,699$ und enthält vier Thiol- und eine Disulfidgruppe. Die Phosphorsäuregruppen sitzen an Ser-68 und Ser-344. Im Laufe der Lagerung von Eiern entsteht, wahrscheinlich durch Thiol-Disulfid-Austausch, aus dem nativen Protein (Koagulationstemperatur 84,5 °C) das hitzestabilere S-Ovalbumin (Koagulationstemperatur 92,5 °C). Der Anteil an S-Ovalbumin steigt von 5% in frischen bis auf 81% in 6 Monate kühlgelagerten Eiern.
Der Kohlenhydratanteil ist an Asn-292 in der Sequenz

—Glu—Lys—Tyr—Asn—Leu—Thr—Ser—

gebunden und hat wahrscheinlich folgende Struktur:



(11.1)

Ovalbumin ist relativ hitzestabil, denaturiert aber relativ leicht beim Schütteln oder Schlagen einer wäßrigen Lösung. Diese Grenzflächendenaturierung verläuft unter Aggregation.

11.2.3.1.2 Conalbumin (Ovotransferrin)

Beim Huhn sind Conalbumin und Serumtransferrin identisch. Das Protein ist nicht wie Ovalbumin an Grenzflächen denaturierbar, koaguliert aber bei niedrigerer Temperatur. Conalbumin besteht aus einer Peptidkette und enthält eine Oligosaccharideinheit aus vier Mannose- und acht N-Acetylglucosaminresten.
Eine charakteristische Eigenschaft ist die Bindung von Metallionen (2 Mole $Mn^{3\oplus}$, $Fe^{3\oplus}$, $Cu^{2\oplus}$, $Zn^{2\oplus}$ pro Mol Protein) bei pH ≥ 6. In Tab. 11.6 sind die Absorptionsmaxima einiger Komplexe zusammengestellt. Die bei technischen Prozessen manchmal auftretende störende Rotverfärbung von Eiprodukten geht auf den Conalbumin-Eisen-Komplex zurück. Bei pH < 4 sind die Metallkomplexe vollständig dissoziiert. An der Metallbindung sind Tyrosin- und Histidinreste beteiligt. Bei der Alkylierung von 10–14 Histidinresten mit Bromacetat geht z.B. die Fähigkeit zur Eisenbindung verloren, desgleichen bei der Nitrierung von Tyrosinresten mit Tetranitromethan. Conalbumin wirkt hemmend auf Mikroorganismen.

11.2.3.1.3 Ovomucoid

Durch Ionenaustauschchromatographie und Elektrophorese wurden 2–3 Formen des Proteins

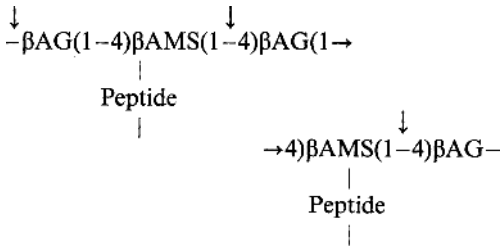
Tabelle 11.6. Metallkomplexe von Conalbumin

Metallion	λ_{max} (nm)	ε ($lmol^{-1}$ cm^{-1})	Farbe des Komplexes
$Fe^{3\oplus}$	470	3 280	rosa
$Cu^{2\oplus}$	440	2 500	gelb
	670	350	
$Mn^{3\oplus}$	429	4 000	gelb

erhalten, die sich offensichtlich im Sialinsäuregehalt unterscheiden. Die Kohlenhydrate (cf. Tab. 11.5) sind als drei Oligosaccharideinheiten über Asparaginreste gebunden. Das Protein enthält neun Disulfidbindungen und ist demzufolge sehr stabil gegenüber Hitzekoagulation. Es kann deshalb aus hitzekoagulierten Lösungen von Eiklar mit Ethanol oder Aceton gefällt werden. Ovomucoid hemmt Trypsin vom Rind, nicht dagegen vom Menschen.
Der Anteil an regulären Strukturelementen ist hoch (26% α-Helix, 46% β-Struktur, 10% β-turn).

11.2.3.1.4 Lysozym (Ovoglobulin G_1)

Lysozym ist sehr verbreitet und kommt, außer im Eiklar, in vielen tierischen Geweben und Sekreten, im Latex verschiedener Pflanzen und in einigen Schimmelpilzen vor.
Das Protein, von dem drei Komponenten bekannt sind, ist eine N-Acetylmuramidase, die Zellwände von grampositiven Bakterien (Mureine) hydrolysieren kann (AG: N-Acetylglucosamin; AMS: N-Acetylmuraminsäure; → :Angriff von Lysozym):



(11.2)

Lysozym besteht aus einer Peptidkette mit 129 Aminosäureresten, die vier Disulfidbindungen enthält. Primär- (Tab. 11.7) und Tertiärstruktur (Abb. 11.3) sind bekannt.

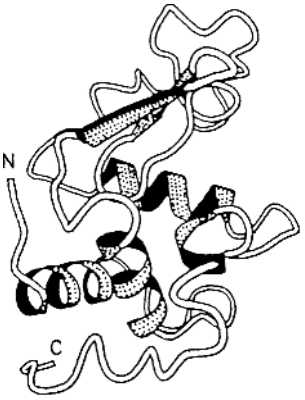


Abb. 11.3. Tertiärstruktur von Lysozym aus Hühnereiklar (nach *McKenzie* u. *White*, 1991)

11.2.3.1.5 Ovoglobuline G_2 und G_3

Die Proteine sind als gute Schaumbildner bekannt.

11.2.3.1.6 Ovomucin

Das Protein, von dem drei Komponenten bekannt sind, kann offensichtlich fibrilläre Strukturen ausbilden und dadurch einen Beitrag zur Viskosität von Eiklar leisten, insbesondere von dickflüssigem Eiklar, in dem es in vierfach höherer Konzentration vorkommt als in der dünnflüssigen Fraktion.
Ovomucin wurde in eine kohlenhydratarme α-(KH-Gehalt ca. 15%) und eine kohlenhydratreiche β-Fraktion (KH-Gehalt ca. 50%) getrennt und scheint mit Polysacchariden assoziiert zu sein.
Die Zusammensetzung des Kohlenhydratanteils folgt aus Tab. 11.5.
Ovomucin ist hitzestabil. Es bildet mit Lysozym einen wasserunlöslichen Komplex, dessen Dissoziation pH-abhängig ist.

11.2.3.1.7 Flavoprotein

Das Protein bindet Riboflavin sehr fest und hat wahrscheinlich die Funktion, den Übergang des Coenzyms aus dem Blutserum in das Ei zu ermöglichen.

11.2.3.1.8 Ovoinhibitor

Das Protein, über dessen Kohlenhydratzusammensetzung Tab. 11.5 informiert, ist wie

Tabelle 11.7. Aminosäuresequenzen von Avidin (1) und Lysozym (2)[a]

1)	Ala	Arg	Lys	*Cys*	Ser	*Leu*	Thr	Gly	Lys	Trp
2) Lys Val	Phe	Gly	Arg	*Cys*	Glu	*Leu*	Ala	Ala	Ala	Met
1)	Thr	Asn	Asp	Leu	Gly	Ser	*Asn*[b]	Met	Thr	Ile
2)	Lys	Arg	His	Gly	Leu	Asp	*Asn*[b]	Tyr	Arg	Gly
1)	Gly	Ala	Val	Asn	Ser	Arg	Gly	Glu	Phe	Thr
2)	Tyr	Ser	Leu	Gly	Asn	Trp	Val	Cys	Ala	Ala
1)	Gly	Thr	Tyr	Ile	Thr	Ala	Val	*Thr*	Ala	Thr
2)	Lys	Phe	Glu	Ser	Asn	Phe	Asn	*Thr*	Glu	Ala
1)	Ser	*Asn*	Glu	Ile	Lys	Glu	Ser	Pro	Leu	His
2)	Thr	*Asn*	Arg	Asn	Thr	Asp	Gly	Ser	Thr	Asp
1)	Gly	Thr	Glu	Asn	Thr	*Ile*	*Asn*	Lys	*Arg*	Thr
2)	Tyr	Gly	Ile	Leu	Glu	*Ile*	*Asn*	Ser	*Arg*	Trp
1)	Gln	Pro	Thr	Phe	*Gly*	Phe	*Thr*	Val	Asn	Trp
2)	Trp	Cys	Asn	Asp	*Gly*	Arg	*Thr*	Pro	Gly	Ser
1)	Lys	Phe	Ser	Glu	Ser	Thr	Thr	Val	Phe	Thr
2)	Arg	Asn	Leu	Cys	Asp	Ile	Pro	Cys	Ser	Ala
1)	Gly	Gln	Cys	Phe	Ile	Asp	Arg	Asn	Gly	Lys
2)	Leu	Leu	Ser	Ser	Asp	Ile	Thr	Ala	Ser	Val
1)	Glu	Val	Leu	*Lys*	Thr	Met	Trp	Leu	Leu	Arg
2)	Asn	Cys	Ala	*Lys*	Lys	Ile	Val	Ser	Asp	Gly
1)	Ser	Ser	Val	*Asn*	Asp	Ile	Gly	Asp	Asp	*Trp*
2)	Asp	Glu	Met	*Asn*	Ala	Trp		Val	Ala	*Trp*
1)	Lys	Ala	Thr	Arg	Val	*Gly*	Ile	Asn	Ile	Phe
2)	Arg	Asn	Arg	Cys	Lys	*Gly*	Thr	Asp	Val	Gln
1)	Thr	Arg	Leu	*Arg*	Thr	Gln	Lys	Glu		
2)	Ala	Trp	Ile	*Arg*	Gly	Cys	Arg	Leu		

[a] Kursiv: Identische Aminosäure in 1 und 2.

[b] Bindungsort für Kohlenhydrate.

Ovomucoid ein Proteinaseninhibitor, der Trypsin, Chymotrypsin und mikrobielle Enzyme hemmt.

11.2.3.1.9 Avidin

Avidin ist ein basisches Glykoprotein (cf. Tab. 11.4), dessen Aminosäuresequenz bekannt ist. Bemerkenswert sind 15 mit Lysozym identische Positionen (12% der Gesamtsequenz, cf. Tab. 11.7). Avidin liegt als Tetrameres vor und besteht aus vier identischen Subeinheiten. Pro Subeinheit bindet es ein Mol Biotin. Die Dissoziationskonstante des Avidin-Biotin-Komplexes bei pH 5,0 ist mit $k_{-1}/k_1 = 1{,}3 \times 10^{-15}$ mol/l extrem niedrig. Freie Enthalpie und Enthalpie der Komplexbildung sind $\Delta G = -85$ kJ/mol und $\Delta H = -90$ kJ/mol. Möglicherweise hat Avidin, da es im Eiklar praktisch nur in biotinfreier Form vorliegt, eine antibakterielle Funktion. Interessanterweise wurde in verschiedenen *Streptomyces spp.* ein verwandtes biotinbindendes Protein (Streptavidin) gefunden, dem antibiotische Funktionen zukommen dürften.

11.2.3.1.10 Cystatin (Ficininhibitor)

Cystatin C aus Hühnerei besteht aus einer Peptidkette mit ca. 120 Aminosäureresten (M_r 12,700). Es sind zwei Isomere bekannt, die sich im isoelektrischen Punkt (pI 5,6 und pI 6,5) und in den immunologischen Eigenschaften unterscheiden.

Der Inhibitor hemmt Cystein-Endopeptidasen sowie Ficin und Papain. Gehemmt werden auch die Kathepsine B, H und L, und die Dipeptidylpeptidase I.

11.2.3.2 Andere Bestandteile

11.2.3.2.1 Lipide

Der Lipidgehalt von Eiklar ist mit 0,03% vernachlässigbar klein.

11.2.3.2.2 Kohlenhydrate

Die Kohlenhydrate (ca. 1%) sind zum Teil proteingebunden (ca. 0,5%), zum Teil (0,4 bis 0,5%) frei. Die freien Kohlenhydrate bestehen zu 98% aus Glucose, daneben kommen Mannose, Galactose, Arabinose, Xylose, Ribose und Desoxyribose in Mengen von 0,2–2,0 mg/100 g Eiklar vor. Freie Oligo- und Polysaccharide fehlen. Die gebundenen Kohlenhydrate wurden bei den Proteinen behandelt (cf. 11.2.3.1 und Tab. 11.5). Vorherrschend sind in dieser Fraktion Mannose, Galactose und Glucosamin. Daneben kommen Sialinsäure und Galactosamin vor.

Tabelle 11.8. Mineralstoffe des Eies

	Eiklar (%)	Eidotter (%)
Schwefel	0,195	0,016
Phosphor	0,015–0,03	0,543–0,980
Natrium	0,161–0,169	0,026–0,086
Kalium	0,145–0,167	0,112–0,360
Magnesium	0,009	0,016
Calcium	0,008–0,02	0,121–0,262
Eisen	0,0001–0,0002	0,0053–0,011

11.2.3.2.3 Mineralstoffe

Über den Mineralstoffgehalt, der bei 0,6% liegt, orientiert Tab. 11.8.

11.2.3.2.4 Vitamine

Angaben über den Vitamingehalt sind in Tab. 11.12 zusammengestellt.

11.2.4 Eidotter (Eigelb)

Eidotter ist eine Fett-in-Wasser-Emulsion mit einer Trockenmasse von ca. 50%, zu 65% aus Lipiden, zu 31% auf Proteinen und zu 4% aus Kohlenhydraten, Vitaminen und Mineralstoffen besteht. Hauptkomponenten des Dotters sind LDL (68%; cf. 3.5.1.2), HDL (16%), Livetine (10%) und Phosphitine (4%). Durch Einwanderung von Wasser aus dem Eiklar fällt die Trockenmasse in 1–2 Wochen Lagerung um 2–4%.

Eidotter ist eine pseudoplastische, Nicht-*Newton*sche Flüssigkeit, deren Viskosität von der Scherkraft abhängt. Die Oberflächenspannung beträgt 0,044 Nm^{-1} (25 °C). Der pH-Wert liegt bei 6,0 und steigt, im Gegensatz zu dem von Eiklar, auch während längerer Lagerung nur auf 6,4–6,9.

Eidotter enthält Partikel von unterschiedlicher Größe, die sich zwei Gruppen zuordnen lassen:

- *Dottertröpfchen* sehr unterschiedlicher Größe mit Durchmessern von 20–40 μm, die Fetttröpfchen ähneln, überwiegend aus Lipiden bestehen und zum Teil Proteinmembranen haben. Es handelt sich im wesentlichen um Lipoproteine niedriger Dichte (LDL, cf. 3.5.1.2).
- *Granula*, die mit Durchmessern um 1,0 bis 1,3 μm wesentlich kleiner als die Dottertröpfchen sind, einheitlicher in der Größe, aber weniger einheitlich in der Form. Sie haben eine Substruktur, bestehen im wesentlichen aus Proteinen, enthalten aber auch Lipide und Mineralstoffe.

Bei der Analyse der im Eigelb vorkommenden Proteine orientieren sich die ersten Schritte an der Methode, die zur Klassifizierung von Lipoproteinen angewandt wird (cf. 3.5.1.2). Zunächst werden die Granula durch Zentrifugation des verdünnten Dotters abgetrennt (Abb. 11.4). Sie bestehen aus 70% HDL, 12% LDL, die den Plasma-LDL sehr ähnlich sind, und 16% Phosvitin. Das Plasma wird, wie in Abb. 11.4 dargestellt, nach Erhöhung der Dichte durch Zusatz von Salz mit Hilfe der Ultrazentrifuge in flotierende LDL (85% des Plasmas), sedimentierendes γ-Livetin und in Lösung verbleibende α- und β-Livetine getrennt, die dann mit Alginat gefällt werden.

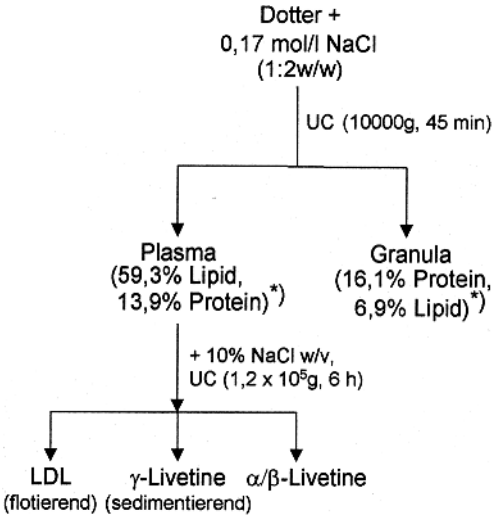


Abb. 11.4. Schema der Fraktionierung von Eidotter
UC: Ultrazentrifuge
*) Zahlen: Anteile an der Dottertrockenmasse

Einblick in die im Eidotter und seinen Fraktionen vorkommenden Proteine und Apoproteine (Lipoproteine nach Entzug der Lipide, z.B. durch Extraktion mit Aceton) erhält man durch elektrophoretische Analysen der von den Lipiden befreiten Proben. Ein entsprechendes Experiment, dessen Ergebnis in Tab. 11.9 zusammengefaßt ist, zeigt 20 Proteinzonen im Molekulargewichtsbereich 5 bis 221 kDa. Fünfzehn Zonen, die überwiegend von Apovitellinen herrühren, stammen aus dem Plasma (Tab. 11.9). Die Granula werden in Phosvitin und vier Apovitalline getrennt, die bei den Molekulargewichten 31, 47, 78 und 110 kDa erscheinen. Bei Molekulargewichten von Proteinen, die mit physikalischen Methoden (z.B. Elektrophorese, Chromatographie) bestimmt werden, ist jedoch zu beachten, daß es sich nur um Näherungswerte handelt. Die exakten Werte können erst nach Kenntnis der Aminosäuresequenz berechnet werden. Mengenmäßig sind die Apovitelline 3 und 4 auffällig. Allerdings sind die Mengenangaben in Tab. 11.9 nur grobe Schätzungen, da die Proteine bei der Anfärbung des Elektropherogramms nicht mit gleicher Farbausbeute reagieren, z.B. ist Phosvitin in Tab. 11.9 stark unterbewertet. Tab. 11.9 weist auch auf die Unterschiede in der Thermostabilität der Proteine hin. Durch

Tabelle 11.9. Im Eidotter, Plasma (P) und Granula (G) nach elektrophoretischer Trennung (SDS-PAGE) identifizierte Proteine und Apoproteine[a]

MW (kDa)	P/G	RV	S	Protein/Apoprotein
221	P	2,9	2	Apovitellenin VIa
203	P	8,7	1	γ-Livetin + Apovitellenin VI
122	P	7,7	2	Apovitellenin Va
110	G	21,4	1	Apovitellin 3+4
93	P	0,6	2	Apovitellenin Vb
85	P	1,6	2	Apovitellenin V
78	G	4,5	1	Apovitellin 5+6
73	P	1,5	2	α-Livetin
68	P	3,6	1	Apovitellenin IV
62	P	0,4	1	Apovitellenin IIIa
59	G	1,3		Phosvitin
55	P	10,7	1	α-Livetin/ Apovitellenin III
47	G	4,8	2	Apovitellin 7
36	P	2,9	0	β-Livetin
33	P	4,8	0	β-Livetin
31	G	7,6	1	Apovitellin 8
21	P	0,3	2	Apovitellenin IIa
20	P	1,2	2	Apovitellenin II
17	P	9,6	1	Apovitellenin I
5	P	3,3	1	Apolipoprotein CII

[a] Die Proben wurden vor der SDS-PAGE entfettet. NW: Molekulargewicht; RV: Relatives Volumen der Proteinzone; S: Stabilität bei Erhitzung (Eigelb verdünnt 1:5 (w/w) mit 1% (v/v) NaCl-Lösung wurde 15 min bei 74 °C erwärmt): 0, thermostabil; 1, partielle Schädigung; 2, thermolabil.

Erhitzung werden die meisten Apovitellenine und das α-Livetin unlöslich und sind somit nicht mehr sichtbar im Elektropherogramm. Im Folgenden werden einige Lipoproteine und Proteine näher charakterisiert.

11.2.4.1 Proteine der Granula

11.2.4.1.1 Lipovitelline

Es handelt sich um Lipoproteine hoher Dichte (HDL), deren Lipidanteil bei 22% der Trockenmasse liegt und zu ca. 35% aus Triglyceriden, zu ca. 60% aus Phospholipiden und zu ca. 5% aus Cholesterin und Cholesterinestern besteht (cf.

3.5.2). Mit elektrophoretischen und chromatographischen Methoden ist eine Trennung in α-und β-Lipovitellin möglich, die sich im Proteinphosphorgehalt (0,39% und 0,19% P) unterscheiden. α-Lipovitellin besteht aus zwei Polypeptidketten (M_r 111 000 und 85 000), β-Lipovitellin dagegen nur aus einer Kette (M_r 110 000). Die Vitelline sind kovalent mit Oligosacchariden verbunden, die aus Mannose, Galactose, Glucosamin und Sialinsäure aufgebaut sind. Der stärker saure Charakter des α-Lipovitellins beruht nicht nur auf dem höheren Phosphorsäuregehalt, sondern auch auf einem höheren Anteil an Sialinsäure. Die beiden Lipovitelline bilden eine Quartärstruktur (M_r 420 000), die oberhalb pH 9 in Untereinheiten zerfällt. Die Aminosäurezusammensetzung folgt aus Tab. 11.10. Im Dotter liegen die Lipovitelline als Komplex mit Phosvitin vor, wobei auf ein Lipovitellinmolekül (M_r 420 000) etwa zwei Phosvitinmoleküle (je M_r 32 000) kommen. Die Lipovitelline sind hitzestabil. Verlieren aber diese Eigenschaft, wenn die Lipide abgetrennt werden.

11.2.4.1.2 Phosvitin

Phosvitin ist ein Glykophosphoprotein mit einem extrem hohen Anteil an seringebundener Phosphorsäure. Es verhält sich deshalb in wäßriger Lösung wie ein Polyelektrolyt (Polyanion). Elektrophoretisch wurden zwei Komponenten (α- und β-Phosvitin) erhalten, bei denen es sich um Proteinaggregate mit Molekulargewichten von 160 000 und 190 000 handelt. In Gegenwart von Natriumdodecylsulfat dissoziiert α-Phosvitin in drei verschiedene Untereinheiten (M_r = 37 500, 42 500 und 45 000), β-Phosvitin nur in eine Untereinheit (M_r = 45 000). Über die Aminosäurezusammensetzung orientiert Tab. 11.10. Das partielle spezifische Volumen ist mit 0,545 ml/g sehr niedrig, wahrscheinlich auf Grund der großen Ladung. Der Reibungsquotient läßt auf eine langgestreckte Form des Moleküls schließen.

Partielle Einblicke in die Aminosäuresequenz zeigen, daß Folgen von 6–8 Phosphoserinresten, unterbrochen von basischen und anderen Aminosäureresten, für das Protein typisch sind:

$$\cdots \text{Asp—(Pse)}_6\text{—Arg—Asp}\cdots$$
$$\cdots \text{His—His—Arg—(Pse)}_6\text{—Arg—His—Lys}\cdots \quad (11.3)$$

Tabelle 11.10. Aminosäurezusammensetzung von Phosvitin, α- und β-Lipovitellin (mol-%)

Aminosäure	Phosvitin[a]	α-Lipovitellin	β-Lipovitellin
Gly	2,7	5,0	4,6
Ala	3,6	8,0	7,5
Val	1,3	6,2	6,6
Leu	1,3	9,2	9,0
Ile	0,9	5,6	6,2
Pro	1,3	5,5	5,5
Phe	0,9	3,2	3,3
Tyr	0,5	3,3	3,0
Trp	0,5	0,8	0,8
Ser	54,5	9,0	9,0
Thr	2,2	5,2	5,6
Cys	0,0	2,1	1,9
Met	0,5	2,6	2,6
Asx	6,2	9,6	9,3
Glx	5,8	11,4	11,6
His	4,9	2,2	2,0
Lys	7,6	5,7	5,9
Arg	5,3	5,4	5,6

[a] Der Phosphorsäuregehalt liegt bei 50 bis 55 mol-%.

Der Kohlenhydratanteil ist ein verzweigtes Oligosaccharid, bestehend aus Mannose (3 Reste), Galactose (3), N-Acetylglucosamin (5) und N-Acetylneuraminsäure (2), das N-glykosidisch an Asparagin gebunden ist. Die Aminosäuresequenz in der Umgebung der Bindungsstelle zeigt Formel 11.4.

$$\cdots \text{Ser—Asn}^{169}\text{—Ser—Gly—(Pse)}_8\text{—Arg—Ser—}$$
$$\quad\quad\quad

bunden und zwar so fest, daß seine Verfügbarkeit für die Ernährung stark eingeschränkt ist. Der $Fe^{3\oplus}$-Komplex ist monomer, was ebenso wie das Erreichen einer Sättigung des Phosvitins mit Eisen bei einem molaren Verhältnis $Fe/P = 0{,}5$ auf Bildung eines Chelatkomplexes unter Beteiligung von jeweils zwei Phosphatgruppen der gleichen Peptidkette hindeutet. Da Phosvitin Eisen und andere Schwermetallionen abfängt, kann es Antioxidantien synergistisch unterstützen.

11.2.4.2 Proteine des Plasmas

11.2.4.2.1 Lipovitellenine

Es handelt sich um Lipoproteine niedriger Dichte (LDL), die bei der Zentrifugation von verdünntem Dotter flotieren. Durch fraktionierte Zentrifugation können mehrere Komponenten unterschiedlicher Dichte erhalten werden. Der Lipidanteil liegt bei 84–90% der Trockenmasse und besteht zu 74% aus Triglyceriden sowie zu 26% aus Phospholipiden. Die Phospholipidfraktion enthält überwiegend Phosphatidylcholine (ca. 75%), weiterhin Phosphatidylethanolamine (ca. 18%) sowie Sphingomyeline und Lysophospholipide (ca. 8%). Bei der Elektrophorese der Apoproteine erscheinen 11 Banden (Tab. 11.9).

11.2.4.2.2 Livetine

Die wasserlösliche, globuläre Proteinfraktion läßt sich elektrophoretisch in α-, β- und γ-Livetin trennen (Tab. 11.9), die sich als identisch mit den Blutserumproteinen Serumalbumin, α_s-Glykoprotein und γ-Globulin des Huhns erwiesen.

11.2.4.3 Lipide

Eidotter enthält 32,6% Lipid; über die Zusammensetzung orientiert Tab. 11.11. Die Lipide stehen in Form der bereits behandelten Lipoproteine in enger Wechselwirkung mit den Proteinen des Eidotters.

Die Fettsäurezusammensetzung der Lipide hängt von der des Futters ab (Tab. 11.12), jedoch ist der Umfang, in dem einzelne Fettsäuren eingebaut werden, sehr unterschiedlich. Ein Zusatz linolsäurereicher Fette, z.B. Sojaöl, führt zu einem starken Anstieg dieser Fettsäure; von der Hauptfettsäure 10:0 aus Kokosöl findet man dagegen nur Spuren wieder (Tab. 11.12). Hochungesättigte ω-3-Fettsäuren (20:5, 22:6) aus Fischölen erscheinen zwar in den Eilipiden, aber nicht proportional zu den Anteilen im Futter; dies gilt auch für 22:5 (Tab. 11.12). Weiterhin wurde beobach-

Tabelle 11.11. Lipide des Eidotters

Lipidfraktion	a	b
Triglyceride	66	
Phospholipide	28	
Phosphatidylcholine		73
Phosphatidylethanolamine		15,5
Lysophosphatidylcholine		5,8
Sphingomyeline		2,5
Lysophosphatidylethanolamine		2,1
Plasmalogene		0,9
Phosphatidylinosite		0,6
Cholesterin, Cholesterinester und Sonstige	6	

[a] Anteil am Gesamtlipid in %.
[b] Anteil an der Phospholipidfraktion in %.

Tabelle 11.12. Fettsäurezusammensetzung der Lipide des Eidotters – Einfluß der Fütterung[a]

Fettsäure	Fischöl (3%)[b]		Sojaöl (12%)		Kokosöl (10%)	
	I	II	I	II	I	II
10:0	–	–	–	–	7,9	–
12:0	–	–	–	–	40,0	1,0
14:0	–	–	0,1	0,2	18,5	7,5
16:0	23,0	26,8	11,4	24,0	12,5	25,5
16:1	7,9	4,9	–	1,6	–	4,6
18:0	7,0	18,2	5,0	8,6	3,6	8,1
18:1	15,8	31,7	24,5	38,1	10,9	39,3
18:2	4,9	11,3	50,3	33,1	4,9	9,0
18:3	4,4	0,4	7,5	1,4	0,3	0,2
20:4	4,9	1,3	–	1,2	–	–
20:5	9,5	0,4	–	–	–	–
20:1	–	–	0,6	0,2	–	–
22:4	6,2	0,2	–	–	–	–
22:5	7,5	0,5	–	–	–	–
22:6	8,0	4,1	–	0,5	–	–

[a] Fettsäureverteilung (Gew.-%) in den Lipiden des Futters (I) und im Eigelb (II).
[b] Anteile des Fettes im Futter.

tet, daß das Fettsäuremuster des Futters sich deutlicher in der Triglyceridfraktion der Eilipide wiederspiegelt als in den polaren Lipiden.
Etwa 4% der Eilipide besteht aus Sterinen. Hauptkomponente mit einem Anteil von 96% ist das Cholesterin, das zu etwa 15% verestert mit Fettsäuren vorliegt. Bezogen auf die Eigelbtrockensubstanz beträgt der Cholesteringehalt 2,5%. Wenn man vom Säugetierhirn absieht, übertrifft er damit bei weitem alle anderen Lebensmittel (cf. 3.8.2.2.1) und dient deshalb als Indikator für den Eizusatz. Cholestanol, 7-Cholestenol, Campesterin, β-Sitosterol, 24-Methylencholesterol und Lanosterin sind weitere Komponenten der Sterinfraktion. Die Qualität von Eiprodukten ist durch eine Autoxidation des Cholesterins (cf. 3.8.2.2.1) gefährdet.

11.2.4.3.1 Aromastoffe

Die typischen Aromastoffe für Eiklar und Eidotter sind noch unbekannt. Der „fischige" Aromafehler, der bei Eiern vorkommen kann, wird von Trimethylamin TMA verursacht, dessen Geruchsschwelle vom pH abhängt (25 μg/kg, pH 7,9), da nur die undissoziierte Form geruchsaktiv ist. TMA entsteht durch mikrobiellen Abbau von Cholin, z.B. bei einer Verfütterung von Fisch- oder Sojamehl. Normalerweise stört TMA nicht, da es enzymatisch zum geruchlosen TMA-oxid oxidiert wird. Im Futter, z.B. Sojamehl, kommen jedoch Substanzen vor, die diese Reaktion hemmen können.

11.2.4.4 Andere Bestandteile

11.2.4.4.1 Kohlenhydrate

Eidotter enthält bezogen auf Trockenmasse ca. 1% Kohlenhydrate, von denen ca. 0,2% an Proteine gebunden sind. Bei den freien Kohlenhydraten kommen neben Glucose die gleichen Monosaccharide vor wie in Eiklar (cf. 11.2.3.2.2).

11.2.4.4.2 Mineralstoffe

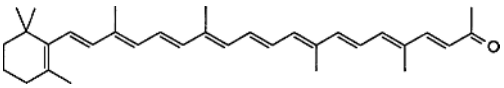
Über die Mineralstoffe orientiert Tab. 11.8.

11.2.4.4.3 Vitamine

Über die Vitamine orientiert Tab. 11.13.

11.2.4.4.4 Farbstoffe

Die Farbe des Dotters, die von Carotinoiden gebildet wird, die aus dem Futter stammen, wird als Qualitätsmerkmal betrachtet. Normalerweise werden aus dem Futter Xanthophylle (cf. 3.8.4.1.2) resorbiert; vorzugsweise Lutein, daneben Luteinmono- und -diester, 3′-Oxolutein und Zeaxanthin. Durch eine entsprechende Futterzusammensetzung kann die Dotterfarbe intensiviert werden. Gelöst in einem Öl werden z.B. angeboten: β-*apo*-8′-Carotinsäureethylester, Citranaxanthin (5′,6′-Dihydro-5′-*apo*-β-carotin-6′-on, Formel 11.5), Canthaxanthin.



(11.5)

11.3 Lagerung

Bei der Lagerung von Eiern kommt es zu einer Reihe von Veränderungen. Die Diffusion von CO_2 durch die Schale führt schon bald nach dem Legen zu dem bereits erwähnten starken pH-Anstieg vor allem im Eiklar. Die Abgabe von Wasserdampf durch die Schale hat eine Verringerung der Dichte (Ausgangswert ca. 1,086 g/cm^3, tägliche Abnahme ca. 0,0017 g/cm^3) und eine Vergrößerung der Luftkammer zur Folge. Die Viskosität des Eiklars nimmt ab, das spezifisch

Tabelle 11.13. Vitamingehalt von Vollei, Eiklar und Eidotter (mg/100 g eßbarer Anteil)

Vitamin	Vollei	Eiklar	Eidotter
Retinol	0,22	0	1,12
Thiamin	0,11	0,022	0,29
Riboflavin	0,30	0,27	0,44
Niacin	0,1	0,1	0,065
Pyridoxin	0,08	0,012	0,3
Pantothensäure	1,59	0,14	3,72
Biotin	0,025	0,007	0,053
Folsäure	0,051	0,009	0,15
Tocopherole	2,3	0	6,5
α-Tocopherol	1,9		5,4
Vitamin D	0,003		0,0056
Vitamin K	0,009		

leichtere Dotter steigt auf („Anhängen“ bei Kühlhauseiern), die Dotterkugel flacht ab, die Dotterhaut wird unelastischer und reißt beim Aufschlagen des Eies leicht ein. Einige technisch wichtige Eigenschaften ändern sich, wie z.B. das Aufschlagverhalten des Eiklars und die Stabilität des Eischnees. Es kommt zur Entwicklung eines „Altgeschmacks“.

Die genannten Veränderungen werden zur Feststellung des Eialters herangezogen, z.B. bei der Schwimmprobe (Dichteänderung), Durchleuchtungsprobe (Dotterform und -lage), Prüfung der Viskosität des Eiklars, Messung der Luftkammer, Messung des Brechungsindexes, sensorischen Prüfung auf Altgeschmack (meist am weichgekochten Ei). Die Qualitätsverluste bei der Lagerung sind um so geringer, je niedriger die Temperatur und je geringer die CO_2- und Wasserverluste sind. Die Kühlhauslagerung ist deshalb ein wichtiges Verfahren der Eikonservierung. Sie erfolgt meist bei 0–1,5 °C und 85–90% relativer Luftfeuchtigkeit. Ein Ölen der Schale mit leichten Mineralölen hemmt den Austritt von CO_2 und Wasser sehr wirkungsvoll, muß aber unmittelbar (1 h) nach dem Legen erfolgen, da die CO_2-Verluste anfangs am größten sind. Bewährt hat sich auch eine Lagerung unter Schutzgasen (Luft oder Stickstoff mit bis zu 45% CO_2). Kühlhausgelagerte Eier sind 6–9 Monate haltbar; der Gewichtsverlust liegt bei 3–6,5%.

Mikrobieller Verderb zeigt sich in einem Anstieg von Milch- und Bernsteinsäure über Werte von 1 g/kg TM bzw. 25 mg/kg TM. Als Indikator für befruchtete Bruteier dient die 3-Hydroxybuttersäure (> 10 mg/kg Eimasse).

11.4 Eiprodukte

11.4.1 Allgemeines

Eiprodukte werden aus Vollei, Eiklar oder Eidotter (Eigelb) gewonnen und als flüssige, gefrorene oder getrocknete Halbfabrikate weiterverarbeitet, u.a. bei der Herstellung von Backwaren und Süßwaren, Teigwaren, Mayonnaisen und Salatsoßen, Trockensuppen, Margarine, Fleischprodukten, Eiscreme, Eierlikör. Abb. 11.5 gibt einen Überblick über die wichtigsten Verfahrensschritte bei der Herstellung von Eiprodukten.

11.4.2 Technisch wichtige Eigenschaften

Die vielseitige Verwendung von Eiprodukten ist im wesentlichen auf drei Eigenschaften zurückzuführen, auf die thermische Koagulierbarkeit, das Schaumbildungsvermögen und die Wirkung als Emulgator, daneben auch auf Farbe und Aroma.

11.4.2.1 Thermische Koagulierbarkeit

Eiklar beginnt bei 62 °C zu koagulieren, Eidotter bei 65 °C; die Koagulationstemperatur hängt aber vom pH-Wert ab. Bei pH ≥ 11,9 geliert Eiklar bereits bei Raumtemperatur. Das Gel verflüssigt sich aber nach einiger Zeit. Alle Eiproteine, mit Ausnahme von Ovomucoid und Phosvitin sind koagulierbar. Conalbumin ist besonders labil, wird aber durch Komplexbildung mit Metallionen stabilisiert. Auf Grund der Koagulierbarkeit sind Eiprodukte wichtige Bindemittel.

11.4.2.2 Schaumbildung

11.4.2.2.1 Eiklar

Der durch Aufschlagen von Eiklar gebildete Schaum (Eischnee) wird zur Einarbeitung von Luft und damit zur Lockerung von Lebensmitteln (Backwaren wie Meringues, Angel Cakes, Biskuits und Soufflés etc.) eingesetzt.

Beim Aufschlagen kommt es infolge der starken Vergrößerung der Grenzfläche Flüssigkeit/Luft zu einer Denaturierung und Aggregation von Proteinen. Insbesondere Ovomucin bildet in den Flüssigkeitslamellen um die Luftbläschen einen Film unlöslichen Materials, der den Schaum stabilisiert. Auch die Globuline leisten einen wichtigen Beitrag durch Erhöhung der Viskosität und Erniedrigung der Oberflächenspannung, was besonders zu Beginn des Aufschlagvorganges von Bedeutung ist.

Versuche mit Eiklar, dem Ovomucin und die Globuline fehlten, ergaben lange Aufschlagzeiten und reduziertes Volumen bei Angel Cakes. Ein zu hoher Ovomucingehalt setzt die Elastizität des erwähnten Films und damit die thermische Stabilität des Schaumes (Ausdehnung der Luftbläschen) herab. Zur Stabilität der Schäume tragen Polymere von Conalbumin und Ovalbu-

min bei, die gegenüber Nadodecylsulfat und 2-Mercaptoethanol stabil sind.
Die Aufschlageigenschaften von getrocknetem Eiklar können durch Zusätze von Molkenproteinen, Casein und Rinderserumalbumin verbessert werden. Auch eine schwache Proteolyse und eine partielle Hydrolyse der Oligosaccharide in den Glykoproteinen durch eine Behandlung mit Amylasen erhöhen das Schaumbildungsvermögen.
Das Aufschlagverhalten von Eiklar kann durch Messung des Schaumvolumens und der Schaumstabilität (Abtropftest) geprüft werden.
Geringe Beimengungen von Dotter (0,1%) mindern beträchtlich die Schaumbildung.

11.4.2.2.2 Eigelb

Aus Eigelb können stabile Schäume nur bei höherer Temperatur (Optimum 72 °C) aufgeschlagen werden, wobei das Volumen etwa um das Sechsfache zunimmt. Oberhalb der kritischen Temperatur sinkt das Volumen und die Proteine flocken aus. Durch Erniedrigung des pH-Wertes, z.B. durch Zusatz von Essigsäure, wird die Koagulation der Proteine verhindert. Dieser Effekt wird zur Herstellung hochstabiler Saucen genutzt.

11.4.2.3 Emulgatorwirkung

Die Emulgatorwirkung von Vollei oder Eidotter wird z.B. bei der Herstellung von Mayonnaisen ausgenutzt (cf. 14.4.6). Als wirksame Komponenten sind Phospholipide, LD-Lipoproteine und Proteine anzusehen.

11.4.3 Trockenprodukte

Die Eier werden bis zu 2 Tage bei 15 °C gelagert, da bei dieser Temperatur der Eiinhalt leicht von der Schale getrennt werden kann. In manchen Ländern werden die Eier vor dem Aufschlagen mit einer wäßrigen Chlorlösung (200 mg/l) desinfiziert.
Nach dem maschinellen Brechen der Eier wird der Inhalt entweder gemischt oder nach Trennung in Dotter und Eiklar (Eieraufschlag- und Trennmaschinen) über Separatoren gereinigt (cf. Abb. 11.5).

Da Eiklar bei 55 °C, Eigelb und Vollei zwischen 62°C und 65 °C koagulieren, müssen zur Pasteurisation niedrigere Temperaturen als bei der Milch (cf. 10.1.3.3) angewandt werden, z.B. für Eiklar 52 °C/7 min, für Eigelb 62 °C/6 min und für Vollei 64,5 °C/6 min.
Zur Verminderung von Reaktionen zwischen Aminokomponenten (Proteine, Phosphatidylethanolamine) und reduzierenden Zuckern (Glucose), die zu unerwünschten Verfärbungen und zu Fehlaromen führen würden, wird vor dem Trocknen entzuckert.
Die Entfernung der Glucose erfolgt bei Eiklar nach dem Pasteurisieren (cf. 11.4.5) überwiegend durch bakterielle Fermentation. Nach Verschiebung des pH-Wertes von 9,0–9,3 nach 7–7,5 mit Citronensäure bzw. Milchsäure wird bei 30–33 °C mit geeigneten Mikroorganismen (*Streptococcus spp., Aerobacter spp.*) inkubiert. Bei Vollei und Eidotter wird der Zucker zum Teil durch Vergärung mit Hefe (z.B. *Saccharomyces cerevisiae*), vorwiegend aber durch Oxidation zu Gluconsäure mit Hilfe von Glucoseoxidase/Katalase (cf. 2.7.2.1.1 und 2.7.2.1.2) entfernt. Durch Zusatz von H_2O_2 (O_2-Entwicklung) wird der Prozeß beschleunigt.
Das wichtigste Trocknungsverfahren ist die Sprühtrocknung. Eigelb, dessen Feststoffgehalt relativ hoch ist, wird direkt getrocknet. Eiklar und Vollei werden durch Membranfiltration von 11 auf 18% bzw. von 24 auf 32% Trockensubstanz konzentriert, was bei der Trocknung zu einer Energieeinsparung führt. Vollei kann auch durch Filmverdampfung im Vakuum konzentriert werden.
Nach Erwärmung auf 45–50 °C wird Eiklar meist durch Hochdruckzerstäubung in einem Luftstrom von 165 °C getrocknet. Das Eiklar erwärmt sich dabei auf 50–60 °C. Das Produkt wird dann noch zur Abtötung pathogener Keime mindestens 7 Tage bei 55 °C in Heißhalteräumen gelagert (Nachpasteurisation).
Zur Keimreduktion werden Vollei und Eigelb bei 64,5 °C bzw. 63 °C temperiert und dann unter Hochdruck oder mit dem Zentrifugalzerstäuber sprühgetrocknet. Die Temperaturen der eingeblasenen Heißluft liegen bei 185 °C (Vollei) oder 165 °C (Eigelb). Durch den Trocknungsprozeß, der zu einem Wassergehalt von 4–5% führt,

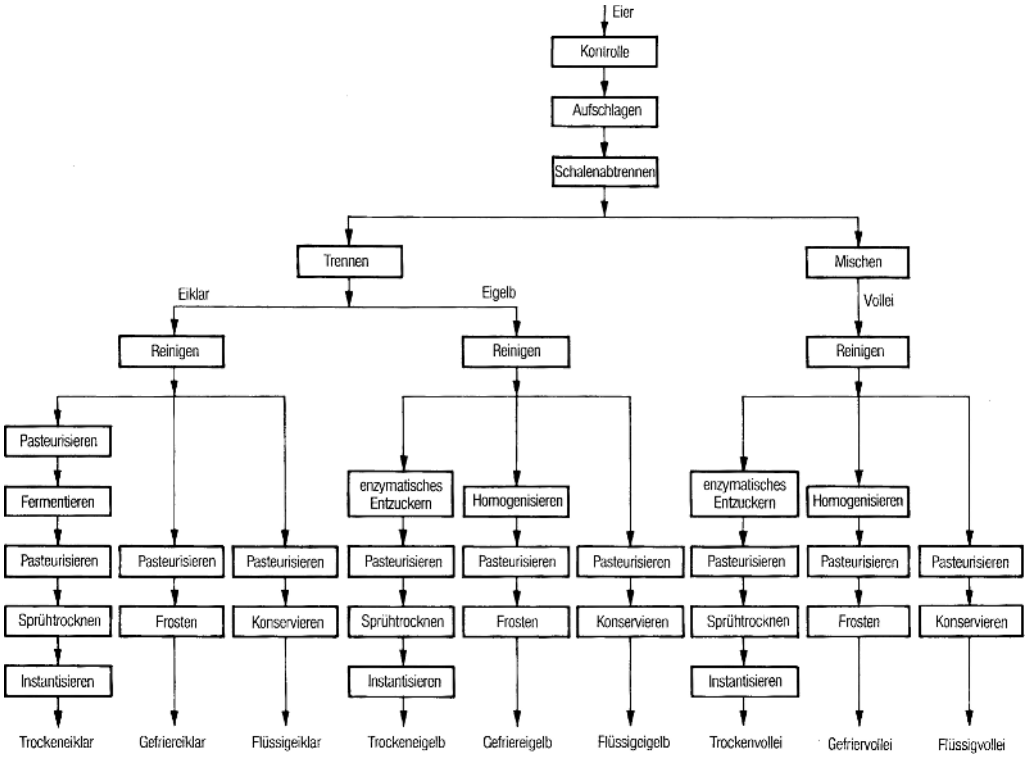


Abb. 11.5. Schematischer Überblick zur Herstellung von Eiprodukten

sinken die Temperaturen der Luft auf 50–60 °C. Die Produkte werden schnell im Kalt-Luftstrom zur Vermeidung von Lipidperoxidation auf 25–30 °C gekühlt. Eine Nachpasteurisation findet nicht statt. Andere Trocknungsverfahren, z.B. die Gefriertrocknung, finden kaum Anwendung.

Tabelle 11.14. Zusammensetzung von Eitrockenprodukten (Werte in %)

Inhaltsstoff	Vollei	Eiklar	Eidotter
Wasser[a]	5,0	8,0	5,0
Fett[b]	40,0	0,12	57,0
Protein[b]	45,0	80,0	30,0
Asche	3,7	5,7	3,4

[a] Maximalwerte.
[b] Minimalwerte.

Ein Instantisieren ist in der üblichen Weise durch Rückfeuchten und Trocknen der agglomerierten Partikelchen möglich. Die Agglomeration wird bei Eiklarprodukten durch Zuckerzusätze begünstigt (Saccharose, Lactose).

Die Haltbarkeit von Eiklarpulver ist praktisch unbegrenzt. Entzuckertes Volleipulver hält sich ca. ein Jahr bei Raumtemperatur, entzuckertes Dotterpulver ca. acht Monate bei Raumtemperatur und über ein Jahr im Kühlraum. Limitierend bei dotterhaltigen Produkten ist die Aromafehlentwicklung durch Fettoxidation.

Über die Zusammensetzung von Eitrockenprodukten orientiert Tab. 11.14.

11.4.4 Gefrierprodukte

Die Eier werden in der bereits geschilderten Weise (cf. 11.4.3 und Abb. 11.5) vorbereitet. Zur Minderung des Keimgehaltes wird zunächst meist pasteurisiert (cf. 11.4.5) und dann bei –40 °C schnell eingefroren. Die Haltbarkeit bei einer Lagertemperatur von –15 bis –18 °C beträgt bis zu 12 Monate.

Tabelle 11.15. Zusammensetzung von Eigefrierprodukten und Eiflüssigprodukten (Werte in %)

Inhaltsstoff	Vollei	Eiklar	Eidotter
Wasser	75,3	88,0	57,0
Fett	11	< 0,03[a]	27,2
Protein	12	10,5	13,5
Red. Zucker	0,7	0,8	0,7

[a] Dotteranteil.

Während Eiklar durch Einfrieren nur eine geringe Viskositätsabnahme erleidet und praktisch keine Minderung der technisch wichtigen Eigenschaften, erfolgt bei Eidotter eine irreversible Viskositätserhöhung, wenn beim Einfrieren und Lagern Temperaturen von –6 °C unterschritten werden (cf. Abb. 11.6). Es resultiert ein Produkt von gelartiger Konsistenz, das bei der Weiterverarbeitung, z.B. bei Dosier- und Mischprozessen, große Schwierigkeiten bereitet. Vollei geliert ebenfalls, allerdings in geringerem Ausmaß als Eidotter. Vorbehandlung des Dotters mit proteolytischen Enzymen (Papain) und mit Phospholipase A hemmt die Gelbildung. Auch eine mechanische Behandlung nach dem Auftauen reduziert die Viskosität. Völlig zu unterbinden ist die Gelbildung durch Zusätze von NaCl (2–10%) oder Saccharose (8–10%), cf. Abb. 11.7. Gute Resultate werden auch mit einer Lösung erzielt, die Glucose und Fructose im Verhältnis von 45:55 enthält. Eigelb wird mit 70,3% und Vollei mit 45,2% dieser Lösung verdünnt. Obwohl die Verwendungsmöglichkeiten der Gefrierprodukte durch diese Zusätze eingeschränkt werden, haben die Verfahren große Bedeutung.

Die Konsistenz der Gefrierprodukte wird vom Temperaturgradienten beim Einfrieren und Auftauen ebenso beeinflußt, wie von Lagertemperatur und Lagerzeit. Schnelles Einfrieren und Auftauen ist günstig.

Die molekularen Vorgänge, die zur Gelbildung führen, werden noch ungenügend verstanden. Offensichtlich führt die Eiskristallbildung zu einer partiellen Dehydratisierung der Proteine, unter Rearrangement der Lipoproteine. Damit wird wahrscheinlich eine Proteinaggregation unter Ausbildung von verdrillten Proteinsträngen ermöglicht.

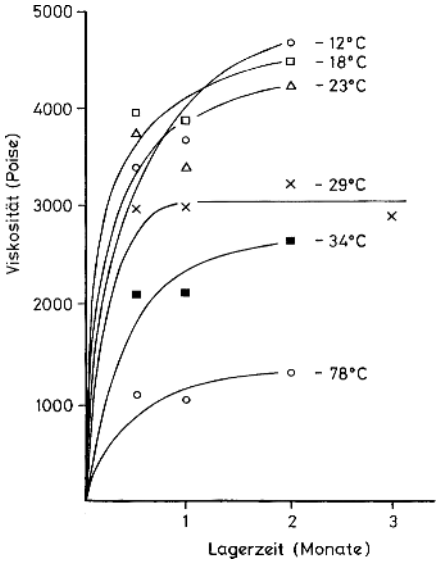


Abb. 11.6. Viskosität von Eidotter nach Gefrierlagerung (nach *Palmer* et al., 1970)

Die Aufschlageigenschaften von Gefriereiklar sind durch verschiedene Zusätze, wie z.B. Glycerin, Stärkesirup, Triethylcitrat, zu verbessern. Über die typische Zusammensetzung von Gefrierprodukten orientiert Tab. 11.15.

11.4.5 Flüssigprodukte

Die Eier werden in der bereits geschilderten Weise (cf. 11.4.3 und Abb. 11.5) vorbereitet. Die anschließende Pasteurisierung ist wegen der Labilität der Eiproteine unter den für die Ausschaltung pathogener Mikroorganismen erforderlichen Bedingungen ein schwieriger Prozeß. Wichtig ist vor allem eine Abtötung aller *Salmonella spp.*, deren Hitzeresistenz unterschiedlich ist. Am resistentesten sind *S. senftenberg, S. oranienburg* und *S. paratyphi* B. Parallel zur Abtötung von *S. senftenberg* verläuft die Inaktivierung der α-Amylase, die deshalb als Indikatorsubstanz dienen kann. Die Erhitzungsbedingungen sind für die verschiedenen Flüssigprodukte unterschiedlich (cf. 11.4.3).

Die meisten Eiklarproteine sind bei pH 7 relativ stabil und erfahren unter den üblichen Pasteurisierungsbedingungen keine stärkere Minderung technisch wichtiger Eigenschaften, wie z.B. des

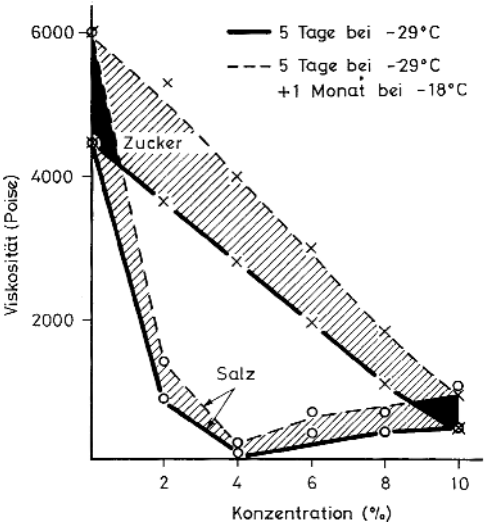


Abb. 11.7. Viskosität von Eidotter nach Gefrierlagerung unter Zusatz von Kochsalz oder Saccharose (nach *Palmer* et al., 1970)

Aufschlagvermögens. Eine Ausnahme ist Conalbumin, das aber durch Zusatz von Metallionen (Aluminiumlactat) stabilisiert werden kann. Auch Natriumhexametaphosphat erhöht die Stabilität. Flüssigprodukte werden im allgemeinen im Anschluß an die Pasteurisierung durch Zusatz von Sorbinsäure oder Benzoesäure chemisch konserviert.

Über die Zusammensetzung von flüssigen Eiprodukten orientiert Tab. 11.15.

11.5 Literatur

Chang, P.K., Powrie, W.D., Fennema, O.: Effect of heat treatment on viscosity of yolk. J. Food Sci. *35*, 864 (1970)

Green, N.M.: Avidin. Adv. Protein Chem. *29*, 85 (1975)

Guilmineau, F., Krause, I., Kulozik, U.: Efficient analysis of egg yolk proteins and their thermal sensitivity using sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis under reducing and nonreducing conditions. J. Agric. Food Chem. 53, 9329 (2005)

Janssen, H.J.L.: Neuere Entwicklungen bei der Fabrikation von Eiprodukten. Alimenta *10*, 121 (1971)

Kovacs-Nolan, J., Phillips, M., Mine, Y.: Advances in the value of eggs and egg components for human health. Review. J. Agric. Food Chem. 53, 8421 (2005)

Li-Chan, E.C.Y., Powrie, W.D., Nakai, S.: The chemistry of eggs and egg products. In Egg Science and Technology (eds.: W.J. Stadelman, O.J. Cotterill), 4th edition, Food Products Press, New York, 1995, pp. 105

Maga, J.A.: Egg and egg product flavour. J. Agric. Food Chem. *30*, 9 (1982)

McKenzie, H.A., White jr., F.H.: Lysozyme and α-lactalbumin: Structure, function, and interrelationships. Adv. Protein Chem. *41*, 174 (1991)

Palmer, H.H., Ijichi, K., Roff, H.: Partial thermal reversal of gelation in thawed egg yolk products. J. Food Sci. *35*, 403 (1970)

Spiro, R.G.: Glycoproteins. Adv. Protein Chem. *27*, 349 (1973)

Stadelman, W.J., Cotterill, O.J. (Eds.): Egg science and technology. 2nd edn., AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1977

Taborsky, G.: Phosphoproteins. Adv. Protein Chem. *28*, 1 (1974)

Ternes, W., Acker, L., Scholtyssek, S.: Ei und Eiprodukte, Verlag Paul Parey, Berlin, 1994

Tunmann, P., Silberzahn, H.: Über die Kohlenhydrate im Hühnerei. I. Freie Kohlenhydrate. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *115*, 121 (1961)

12 Fleisch

12.1 Einführung

Zahlreiche Zeugnisse aus vielen Kulturen belegen, daß Fleisch von Wild- und Haustieren seit ältesten Zeiten große Bedeutung für die Ernährung des Menschen hat. Die Domestizierung des Schafs ist bereits früher als 7000 v. Chr., die von Rind und Schwein um 5000 v. Chr. erfolgt.
Neben der Skelettmuskulatur warmblütiger Tiere, bei der es sich um Fleisch im engeren Sinne handelt, finden auch andere Teile Verwendung wie Fettgewebe, Innereien, Blut. Definitionen für Fleisch können je nach Zielsetzung sehr voneinander abweichen. So schließt z.B. der Begriff aus lebensmittelrechtlicher Sicht alle Teile von warmblütigen Tieren in frischem und verarbeitetem Zustand ein, die sich zum Genuß für Menschen eignen, während im üblichen Sprachgebrauch mit Fleisch als Lebensmittel mehr oder weniger fettes Skelettmuskelgewebe gemeint ist. Über Fleischerzeugung und Fleischverbrauch orientieren die Tab. 12.1–3.

12.2 Bau des Muskelgewebes

12.2.1 Skelettmuskel

Ein Skelettmuskel (Abb. 12.1) besteht aus langen schmalen Zellen (Fasern), die parallel angeordnet sind, und ist von einer dicken Bindegewebsschicht (Epimysium) umgeben. Dünnere Bindegewebsschichten (Perimysium) durchziehen den Muskel, fassen Gruppen von Fasern zu Bündeln zusammen und umhüllen die einzelnen Fasern (Endomysium). Abb. 12.2 zeigt einen Querschnitt durch den *Musculus psoas* vom Kaninchen, der Perimysium und Endomysium gut erkennen läßt.
Die Oberfläche der Muskelfaser heißt Sarkolemma (Dicke ca. 75 nm) und besteht aus drei Schichten: der bereits erwähnten Bindegewebsschicht, einer mittleren amorphen Schicht und der Plasmamembran.
Muskelfasern sind mehrkernige Zellen. Die Zellkerne sind vom Sarkoplasma sowie von anderen Zellelementen (Mitochondrien, sarkoplasmati-

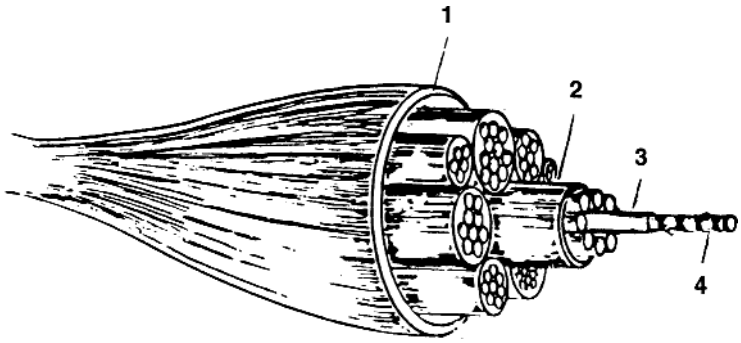


Abb. 12.1. Bauelement des Skelettmuskels (nach *Gault*, 1992). *1* Epimysium, *2* Perimysium, *3* Endomysium, *4* Muskelfaser

Tabelle 12.1. Produktion von Fleisch 2004 (1 000 t)[a]

Erdteil	Rind/Kalb	Büffel	Lamm/Schaf	Ziege
Welt	58 702	3 171	7 892	4 370
Afrika	4 138	307	1 101	855
Amerika, Nord-, Mittel-	14 680	–	157	54
Amerika, Süd-	12 981	–	244	83
Asien	12 280	2 863	4 019	3 238
Europa	11 869	2	1 1 301	123
Ozeanien	2 755	1	1 070	16

Erdteil	Schwein	Pferd	Geflügel	Fleisch insgesamt
Welt	100 889	701	78 560	259 468
Afrika	779	14	3 387	11 886
Amerika, Nord-, Mittel-	12 631	129	22 407	50 395
Amerika, Süd-	4 381	102	12 829	30 803
Asien	56 762	313	26 404	107 997
Europa	25 792	121	12 647	52 623
Ozeanien	543	23	886	5 664

Land	Rind/Kalb
USA	11 207
Brasilien	7 774
China	6 267
Argentinien	2 700
Russ. Föd.	2 100
Australien	2 033
Frankreich	1 590
Mexiko	1 496
Indien	1 483
Kanada	1 425
Deutschland	1 258
Italien	1 185
Ukraine	730
Spanien	721
Neuseeland	700
UK	700
Kolumbien	690
$\sum$(%)[b]	75

Land	Büffel
Indien	1 483
Pakistan	598
Ägypten	307
China	301
Nepal	135
Vietnam	101
Philippinen	76
Indonesien	46
Thailand	38
Myanmar	23
$\sum$(%)[b]	99

Land	Schaf/ Lamm
China	1 940
Australien	561
Neuseeland	509
Iran	350
UK	310
Türkei	267
Indien	239
Spanien	237
Pakistan	214
Syrien	183
Algerien	165
Sudan	144
Frankreich	128
Russ. Föd.	120
Südafrika	108
Nigeria	101
Marokko	100
Mongolei	100
Kasachstan	95
USA	90
$\sum$(%)*	76

Tabelle 12.1. (Fortsetzung)

Land	Ziege
China	1 753
Indien	475
Pakistan	355
Nigeria	147
Bangladesch	130
Sudan	126
Iran	105
Indonesien	70
Mali	48
Griechenland	44
Türkei	44
$\sum$(%)[b]	75

Land	Schwein
China	48 267
USA	9 312
Deutschland	4 323
Spanien	3 191
Brasilien	3 110
Frankreich	2 320
Polen	2 100
Vietnam	2 012
Kanada	1 930
Dänemark	1 762
$\sum$(%)[b]	78

Land	Pferd
China	192
Mexico	79
Argentinien	56
Kasachstan	53
Italien	45
Mongolei	35
Australien	21
Brasilien	21
USA	20
Kiristan	19
$\sum$(%)[b]	77

Land	Geflügel
USA	18 008
China	14 170
Brasilien	8 895
Mexiko	2 272
Frankreich	1 975
Indien	1 715
UK	1 518
Spanien	1 289
Japan	1 238
Indonesien	1 164
Kanada	1 123
Deutschland	1 038
Russ Föd.	1 030
Italien	1 019
Thailand	964
Türkei	955
Argentinien	928
$\sum$(%)[b]	75

Land	Fleisch insgesamt
China	74 432
USA	38 891
Brasilien	19 919
Deutschland	6 798
Frankreich	6 313
Indien	6 032
Spanien	5 564
Mexiko	5 040
Russ. Föd.	4 822
Kanada	4 548
Italien	4 132
Argentinien	3 951
Australien	3 751
Polen	3 283
UK	3 212
Japan	3 031
$\sum$(%)[b]	75

[a] Schlachtungen im jeweiligen Gebiet, unabhängig von der Herkunft der Tiere.
[b] Weltproduktion = 100%.

schem Retikulum, Lysosomen) umgeben. Unter aeroben Bedingungen wird in den Mitochondrien die Hauptmenge der zellulären Energie in Form von ATP erzeugt. Die Lysomen sind die Quelle für Endopeptidasen, die an der Fleischreifung mitwirken (cf. 12.4.3). Die Muskelfasern oder Muskelzellen haben einen Durchmesser von 0,01 bis 0,1 mm und erreichen eine Länge von 150 mm und mehr. Hauptkomponenten der Muskelzellen sind die Myofibrillen, von denen jede einen Durchmesser von 1–2 μm hat. Bis zu 1 000 parallel zueinander angeordnete Myofibrillen ziehen sich in Faserrichtung durch die Muskelzelle. Je nach Verhältnis Myofibrillen/Sarkoplasma unterscheidet man weiße, myofibrillenreiche, sarkoplasmaarme Muskulatur für ausgiebige, rasche Kontraktion bei rascher Ermüdung und rote, myofibrillenarme, sarkoplasmareiche Muskulatur für langsame, anhaltende Kontraktion bei geringer Ermüdung. Abb. 12.3 zeigt eine Muskelfaser mit zahlreichen Myofibrillen im Querschnitt.

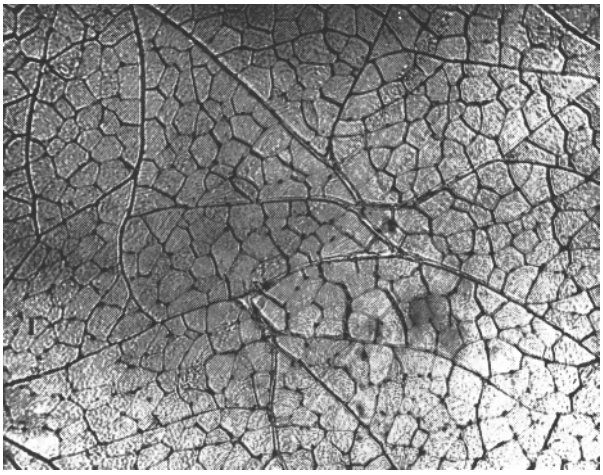


Abb. 12.2. Querschnitt durch den *M. psoas* vom Kaninchen (aus *Schultz, Anglemier*, 1964)

Tabelle 12.2. Fleischverbrauch BRD (kg pro Einwohner und Jahr)

Jahr	Rind Kalb	Schwein	Geflügel	Gesamt
1960	18,7	29,3	4,2	59,0
1964/65	19,2	33,9	6,0	66,5
1970	22,9	36,1	7,4	72,0
1972/73	20,5	42,0	9,0	79,0
1974/75	21,0	44,6	8,8	82,5
1976/77	21,6	45,5	9,1	84,9
1993	19,7	56,1	12,4	95,2
1995	16,6	54,9	13,4	92,0
1997	14,5	53,8	14,7	89,9
2003	12,8	55,1	18,2	90,7

Tabelle 12.3. Fleischverbrauch in ausgewählten Ländern (kg pro Einwohner und Jahr)

Land/ Bereich	Jahr	Rind/ Kalb	Schwein	Geflügel	Gesamt
EG	1960	19,9	19,2	5,2	52,2
	1970	25,2	23,7	8,9	65,7
EU-15	1995	20,1	41,0	20,0	93,2
	1997	19,0	40,8	20,7	92,3
	2003	20,0	43,4	23,4	96,6
Frank-	1960	29,2	19,8	8,6	74,9
reich	1970	35,9	24,8	11,3	89,3
	1995	28,1	35,9	22,6	107,9
	1997	26,7	35,4	23,9	106,5
	2003	27,1	36,4	24,5	109,5
Italien	1960	12,9	7,2	3,6	30,0
	1970	18,9	9,1	9,2	43,5
	1995	25,9	33,1	18,4	88,7
	1997	24,2	34,4	18,6	88,2
	2003	25,1	39,4	18,0	91,5
UK	1995	17,5	23,1	25,8	133,2
	1997	16,6	23,3	26,6	128,1
	2003	20,0	22,1	28,5	83,0
USA	2004	30,0	22,3	15,3	100,4

In Abb. 12.4 ist eine solche Faser in Schrägansicht bei stärkerer Vergrößerung wiedergegeben und Abb. 12.5 zeigt einzelne Myofibrillen.

Der Bau des kontraktilen Apparats wird am Längsschnitt deutlich. Die für Skelettmuskel charakteristische Querstreifung (Abb. 12.6) geht auf die regelmäßige Folge von anisotropen, im polarisierten Licht doppelbrechenden Banden (A-Banden) und isotropen Banden (I-Banden) zurück. In der Mitte der hellen I-Banden verlaufen quer zur Faserrichtung die dunklen Z-Linien. Die dunklen A-Banden werden, ebenfalls quer zur Faserrichtung, von den helleren H-Zonen durchzogen, in deren Mitte die dunklen M-Linien liegen (Abb. 12.7). Eine kontraktile Einheit, ein Sarkomeres, reicht von einer Z-Linie zur

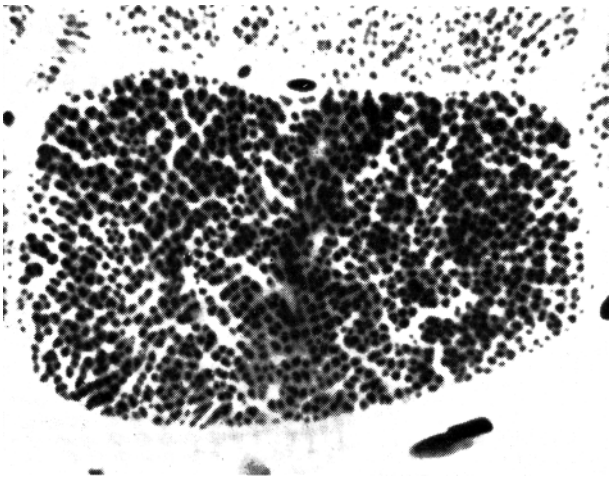


Abb. 12.3. Querschnitt durch eine Muskelfaser (aus *Schultz, Anglemier*, 1964)

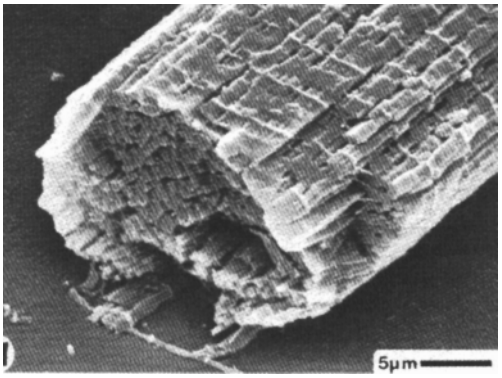


Abb. 12.4. Gebrochene Muskelfaser in Schrägansicht; Rasterelektronenmikroskopie bei −180 °C (*Sargent*, 1988)

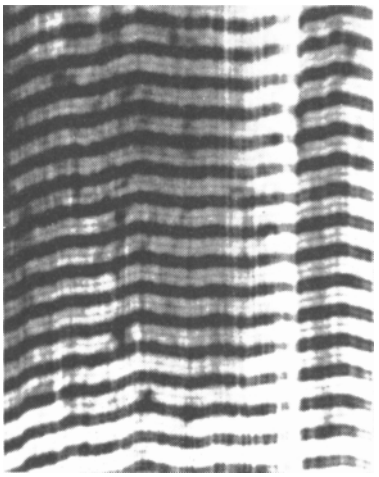


Abb. 12.6. Längsschnitt durch zwei Muskelfasern (aus *Schultz, Anglemier*, 1964)

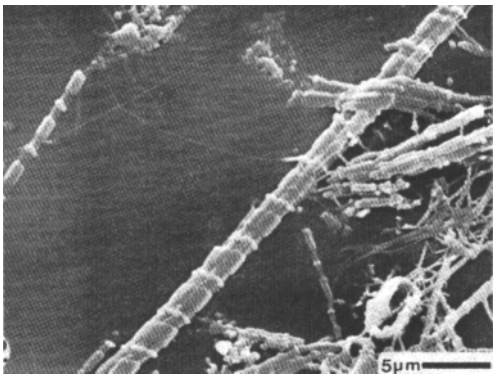


Abb. 12.5. Einzelne Myofibrillen; Rasterelektronenmikroskopie bei −180 °C (*Sargent*, 1988)

nächsten und ist aus dicken und dünnen Filamenten aufgebaut. In Abb. 12.8a ist die aus den Abb. 12.6 und 12.7 abgeleitete Struktur eines Sarkomeren schematisiert. Die dicken Filamente bestehen aus dem Protein Myosin, erstrecken sich über die gesamte A-Bande und werden im Bereich der M-Linie in hexagonaler Anordnung fixiert (Abb. 12.8a, IV). Die dünnen Filamente bestehen hauptsächlich aus Actin, sind an der Z-Linie fixiert, laufen durch die I-Bande und zwischen den dicken Filamenten in die A-Bande hinein (Abb. 12.7 u. 12.8). Bei der Kontraktion des Muskels, deren Mechanismus in Abschnitt 12.3.2.1.6 erläutert ist,

werden die Z-Linien durch Hineinschieben der dünnen Filamente in die H-Zone angenähert. Dabei verschwinden die I-Banden. Abb. 12.8b gibt die Verhältnisse schematisch wieder.

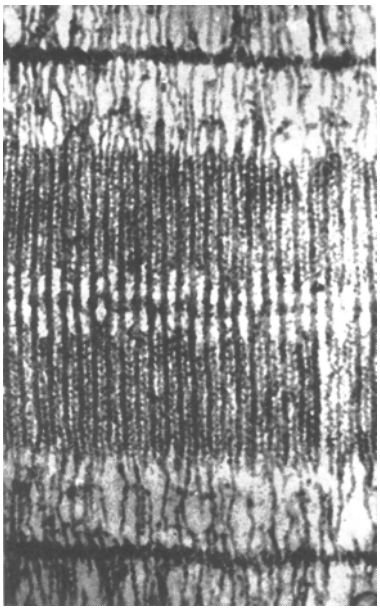


Abb. 12.7. Längsschnitt durch ein Sarkomeres (aus *Schultz, Anglemier*, 1964)

12.2.2 Herzmuskel

Der Herzmuskel ist im Bau der quergestreiften Skelettmuskulatur ähnlich, doch ist die Zahl der Mitochondrien wesentlich größer.

12.2.3 Glatte Muskulatur

Die Zelle der glattenMuskulatur ist ausgezeichnet durch einen zentral gelegenen Zellkern und durch optisch einheitliche Myofibrillen, die keine Querstreifung zeigen. Glatte Muskulatur kommt in den unwillkürlichen Muskeln (mit Ausnahme des Herzens) vor, z.B. in Schleimhäuten, Milz, Lymphdrüsen, Epidermis, Darmtraktus. Glatte Fasern spielen zur Erkennung von entsprechenden Gewebsteilen in Fleischprodukten eine Rolle, vornehmlich zum Nachweis von Schlund, Magen und Kalbsgekröse.

12.3 Zusammensetzung und Funktion von Muskelgewebe

12.3.1 Übersicht

Von anhaftendem Fett befreite Muskulatur enthält im Durchschnitt 76% Wasser, 21,5% Stickstoffsubstanzen, 1,5% Fett und 1% Mineralstoffe.

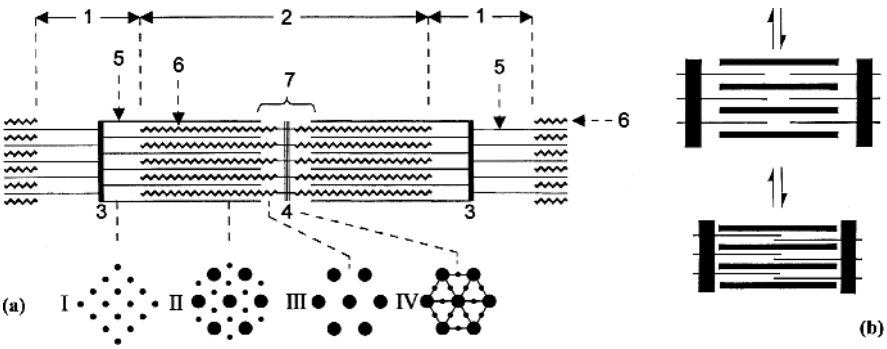


Abb. 12.8. Schematische Darstellung eines Sarkomeren im relaxierten **a** und kontrahierten **b** Zustand (nach *Gault*, 1992).
1 I-Bande, *2* A-Bande, *3* Z-Linie, *4* M-Linie, *5* dünnes Filament, *6* dickes Filament, *7* H-Zone. Im Querschnitt: *I* dünne Filamente nahe der Z-Linie, *II* Überlappung dicker und dünner Filamente, *III* dicke Filamente, *IV* M-Linie

Tabelle 12.4. Mittlere chemische Zusammensetzung von Fleisch (%)

Tier	Teilstück	Wasser	Protein	Fett	Asche
Schwein	Unterschulterblatt (*M. subscapularis*)	74,9	19,5	4,7	1,1
	Lende (*M. psoas maior*)	75,3	21,1	2,4	1,2
	Kotelett[a]	54,5	15,2	29,4	0,8
	Schinken	75	20,2	3,6	1,1
	Bauch	60,3	17,8	21,1	0,85
Rind	Keule	76,4	21,8	0,7	1,2
	Kotelett[a]	74,6	22,0	2,2	1,2
Huhn[b]	Keule	73,3	20,0	5,5	1,2
	Brust	74,4	23,3	1,2	1,1

[a] Mit anhaftendem Fettgewebe.
[b] Ohne Haut.

Dazu kommen wechselnde Mengen an Kohlenhydraten (0,05–0,2%). Tabelle 12.4 orientiert über die mittlere Zusammensetzung einiger Teilstücke von Schwein, Rind und Huhn.

12.3.2 Proteine

Die Proteine des Muskels (cf. Tab. 12.5) lassen sich in drei große Gruppen einteilen:

- Proteine des kontraktilen Apparats (myofibrilläre Proteine), größtenteils extrahierbar mit konzentrierten Salzlösungen (Myosin, Actin, Tropomyosin, Troponin etc.),
- Lösliche Proteine (Sarkoplasmaproteine), extrahierbar mit Wasser oder verdünnten Salzlösungen (Myoglobin, Enzyme),
- Unlösliche Proteine (Bindegewebsproteine, Proteine von Organellen).

12.3.2.1 Proteine des kontraktilen Apparats und ihre Funktion

Es sind ca. 20 verschiedene myofibrilläre Proteine bekannt. Mengenmäßig überwiegen Myosin, Actin und Titin mit einem Anteil von 65–70% am Gesamtprotein. Der Rest entfällt auf die für die Kontraktion wichtigen Tropomyosine und Troponine sowie auf verschiedene Proteine des Cytoskeletts, die zur Stabilisierung der Sarkomeren beitragen.

Tabelle 12.5. Muskelproteine

Proteine	Anteil[a]	
Myofibrilläre Proteine	60,5	
Myosin (H-, L-Meromyosin, verschiedene assoziierte Komponenten)		29
Actin		13
Titin		3,7
Tropomyosine		3,2
Troponine C, I, T		3,2
α-, β-, γ-Actinine		2,6
Myomesin, N-Linienprotein etc.		3,7
Desmin etc.		2,1
Sarkoplasmaproteine	29	
Glycerinaldehydphosphat-Dehydrogenase		6,5
Aldolase		3,3
Kreatinkinase		2,7
Weitere glykolytische Enzyme		12,0
Myoglobin		1,1
Hämoglobin, andere extracelluläre Proteine		3,3
Bindegewebsproteine, Proteine von Organellen	10,5	
Kollagen		5,2
Elastin		0,3
Mitochondrienproteine (einschl. Cytochrom c und unlöslichen Enzymen)		5,0

[a] Mittlerer prozentualer Anteil am Gesamtprotein eines typischen Säugetiermuskels nach Rigor mortis und vor weiteren Veränderungen post mortem.

12.3.2.1.1 Myosin

Myosin hat als Baustein der dicken Filamente einen Anteil von etwa 50% an den Proteinen des kontraktilen Apparats. Es kann mit Puffern höherer Ionenstärke, z.B. mit 0,3 mol/l KCl/0,15 mol/l Phosphat-Puffer pH 6,5 aus Muskelgewebe extrahiert werden, hat ein Molekulargewicht von ca. 500 000, besteht aus zwei großen (M_r ca. 200 000) und vier kleinen (M_r ca. 20 000) Untereinheiten und ist ein sehr langgestrecktes Molekül (Abmessungen 140 × 2 nm). Die zwei großen Untereinheiten haben einen hohen Anteil an α-helicaler Struktur, bestehen aus langen, miteinander verdrillten Schwänzen (Abb. 12.9a),

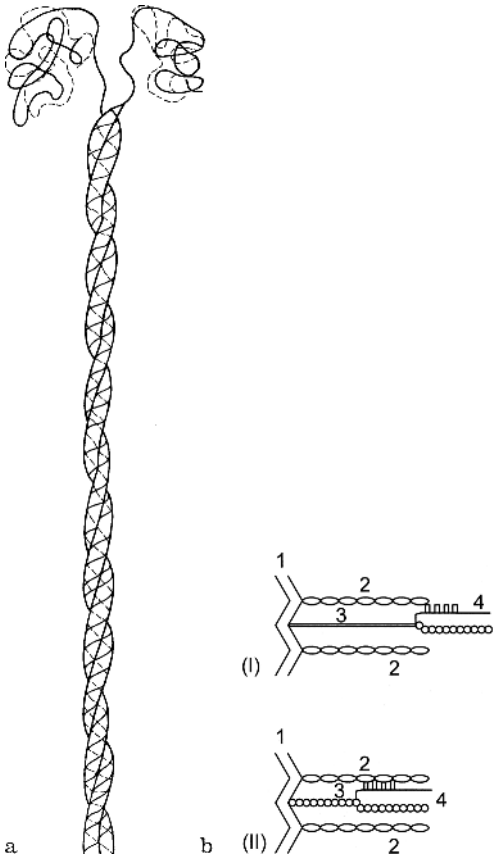


Abb. 12.9. a Schematische Darstellung eines Myosinmoleküls (nach *Lehninger*, 1975). **b** Anordnung von Z-Linie (*1*), Aktin (*2*), Titin (*3*) und Myosin (*4*) im Sarkomer; (**I**) Muskel gedehnt), (**II**) Muskel kontrahiert

Hälsen und globulären Köpfen (Abmessungen 20 × 5 nm), in denen die ATPase-Aktivität des Myosins lokalisiert ist und die auch die Wechselwirkung mit dem Actin der dünnen Dilamente bewirken.

Mit Trypsin ist eine Spaltung von Myosin in L-und H-Meromyosin (light and heavy meromyosins) möglich, die Molekulargewichte von 150 000 bzw. 340 000 haben. Die H-Fraktion enthält die globulären Köpfe und besitzt sowohl ATPase-Aktivität als auch die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Actin. Weitere Proteolyse liefert aus H-Meromyosin zwei Subfragmente S1 und S2, die dem eigentlichen Kopf und dem Hals entsprechen. In der Kopfregion finden sich die bereits genannten vier kleineren Untereinheiten.

In den dicken Filamenten ($l \sim 1\,500$ nm, $d \sim 12$ nm) sind bis zu 400 Myosinmoleküle angeordnet. Es kommt durch Kontakt der Peptidschwänze zur Ausbildung eines Hauptstrangs, um den die Köpfe spiralförmig gruppiert sind. Der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Köpfen beträgt 14,3 nm, der zwischen zwei in einer Reihe stehenden Köpfen 42,9 nm. Die Assoziation ist unter bestimmten Bedingungen reversibel. Bei der Muskelkontraktion wird das Myosin vom Titin stabilisiert (cf. Abb. 12.9b).

12.3.2.1.2 Titin

Titin ist neben Aktin und Myosin das dritte Filament im Sarkomer (Abb. 12.9b). Es verbindet die Myosinfilamente mit der Z-Linie und bildet mit Aktin eine „elastische" Region. Titin ist somit das „Rückgrad" des Sarkomers. Auf Grund seiner Größe ($M_r = 3 \times 10^6$) wandert es nur sehr langsam im elektrischen Feld und wurde deshalb bei elektrophoretischen Trennungen der Muskelproteine lange übersehen. Titin ist das größte bisher bekannte Protein. Seine Sequenz enthält 26 926 Aminosäurereste. 90% des Moleküls besteht aus globulären Domänen von denen ein Großteil andere Proteine bindet, insbesondere Myosin.

12.3.2.1.3 Actin

Actin hat als Hauptbestandteil der dünnen Filamente einen Anteil von ca. 22% an den kontraktilen Proteinen. Es ist, wahrscheinlich auf Grund seiner Fixierung am Material der Z-Linien, wesentlich schwerer extrahierbar als Myosin. Die

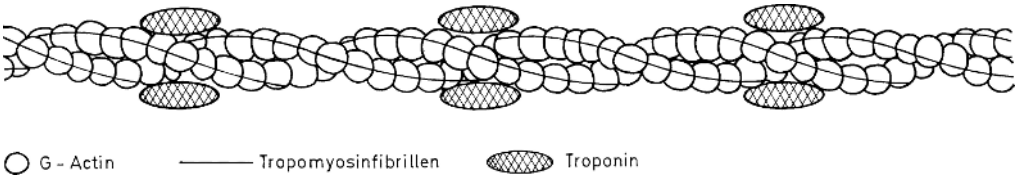


Abb. 12.10. Schematische Darstellung eines dünnen Filaments (nach *Karlsson*, 1977)

Gewinnung ist z.B. durch Extraktion von Acetontrockenpulver von Muskelgewebe mit wäßriger ATP-Lösung möglich.

Das monomere G-Actin (globuläres Actin) besteht aus 375 Aminosäuren, hat ein Molekulargewicht von 42 000 und die Eigenschaft, ATP und ein zweifach geladenes Kation zu binden. G-Actin existiert nur bei niedrigen Ionenstärken. Zugabe einfach und zweifach geladener Kationen startet unter Spaltung des ATP zu ADP, das gebunden bleibt, die Polymerisation zum F-Actin (fibrilläres Actin).

In den dünnen Filamenten ($1 \sim 1\,000$ nm, $d \sim 8$ nm) des Muskels liegt F-Actin in Form eines verdrillten helicalen Doppelstranges vor, der durch zwei Tropomyosinfibrillen (cf. 12.3.2.1.4) stabilisiert wird (Abb. 12.10). Es handelt sich also insgesamt um ein viersträngiges Filament. Jeweils sechs dünne Filamente umgeben ein dickes Filament, wobei jeder F-Actin-Strang seinerseits mit den Köpfen von drei dicken Filamenten in Kontakt kommt (Abb. 12.8a, II).

12.3.2.1.4 Tropomyosin und Troponin

Tropomyosin (ca. 5% der kontraktilen Proteine) ist ein langgestrecktes Molekül (45×2 nm) mit einem Molekulargewicht von 68 000, das aus zwei miteinander verdrillten Peptidketten α-helicaler Struktur besteht. Jede Kette enthält dieselbe Anzahl Aminosäuren; in der Sequenz unterscheiden sie sich aber in 39 Positionen. Tropomyosin enthält keine Disulfidbrücken und kein Prolin. Es besteht zu 100% aus einer α-Helix. Das Monomere bildet leicht polymere Fibrillen, die in den dünnen Filamenten als Komplex mit F-Actin vorliegen.

Troponin (ca. 5% der kontraktilen Proteine) sitzt auf den Actinfilamenten (cf. Abb. 12.10) und steuert durch eine von der $Ca^{2\oplus}$-Konzentration abhängige Konformationsänderung bei der Muskelkontraktion den Kontakt zwischen Myosin- und Actinfilamenten (cf. 12.3.2.1.6). Es ist aus den drei Komponenten T, I und C aufgebaut. Troponin-T besteht aus einer Peptidkette mit 259 Aminosäureresten und bindet an Tropomyosin. Troponin-I (179 Aminosäurereste) bindet an Actin und hemmt verschiedene Enzymaktivitäten (ATPase). Troponin-C (158 Aminosäurereste) bindet $Ca^{2\oplus}$-Ionen reversibel durch Konformationsänderung.

12.3.2.1.5 Weitere myofibrilläre Proteine

Neben den Hauptkomponenten der Sarkomeren, Myosin und Actin, ist eine Reihe von Cytoskelettproteinen bekannt, die für die Stabilisierung der Struktur der Sarkomeren verantwortlich sind. Die wichtigste Komponente ist *Connectin* (ca. 10% der kontaktilen Proteine), ein unlösliches Protein (M_r ca. 2 000 000), das feine Filamente (g-Filamente, $d = 2$ nm) zu bilden vermag, die von der Z-Linie ausgehen und zwischen den dicken Filamenten benachbarer Sarkomerer laufen. Diese g-Filamente tragen entscheidend zur Elastizität und Festigkeit des Fleisches bei, denn sie können von 1,1 μm auf eine Länge von 3,0 μm gedehnt werden.

Ein weiteres Protein des Zellgerüsts ist *Myomesin* (Subeinheit: $M_r = 165\,000$). Als Hauptkomponente der M-Linie trägt Myomesin zur Fixierung der dicken Filamente der A-Bande und zur Verbindung benachbarter Myofibrillen bei. Da Myomesin stark an Myosin bindet, ist es möglicherweise auch an der Packung und am Zusammenhalt der Myosinmoleküle in den dicken Filamenten beteiligt.

In den Z-Linien sind u.a. die Proteine α-*Actinin* ($M_r = 200\,000$), *Desmin* ($M_r = 55\,000$), *Vimentin* ($M_r = 58\,000$) und *Synemin* ($M_r = 23\,000$) lokalisiert. Desmin scheint benachbarte Myofibrillen zu verbinden.

Aus den beiderseits parallel der Z-Linien durch die I-Banden verlaufenden N-Linien wurde ein *N-Linienprotein* ($M_r = 60\,000$) isoliert.

12.3.2.1.6 Kontraktion und Relaxation

Bei Stimulation eines Muskels durch einen Nervenimpuls kommt es zur Depolarisierung der Zellmembran und damit zum Austritt von $Ca^{2\oplus}$-Ionen aus den Sarkotubuli im sarkoplasmatischen Retikulum. Die $Ca^{2\oplus}$-Konzentration steigt in sehr kurzer Zeit von 10^{-7} auf 10^{-5} mol/l. Die $Ca^{2\oplus}$-Ionen werden vom Troponin aufgenommen und bewirken eine Konformationsänderung dieses $Ca^{2\oplus}$-empfindlichen Proteins. Da Troponin in Kontakt mit Tropomyosin steht, kommt es als Folge der Konformationsänderung zu einer Verschiebung der Tropomyosinfibrillen relativ zu den F-Actinsträngen. Diese Verschiebung ermöglicht unter Abwinklung der Köpfchen vom Hauptstrang der dicken Filamente – die dazu notwendige Energie ist als Konformationsenergie aus der vorhergehenden Spaltung von ATP im Köpfchen vorhanden, das auch die Spaltprodukte ADP und anorganisches Phosphat noch enthält – deren Kontakt mit den dünnen Filamenten (Abb. 12.11, a). Eine anschließende Konformationsänderung der Köpfchen führt zu einer Verschiebung der dünnen Filamente relativ zum dicken Filament (Abb. 12.11, b). Da die Köpfchen gegensinnig zur M-Linie angeordnet sind, kommt es zu einer Annäherung der Z-Linien.

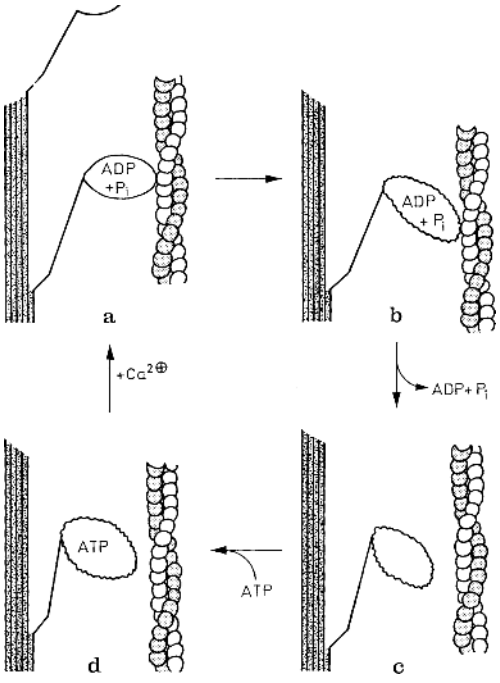


Abb. 12.11. Molekulare Vorgänge bei der Muskelkontraktion (s. Text) (nach *Karlsson*, 1977)

Das Köpfchen gibt ADP und anorganisches Phosphat ab, löst sich vom dünnen Filament (Abb. 12.11, c) und kann wieder ATP aufnehmen (Abb. 12.11, d). Ist die $Ca^{2\oplus}$-Konzentration noch hoch, erfolgt unter Spaltung von ATP sofort wieder Kontakt des Köpfchens mit dem dünnen Filament (Abb. 12.11, a), und der geschilderte Ablauf beginnt von neuem. Ist die $Ca^{2\oplus}$-Konzentration inzwischen abgefallen, dann erfolgt keine Spaltung von ATP – Troponin scheint in diesem Zustand als Inhibitor der ATPase im Myosinköpfchen zu wirken – und kein Kontakt des Köpfchens mit dem dünnen Filament. Der Muskel geht in den relaxierten Zustand zurück.

Das Absinken der $Ca^{2\oplus}$-Konzentration bei nachlassender Reizung des Muskels wird ebenso wie der Anstieg bei Reizung durch die Sarkotubuli bewirkt, die im vorliegenden Fall $Ca^{2\oplus}$-Ionen aus dem Sarkoplasma entfernen. Ist die ATP-Konzentration niedrig, dann erfolgt offensichtlich keine Lösung des Kontaktes zwischen Myosin- und Actinfilamenten. Der Muskel verbleibt in einem starren, kontrahierten Zustand (Rigor mortis, cf. 12.4). ATP hat demnach einen Weichmachereffekt.

12.3.2.1.7 Actomyosin

Lösungen von F-Actin und Myosin bilden bei hohen Ionenstärken ($\mu = 0{,}6$) in vitro einen Komplex, der als Actomyosin bezeichnet wird. Die Komplexbildung ist mit einem Anstieg der Viskosität verbunden und erfolgt in einem definierten molaren Verhältnis: 1 Molekül Myosin tritt in Wechselwirkung mit 2 Molekülen G-Actin, d.h. mit einer Grundeinheit der Doppelhelix des F-Actinstranges. Es entsteht wahrscheinlich ein ährenförmiges Gebilde mit der F-Actin-Doppelhelix als Rückgrat und mit Myosinmolekülen, die in die Lösung hineinragen. Zusatz von ATP bewirkt einen schlagartigen Abfall der Viskosität infolge Dissoziation des Komplexes. Anschließender Zusatz von $Ca^{2\oplus}$-Ionen aktiviert die Myosin-ATPase, ATP

wird gespalten, und es erfolgt Rückbildung des Actomyosinkomplexes.
Es ist gelungen, durch Verspinnen einer Actomyosinlösung (Fällbad Wasser) Fäden zu erhalten, die wie Muskelfasern auf Zusatz von ATP kontrahieren. Durch Extraktion von Muskelfaserbündeln mit Glycerin ist es andererseits möglich, alle löslichen Komponenten aus dem Muskel zu entfernen und die Semipermeabilität der Membranen zu beseitigen. Ein derartiger Modellmuskel zeigt auf Zusatz von ATP und $Ca^{2\oplus}$-Ionen alle Erscheinungen einer Kontraktion in vivo.
Diese Modellversuche zeigen, daß die Vorgänge bei der Muskelkontraktion im Prinzip verstanden werden, wenn auch einige molekulare Details noch unbekannt sind.

12.3.2.2 Lösliche Proteine

Die löslichen Proteine haben einen Anteil von 25–30% am Gesamtprotein von Muskelgewebe. Es handelt sich dabei um ca. 50 Komponenten, im wesentlichen um Enzyme und um Myoglobin (cf. Tab. 12.5). Die hohe Viskosität des Sarkoplasmas geht auf die große Konzentration an gelösten Proteinen zurück, die 20–30% betragen kann. In vivo sind die glykolytischen Enzyme an die myofibrillären Proteine gebunden.

12.3.2.2.1 Enzyme

Das Sarkoplasma enthält zunächst die für die Glykolyse und für den Pentosephosphat-Cyclus benötigten Enzyme. Der Anteil der Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase am gesamten löslichen Protein kann mehr als 20% betragen. Weiterhin ist eine Reihe anderer, mit dem ATP-Stoffwechsel zusammenhängender Enzyme vorhanden, wie z.B. Kreatin-Kinase und ADP- Desaminase (cf. 12.3.6 und 12.3.8).

12.3.2.2.2 Myoglobin

Muskelgewebe enthält im Durchschnitt 1% purpurrotes Myoglobin, berechnet auf Trockenmasse. Der Gehalt schwankt allerdings je nach Pigmentierung (weißes und rotes Muskelgewebe) stark.
Myoglobin besteht aus einer Peptidkette vom Molekulargewicht M_r = 16 800, deren Primär- und Tertiärstruktur bekannt sind (Abb. 12.12). In einer hydrophoben Tasche liegt, gebunden an His^{93}, die Farbstoffkomponente, bei der es sich, wie beim Hämoglobin, um $Fe^{2\oplus}$-Protoporphyrin (Häm) handelt (Abb. 12.13).

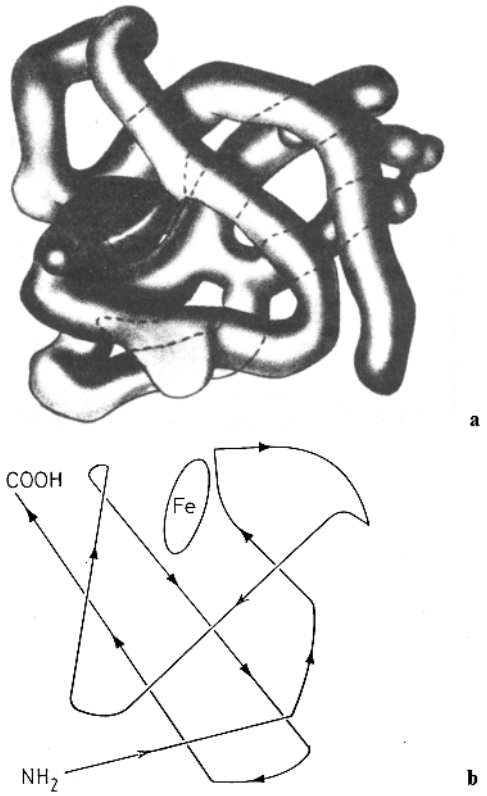


Abb. 12.12. Molekülmodell des Myoglobins (**a**) und Schema des Verlaufs der Peptidkette (**b**) (aus *Schormüller*, 1965)

Myoglobin hat auf Grund seiner Fähigkeit zur reversiblen Bindung von Sauerstoff die Funktion eines Sauerstoffspeichers. Ein Vergleich der Sauerstoffbindungskurven von Hämoglobin und Myoglobin (Abb. 12.14) zeigt, daß das als Sauerstofftransporteur fungierende Hämoglobin bei niedrigem p_{O_2}, wie er z.B. im Muskel herrscht, Sauerstoff an Myoglobin abgibt. Die sigmoide Form der Sauerstoffbindungskurve des Hämoglobins geht auf die Quartärstruktur des Moleküls zurück. Es besteht aus vier Polypeptidketten mit je einem Farbstoffmolekül. Die Sauerstoffbindung an die vier Farbstoffmoleküle erfolgt

auf Grund allosterischer Effekte cooperativ, so daß sich für die Sättigung S ergibt (p_{O_2}: Sauerstoffpartialdruck, k: Dissoziationskonstante des Sauerstoffkomplexes):

$$S = \frac{k \cdot p_{o_2}^n}{1 + k \cdot p_{o_2}^n} \qquad (12.1)$$

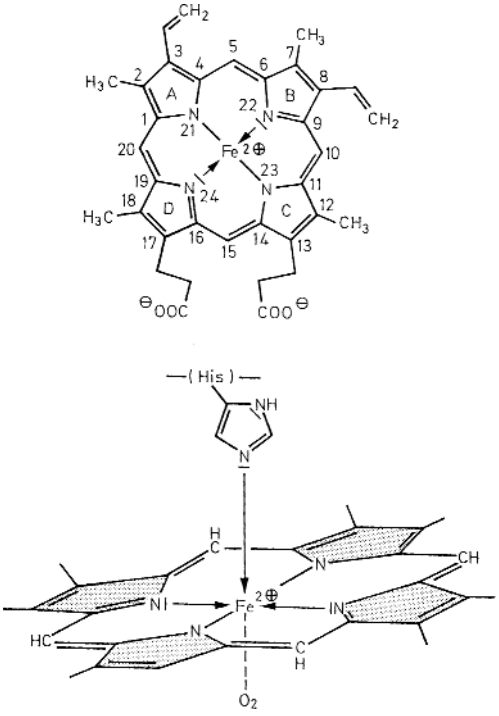


Abb. 12.13. $Fe^{2\oplus}$-Protoporphyrin, Formel und Bindung an Peptidkette (nach *Karlsson*, 1977)

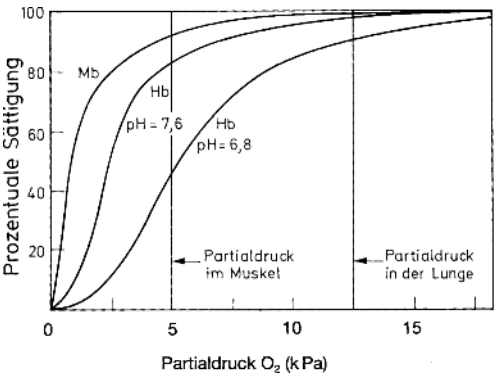


Abb. 12.14. Sauerstoffbindungskurven von Myoglobin und Hämoglobin

Für Hämoglobin ist n ~2,8 (sigmoide Sättigungskurve), für Myoglobin ist n = 1 (hyperbolische Sättigungskurve). Die Effizienz der Sauerstoffübertragung von Hämoglobin auf Myoglobin wird auf Grund der pH-Abhängigkeit der Sauerstoffbindung (*Bohr*-Effekt) durch pH-Senkung noch weiter gesteigert.

Während im lebenden Tier nur ca. 10% des Eisens an Myoglobin gebunden sind, liegt der Myoglobinanteil am gesamten Eisen eines gut ausgebluteten Rindermuskels bei 90% (cf. Tab. 12.3.12). Hämoglobin leistet demnach nur einen kleinen Beitrag zur Fleischfarbe, und der Beitrag anderer Pigmente, wie z.B. der der Cytochrome, ist zu vernachlässigen.

Es ist allerdings zu beachten, daß das Aussehen eines Stückes Fleisch nicht nur von der Absorption der Fleischpigmente – in erster Linie also von der Absorption des Myoglobins – abhängt, sondern auch von der Lichtstreuung an der Muskelfasermatrix. Bedingung für eine leuchtend rote Farbe ist, daß der Absorptionskoeffizient groß ist im Vergleich zum Streuungskoeffizienten.

Myoglobin (Mb) hat eine purpurrote Farbe (λ_{max} = 555 nm), das Sauerstoffaddukt Oxymyoglobin (MbO_2) ist leuchtend rot (λ_{max} = 542 und 580 nm), das Oxidationsprodukt Metmyoglobin ($MMb^{\oplus}$) ist braun (λ_{max} = 505 und 635 nm). Andere Liganden mit starkem Feld (z.B. CO, NO, $N_3^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$) werden wie O_2 praktisch kovalent gebunden und ergeben low-spin-Komplexe mit ähnlichen Absorptionsspektren und deshalb ähnlicher Farbe wie MbO_2. Abb. 12.15 zeigt einige Absorptionskurven.

Das freie Häm ($Fe^{2\oplus}$-Protoporphyrin) bildet kein O_2-Addukt, sondern wird rasch zum Hämin ($Fe^{3\oplus}$-Protoporphyrin) oxidiert. Als Voraussetzung für eine reversible O_2-Bindung muß auf einer axialen Seite ein effektiver Donator-Ligand unter Ausbildung eines quadratisch-pyramidalen Komplexes an das Eisen gebunden werden. Im Myoglobin hat die Imidazolseitenkette des His^{93} diese Funktion. Das Eisen wird durch die Wechselwirkung mit dem fünften Liganden um ca. 0,05 nm aus der Häm-Ebene herausgezogen (Formel 12.2).

Bei Bindung des sechsten Liganden wird das Eisen in die Ebene zurückgeholt. Da die Distanz Fe—N (His^{93}) konstant bleibt, kommt es zu einer

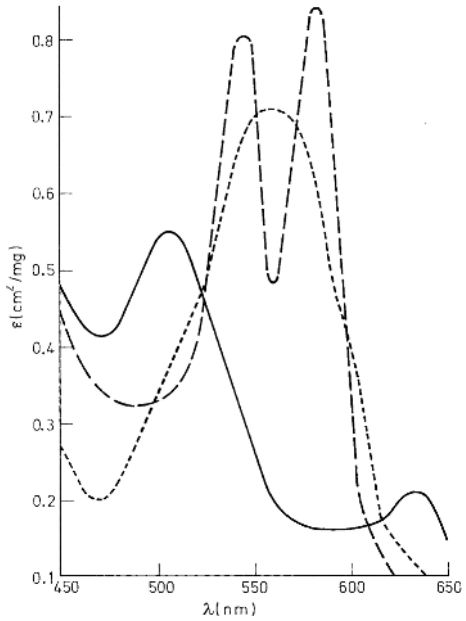
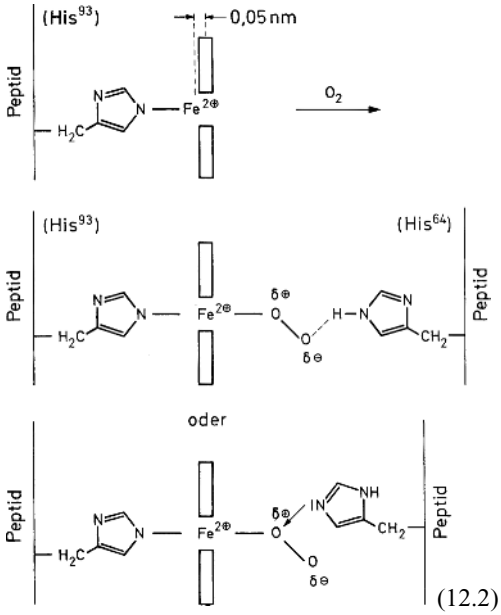


Abb. 12.15. Absorptionsspektren von Myoglobin (- - - -), Oxymyoglobin (– – – –) und Metmyoglobin (——) (nach *Fennema*, 1976)

Verschiebung des fünften Liganden (His^{93}, proximales His), d.h. zu einer Konformationsänderung des Proteins.



(12.2)

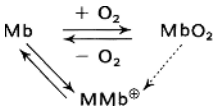
Die Basizität des fünften Liganden bestimmt die Art der Bindung des sechsten Liganden. Der Imidazolring vom His^{93} ist ein guter π-Donator und stabilisiert deshalb ein O_2-Addukt. Eine schwächere Base würde die Wahrscheinlichkeit einer Oxidation des Eisens anstatt einer Oxygenierung erhöhen, eine stärkere Base würde die Stabilität des O_2-Adduktes vergrößern. Der letztere Effekt wäre vom biochemischen Standpunkt aus (O_2-Speicher) negativ, vom lebensmittelchemischen Standpunkt aus (stabile, leuchtend rote Farbe von Fleisch) positiv zu bewerten.

His^{93} sitzt in der erwähnten hydrophoben Tasche des Myoglobinmoleküls. Durch Protonierung und Deprotonierung ist die Elektronendichte am Eisen und damit die Oxygenierung zu steuern. Erhöhung des pH-Wertes erhöht die Basizität und damit die O_2-Bindung (*Bohr*-Effekt, cf. Abb. 12.14).

Ein zweiter Histidinrest des Myoglobins (His^{64}, distales His) trägt zur Stabilisierung des Häm-O_2-Komplexes durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke oder einer Ionenbindung zwischen N und O bei (Formel 12.2).

12.3.2.2.3 Farbe des Fleisches

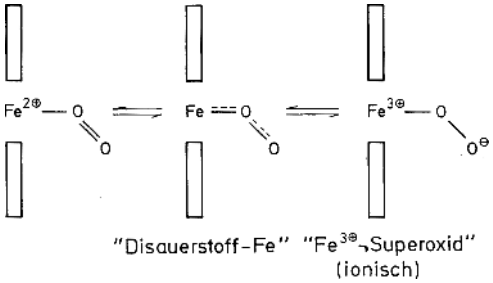
Die Farbe frischen Fleisches wird bestimmt durch das Verhältnis von Myoglobin (Mb), Oxymyoglobin (MbO_2) und Metmyoglobin ($MMb^{\oplus}$):



(12.3)

Bei hohem Sauerstoffpartialdruck bildet sich das stabile MbO_2: Frisch geschnittenes Fleisch nimmt bis zu einer Tiefe von ca. 1 cm eine leuchtend kirschrote Farbe an, die als Qualitätsmerkmal gilt. Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck erfolgt eine langsame und kontinuierliche Oxidation zu $MMb^{\oplus}$. Der Übergang $Fe^{2\oplus} \rightarrow Fe^{3\oplus}$ ist mit dem Umschlag der Farbe von rot nach braun verbunden. $MMb^{\oplus}$ bildet kein O_2-Addukt, wahrscheinlich weil $Fe^{3\oplus}$ ein schlechterer π-Donator ist als $Fe^{2\oplus}$. Mit besseren Donator-Liganden ($CN^{\ominus}$, NO, $N_3^{\ominus}$) als O_2 werden low-spin-Komplexe gebildet, deren Spektren ähnlich dem Spektrum des MbO_2 sind.

Der Übergang $Fe^{2\oplus} \rightarrow Fe^{3\oplus}$ wird als Autoxidation bezeichnet:



(12.4)

Sauerstoff dissoziiert nach Protonierung des äußeren negativierten O-Atoms in Form des Hydroperoxyradikals, der konjugierten Säure des Superoxidradikalanions (cf. 3.7.2.1.4), unter Mitnahme eines Elektrons des Eisens vom Farbstoff ab. Das Proton kann vom distalen Histidinrest, von einer anderen Gruppe des Globins oder aus dem umgebenden Medium kommen. Die Autoxidation wird durch pH-Senkung gefördert, die über die Erhöhung der Dissoziation des Protein-Farbstoff-Komplexes den Übergang Häm → Hämin beschleunigt:

$$\text{Globin} + \text{Häm} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Myoglobin} \qquad (12.5)$$

Fleisch hat unmittelbar nach der Schlachtung einen pH-Wert um 7, bei dem die Gleichgewichtskonstante der obigen Reaktion bei $K = k_1/k_{-1} = 10^{12}$–10^{15} mol^{-1} liegt. Da im post-Rigor-Zustand der pH-Wert infolge der Glykolyse auf 5–6 gefallen ist, besteht erhöhte Autoxidationsanfälligkeit.

Die Stabilität des MbO_2 ist auch stark von der Temperatur abhängig. Die Halbwertszeit beträgt bei pH 5 und 25 °C $\tau = 2{,}8$ h, bei 0 °C $\tau = 5$ d. Frisches Fleisch enthält ein System, das $MMb^{\oplus}$ wieder zu Mb reduzieren kann. Beteiligt sind daran verschiedene enzymatische und nicht-enzymatische Reaktionen, doch sind deren Anteile an dem Erhalt der Farbe des frischen Fleisches unklar; u.a. wird die Mitwirkung einer NADH-Cytochrom b_5-Reduktase diskutiert. Das Enzym, das im Fleisch nachgewiesen wurde, reduziert $MMb^{\oplus}$ und $MHb^{\oplus}$. Außerdem sollen eine Reihe von nichtspezifischen Reduktasen, die auch Diaphorasen genannt werden, bei dem Vorgang eine Rolle spielen. Ist also bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck, wie er im Inneren eines Fleischstückes oder bei verpacktem Fleisch vorliegt, eine langsame Oxidation zu $MMb^{\oplus}$ erfolgt, dann geht dieses wieder in Mb über. Ungünstig für die Farberhaltung von Fleisch ist die Verpackung in O_2-durchlässiges Material, da nach einiger Zeit die Reduktionskapazität erschöpft ist.

Günstig ist dagegen die Verpackung in einem O_2-undurchlässigen Material. Der gesamte Farbstoff liegt dann als Mb vor und geht bei Öffnung der Packung in leuchtend rotes MbO_2 über.

Eine Stabilisierung der Farbe ist auch durch Behandlung mit CO/Luft-Gemischen vor der Verpackung möglich.

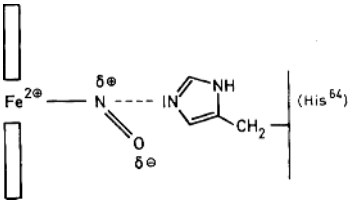
$Cu^{2\oplus}$ fördert die Autoxidation sehr stark, während andere Metallionen ($Fe^{3\oplus}$, $Zn^{2\oplus}$, $Al^{3\oplus}$) weniger aktiv sind.

12.3.2.2.4 Pökelung, Umrötung

In der Fleischtechnologie spielt die Farbstabilisierung durch Zusatz von Nitrat oder Nitrit (Pökelung) eine große Rolle. Nitrit oxidiert zunächst das Myoglobin zu Metmyoglobin:

$$Mb + NO_2^{\ominus} \rightarrow MMb^{\oplus} + NO \qquad (12.6)$$

Das entstehende NO liefert mit Mb und $MMb^{\oplus}$ extrem stabile Komplexe (MbNO und $MMb^{\oplus}$ NO) von leuchtend roter Farbe (Umrötung):



(12.7)

Reduktionsmittel (Ascorbat, Thiole, NADH) beschleunigen die *Umrötung* durch Reduktion von Nitrit zu NO und von $MMb^{\oplus}$ zu Mb. Es entsteht Nitrosylmyoglobin MbNO, das in Abwesenheit von O_2 sehr stabil ist. In Gegenwart von O_2 wird dissoziiertes NO zu NO_2 oxidiert.

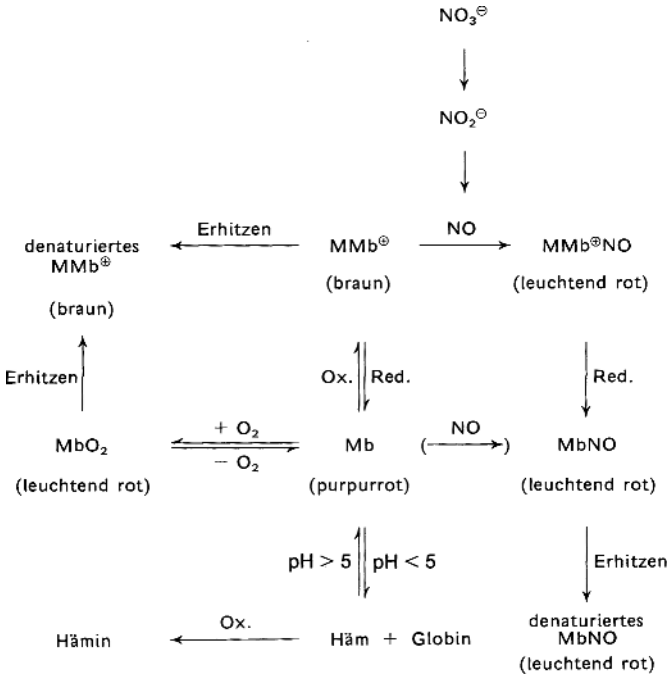


Abb. 12.16. Schematische Darstellung der Reaktionen von Myoglobin (Mb: Myoglobin, $MMb^{\oplus}$: Metmyoglobin, MbO_2: Oxymyoglobin, MbNO: Nitrosylmyoglobin, $MMb^{\oplus}$ NO: Nitrosylmetmyoglobin)

Die Farbe gepökelten Fleisches ist auch hitzestabil. In erhitzten Produkten liegt ein denaturiertes Nitrosylmyoglobin vor oder, infolge Dissoziation des Protein-Farbstoff-Komplexes, ein Häm mit NO-Liganden in beiden axialen Positionen:



(12.8)

MbNO schützt das Fleisch antioxidativ gegen Lipidperoxidation. Wie in Formel 12.9 angegeben, werden von ihm Fettsäureperoxylradikale $ROO^{\bullet}$ unter Bildung von Myoglobin und Nitrit abgefangen. Bei Anwesenheit der oben genannten Reduktionsmittel entsteht wieder MbNO.

$$ROO^{\bullet} + MbNO + H_2O \rightarrow ROOH + Mb + HNO_2$$
$$ROOH + 2MbNO + H_2O \rightarrow ROH + 2Mb + 2HNO_2 \quad (12.9)$$

Beim Erhitzen von ungepökeltem Fleisch kommt es dagegen zum Farbumschlag nach braun. Es liegt ein $Fe^{3\oplus}$-Komplex vor, dessen fünfte und sechste Koordinationsstellen von Histidinresten denaturierter Fleischproteine besetzt sind.

In Abb. 12.16 sind die erwähnten Reaktionen des Myoglobins, die für die Fleischfarbe von entscheidender Bedeutung sind, nochmals schematisch zusammengefaßt.

12.3.2.3 Unlösliche Proteine

Die Hauptmenge des in Wasser und in Salzlösungen nicht löslichen Proteinmaterials ist Bindegewebe. Daneben liegen Membranmaterial und nicht lösliche Anteile des kontraktilen Apparats vor, die bereits unter 12.3.2.1.5 behandelt wurden.

Das Bindegewebe enthält verschiedene Zelltypen. Charakteristisch ist die große Menge der von Bindegewebszellen produzierten Interzellularsubstanz, die aus amorphem Material (Kohlenhydrate, Lipide, Proteine) mit eingelagerten Kollagenfasern besteht.

Bei dem Membranmaterial handelt es sich vorwiegend um Lipoproteine. Der Lipidan-

Tabelle 12.6. Aminosäurezusammensetzung von Muskelproteinen (Werte in g/16 g N)

Aminosäuren	Gesamtmuskel (Rind)	Gesamtmuskel (Geflügel)[a]	Myosin	Actin (Kalbshaut)	Kollagen	Elastin
Asparaginsäure	9,7–9,9	9,7–11,0	10,9	10,4	5,4	1,0
Threonin	4,8	3,5–4,5	4,7	6,7	2,1	1,1
Serin	4,1–4,5	–	4,1	5,6	2,9	0,9
Glutaminsäure	15,8–16,2	16–18	21,9	14,2	9,7	2,4
Prolin	3,0–4,1	–	2,4	4,9	13,0	11,6
Hydroxyprolin					10,5	1,5
Glycin	4,6–6,1	4,6–6,7	2,8	4,8	22,5	25,5
Alanin	6,1–6,3	–	6,7	6,1	8,2	21,1
Cystin	1,3–1,5	–	1,0	1,3	0	0,3
Valin	4,8–5,5	4,7–4,9	4,7	4,7	2,9	16,5
Methionin	4,1–4,5	–	3,1	4,3	0,7	Spuren
Isoleucin	5,2	4,6–5,2	5,3	7,2	4,8	3,7
Leucin	8,1–8,7	7,3–7,8	9,9	7,9		8,6
Tyrosin	3,8–4,0	–	3,1	5,6	1,2	1,3
Phenylalanin	3,8–4,5	3,7–3,9	4,5	4,6	2,2	5,9
Lysin	9,2–9,4	8,3–8,8	11,9	7,3	3,9	0,5
Hydroxylysin					1,1	–
Histidin	3,7–3,9	2,2–2,3	2,2	2,8	0,7	0,1
Arginin	5,3–5,5	5,7–6,1	6,8	6,3	7,6	1,2
Tryptophan	–	–	0,8	2,0	0	–

[a] Huhn, Ente, Truthahn; Durchschnittswerte.

teil von Muskelgewebe liegt bei 3–4%, ist überwiegend in Membranen anzutreffen und besteht aus Phospholipiden, Triglyceriden und Cholesterin. Der Anteil der Phospholipide an der Lipidfraktion ist unterschiedlich hoch und beträgt z.B. bei Plasmamembranen ca. 50%, bei Mitochondrienmembranen 90%.

12.3.2.3.1 Kollagen

Kollagen macht bei Säugetieren ca. 20–25% des Gesamtproteins aus. Tab. 12.6 orientiert über die Aminosäurezusammensetzung. Charakteristisch sind der hohe Gehalt an Glycin, Prolin und das Vorkommen von 4-Hydroxyprolin und 5-Hydroxylysin. Da das Vorkommen von Hydroxyprolin auf Bindegewebe beschränkt ist, kann es zur Bestimmung des Bindegewebsanteiles in Fleischwaren herangezogen werden.

Kollagen enthält auch Kohlenhydrate (Glucose und Galactose), die O-glykosidisch über Hydroxylysin mit der Peptidkette verknüpft sind. Gefunden wurden 2-O-α-D-Glucosyl-O-β-D-galactosyl-hydroxylysin und O-β-D-Galactosyl-hydroxylysin.

Es sind verschiedene Kollagentypen bekannt, die für unterschiedliche Organe und auch für die unterschiedlichen Bindegewebsschichten des Muskelgewebes (cf. 12.2.1) charakteristisch sind. Tab. 12.7 gibt einen Überblick. In Tab. 12.8 ist die Aminosäuresequenz einer α^1-Kette von Kollagen Typ I aus Säugetierhaut wiedergegeben. Typisch ist das Vorkommen von Glycin in jeder dritten Position. Abweichungen von dieser Regelmäßigkeit werden nur an den Enden einer Kette beobachtet. Eine häufige Sequenz ist

—Gly—Pro—Hyp—.

Hydroxyprolin steht auf Grund der Spezifität des hydroxylierenden Enzyms bei Wirbeltieren nur in der angezeigten Position von Glycin.

Kollagen ist aus drei Peptidketten aufgebaut, die je nach Typ verschieden oder identisch sein können (cf. Tab. 12.7). Die drei Peptidketten, die jeweils helicale Struktur haben, treten zu einer Tripelhelix zusammen, deren Struktur dem Polyglycin II entspricht. Abb. 12.17 zeigt eine solche Tripelhelix.

Das resultierende Molekül, Tropokollagen, hat ein Molekulargewicht von ca. 30 000 und ist ca.

Tabelle 12.7. Kollagentypen

Typ	Peptidketten[a]	Molekulare Zusammensetzung	Vorkommen
I	α^1,α^2	$[\alpha^1(I)]_2\,\alpha^2$ (I)	Haut, Sehnen, Knochen, Muskel (Epimysium)
II	α^1	$[\alpha^1$ (II)$]_3$	Knorpel
III	α^1	$[\alpha^1$ (III)$]_3$	Foetale Haut, cardiovasculäres System, Synovialmembranen, Innere Organe, Muskel (Perimysium)
IV	α^1,α^2	$[\alpha^1$ (IV)$]_3$ (?)[b]	Basalmembranen, Linsenkapsel, Glomeruli
		(?)	Placentamembran, Lunge, Muskel (Endomysium)
V	αA, αB, αC(?)	$[\alpha B]_2\,\alpha$ A oder $(\alpha B)_3$ + $(\alpha A)_3$ bzw. $(\alpha C)_3$ (?)	Placentamembran, cardiovasculäres System, Lunge, Muskel (Endomysium), Nebenkomponente vieler Gewebe

[a] Die α-Ketten verschiedener Kollagentypen unterscheiden sich und werden deshalb als α^1 (I), α^1 (II), αA etc. gekennzeichnet.

[b] (?): Nicht endgültig geklärt.

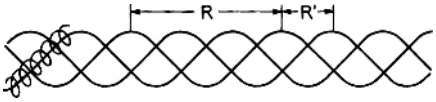


Abb. 12.17. Schema der Konformation von Tropokollagen (Periode R = 8,7 nm, Pseudoperiode R′ = 2,9 nm)

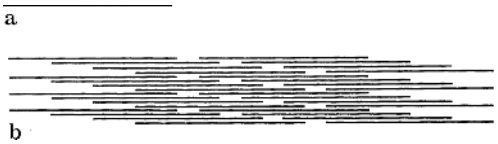


Abb. 12.18. Schema des Aufbaus einer Kollagenfaser (**b**) aus Tropokollagen (**a**)

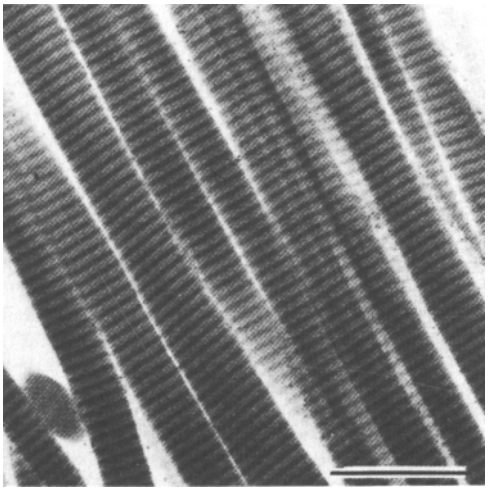


Abb. 12.19. Kollagenfasern aus Rindermuskel *(Extensor carpi radialis)*; Transmissionselektronenmikroskopie, Probe fixiert mit 2% Glutaraldehyd/Paraformaldehyd, Strich: 0,5 μm (nach *Elkhalifa* et al., 1988)

280 nm lang, bei einem Durchmesser von 1,4–1,5 nm. Die Zusammenlagerung von Tropokollagen entsprechend dem Schema in Abb. 12.18 führt zu Kollagenfasern, deren Querstreifung sich aus der Art der Überlappung ergibt. Abb. 12.19 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme von Kollagenfasern aus Rindermuskel.

Mit zunehmender Alterung des Kollagens kommt es zu einer Stabilisierung der Struktur durch kovalente Quervernetzungen. Diese Quervernetzung umfaßt folgende Reaktionen:

- Enzymatische Oxidation von Lysin und Hydroxylysin zu den entsprechenden ω-Aldehyden,
- Reaktionen dieser Aldehyde zu Aldolen und Aldiminen,
- Stabilisierung dieser Primärprodukte durch Reduktion oder Oxidation.

Es scheint, daß nur bestimmte Reste in Reaktion treten, vorzugsweise in den terminalen, nichthelicalen Bereichen der Peptidketten.

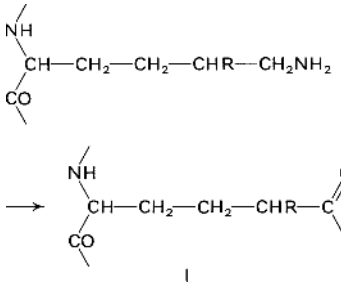
Die Oxidation der Lysin- und Hydroxylysinseitenketten durch ein Enzym, das $Cu^{2\oplus}$ und Pyridoxalphosphat benötigt und mit den Aminoxidasen verwandt ist, führt zu peptidgebundenen α-Aminoadipinsäuresemialdehydresten (R = H oder OH) (Formel 12.10).

Tabelle 12.8. Sequenz von Kollagen aus Säugetierhaut, α^1-Kette[a]

													Z*	M	S	Y	G	Y	D	E	K	S	A	G	V	S	V	P
G	P	M	G	P	S	G	P	R	G	L	P*	G	P	P*	G	A	P*	G	P	Q	G	F	Q	G	P	P*	G	E	P*
G	E	P*	G	A	S	G	P	M	G	P	R	G	P	P*	G	P	P*	G	K	N	G	D	D	G	E	A	G	K	P
G	R	P*	G	Q	R	G	P	P*	G	P	Q	G	A	R	G	L	P*	G	T	A	G	L	P*	G	M	K*	G	H	R
G	F	S	G	L	D	G	A	K	G	N	T	G	P	A	G	P	K	G	E	P*	G	S	P*	G	E	N	G	A	P*
G	Q	M	G	P	R	G	L	P*	G	E	R	G	R	P*	G	P	P*	G	S	A	G	A	R	G	D	D	G	A	V
G	A	A	G	P	P*	G	P	T	G	P	T	G	P	P*	G	F	P*	G	A	A	G	A	K	G	E	A	G	P	Q
G	A	R	G	S	E	G	P	Q	G	V	R	G	E	P*	G	P	P*	G	P	A	G	A	A	G	P	A	G	N	P*
G	A	D	G	Q	P*	G	A	K	G	A	N	G	A	P*	G	I	A	G	A	P*	G	F	P*	G	A	R	G	P	S
G	P	Q	G	P	S	G	A	P*	G	P	K	G	N	S	G	E	P*	G	A	P*	G	N	K	G	D	T	G	A	K
G	E	P*	G	P	A	G	V	Q	G	P	P*	G	P	A	G	E	E	G	K	R	G	A	R	G	E	P*	G	P	S
G	L	P*	G	P	P*	G	E	R	G	G	P*	G	S	R	G	F	P*	G	A	D	G	V	A	G	P	K	G	P	A
G	E	R	G	S	P*	G	P	A	G	P	K	G	S	P*	G	E	A	G	R	P*	G	E	A	G	L	P*	G	A	K
G	L	T	G	S	P*	G	S	P*	G	P	D	G	K	T	G	P	P*	G	P	A	G	Z	B	G	R	P*	G	P	A
G	P	P*	G	A	R	G	Q	A	G	V	M	G	F	P*	G	P	K	G	A	A	G	E	P*	G	K	A	G	E	R
G	V	P*	G	P	P*	G	A	V	G	P	A	G	K	D	G	E	A	G	A	Q	G	P	P*	G	P	A	G	P	A
G	E	R	G	E	Q	G	P	A	G	S	P*	G	F	Q	G	L	P*	G	P	A	G	P	P*	G	E	A	G	K	P*
G	E	Q	G	V	P*	G	D	L	G	A	P*	G	P	S	G	A	R	G	E	R	G	F	P*	G	E	R	G	V	E
G	P	P*	G	P	A	G	P	R	G	A	N	G	A	P*	G	N	D	G	A	K	G	D	A	G	A	P*	G	A	P*
G	S	Q	G	A	P*	G	L	Q	G	M	P*	G	E	R	G	A	A	G	L	P*	G	P	K	G	D	R	G	D	A
G	P	K	G	A	D	G	A	P	G	K	D	G	V	R	G	L	T	G	P	I	G	P	P*	G	P	A	G	A	P*
G	D	K	G	E	A	G	P	S	G	P	A	G	P	T	G	A	R	G	A	P*	G	D	R	G	E	P*	G	P	P*
G	P	A	G	F	A	G	P	P*	G	A	D	G	Q	P*	G	A	K	G	E	P*	G	D	A	G	A	K	G	D	A
G	P	P*	G	P	A	G	P	A	G	P	P*	G	P	I	G	N	V	G	A	P*	G	P	K*	G	A	R	G	S	A
G	P	P*	G	A	T	G	F	P*	G	A	A	G	R	V	G	P	P*	G	P	S	G	N	A	G	P	P*	G	P	P*
G	P	A	G	K	E	G	S	K	G	P	R	G	E	T	G	P	A	G	R	P*	G	E	V	G	P	P*	G	P	P*
G	P	A	G	E	K	G	A	P*	G	A	D	G	P	A	G	A	P*	G	T	P	G	P	Q	G	I	A	G	Q	R
G	V	V	G	L	P*	G	Q	R	G	E	R	G	F	P*	G	L	P*	G	P	S	G	E	P*	G	K	Q	G	P	S
G	A	S	G	E	R	G	P	P*	G	P	M	G	P	P*	G	L	A	G	P	V	G	E	S	G	R	E	G	A	P*
G	A	E	G	S	P*	G	R	D	G	S	P*	G	A	K	G	D	R	G	E	T	G	P	A	G	P	P*	G	A	P*
G	A	P*	G	A	P*	G	P	V	G	P	A	G	K	S	G	D	R	G	E	T	G	P	A	G	P	I	G	P	V
G	P	A	G	A	R	G	P	A	G	P	Q	G	P	R	G	B	K*	G	Z	T	G	Z	Z	G	B	R	G	I	K*
G	H	R	G	F	S	G	L	Q	G	P	P*	G	P	P*	G	S	P	G	E	Q	G	P	S	G	A	S	G	P	A
G	P	R	G	P	P*	G	S	A	G	S	P*	G	K	D	G	L	N	G	L	P*	G	P	I	G	P‡	P*	G	P	T
G	R	T	G	D	A	G	P	A	G	P	P*	G	P	P*	G	P	P*	G	P	P*	G	P	P	S	G	G	Y	D	L
S	F	L	P	Q	P	P	Q	Q	Z	K	A	H	D	G	G	R	Y	Y											

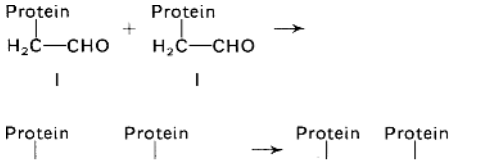
Z*: Pyrrolidoncarbonsäure, P*: 4-Hydroxyprolin, K*: 5-Hydroxylysin, P‡: 3-Hydroxyprolin

[a] Die Sequenz ist aus Sequenzen von Hautkollagen verschiedener Säugetiere abgeleitet, die sich sehr ähnlich sind.



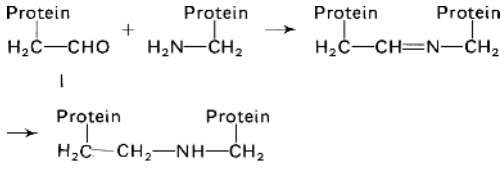
I (12.10)

Die Aldehydseitenketten können eine Aldolkondensation eingehen, der eine Eliminierung von Wasser folgen kann:



II (12.11)

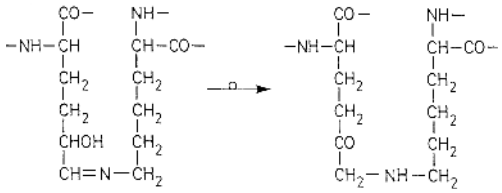
I kann auch mit einem Lysinrest zu einem Aldimin reagieren, das durch Reduktion in peptidgebundenes Lysinonorleucin (III) überführt werden kann:



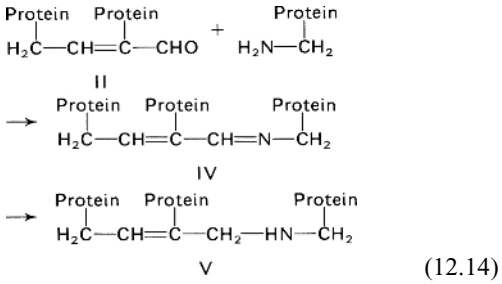
III (12.12)

Bei Beteiligung von Hydroxylysin kann ein primär gebildetes Aldimin unter *Amadori*-Umlagerung (cf. 4.2.4.4.1) in das stabilere β-Aminoketon übergehen (Formel 12.13).

Der Aldehyd II kann ebenfalls mit einem Lysinrest über Dehydromerodesmosin (IV) zu Merodesmosin (V) reagieren (Formel 12.14).

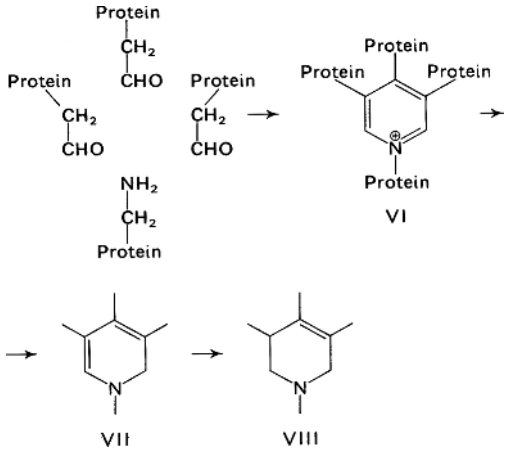


(12.13)



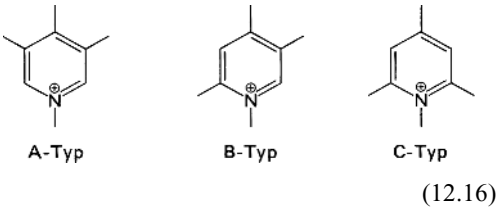
(12.14)

Cyclisierende Reaktionen unter Beteiligung von drei Molekülen I und einem Lysinrest führen zu Pyridinderivaten und den entsprechenden reduzierten Verbindungen, die als Desmosine (VI), Dihydro- (VII) und Tetrahydrodesmosine (VIII) bezeichnet werden (Formel 12.15).



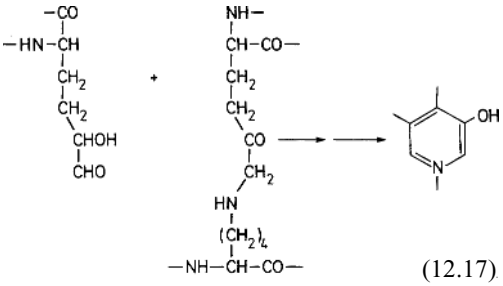
(12.15)

Je nach Ablauf der Kondensationen werden neben den aufgeführten Desmosinen (VI), die als A-Typ bezeichnet werden, auch Ringe mit anderem Substitutionsmuster beobachtet, z.B. B- und C-Typen (Formel 12.16).



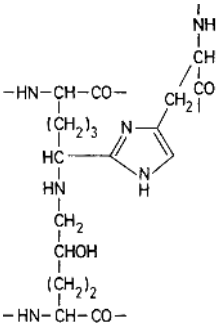
(12.16)

Es wurden auch Pyridinoline nachgewiesen, die wahrscheinlich aus β-Aminoketonen und dem ω-Aldehyd eines Hydroxylysinrestes gebildet werden (Formel 12.17).



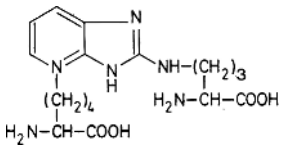
(12.17)

Untersuchungen an Kollagenen aus Rindermuskel zeigten, daß der Pyridinolingehalt mit zunehmendem Alter des Tieres zunimmt und ebenso wie der Kollagengehalt mit der Zartheit negativ korreliert ist. Bei intensiv gemästeten Rindern war der Pyridinolingehalt größer als bei extensiv gemästeten Tieren.
Histidin kann ebenfalls an Vernetzungsreaktionen beteiligt sein, wie der Nachweis von Histidinohydroxylysinonorleucin zeigt (Formel 12.18).



(12.18)

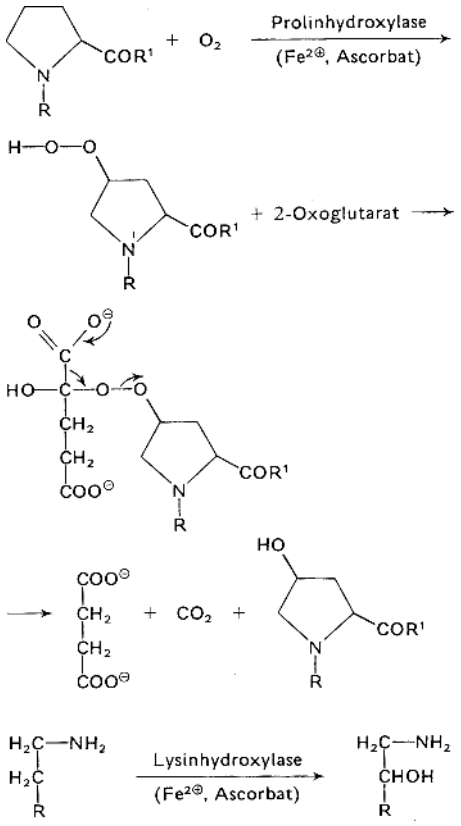
Auch wurde aus Kollagen die Aminosäure Pentosidin erhalten, die eine unter Beteiligung einer Pentose erfolgte Verknüpfung von Lysin und Arginin anzeigt:



(12.19)

Alle geschilderten Reaktionen können auch unter Beteiligung von Hydroxylysinresten ablaufen. Von allen erwähnten Verbindungen wurden Hydroxylysinonorleucin und Dihydroxylysinonorleucin in signifikanten Mengen aus Kollagen isoliert.

Bei der Biosynthese des Kollagens (Abb. 12.20, a–h) werden beim Typ I zunächst Pro-α^1- und Pro-α^2-Ketten synthetisiert, bei denen es sich um am N-Terminus bis zu 25% verlängerte α^1- und α^2-Ketten handelt (a). Sofort nach der Ablösung der Ketten vom Polysom erfolgt die Hydroxylierung von Prolin- und Lysinresten (cf. Formel 12.20).



(12.20)

Anschließend erfolgt eine Ausrichtung der Ketten unter Zusammenlagerung von zwei Pro-α^1- und einer Pro-α^2-Kette und Ausbildung der helicalen Strukturen (b–d). Für diesen Vorgang der Ordnung der Peptidketten scheint den verlängerten N-Termini besondere Bedeutung zuzukommen. Zwischen ihnen bilden sich in dieser Phase auch Disulfidbindungen aus, die offensichtlich zur Stabilisierung der komplexen Struktur bei-

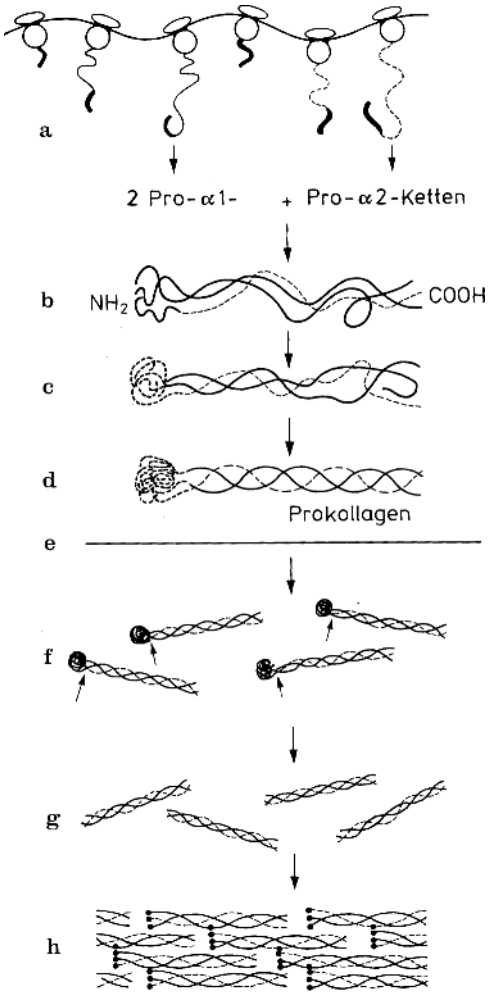
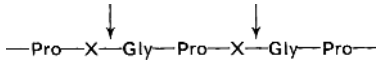


Abb. 12.20. Schema der Biosynthese von Kollagen (nach *Bornstein*, 1974). **a** Polysom, **b** Hydroxylierung, **c** Ausrichtung der Ketten, **d** Bildung von Disulfidbindungen, **e** Zellmembran, **f** Ausscheidung, **g** limitierte Hydrolyse zu Tropokollagen, **h** Ausbildung von Kollagenfasern, Quervernetzung

tragen. Das Prokollagen wird nun glykosyliert, durch die Zellmembran (e) ausgeschieden und unter Entfernung der erwähnten N-Termini durch limitierte Proteolyse (f) in Tropokollagen (g) überführt, das sich in der geschilderten Weise zu Kollagenfasern (h) zusammenlagert. auf dieser Stufe erfolgt dann auch die kovalente Vernetzung von Peptidketten durch Lysinoxidation und deren Folgereaktionen.

Kollagen ist quellbar, aber nicht löslich. Enzymatisch wird es durch eine Reihe von Kollagenasen unterschiedlicher Herkunft und Spezifität mehr oder weniger weitgehend hydrolysiert. Eine zu den Metallproteinasen gehörende Wirbeltierkollagenase spaltet z.B. bevorzugt eine Bindung in nativem Kollagen, während die Kollagenase aus *Clostridium histolyticum*, ebenfalls eine Metallproteinase, bevorzugt vor Glycinresten spaltet, so daß Tripeptide resultieren:



(12.21)

Es sind auch zu den Serinproteinasen gehörende kollagenolytische Enzyme bekannt.

Denaturiertes Kollagen, wie es bei der Fleischreifung durch die Einwirkung von Milchsäure entsteht, ist auch durch lysosomale Enzyme spaltbar, z.B. durch eine lysosomale Kollagenase und durch die Cysteinproteinase Cathepsin B_1. Thermisch denaturiertes Kollagen wird durch Pepsin und Trypsin angegriffen.

Eine charakteristische Eigenschaft von Kollagen ist das Schrumpfen beim Erhitzen (Kochen und Braten von Fleisch). Die Schrumpftemperatur (T_S) hängt von der Art des Kollagens ab und liegt z.B. für Fischkollagen bei ca. 45 °C, für Säugetierkollagen bei 60–65 °C. Beim Erhitzen von nativem Kollagen auf $T > T_2$ erfolgt eine je nach Quervernetzung mehr oder weniger weitgehende Auffaltung der Tripelhelices unter Bildung von löslicher Gelatine. Beim Abkühlen erfolgt in Abhängigkeit von der Konzentration der Gelatinelösung und vom Temperaturgradienten wieder ein Übergang zu geordneten Strukturen. Abb. 12.21 gibt die Verhältnisse schematisch wieder. Bei niedriger Konzentration erfolgt überwiegend eine intramolekulare Rückfaltung einzelner Ketten. Bei höherer Konzentration und langsamer Abkühlung kommt es zur Rückbildung von Strukturen, die denen des Ausgangsmaterials ähnlich sind. Bei hoher Konzentration und schneller Abkühlung entstehen Strukturen, bei denen alternierend kurze helicale Abschnitte und ungeordnete Abschnitte auftreten. Diese Strukturen können große Mengen an Wasser immobilisieren. Es sind Gelatinegele.

Der geschilderte Übergang Kollagen → Gelatine erfolgt beim Kochen und Braten von Fleisch. Das Ausmaß der Gelatinierung hängt von der Quervernetzung des Kollagens und damit vom Alter des Tieres ebenso ab wie vom Erhitzungsprozeß (Temperatur, Zeit, Druck).

Gelatine spielt als Geliermittel eine Rolle. Sie wird technisch aus Knochen oder Haut durch alkalischen und/oder sauren Aufschluß und nachfolgende Wasserextraktion gewonnen. Je nach Herstellungsprozeß werden Produkte mit unterschiedlichen Molekulargewichten und davon abhängig mit unterschiedlichen Ge-

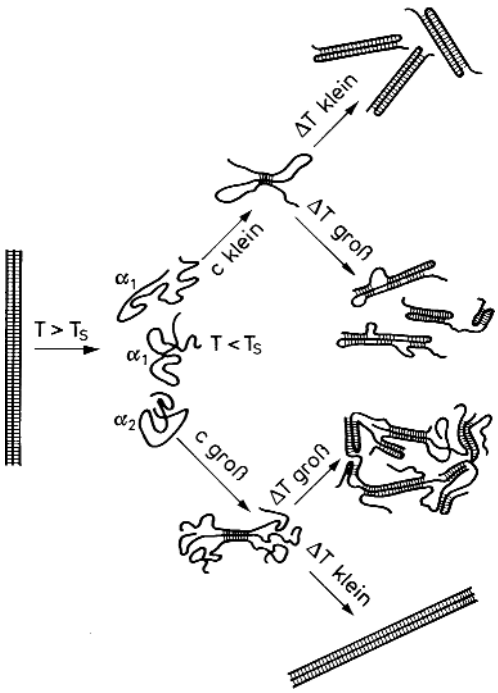


Abb. 12.21. Schema des Übergangs Kollagen → Gelatine (nach *Traub* und *Piez*, 1971)
(T_S: Schrumpftemperatur, T: Temperatur, c: Konzentration; cf. Text)

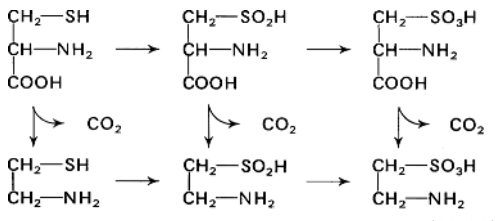
liereigenschaften erhalten, die als Speisegelatine oder in anderen Industriezweigen (Filmindustrie) Verwendung finden.

12.3.2.3.2 Elastin

Elastin kommt vergesellschaftet mit Kollagen in kleineren Mengen im Bindegewebe vor. Es handelt sich um ein nicht quellbares, sehr resistentes Protein (M_r 70 000) mit gummiähnlichen Eigenschaften. Tab. 12.6 zeigt, daß die Aminosäurezusammensetzung von der des Kollagens abweicht. Die basischen und sauren Aminosäuren treten zurück, z.B. fehlt Hydroxylysin, dafür sind Aminosäuren mit unpolaren Seitenketten (Ala, Val) stark erhöht. Dieser Unterschied erklärt das im Gegensatz zu Kollagen fehlende Quellvermögen beim Erhitzen in Wasser. Die elastischen Eigenschaften beruhen auf sehr festen Quervernetzungen, an denen die beim Kollagen beschriebenen Desmosine (cf. Formel 12.15) beteiligt sind.
Elastin wird durch die vom Pankreas produzierte Serinproteinase Elastase hydrolysiert. Das Enzym spaltet bevorzugt Peptidbindungen, an denen die Carbonylgruppen von Aminosäureresten mit unpolaren nichtaromatischen Seitenketten beteiligt sind.

12.3.3 Freie Aminosäuren

Frischer Rindermuskel enthält freie Aminosäuren in Mengen von 0,1–0,3% (bezogen auf Frischgewebe). Alle Proteinbausteine sind in kleinen Mengen (< 0,005%) nachweisbar, Alanin (0,01–0,05%) und Glutaminsäure (0,01 bis 0,05%) treten stärker hervor.
Zur Fraktion der freien Aminosäuren wird auch Taurin (I) gerechnet, das mit 0,02–0,1% den Hauptanteil stellt und das aus Cystein über Cysteinsäure oder auf einem Nebenweg über Cysteamin und Hypotaurin (II) gebildet wird:



(12.22)

Biochemisch hat Taurin Bedeutung für die Derivatisierung von Gallensäuren (Taurocholsäure, Taurodesoxycholsäure). Ihm werden auch Neurotransmitterfunktionen zugeschrieben.

12.3.4 Peptide

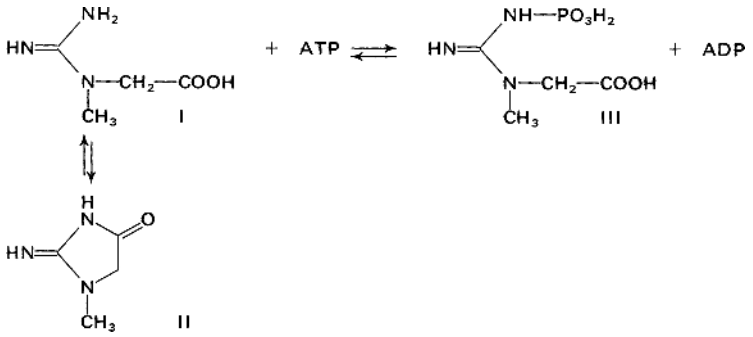
Die für Muskel charakteristischen β-Alanylhistidinpeptide Carnosin, Anserin und Balenin wurden in Abschnitt 1.3.4.1 behandelt. Ihr Beitrag zum Geschmack wird unter 12.9.1 diskutiert.

12.3.5 Amine

Methylamin ist in frischem Rindermuskel in Mengen von 2 mg/kg vorhanden, andere flüchtige aliphatische Amine (Dimethyl-, Trimethyl-, Ethyl-, Diethyl-, Isopropylamin) sind in Spuren nachweisbar. Von den aus der Decarboxylierung von Aminosäuren hervorgehenden biogenen Aminen (cf. 10.2.8.3) wurden Histamin, Tyramin, Putrescin und Cadaverin in Rind- und Schweinefleisch identifiziert. Da es sich um mikrobielle Stoffwechselprodukte handelt, wurden sie als Indikatoren für die mikrobielle Qualität vorgeschlagen und im *biogenic amine index* (BAI = Konzentration der vier Amine in mg/kg) zusammengefaßt. Ein BAI-Wert < 5 zeigt unbelastetes Fleisch an, 5–20 (akzeptabel, beginnender mikrobieller Befall), 20–50 (mindere Qualität), > 50 (verdorbenes Fleisch). Bei fermentierten Fleischprodukten sind die BAI-Werte naturgemäß höher; für Salami wurde eine Grenze von 500 mg/kg vorgeschlagen.
Zu den biogenen Aminen gehören noch Spermidin [N-(3-Aminopropyl)-1,4-butandiamin] und Spermin [N,N′-Bis-(3-aminopropyl)-1,4-butandiamin], die biogenetisch aus Putrescin gebildet werden und zu den Inhaltsstoffen von Fleisch gehören. Hauptverbindung ist Spermin, dessen Konzentration im Bereich von 25–65 mg/kg liegt.

12.3.6 Guanidine

Kreatin und Kreatinin (I, II in Formel 12.23) sind charakteristische Bestandteile des Muskels und werden deshalb zum Nachweis von Fleischextrakt

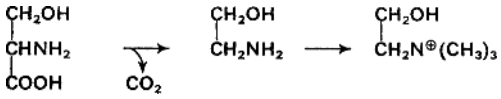


(12.23)

in Lebensmitteln herangezogen. Die Mengen liegen im frischen Rindermuskel bei 0,3–0,6% (I) und 0,02–0,04% (II).
Im lebenden Muskel liegen 50–80% des Kreatins als Kreatinphosphat (III) vor, das mit ATP im Gleichgewicht steht, dessen Einstellung von der Kreatin-Kinase beschleunigt wird. Verbindung III dient als Energiespeicher (Freie Enthalpie der Hydrolyse $\Delta G^0 = -42{,}7$ kJ/mol; ATP: $\Delta G^0 = -29{,}7$ kJ/mol). Post mortem, wenn ATP nicht mehr in größeren Mengen über oxidative Prozesse nachgeliefert wird, fällt die Konzentration an Kreatinphosphat innerhalb weniger Stunden sehr stark ab.

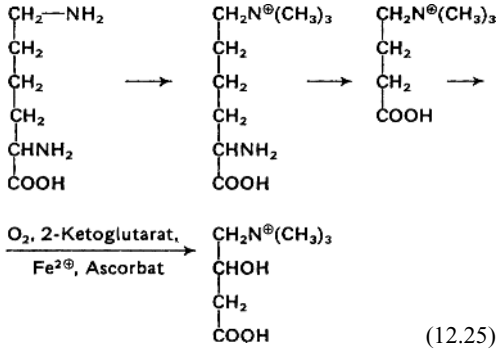
12.3.7 Quartäre Ammoniumverbindungen

Cholin und Carnitin kommen in Mengen von 0,02–0,06% und 0,05–0,2% (bezogen auf Frischgewebe) im Muskel vor. Cholin wird aus Serin über Colamin gebildet:



(12.24)

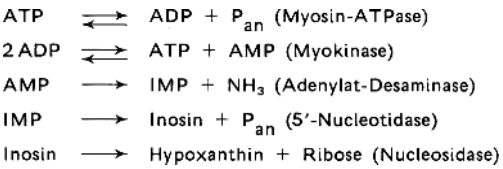
Carnitin entsteht aus Lysin über ε-N-Trimethyllysin und Butyrobetain (Formel 12.25).
Biochemisch sind die Fettsäureester des Carnitins von Bedeutung, die mit den Fettsäureestern des Coenzyms A im Gleichgewicht stehen. Sie können die Mitochondrienmembran passieren und dienen deshalb zum Antransport der Fettsäuren und zum Abtransport der bei der Oxidation gebildeten Essigsäure.



(12.25)

12.3.8 Purine und Pyrimidine

Die Gesamtmenge an Purinen im frischen Rindermuskel liegt bei 0,1–0,25% (bezogen auf Frischgewebe). Das in lebendem Muskel überwiegende ATP wird *post mortem* in Abhängigkeit vom Zustand des Tieres und von der Temperatur mehr oder weniger schnell über die folgenden Reaktionen zu Inosin-5'-monophosphat (IMP) abgebaut, das dann langsamer über Inosin in Hypoxanthin übergeht (Tab. 12.9):



(12.26)

In Tab. 12.10 sind am Beispiel des *M. psoas* vom Kaninchen Daten über die postmortalen Veränderungen der Nucleotidfraktion und einiger anderer wichtiger Inhaltsstoffe enthalten.

Tabelle 12.9. Purine und Pyrimidine im frischen Rindermuskel

Verbindung	Menge (%)
Inosin-5′-phosphat	0,02–0,2[a]
Inosin	Spuren
Hypoxanthin	0,01–0,03
Adenosin-5′-phosphat	0,001–0,01
Adenosin-5′-diphosphat Adenosin-5′-triphosphat	< 0,3[b]
Nicotinamid-adenin-dinucleotid	0,1
Guanosin-5′-phosphat	0,002
Cytidin-5′-phosphat	0,001
Uridin-5′-phosphat	0,002

[a] Bis ca. 1 h post mortem ist kein IMP vorhanden.

[b] Konzentration fällt *post mortem* je nach Kühlung und sonstigen Bedingungen mehr oder weniger schnell ab.

Tabelle 12.10. Postmortale Konzentrationsänderungen bei einigen Inhaltsstoffen des *M. psoas* vom Kaninchen

Verbindung	µmol/g Frischgewebe	
	lebender Muskel	post-rigor-Muskel
Totaler säurelöslicher Phosphor	68	68
Anorganisches Phosphat	< 12	> 48
Adenosintriphosphat	9	< 1
Adenosindiphosphat	1	< 1
Inosinmonophosphat	< 1	9
Kreatinphosphat	20	< 1
Kreatin	23	42
NAD/NADP	2	1
Glykogen	50	< 10
Glucose-1-phosphat	< 1	< 1
Glucose-6-phosphat	5	6
Fructose-1,6-diphosphat	< 1	< 1
Milchsäure	10	100

Die mit dem Übergang ATP → IMP verbundenen Änderungen im Wasserbindungsvermögen von Fleisch werden im Abschnitt 12.5 behandelt. Pyrimidinnucleotide treten gegenüber den Purinderivaten stark zurück (Tab. 12.9).

12.3.9 Organische Säuren

Die vorherrschende Säure des Muskels ist die durch Glykolyse gebildete Milchsäure (0,2–0,8% im Frischgewebe), gefolgt von Glykolsäure (0,1%) und Bernsteinsäure (0,05%). Andere Säuren des Citratcyclus sind nur in sehr kleinen Mengen nachweisbar.

12.3.10 Kohlenhydrate

Der Glykogengehalt des Muskels schwankt sehr stark (0,02–1% des Frischgewebes) und hängt vom Alter und Zustand des Tieres bei der Schlachtung ab. Der Abfall *post mortem* erfolgt unterschiedlich schnell.

Zucker sind nur in Mengen von 0,1–0,15% vorhanden, wovon 0,1% auf Glucose-6-phosphat und andere Zuckerphosphate entfallen, der Rest auf Glucose (0,009–0,09%), Fructose und Ribose.

12.3.11 Vitamine

Tab. 12.11 orientiert über die wasserlöslichen Vitamine in Fleisch.

Tabelle 12.11. Vitamine im Rindermuskel

Verbindung	mg/kg Frischgewebe
Thiamin	0,6–1,6
Riboflavin	1–3
Nicotinsäureamid	40–120
Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin	1–4
Pantothensäure	4–10
Folsäure	0,03
Biotin	0,05
Cobalamin	0,01–0,02
α-Tocopherol	4,8
Retinol	0,2
Vitamin K	0,13

12.3.12 Mineralstoffe

Tab. 12.12 orientiert über die Mineralstoffe in Fleisch. Daten über das Vorkommen von

Tabelle 12.12. Mineralstoffe im Rindermuskel

Element	% im Frischgewebe	Element	% im Frischgewebe
K	0,25–0,4	Zn	0,001–0,008
Na	0,07–0,2	P (als	
Mg	0,015–0,035	P_2O_5)	0,30–0,55
Ca	0,005–0,025	Cl	0,04–0,1
Fe	0,001–0,005		

löslichem und unlöslichem Eisen in Fleisch verschiedener Tierarten sind in Tab. 12.3.12 zusammengestellt. Die übrigen Spurenelemente, deren Gehalt bei 1 mg/kg Frischgewebe liegt, sind nicht einzeln aufgeführt.

12.4 Postmortale Veränderungen im Muskel

Unmittelbar nach Eintritt des Todes ist der Muskel weich, schlaff und trocken und kann unter leichter Belastung (5–15 kPa) reversibel gedehnt werden. Nach einigen Stunden tritt die Totenstarre (Rigor mortis) ein. Der Muskel ist nur unter starker Belastung (> 200 kPa) dehnbar und wird feucht bis naß. Der Rigor kann in verschiedenen Stadien der Kontraktion oder Dehnung eintreten. Er löst sich nach einiger Zeit, und der Muskel kann nun wieder leicht gedehnt werden, allerdings irreversibel. Aus dem Muskel ist Fleisch mit mehr oder weniger zarter Konsistenz entstanden. Verursacht wird dieser Vorgang durch komplizierte proteolytische Reaktionen, die unter 12.4.3 diskutiert werden.

12.4.1 Rigor mortis

Mit der Unterbrechung des Blutkreislaufs endet die Sauerstoffversorgung des Muskels. Es entwickeln sich anaerobe Bedingungen. Die vorhandenen energiereichen Phosphate (Kreatinphosphat, ATP, ADP) werden abgebaut. Die Glykolyse, deren Geschwindigkeit vom pH-Wert, von der Temperatur und vom vorhandenen Glykogen abhängt, ist der einzige energieliefernde Prozeß. Die gebildete Milchsäure bleibt im Muskel liegen. Der pH-Wert fällt von ca. 6,5 auf etwa 5,5.

Tab. 12.10 orientiert am Beispiel des *M. psoas* vom Kaninchen über die Konzentrationsverschiebungen wichtiger Inhaltsstoffe *post mortem*. Abb. 12.22 gibt am Beispiel des *M. longissimus dorsi* und des *M. psoas* vom Rind den zeitlichen Verlauf des Abfalls von pH-Wert, Kreatinphosphat und ATP wieder, der in verschiedenen Muskeln durchaus unterschiedlich ist.

Der Muskel verliert seine Dehnbarkeit mit zunehmendem ATP-Abbau sehr schnell (Abb. 12.22). Er wird hart (Totenstarre, *Rigor mortis* cf. 12.3.2.1.6 und 12.3.2.1.7) und feucht bis naß. Die Erschöpfung der Energiereserven hat zur Folge, daß Calciumionen, die in den Mitochondrien und im sarkoplasmatischen Retikulum gespeichert sind, sich in der gesamten intrazellulären Matrix verteilen. Der *Rigor mortis* entwickelt sich beim Rind in 10–24 h, beim Schwein in 4–18 h und beim Huhn in 2–4 h.

Die Geschwindigkeit des pH-Abfalls und auch der erreichte End-pH-Wert sind für das Wasserbindungsvermögen und damit für die Qualität des Fleisches von entscheidender Bedeutung. Abb. 12.23 zeigt, daß bei schneller und inten-

Tabelle 12.13. Vorkommen von Eisen im Fleisch verschiedener Tierarten

Tierart	Konzentration (μg/g)[a]		Verteilung des löslichen Fe (%)[a]			
	Unlösliches Fe	Lösliches Fe	Ferritin	Hämoglobin	Myoglobin	Freies Fe
Rind (Rumpsteak)	5,9	20,0	1,6	6,0	89,0	3,4
Schwein (Lende)	3,0	3,6	8,4	22,2	64,0	5,4
Lamm (Lende)	5,9	12,3	7,3	13,0	74,0	5,7
Huhn (Keule)	4,7	3,4	26,4	55,7	12,1	5,8

[a] Mittelwert aus drei Fleischproben.

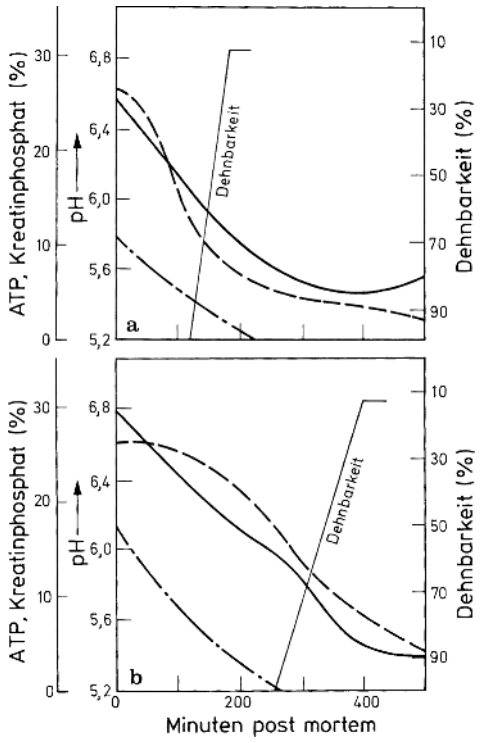


Abb. 12.22. Postmortale Veränderungen im Rindermuskel. **a** *M. longissimus dorsi*, **b** *M. psoas*; ——: pH-Wert, – – –: ATP in % des gesamten säurelöslichen Phosphats, –·–·–: Kreatinphosphat in % des gesamten säurelöslichen Phosphats (nach *Hamm*, 1972)

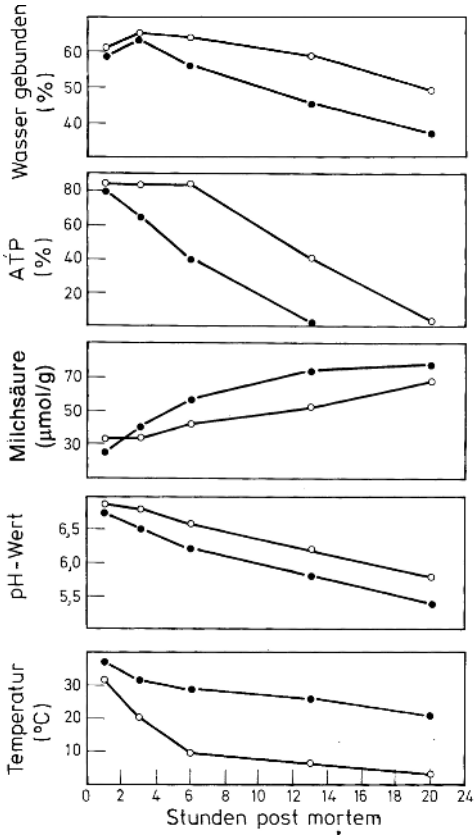


Abb. 12.23. Einfluß der Temperatur auf postmortale Veränderungen im Rindermuskel. *M. semimembranosus*, ●—●: normale Kühlung, Tierkörper während der ersten Stunden p.m. bei 2–4 °C gehalten, dann Hinterviertel entnommen und 10 h bei 14 °C, anschließend bei 2 °C gehalten; ○—○: Eiskühlung, Hinterviertel 11 h im Eisbrei, anschließend bei 2 °C gehalten. Temperaturmessung in 4 cm Tiefe; gebundenes Wasser auf Gesamtwasser, Milchsäure auf Frischgewicht, ATP auf Gesamtnucleotid bezogen (nach *Disney* et al., 1967)

siver Kühlung des Muskels *post mortem* das Wasserbindungsvermögen deutlich höher ist als bei langsamen Temperaturabfall.

12.4.2 Fleischfehler (PSE- und DFD-Fleisch)

Ein sehr schneller ATP- und pH-Abfall (Abb. 12.24) kann bei Schweinemuskel zu wäßrigem, blassen Fleisch mit niedrigem Wasserbindungsvermögen führen (PSE-Fleisch: *pale, soft, exudative*). PSE-Fleisch hat geringe Festigkeit, erleidet große Gewichtsverluste beim Abhängen und große Abtropfverluste beim Auftauen nach Einfrieren. Das Auftreten dieses Fleischfehlers ist typisch für Schweine mit genetisch bedingter Streßempfindlichkeit, wenn sie vor dem Schlachten Belastungen, bedingt durch Transport, Temperaturschwankungen, Angst etc., ausgesetzt sind. Es erfolgt kurz vor oder während der Schlachtung ein abnorm schneller ATP-Abbau, der eine erhöhte Glykolysegeschwindigkeit induziert.

Der pH-Wert sinkt schnell und die Körpertemperatur, die normalerweise abfallen würde (von 38 °C auf 36 °C in 45 min *post mortem*), steigt infolge des intensivierten Stoffwechsels auf 40–41 °C.

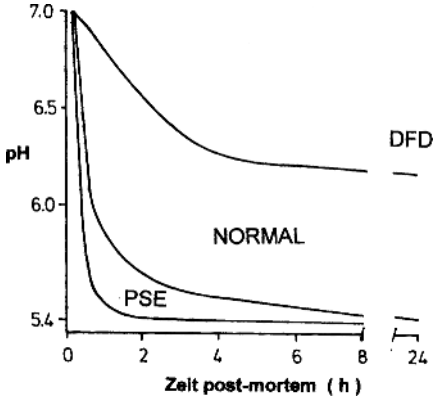


Abb. 12.24. Postmortaler pH-Abfall in normalem Fleisch, PSE-Fleisch und DFD-Fleisch beim Schwein (nach *Moss*, 1992)

Tabelle 12.14. Unterschiede zwischen normalem und fehlerhaftem Fleisch[a]

	Beschaffenheit	pH_1	pH_{24}	ATP	Glykogen	Lactat
Normalfleisch		6,5	5,8	2,2	6,2	4,7
PSE-Fleisch	blaß, wäßrig, schlaffe Konsistenz	5,6	5,6	0,3	1,9	9,0
DFD-Fleisch	dunkel, klebrig feste Konsistenz	6,5	6,3	1,1	1,5	4,0

[a] *M. longissimus dorsi*. vom Schwein. Mittelwerte (mg/g Muskel) 1 h post mortem, pH-Werte 1 h (Anfangs-pH-Wert, pH_1) und 24 h (End-pH-Wert, pH_{24}) post mortem.

Fallender pH-Wert und hohe Temperatur führen zur Proteindenaturierung. Lösliche Proteine fallen aus und streuen Licht: das Fleisch erscheint blasser, trotz des unveränderten Myoglobin-Gehaltes. Gleichzeitig desintegrieren Zellmembranen, so daß sich der Wasserverlust beschleunigt. PSE-Schweinefleisch verliert in 3 Tagen bis zu 15% Tropfsaft, Normalfleisch nur ca. 4%.

Das Auftreten von dunklem, klebrigen Schweinefleisch (DFD-Fleisch: *dark, firm, dry*) ist ebenfalls für streßanfällige Tiere charakteristisch. Da das Glykogen durch den Streß weitgehend aufgebraucht ist, entsteht nach der Schlachtung nur wenig Milchsäure, so daß der pH kaum abfällt (Abb. 12.24). Die bei dem höheren pH stärker gequollenen Mikrofibrillen binden mehr Wasser (trockene Textur). Dieser Effekt und die größere Stabilität des Oxymyoglobins bei höherem pH (cf. 12.3.2.2.3) lassen die Farbe dunkler erscheinen als bei normalem Fleisch. Durch den relativ hohen pH-Wert ist DFD-Fleisch mikrobiell anfällig und deshalb für Rohfleischwaren nicht geeignet.

Einige für normales und fehlerhaftes Fleisch charakteristische Daten sind in Tab. 12.14 zusammengefaßt. Beide Fleischfehler können an verschiedenen Muskeln des gleichen Tieres auftreten. Der PSE-Effekt spielt beim Rindermuskel keine Rolle, da hier Energie aus dem Fettstoffwechsel zur Verfügung steht, so daß der Glykogenabbau langsamer erfolgt. Beim Schweinemuskel läßt er sich durch vorsichtige Behandlung streßempfindlicher Tiere und rasche Abkühlung des Tierkörpers vermeiden.

12.4.3 Fleischreifung

Der *Rigor mortis* löst sich beim Rindermuskel 2–3 Tage *post mortem*. Die anschließende Reifungsphase (*aging*), die für zarte Konsistenz und Aromabildung wesentlich ist, erfordert je nach Temperatur unterschiedliche Zeiten. Bei Temperaturen um 3 °C (−1 °C bis + 7 °C) dauert die Reifung bei Geflügel mindestens 36 h, bei Schwein 60 h, bei Kalb 7 d und bei Rind 14 d. Neben der Tierart beeinflussen das Tieralter (Grad der Quervernetzung des Kollagens) und die freigesetzten Enzyme die Dauer der Reifung. Während der Reifung steigt der pH-Wert leicht an, das Wasserbindungsvermögen nimmt etwas zu und der Saftaustritt beim Erhitzen etwas ab. Die Reifung oder Alterung ist mit morphologischen Änderungen verbunden, die in erster Linie das Cytoskelett betreffen. Mikroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Z-Linien, die als Querstruktur (cf. 12.2.1) die einzelnen Sarkomeren in der Muskelfibrille voneinander trennen, beim Reifen aufgebrochen werden. Außerdem werden die fibrillären Proteine Titin und Desmin abgebaut. Stabil sind dagegen die kontraktilen Proteine Myosin und Aktin. Sie werden erst bei Temperaturen über 25 °C angegriffen. Auch das außerhalb der Muskelzellen vorkommende Bindegewebe bleibt intakt.

Der Abbau der myofibrillären Proteine wird von Endopeptidasen katalysiert. Diskutiert wird

Tabelle 12.15. An der Fleischreifung beteiligte Endopeptidasen

Herkunft	Enzym	M_r	pH-Bereich	Hydrolyse
Sarcoplasma	μ-Calpain[a]	110 000	6,5–7,5	Proteine der Z-Linie
	m-Calpain[a]	110 000	6,5–7,5	Proteine der Z-Linie
Lysosomen	Kathepsin B[a]	25 000	3,5–6,0	
	Kathepsin L[a]	28 000	3,0–6,0	Mysosin, Actin,
	Kathepsin D[b]	42 000	3,0–6,0	Troponin, Kollagen

[a] Cystein-Endopeptidase.
[b] Asparaginsäure-Endopeptidase.

die Mitwirkung der in Tab. 12.15 aufgeführten Enzyme. Besonderes Augenmerk gilt dem μ-Calpain, das ebenso wie das m-Calpain von den während der Rigor-Phase freigesetzten Ca-Ionen aktiviert wird. Beide Calpaine sind Cystein-Endopeptidasen, die aus einer großen (80 kDa) und einer kleinen Untereinheit (28 kDa) bestehen. Die große Untereinheit enthält das aktive Zentrum. Die beiden Calpaine unterscheiden sich in der Ca-Konzentration, die für ihre Aktivierung erforderlich ist. μ-Calpain benötigt etwa 30 μmol/l, m-Calpain 250–270 μmol/l. Die Aktivität der Calpaine wird u.a. von ihrem endogenen Inhibitor Calpastatin reguliert. Diskutiert wird, daß die Calpaine bei der Fleischreifung mit den in Tab. 12.15 angegebenen Kathepsinen synergistisch co-operieren. Auch die meisten Kathepsine sind Cystein-Endopeptidasen, die dem Papain ähneln. Ihre endogen vorkommenden Inhibitoren sind die Cystatine. Insgesamt sind die Vorgänge bei der Fleischreifung so unübersichtlich, daß es noch nicht gelungen ist, Marker zu definieren, die geeignet sind, die Entwicklung der Zartheit des Fleisches vorherzusagen.

12.5 Wasserbindungsvermögen von Fleisch

Muskelgewebe enthält bei einem Proteinanteil von 20–22% ca. 74–76% Wasser, das sind 350–360 g Wasser/100 g Protein. Der Anteil an Hydratwasser ist klein, er liegt bei Proteinen im allgemeinen bei 16–22 g Wasser/100 g Protein. Das übrige Wasser des Muskels, d.h. ca. 95%, wird durch die schmalen Kanäle zwischen den Filamenten gehalten. Veränderungen im Wassergehalt sind mit einer Quellung oder Schrumpfung der Myofibrillen verbunden. Der Quellungszustand oder das Wasserbindungsvermögen dieses Proteingels hängt von Art und Umfang der Wechselwirkungen zwischen den Peptidketten ab, die über hydrophobe Bindungen, Wasserstoffbrücken und Ionenbindungen, gegebenenfalls unter Beteiligung zweiwertiger Metallionen erfolgen. Abnahme dieser Wechselwirkungen führt zur Quellung, Zunahme zur Entquellung (Synärese) des Gels.

Die durch NaCl bedingte transversale Quellung der Myofibrillen wurde durch Phasenkontrastlichtmikroskopie sichtbar gemacht. Beim Spülen mit 0,6–1,0 mol/l NaCl werden zunächst die Zentren der aus Myosinpolymeren (dicke Filamente) aufgebauten A-Banden (cf. 12.3.1 und 12.3.2.1.1) und mit steigender Konzentration die gesamten Banden extrahiert. Der Durchmesser der Myofibrillen steigt um das 2,5fache, entsprechend einer 6fachen Volumenvergrößerung. Als Ursache für diese Veränderungen sind die Depolymerisation der dicken Filamente zu löslichen Myosinmolekülen und die Schwächung der Bindung der Myosinköpfe an Actin anzusehen. Weiterhin dürfte eine Lockerung transversaler Strukturelemente (M-Linie, Z-Linie, cf. 12.3.2.1.5) erfolgen, die eine Ausdehnung der Myofibrillen erleichtert.

Das Wasserbindungsvermögen von Fleisch, das für viele technische Prozesse von großer Bedeutung ist, hängt vom pH-Wert und vom Ionenmilieu ab (cf. 1.4.3.1 und 1.4.3.3).

Die Gesamtladung eines Proteins und damit elektrostatische Wechselwirkungen sind am

isoelektrischen Punkt am größten. Die Quellung von Fleisch durchläuft deshalb im Bereich von pH 5–5,5 ein Minimum (cf. Abb. 12.25).

Zusatz von Salzen führt infolge bevorzugter Anionenbindung zu einer Verschiebung des isoelektrischen Punktes bzw. Quellungsminimums in Richtung auf kleinere pH-Werte. Das bedeutet erhöhte Wasserbindung in Gegenwart von Salzen bei allen pH-Werten, die größer als der isoelektrische Punkt von ungesalzenem Fleisch sind (cf. Abb. 12.26).

Das große Wasserbindungsvermögen des Muskels unmittelbar nach der Schlachtung („Fleisch in schlachtwarmem Zustand") ist auf die vor Eintritt des *Rigor mortis* hohe ATP-Konzentration zurückzuführen. Mit zunehmenden ATP-Abbau nehmen die Rigidität zu und das Wasserbindungsvermögen ab (cf. Abb. 12.27). Zusatz von ATP zu Muskelhomogenaten vor Einsetzen des

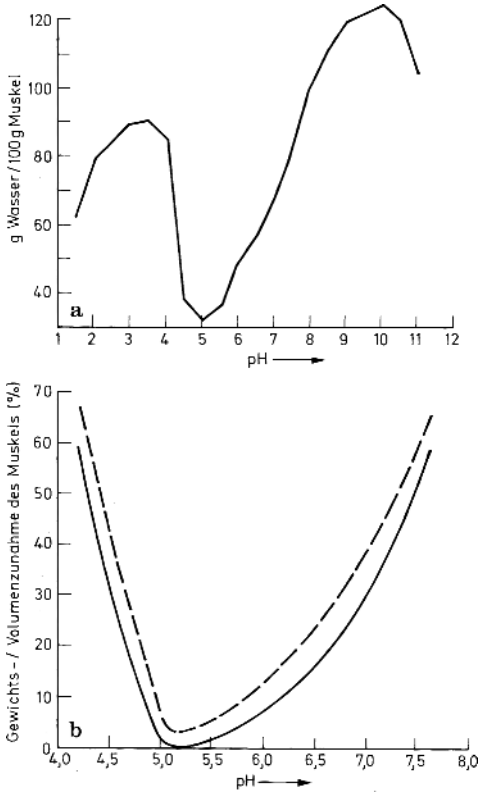


Abb. 12.25. pH-Abhängigkeit der Quellung bei Fleisch. **a** Rindermuskelhomogenat, 5 d p.m.; **b** Rindermuskel in Würfeln. 3 mm Kantenlänge, – – – Gewichtszunahme, —— Volumenzunahme (nach *Hamm*, 1972)

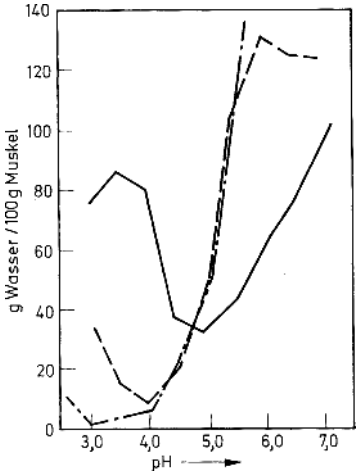


Abb. 12.26. Abhängigkeit der Quellung bei Fleisch von Salzzusätzen. Rindermuskelhomogenat, Ionenstärke der zugesetzten Salze im Homogenat μ = 0,20. —— Kontrolle, – – – NaCl, –·–·– NaSCN (nach *Hamm*, 1972)

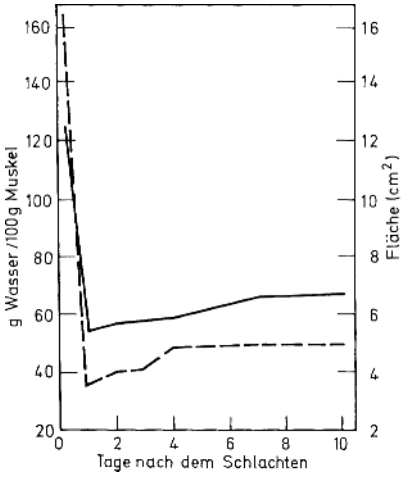


Abb. 12.27. Wasserbindungsvermögen und Rigidität von Rindermuskel. —— Wasserbindungsvermögen; – – – Rigidität, angegeben als die Fläche, die das Homogenat beim Pressen zwischen Filterpapier unter Standardbedingungen einnimmt (nach *Hamm*, 1972)

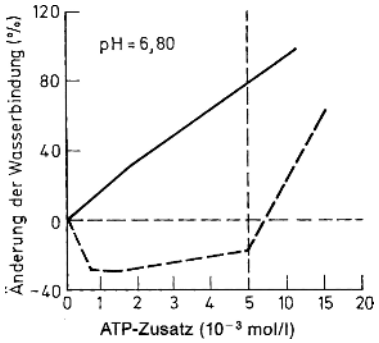


Abb. 12.28. Abhängigkeit der Quellung bei Fleisch von ATP-Zusätzen. Rindermuskelhomogenat, pH 6,8, —— 2 h p.m.; – – – 4 d p.m. (nach *Hamm*, 1972)

Rigor mortis bewirkt eine Quellung (cf. Abb. 12.28). Zusatz von ATP zu einem Homogenat aus Muskel im Zustand post rigor führt in niedriger Konzentration zur Kontraktion und damit zur Entquellung, in höherer Konzentration zur Quellung (cf. Abb. 12.28). Der Quellungseffekt ist allerdings nur von kurzer Dauer, da unter ATP-Abbau bald Kontraktion und Entquellung eintreten. Insgesamt demonstrieren die Versuche den auf einer Dissoziation von Actin-Myosin-Komplexen beruhenden Weichmachereffekt von ATP (cf. 12.3.2.1.6 und 12.3.2.1.7). Dem auf Grund hoher ATP-Konzentration und hohem pH-Wert großen Wasserbindungsvermögen von schlachtwarmem Fleisch steht das geringe Wasserbindungsvermögen von Fleisch post rigor gegenüber.

12.6 Fleischarten, Lagerung und Verarbeitung von Fleisch

Moderne Schlachtbetriebe arbeiten mit einem hohen Automationsgrad. Die angelieferten Tiere werden nach der Betäubung, die elektrisch, durch Bolzenschuß oder mit CO_2 erfolgt, in Entblutekarussellen entblutet. Das Blut (3–4% des Lebendgewichtes) kann in Blutplasma (60–70%) und -konzentrat (30–40%, Hämoglobin) aufgearbeitet werden. Die Tierkörper gelangen über Brühbottiche und Enthaarungsmaschinen zu Hautabziehmaschinen. Danach werden die Tiere ausgenommen, wobei die roten Organe und das Magen/Darm-Paket getrennt der Weiterverarbeitung zugeführt werden. Die Tierhälften durchlaufen einen Schocktunnel (Lufttemperatur –4 bis −10 °C, 1–2 h), werden kühl zwischengelagert und dann an Fließbändern zerlegt. Während der Verarbeitung anfallender Speck wird der Fettschmelze zugeführt. Alle verworfenen Materialien und Knochen werden in Tierkörperverwertungsanlagen zu Fleisch- bzw. Knochenmehl verarbeitet. Die Abwässer werden mit spezifischen Verfahren aufgearbeitet.

12.6.1 Fleischarten, Schlachtabgänge

12.6.1.1 Rindfleisch

Die wichtigsten Kategorien sind:

- Jungbullenfleisch von ausgewachsenen Tieren (18–22 Monate, Lebendgewicht > 300 kg): feinfaserig, gut marmoriert.
- Kuhfleisch von Tieren (ab 2 Jahre), die bereits gekalbt haben: mittelrot bis braunrot, mittelfein bis grobfaserig, gelbes Fett, marmoriert.
- Färsenfleisch von jungen ausgewachsenen weiblichen Tieren (15 bis 24 Monate), die noch nicht gekalbt haben: rot, feinfaserig, weißes Fett.

Bullenfleisch (Tiere älter als 5 Jahre) und Ochsenfleisch (2–3 Jahre) sind wirtschaftlich von geringer Bedeutung. Der durchschnittliche Schlachtverlust beim Ochsen beträgt 40–55%, bei der Kuh 42–66%. Rindfleisch soll vor der Verwendung 4–8 Tage (Suppenfleisch) bzw. 10–14 Tage (Bratenfleisch) abhängen.

12.6.1.2 Kalbfleisch

Fleisch von jungen Rindern (ca. 4 Monate) mit einem Schlachtkörpergewicht bis zu 150 kg; Farbe: blaßrot. Das Fleischaroma ist schwächer als beim Rindfleisch. Vor der Verwendung soll Kalbfleisch 8 Tage abhängen.

12.6.1.3 Hammel- und Schaffleisch

Je nach dem Alter der Tiere zeigt das Fleisch hell-, ziegel- oder dunkelrote Farbe und ist meist mit Fettgewebe durchsetzt. Die wichtigsten Arten sind:

- Lammfleisch von Tieren, die nicht älter sind als 6 Monate (Milchlammfleisch) bzw. als 12 Monate (Mastlammfleisch).
- Hammelfleisch von männlichen, kastrierten und weiblichen Tieren, die nicht älter als 2 Jahre sind. Sind die Tiere älter, so wird es als *Schaffleisch* bezeichnet.
- Schaffleisch.

Geruch und Geschmack des Hammel- bzw. Schaffleisches sind spezifisch.

12.6.1.4 Ziegenfleisch

Ziegenfleisch stammt meist von jungen Tieren (2–4 Monate).

12.6.1.5 Schweinefleisch

Das Fleisch stammt von sehr jungen Tieren (Spanferkel) oder von Tieren, die 5–7 Monate alt sind. Es zeigt ziemlich weiche Konsistenz und ist feinfaserig, von blaßrosa, rosa oder weißlich grauer Farbe. Vor der Verwendung soll es 3–4 Tage abhängen. Beim Kochen wird das Fleisch grauweiß, im Gegensatz zu allen anderen Fleischarten. Es ist von Fett durchwachsen und umwachsen.

12.6.1.6 Pferdefleisch

Das Fleisch ist hellrot bei jungen Tieren, dunkelbis braunrot und an der Luft schwarzrot nachdunkelnd bei älteren Tieren. Die Konsistenz ist fest, die Muskeln sind kaum von Fett durchwachsen. Das weiche ölige Fett (Smp 30 °C) sammelt sich beim Kochen fetten Pferdefleisches in gelben Tröpfchen auf der Brühe. Der eigentümlich süßliche Geruch und Geschmack des Pferdefleisches wird auf den hohen Glykogengehalt zurückgeführt. Zum Nachweis von Pferdefleisch dient neben der Glykogenbestimmung die Präzipitation mit sensibilisiertem Kaninchenserum und insbesondere die Untersuchung des Fettes, für das ein im Vergleich zu Rinder- und Schweinefett hoher Gehalt an Linolensäure charakteristisch ist.

12.6.1.7 Geflügelfleisch

Die Farbe ist je nach Alter, Gattung und Körperteil sehr verschieden (hell in der Brustmuskulatur, dunkel an den hinteren Extremitäten). Man unterscheidet Geflügel mit dunklem („schwarzem“) Fleisch (Gans, Ente, Taube) und solches mit heller Muskulatur (Haushuhn, Truthahn, Pfau). Alter, Geschlecht und Fütterung beeinflussen die Fleischqualität. Geflügelfett neigt wegen des hohen Gehaltes an ungesättigten Fettsäuren stark zur Ranzigkeit.

12.6.1.8 Wildfleisch

Man unterscheidet Haarwild mit den Untergruppen Hochwild (Reh, Hirsch, Elch, Gemse), Schwarzwild (Wildschwein) und Niederwild (Hase, Kaninchen, Dachs, Biber, Bär), vom Feder- oder Flugwild (Auerhahn, Rebhuhn, Fasan, Schnepfen etc.). Das Fleisch ist zartfaserig, von fester Konsistenz und von roter bis rotbrauner Farbe. Es zeigt wenig Binde- und Fettgewebe. Der Geschmack ist für jede Wildart spezifisch. Die Reifung erfordert wegen des dichten Gefüges längere Zeit. Das Fleisch zeigt dunkelbraune bis schwarzrote Farbe.

12.6.1.9 Innereien und sonstige Nebenprodukte

Hierher rechnen Zunge, Herz, Leber, Niere, Milz, Gehirn, Schlund, Netz, Därme, Pansen und Magen, Blase, Schweineschwarte, Kuheuter u.a.m. Leber findet Verwendung als spezifischer Aromaträger in der Leberwurst und in Pasteten (Gänseleber), außerdem wird sie auch als solche genossen. Herz, Nieren, Lungen, Schweine- und Rindermagen, Kalbsgekröse und Kuheuter werden in Wurstsorten gegeben, Milz liefert die Milzwurst. Zunge findet gekocht, gepökelt und geräuchert zur Herstellung feiner Wurstsorten oder als Frischware und Konserve Verwendung. Besonders geschätzt als Krankenkost sind das Kalbshirn und die Thymusdrüse des Kalbes (Kalbsmilch, Bries).
Über die Zusammensetzung einiger Innereien gibt Tab. 12.16 Auskunft.

Tabelle 12.16. Zusammensetzung von inneren Organen und Blut (g/100 g eßbarem Anteil)

Organ	Wasser	Eiweiß	Fett	Kohlenhydrate	Brennwert (kJ)
Herz					
Rind	75,5	16,8	6,0	0,56	517
Schwein	76,8	16,9	2,6	0,4	390
Niere					
Rind	76,1	16,6	5,1	–	471
Schwein	76,3	16,5	3,8	0,80	435
Leber					
Rind	69,9	19,7	3,1	5,90	550
Schwein	71,8	20,1	4,9	1,14	542
Milz					
Rind	76,7	18,5	2,9		422
Schwein	77,4	17,2	3,6	–	426
Zunge, Rind	66,8	16,0	15,9	0,4	867
Lunge					
Schwein	79,1	13,5	6,7	–	477
Kalbshirn	80,4	9,8	7,6	0,8	461
Kalbsbries (Milch, Thymus)	77,7	17,2	3,4	–	418
Blut					
Rind	80,5	17,8	0,13	0,065	309
Schwein	79,2	18,5	0,11	0,06	319

Därme mit ihrem hohen Gehalt an elastischem Bindegewebe sind ausgezeichnete Wursthüllen. Zusammen mit dem Magen des Rindes („Kaldaune", „Kutteln") liefern sie besondere Gerichte (Königsberger Fleck, Kuttelflecke).

Schweineschwarte ist Rezepturbestandteil von Sülz- und Blutwurst.

Knorpeln und Knochen enthalten, ebenso wie Sehnen, Fascien und Bänder neben Kollagen auch Elastin. Knochen und Knorpel zeigen recht ähnliche Zusammensetzung mit Ausnahme des Mineralstoffgehaltes, der für Knorpel bei etwa 1% liegt, bei Knochen beträchtliche Schwankungen aufweist (20–70%, im Mittel 22%). Der Fettgehalt kann in Knochen bis auf 30% ansteigen; im allgemeinen schwankt er zwischen 10 und 25%. Knochen der Wirbelsäule und der Rippen geben beim Kochen mit Wasser Leimsubstanz und Fett an die Flüssigkeit ab, weshalb sie zur Suppenbereitung dienen (Knochenbrühe).

12.6.1.10 Blut

Die bei der Schlachtung abfließende Blutmenge, im Mittel etwa 3–4% des Lebendgewichtes (Ochsen, Kühe, Kälber), ist besonders hoch beim Pferd (9,98%) und niedrig beim Schwein (3,3%). Als Lebensmittel wird Blut seit alters in Blut- oder Rotwürsten und Schwartenmagen (Preßsack) verwendet.

Blut besteht aus dem eiweißreichen Plasma, in dem als zelluläre Elemente Erythrocyten, Leukocyten und Thrombocyten suspendiert sind. Die roten Blutkörperchen bilden kreisrunde und elliptische, elastische und kernlose, oft geldrollenartig zusammengelagerte Scheiben sehr unterschiedlichen Durchmessers (Ziege 4 μm, Schwein 6 μm, Wal 10 μm, Vögel, Amphibien, Reptilien und Fische bis zu 50 μm und mehr). Sie enthalten den Blutfarbstoff, das Hämoglobin. Die weißen Blutkörperchen sind kernhaltige, membran- und farblose Zellen, 4–14 μm im Durchmesser und gegenüber den Erythrocyten weit geringer an Zahl. Im Plasma finden sich neben den Blutsalzen (Kaliumphosphat, Natriumchlorid, daneben wenig Ca-, Mg- und Fe-Salze) eine Reihe von Proteinen, nämlich Albumine, verschiedene Globuline und Fibrinogen.

Die N-haltigen, niedermolekularen Substanzen („Reststickstoff") des Blutes bestehen vor allem aus Harnstoff, daneben aus wenig Aminosäuren, Harnsäure, Kreatin und Kreatinin.

Bei der Blutgerinnung geht das lösliche Fibrinogen in unlösliches Fibrin über und scheidet sich als Gerinnsel ab. Der Gerinnungsvorgang wird durch das Enzym Thrombin katalysiert, das durch einen sehr komplexen Vorgang aus der Vorstufe Prothrombin freigesetzt wird. Das feine Netzwerk des Fibrins schließt bei der Gerinnung alle Formelemente des Blutes ein. Es scheidet sich der durch Hämoglobin rotgefärbte Blutkuchen ab, die verbleibende (albumin- und globulinhaltige) Flüssigkeit wird Blutserum genannt. Blutplasma enthält 0,3–0,4% Fibrinogen und 6,5–8,5% Albumine + Globuline, etwa im Verhältnis 2,9:2,0 (Albumin-Globulin-Quotient).

Über die Zusammensetzung von Blut orientiert Tab. 12.16.

Der Gerinnungsvorgang des Blutes ist an die Gegenwart von Ca-Ionen geknüpft, so daß Ca-Ionen bindende Agentien (Citrate, Phosphate, Oxalat, Fluorid) die Gerinnung zu verhindern vermögen. Derart stabilisiertes Blut liefert beim Zentrifugieren etwa 70% Blutplasma mit 7–8% Eiweiß, das auch auf Trockenplasma

verarbeitet wird. Der verbleibende Rückstand der Plasmagewinnung (Blutkuchen) liefert Trockendickblut. Flüssiges Plasma darf nur aus dem Blut von Rindern (ausgenommen Kälbern) und Schweinen gewonnen werden. Der Zusatz von Trockenblutplasma und flüssigem Blutplasma zu Fleischerzeugnissen ist unter Deklaration zulässig. Als calciumbindende Stoffe kommen Citrate und Phosphate in Frage.

12.6.1.11 Innersekretorische Drüsen

Zu erwähnen ist die Sammlung und Verwendung innersekretorischer Drüsen für pharmazeutische Zwecke, z.B. von Zirbel- und Schilddrüsen, Ovarien, Nebenschilddrüsen, Nebennieren, Hoden oder Bauchspeicheldrüsen.

12.6.2 Lagerungs- und Verarbeitungsverfahren

Um Fleisch lagern zu können, muß es entsprechend behandelt werden.

12.6.2.1 Kühlen

Kühlen ist ein wichtiges Verfahren zur Haltbarkeitsverlängerung von frischem Fleisch. Gekühlt werden meist halbe oder geviertelte Tierkörper und zwar langsam (z.B. mit Luft von 4 °C, 0,5 m/sec) oder schnell (z.B. sukzesiv über 3 h mit Luft von −10 °C, 3,5 m/sec, über 19 h mit Luft von 2 °C, 1,2 m/sec und über 18 d mit Luft von 4 °C). Die Haltbarkeit beträgt bei Lagerung um 0 °C 3–6 Wochen. Auch bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit treten Gewichtsverluste durch Wasserverdampfung auf, die um so geringer sind, je höher das Wasserbindungsvermögen des Fleisches ist.

Wird Fleisch vor Eintritt des Rigors auf Kühlhaustemperaturen (< 10 °C) gebracht, dann schrumpft es und wird zäh. Ursächlich ist die bei niedrigen Temperaturen verringerte $Ca^{2\oplus}$-Bindung durch sarkoplasmatisches Retikulum und Mitochondrien, die zum Anstieg der $Ca^{2\oplus}$-Konzentration im intrazellulären Raum und damit zur Auslösung der Kontraktion führt (cf. 12.3.2.1.6). Diese kann verhindert werden, wenn das Fleisch 16–24 h bei 15–16 °C gehalten und erst nach dem Rigor gekühlt wird. Möglich ist auch eine elektrische Stimulation, die Glykolyse und pH-Abfall beschleunigt und damit den Rigor auslöst. Den gleichen Effekt hat die Betäubung der Schlachttiere mit CO_2.

Solange Fleisch im Stück kühl gelagert wird, autoxidieren die Lipide nur sehr langsam. Erst eine weitgehende Zerkleinerung des Gewebes oder eine Erhitzung hat eine starke Beschleunigung der Peroxidation zur Folge, da dabei hochungesättigte Phospholipide aus den Membranen und $Fe^{2\oplus}$-Ionen aus dem Myoglobin freigesetzt werden. Dieses Nicht-Häm-Eisen, dessen Anstieg beim Kochprozeß Tab. 12.18 am Beispiel Rindfleisch zeigt, ist ein wirksamer Katalysator der Lipidperoxidation. Schon nach

Tabelle 12.17. Qualitätsverluste[a] von Gefrierhühnern beim Durchlaufen der Kühlkette

Kühlkette	Mittlere Lagertemp. (°C)	Haltbarkeit (d)	Qualitätsverlust (%/d)	Mittlere Lagerzeit (d)	Qualitätsverlust (%)
Hersteller	−23	540	0,186	40	7,5
Transport	−20	420	0,239	2	0,5
Großhändler	−22	520	0,196	190	37,1
Transport	−16	370	0,370	1	0,4
Kleinhändler	−20	420	0,239	30	7,2
	−14[b]	210	0,476	3	1,4
Transport	− 7	60	1,67	0,17	0,3
Verbraucher	−12	150	0,666	14	9,3
Σ				280	63,7

[a] Definition cf. Abb. 12.29.
[b] Geschätzte Werte für Lagerung in der Oberschicht von Kühltruhen.

Tabelle 12.18. Oxidativer Fettverderb bei gekochtem Rindfleisch

	Rindfleisch			
	roh	gekocht	gepökelt[a]	gepökelt u. gekocht[a]
Nicht-Häm-Eisen (μg/g)	6,62	10,8	6,65	6,80
Lagerung bei 4 °C	Malonaldehyd (mg/kg)[b]			
0. Tag		0,58		0,56
5. Tag		1,55		0,48
12. Tag		2,78		0,47
21. Tag		2,83		0,54

[a] Gepökelt mit 156 mg/kg Nitrit.
[b] Bestimmt mit dem Thiobarbitursäure-Test.

kurzer Kühllagerung von erhitztem Fleisch und sich daran anschließender Erwärmung kann ein ranziges Fehlaroma („*warmed-over flavour*“, WOF) entstehen (cf. 12.6.2.6 und 12.9.4). Pökeln verhindert den WOF: Das Myoglobin wird durch Nitrit stabilisiert, so daß beim Kochprozeß kein zusätzliches Nicht-Häm-Eisen entsteht (Tab. 12.18). Außerdem wirkt das entstehende MbNO antioxidativ (cf. 12.3.2.2.4). Die Lipidperoxidation findet nicht statt und es entstehen neue Aromastoffe, die für gepökeltes Fleisch charakteristisch sind.

12.6.2.2 Gefrieren

Durch Einfrieren kann die Haltbarkeit von Fleisch beträchtlich verlängert werden. Der Prozeß wird einstufig (direktes Einfrieren) oder zweistufig (Kühlen, Einfrieren) geführt unter Verwendung von Luft mit Temperaturen um −40 °C und Geschwindigkeiten von 3–10 m/sec. Die Haltbarkeit beträgt bei Lagerung um −18 °C bis −20 °C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit 9–15 Monate. Am Beispiel von Hühnern orientiert Abb. 12.29 über die Lagerfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, Tab. 12.17 über die Qualitätsverluste beim Durchlaufen der Kühlkette. Die Haltbarkeit wird in erster Linie begrenzt durch oxidative Veränderungen der Lipidfraktion, die bei Geflügel (Ente, Gans, Huhn) und beim Schwein leichter eintreten als bei Rind und Hammel.

Das Wasserbindungsvermögen von Gefrierfleisch ist um so größer, je tiefer die Einfriertemperatur und je größer die Gefriergeschwindigkeit sind, da unter diesen Bedingungen die Bildung großer Eiskristalle, die Zerstörung von Membranen und irreversible Veränderungen an myofibrillären Proteinen durch intermediär auftretende hohe Salzkonzentrationen vermieden werden.

Das Einfrieren von schlachtwarmem Fleisch ohne vorherige Abkühlung (einstufiger Prozeß) führt beim Auftauen zu massiver Verkürzung mit hohen Saftverlusten, wenn das Fleisch vor Eintritt des Rigor durchfriert, was allerdings nur bei kleineren Stücken möglich ist. Die Ursache ist ein extrem schneller ATP-Abbau mit entsprechender Herabsetzung des Wasserbindungsvermögens, da die Myosin-ATPase durch $Ca^{2\oplus}$-Freisetzung aus dem sarkoplasmatischen Retikulum stark aktiviert wird („*Tau-Rigor*“). Der mit Zähigkeit verbundene *Tau-Rigor* kann vermieden werden, wenn das schlachtwarm eingefrorene Fleisch in gefrorenem Zustand unter Zusatz von NaCl im Kutter zerkleinert wird, oder wenn das schlachtwarme Fleisch unter Zusatz von NaCl zerkleinert und dann eingefroren wird.

Im gereiften Zustand eingefrorenes Fleisch zeigt geringere Saftverluste als vor oder im Rigor eingefrorenes, doch kommt diese Prozeßführung aus wirtschaftlichen Gründen meist nicht in Frage. Eine Möglichkeit zur Auslösung des Rigors vor dem Einfrieren ist die Elektrostimulation.

Längere Gefrierlagerung von Fleisch führt zu einer Abnahme des Wasserbindungsvermögens. Beobachtet wurden Veränderungen der Löslichkeit und Verschiebungen des isoelektrischen Punkts von Sarkoplasmaproteinen und kontraktilen Proteinen.

Langsames Auftauen von Gefrierfleisch wird allgemein günstiger beurteilt als schnelles Auftauen, obwohl auch gegenteilige Befunde vorliegen. Offensichtlich müssen Einfrieren, Lagerung und Auftauen im Zusammenhang gesehen und aufeinander abgestimmt werden.

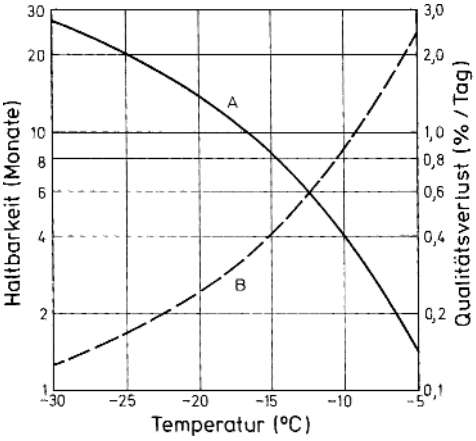


Abb. 12.29. Abhängigkeit der Haltbarkeit von der Lagertemperatur bei Gefrierhühnern. —— Haltbarkeit *A*, – – – Qualitätsverlust *B* = 100/A (nach *Gutschmidt*, 1974)

12.6.2.3 Trocknen

Die Verlängerung der Haltbarkeit von Fleisch durch Trocknen ist eine sehr alte Methode. Die Trocknung wird vielfach in Verbindung mit Salzen, Pökeln und Räuchern angewendet. Es werden verschiedene Verfahren eingesetzt, z.B. die Trocknung im Heißluftstrom (40–60 °C), die Trocknung im Vakuum unter verschiedenen Bedingungen, z.B. in heißem Fett, und als schonendste Methode die Gefriertrocknung. Der Wassergehalt des Endproduktes liegt bei 3–10%. Wichtige Qualitätskriterien sind die Rehydratisierbarkeit, die durch Messung der Wasseraufnahme unter Standardbedingungen bestimmt werden kann, und auch die Bindung des aufgenommenen Wassers. Durch das Trocknungsverfahren sollten das Wasserbindungsvermögen und das Aroma so wenig wie möglich beeinflußt werden. Die Haltbarkeit von Trockenprodukten ist durch die Fettoxidation und die *Maillard*-Reaktion begrenzt.
Getrocknetes Rind- und Hühnerfleisch ist als Einlage für Trockensuppen wichtig. Neben Fleischstücken werden für diesen Zweck auch gewolftes Fleisch (mit und ohne Bindemittel) und Fleischprodukte, wie z.B. Fleischklößchen, getrocknet.

12.6.2.4 Salzen und Pökeln

Salz in höheren Konzentrationen hemmt sowohl die Entwicklung von Mikroorganismen als auch die Aktivität fleischeigener Enzyme und führt deshalb zu einer Verlängerung der Haltbarkeit.
Beim Salzen erfolgt zunächst bei Zusatz bis zu ca. 5% NaCl eine Quellung des Fleisches (cf. Abb. 12.26). Höhere Konzentrationen an NaCl (10–20%) führen durch Entquellung zu Endprodukten, die einen niedrigeren Wassergehalt haben als unbehandeltes Fleisch. Das Fleisch behält seine natürliche Farbe und ist meist tief dunkelrot, da die Myoglobinkonzentration durch den Wasserverlust erhöht ist. Beim Kochen tritt Farbumschlag nach graubraun ein.
Die Salzung unter Zusatz von Salpeter oder Natriumnitrit (Pökelung) führt zu Produkten mit hochstabiler Farbe (Umrötung, cf. 12.3.2.2.4).
Die Salzung oder Pökelung erfolgt entweder durch Einreiben der Fleischstücke mit Salz (Trockenpökelung), durch Einlegen in 15 bis 20%ige Salzlake (Naßpökelung) oder auch durch Einspritzen der Salzlake in speziellen Automaten.
Teilweise erfolgen Zusätze von Zuckern und Gewürzen, die Umrötung und Aromabildung günstig beeinflussen. Das Aroma gepökelter Fleischprodukte unterscheidet sich in charakteristischer Weise von dem ungepökelter Produkte. An seiner Bildung ist die Mikroflora der Pökellake (u.a. *Micrococcus spp.* und *Achromobacter spp.*) beteiligt, die durch Reduktion von Nitrat und Nitrit auch zur Umrötung beiträgt.

12.6.2.5 Räuchern

Eine Räucherung wird meist in Verbindung mit Salzung angewendet. Der Wassergehalt sinkt je nach Räucherverfahren um 10–40%. Im Rauch enthaltene Verbindungen mit bakterizider und antioxidativer Wirkung dringen in das Fleisch ein. Wichtige Rauchinhaltsstoffe sind Phenole, Säuren und Carbonylverbindungen. Der Gehalt des Rauches an polycyclischen Kohlenwasserstoffen ist von der Raucherzeugung abhängig und kann durch geeignete Verfahrensführung, z.B. durch externe Raucherzeugung mit Reinigung des Rauches über Kühlfallen, Duschen oder Filter weitgehend unterdrückt werden. Man unterscheidet die Heißräucherung (50–85 °C) über einen Zeitraum von weniger als einer Stunde bis zu mehreren Stunden (z.B. bei Koch- und Brühwürsten), die Warm- (25–50 °C) und die Kalträucherung (12–25 °C) über einen Zeitraum von zwei Tagen bis zu mehreren Wochen (z.B. bei Rohwurst und Schinken). Spezielle Räucherungsverfahren sind Schwitz- und Feuchträucherverfahren, elektrostatische Verfahren sowie die Verwendung von Rauchkondensaten.

12.6.2.6 Erhitzen

Das Erhitzen von Fleisch ist ein wichtiges Zubereitungsverfahren und wird industriell hauptsächlich bei der Herstellung von Kochwürsten und Fleischkonserven angewendet. Typische Veränderungen sind dabei der Umschlag der Farbe nach

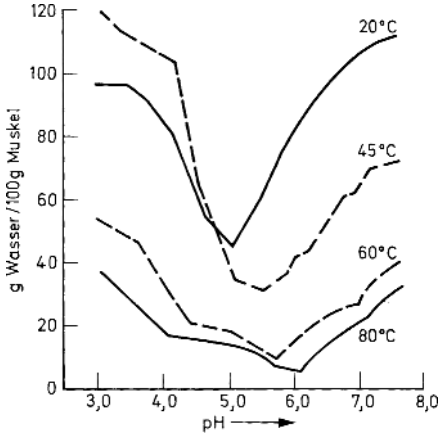


Abb. 12.30. Wasserbindungsvermögen von Rindermuskel in Abhängigkeit von Erhitzung[1] und pH-Wert (nach *Hamm*, 1972)

graubraun, Koagulation der Proteine, Saftaustritt durch Abnahme des Wasserbindungsvermögens (Abb. 12.30), pH-Zunahme, Entwicklung eines für den Erhitzungsprozeß typischen Koch- oder Brataromas, Zartwerden durch Schrumpfung des Kollagens und seinen teilweisen Übergang in Gelatine (cf. 12.3.2.3.1).
Bei der Lagerung von erhitztem Fleisch kann sich ein als *„warmed-over flavour"*, (WOF) bekanntes Fehlaroma entwickeln, das dann insbesondere beim Wiederaufwärmen verstärkt in Erscheinung tritt (cf. 12.6.2.1 und 12.9.4).

12.6.2.7 Zartmachen

Zum Zartmachen von Fleisch werden pflanzliche Enzympräparate (Ficin, Papain, Bromelain) benutzt, die entweder auf die Fleischstücke aufgesprüht werden oder über das Adersystem der Tiere kurz vor bzw. nach der Schlachtung verteilt werden.

12.7 Fleischprodukte

Aus Fleisch werden Konserven, Schinken und Wurstwaren sowie Fleischextrakte hergestellt.

[1] beim natürlichen pH-Wert des Muskels (pH 5,5)

12.7.1 Fleischkonserven

Beispiele für Fleischkonserven sind Rindfleisch und Schweinefleisch im eigenen Saft, Corned beef, Luncheon meat, Kochwürste, Sülzen und Pökelschinken. Die zur Erzielung einer sterilen Konserve notwendigen Erhitzungszeiten und -temperaturen hängen von der Dosengröße und auch vom Inhalt ab, da die Wärmeleitfähigkeit sehr unterschiedlich ist (Tab. 12.19). Es sind deshalb mathematische Modelle entwickelt worden, die es erlauben, die Temperatur so zu steuern, daß auch der kälteste Punkt des Füllgutes so hoch und lange erhitzt wird bis die pathogenen Bakterien und Verderbniserreger abgetötet sind. Entsprechend gesteuerte Verfahren kommen auch bei der Herstellung von Brüh- und Kochwürsten zur Anwendung.

Tabelle 12.19. Abhängigkeit der Aufheizzeiten bei Fleischkonserven von Füllgut und Dosengröße (Zeit in min, in der eine Kerntemperatur von 121 °C erreicht wird)

Konserve	400 g	850 g	2 500 g
Rindfleisch	47	57	80
Schweinefleisch	58	98	120
Leberwurst	90	130	
Blutwurst	106	113	130

12.7.2 Schinken, Wurstwaren, Pasteten

12.7.2.1 Schinken, Speck

12.7.2.1.1 Rohgeräucherte Schinken

Knochenschinken (Rohschneideschinken) wird nach dem Zerschneiden des Hinterschinkens vom Schwein (Lang- oder Rundschnitt) zunächst trocken, dann naß gepökelt (4–7 Wochen), anschließend 2–3 Wochen zum Röten (Nachbrennen) trocken aufbewahrt, schließlich gewaschen, getrocknet und 4–7 Wochen kalt geräuchert. Bei *Rollschinken* wird der Knochen ausgelöst, ansonsten wird wie bei Knochenschinken verfahren, nur ist die Pökeldauer kürzer. Zur Herstellung von *Lachsschinken* wird Kernfleisch vom Kotelettstück leicht gepökelt, in Rinderbutten gefüllt und warm geräuchert.

12.7.2.1.2 Kochschinken

Knochenfreier Schinken wird 2–3 Wochen gepökelt, zum Röten trocken aufbewahrt, gewässert und warm geräuchert. Anschließend wird er leicht ziehend gekocht. Beim *„Cook-in"*-Verfahren wird das gepökelte Fleisch erst in kochfeste Folien verpackt und dann gekocht und geräuchert. *Prager Schinken* ist ein spezieller Kochschinken, der häufig in Brotteig gebacken wird.

12.7.2.1.3 Speck

Rückenspeck vom Schwein wird gesalzen, anschließend gewaschen, getrocknet und kalt geräuchert.

12.7.2.2 Wurstwaren

Würste werden aus zerkleinertem Muskelgewebe, anderen Organen und Fett der Schlachttiere unter Zusatz von Salzen, Gewürzen und Wasser hergestellt. Das Wurstbrät wird in Därme oder auch in Dosen abgefüllt und kommt je nach Verarbeitung der Rohstoffe als Rohwurst, Kochwurst oder Brühwurst in den Verkehr. Tab. 12.20 orientiert über die Zusammensetzung von Würsten.

Tabelle 12.20. Zusammensetzung von Schinken und Wurstwaren

Produkt	Wasser (%)	Eiweiß (%)	Fett (%)	Brennwert (kJ/100g)
Salami (deutsch)	40	21	33	1 578
Cervelatwurst	41	20	34	1 598
Knackwurst	60	12	26	1 166
Bratwurst (Schwein)	57	12	29	1 277
Jagdwurst	64	16	16	864
Gelbwurst (Hirnwurst)	58	11	27	1 186
Münchner Weißwurst	62	11	25	1 112
Bockwurst	59	12	25	1 129
Leberwurst	52	12	29	1 351
Rotwurst	56	12	29	1 277
Schweine-schinken, roh	43	18	33	1 527
Schweine-schinken, gekocht	70	23	4	539
Speck, durch-wachsen	20	9	65	2 558

Gemeinsam ist den verschiedenen Wursttypen, daß eine kontinuierliche, hydrophile Salz/Protein/Wasser-Matrix eine disperse Phase (grobe Fleisch-/Fettpartikel, Fetttröpfchen, unlösliche Proteine, Bindegewebe, Gewürzpartikel) stabilisiert. Von Einfluß auf die Stabilität solcher Systeme sind u.a. der pH-Wert, die Ionenstärke, der Schmelzbereich der Lipide und der Proteingehalt. Bei feinzerkleinerten Systemen mit Emulsionscharakter ist auch die Zerkleinerungstemperatur für die Stabilität wichtig: 14 °C werden als optimal angesehen und bei T > 20 °C resultieren instabile Produkte. Bei den genannten Emulsionen kommt es zur Ausbildung eines monomolekularen Proteinfilms um die vorhandenen Fetttröpfchen (Abb. 12.31). Die Bedeutung der verschiedenen Proteinkomponenten als Filmbildner nimmt in folgender Reihe ab: Myosin > Actomyosin > Sarkoplasmaproteine > Actin. Offensichtlich tauchen die hydrophoben Köpfe der Myosinmoleküle in die Fetttröpfchen ein, während die Schwänze in der kontinuierlichen Phase in Wechselwirkung mit Actomyosin stehen. Die auf diese Weise gebildete monomolekulare Myosinschicht dürfte eine Dicke von ∼130 nm haben. Nach außen folgt wahrscheinlich eine multimolekulare Actomyosinschicht, die sowohl Wasser bindet als auch durch ihre viskosen, elastischen und kohäsiven Eigenschaften zur Stabilisierung der Emulsion beiträgt. Höhere Temperaturen, die, wie oben angeführt, zu einer Destabilisierung führen, bewirken wahrscheinlich in der Actomyosinschicht verstärkte Protein/Protein-Wechselwirkungen, die eine Herabsetzung der Wasserbindung, Elastizitätsverluste und Störungen im Myosinfilm zur Folge haben.

Während die Ausbildung von Myosinfilmen auf Fetttröpfchen für die Stabilisierung von Rohwürsten mit Emulsionscharakter verantwortlich ist, stehen bei Koch- und Brühwürsten Protein/Protein-Wechselwirkungen und Gelbildung für die Stabilisierung von Fett und Wasser im System im Vordergrund.

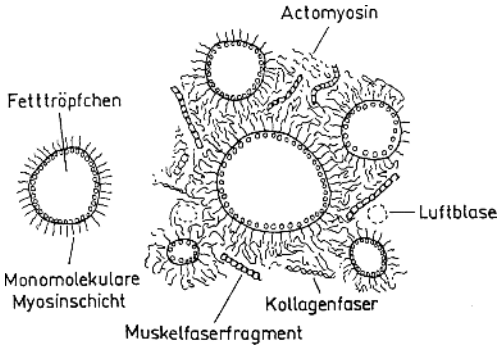


Abb. 12.31. Schema einer Wurstemulsion (nach *Morrissey* et al., 1987)

12.7.2.2.1 Rohwurst

Typische Vertreter sind Cervelatwurst, Salami und Mettwurst. Sie werden aus roher, zerkleinerter Skelettmuskulatur (pH < 5,8), Fett und Gewürzen hergestellt. Zur Pökelung werden 2,8–3,2% Nitritpökelsalz (cf. 22.2.4) bzw. Kochsalz und Natriumnitrat (max. 300 mg/kg), max. 2% Zucker (Saccharose, Glucose, Maltose, Lactose) und weitere Pökelhilfsmittel (D-Gluconsäure-5-lacton, Genußsäuren, Ascorbinsäure u.a.) zugesetzt. Auch Starterkulturen zur Optimierung der Reifung sind üblich. In Abb. 12.32 ist die Herstellung von Rohwurst schematisch dargestellt. Die Zerkleinerung erfolgt vorzugsweise im Kutter, in dem die Arbeitsgänge Schneiden, Verteilen, Mischen, Feinstzerkleinern und Emulgieren ausgeführt werden. Ein Kutter besteht im wesentlichen aus einer um einen schnellaufenden Messerkopf rotierenden Schüssel. Durch Messerform und -geschwindigkeit, Schneidraumgröße (eventuell Einbringen von Stauringen) und Tellergeschwindigkeit sowie Kutterdauer lassen sich Produkte unterschiedlicher Textur herstellen. Das Arbeiten unter Vakuum bietet Vorteile. Neben Chargenkuttern mit bis zu 750 l Schüsselinhalt sind heute auch kontinuierlich arbeitende Schüsselkutter bekannt.

Bei schnittfesten Rohwurstsorten wird zur Zerkleinerung gefrorenes Material (−20 °C) eingesetzt und die Temperatur durch Kühlung während des Zerkleinerungsvorgangs unter 4 °C gehalten. Nach dem Abfüllen der Masse wird in Klimaräumen gereift. Zur Vermehrung der Lactobazillen beträgt die Temperatur zunächst

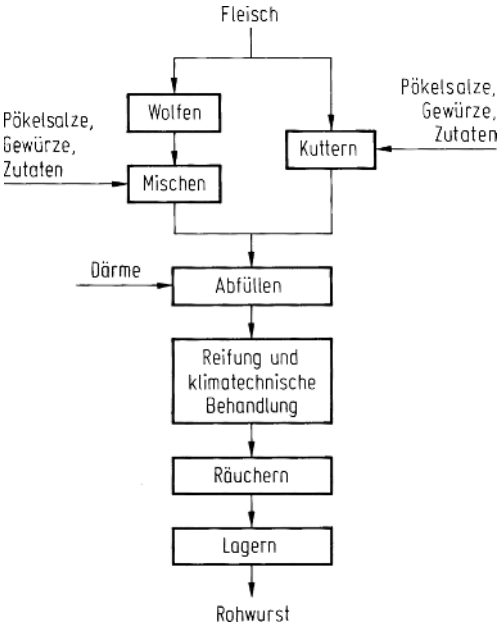


Abb. 12.32. Herstellung von Rohwurst

20–26 °C (Luftfeuchte 90–95 °) und wird dann auf 10–15 °C (Luftfeuchte 75 °C) gesenkt.

Die Bildung eines spezifischen Aromas erfolgt im Laufe der Wurstreifung durch anwesende Mikroorganismen (Mikrokokken und Lactobazillen, oft in Form von Starterkulturen zugesetzt). Auch die Umrötung (cf. 12.3.2.2.4) spielt hier eine große Rolle. Der pH-Abfall durch Milchsäurebildung (5,2–4,8) führt zur Entquellung des Proteingels. Durch Verdampfung des freigesetzten Wassers (20–40% Gewichtsverlust) resultieren schnittfeste, haltbare Erzeugnisse. Die Reifung dauert 2–3 Wochen (schnelle Verfahren) oder 7–8 Wochen (langsame Verfahren). Anschließend wird die Rohwurst geräuchert, z.B. Kalträucherung bei 16–28 °C. Die weiße Schicht auf verschiedenen Salami-Arten rührt von Schimmelpilzmyzelen her, bei billigeren Produkten besteht die Schicht aus Kalkmilchtauchmasse.

12.7.2.2.2 Kochwurst

Kochwürste werden aus gekochten Ausgangsmaterialien hergestellt. Typische Vertreter sind Leberwurst, Blutwurst, Sülzwurst. Abb. 12.33 zeigt schematisch die Herstellung von Leberwurst. Moderne Anlagen arbeiten meist

mit Kochkuttern, in denen die Arbeitsschritte Vorzerkleinern, Garen, Mischen und Kuttern in einer Maschine durchgeführt werden können. Im Unterschied zur Brühwurst sind Kochwürste nur im erkalteten Zustand schnittfähig.

12.7.2.2.3 Brühwurst

Brühwürste werden aus rohem Fleisch (Rind, Schwein, Kalb) durch Brühen, Backen oder Braten hergestellt. Bei der Bearbeitung im Kutter wird das Wasserbindungsvermögen durch Zusatz von Kochsalz und Kutterhilfsmitteln (kondensierte Phosphate, Lactat, Acetat, Tartrat, Citrat) gesteigert. Die quellende Wirkung der zugesetzten Salze beruht auf einer Erhöhung des pH-Wertes der Masse und auf der Bindung von entquellend wirkenden bivalenten Kationen. Die Temperatur muß während der Zerkleinerung niedrig gehalten werden (Zusatz von Eis, Eiswasser), da eine Temperaturerhöhung das Wasserbindungsvermögen herabsetzt. Bis zu einem Fett/Protein-Verhältnis von 2,8 nimmt die Wasserretention mit steigendem Fettgehalt der Masse zu, da die Salzkonzentration steigt.

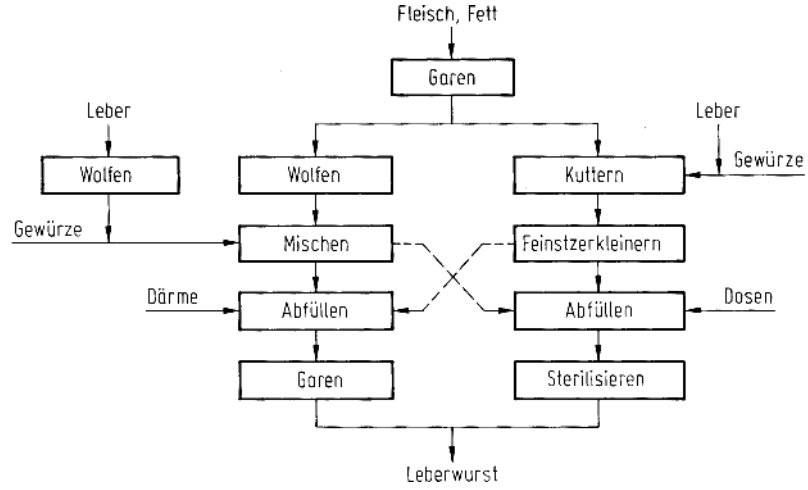


Abb. 12.33. Herstellung von Kochwurst (Leberwurst)

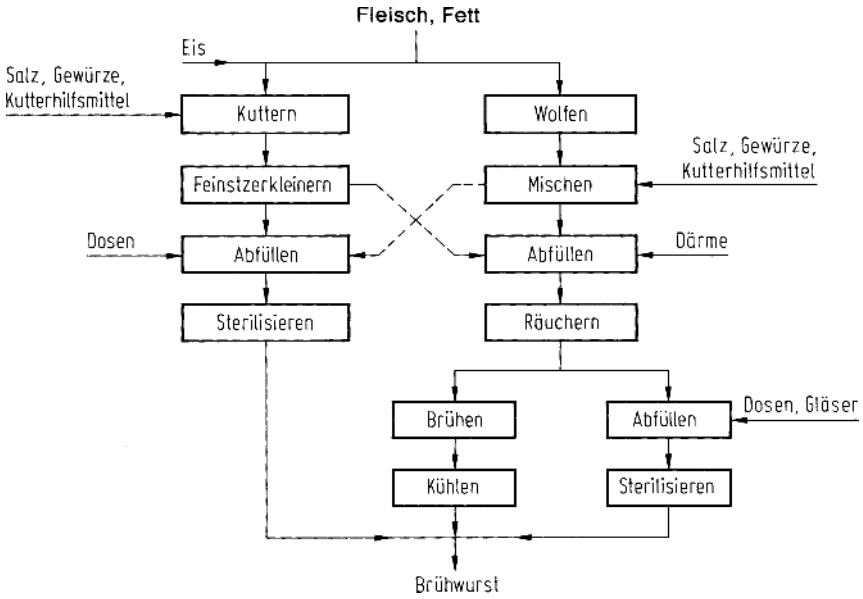


Abb. 12.34. Herstellung von Brühwurst

Nach dem Kuttern wird heißgeräuchert und bei 72–78 °C gebrüht. Durch Koagulation des wasserreichen Proteingels entsteht die typische knackige Textur.
Typische Vertreter sind Bockwurst, Wiener Würstchen, Münchner Weißwurst, Jagdwurst und Mortadella. Ein Herstellungsschema zeigt Abb. 12.34.

12.7.2.3 Pasteten und Pains

12.7.2.3.1 Pasteten

Pasteten sind gebackene Fleischerzeugnisse eigener Art, die vor allem aus Fleisch und Fett von Kalb und Schwein, oft aber auch von Geflügel (Gänseleberpastete) und Wild (Hase, Hirsch, Wildschwein) bestehen und (im Gegensatz zu Würsten) meist frei von Schlachtabgängen und minder wertvollen Fleischteilen sind. Ein Teil des Fleisches oder auch die gesamte Fleischmasse liegt als feinzerteilte Farce vor.

12.7.2.3.2 Pains

Pains bestehen aus meist größeren Fleischstücken (vor allem von Wild und Geflügel), die mit Fett, Trüffeln und verschiedenen Gewürzen zu kochwurstartigen Massen verarbeitet werden.

12.7.3 Fleischextrakte und verwandte Produkte

12.7.3.1 Rindfleischextrakt

Fleischextrakt ist ein praktisch fett- und proteinfreies Konzentrat der wasserlöslichen Bestandteile des Rindfleisches. Die Herstellungsverfahren gehen auf Arbeiten von *Liebig* in München (1847) zurück. Zerkleinertes Rindfleisch wird bei 90 °C im Gegenstromverfahren mit Wasser extrahiert. Nach Abscheidung des Fettes durch Separatoren und Filtration wird der Extrakt mit 1,5 bis 5% Trockenmasse in einem mehrstufigen Vakuumverdampfer bei stufenweise fallenden Temperaturen im Bereich von 92–46 °C auf 45–65% Trockenmasse eingeengt. Die Endkonzentrierung auf 80–83% Trockenmasse erfolgt unter Atmosphärendruck bei Temperaturen ≥ 65 °C oder im Vakuum auf Bandtrocknern.

Tabelle 12.21. Zusammensetzung von Rindfleischextrakt

	%
Organische Substanz	56–64
Aminosäuren, Peptide	15–20
Andere N-Verbindungen	10–15
Gesamtkreatinin	5,4–8,2
Ammoniak	0,2–0,4
Harnstoff	0,1–0,3
N-freie Verbindungen	10–15
Gesamtlipide	< 1,5
Pigmentstoffe	10–20
Mineralstoffe	18–24
Natriumchlorid	2,5–5
Wasser	15–23
pH-Wert einer 10%igen wäßrigen Lösung	ca. 5,5

Alternativ wird das bei der Herstellung von Corned beef anfallende Kochwasser in der gleichen Weise auf Fleischextrakt verarbeitet. Wirtschaftliche Bedeutung dürfte nur dieser zweite Weg haben. Die Ausbeuten liegen bei maximal 4% bezogen auf Fleisch. Über die Zusammensetzung von Rindfleischextrakt orientiert Tab. 12.21.
Für den Einsatz in Trockensuppen und -soßen wird der pastöse Fleischextrakt unter Zusatz von Trägersubstanzen zu Fleischextraktvormischungen vakuum- oder sprühgetrocknet.

12.7.3.2 Walfleischextrakt

Das Produkt wird aus dem Fleisch von verschiedenen Walarten (Blauwal, Finwal, Seiwal, Buckelwal und Pott- oder Spermwal) durch Verfahren hergestellt, die denen für Rindfleischextrakt entsprechen.

12.7.3.3 Geflügelfleischextrakt

Hühnerfleischextrakte werden durch Eindampfen der Kochbrühe von Hühnern oder durch Extraktion von Hühnerkarkassen mit Wasser von 80 °C und anschließendes Einengen des Extraktes im Vakuum auf 70–80% Trockenmasse gewonnen.

12.7.3.4 Hefeextrakt

Hefezellen (*Saccharomyces* und *Torula spp.*) werden nach Plasmolyse (Salzzusatz, Dampfbehandlung) oder Autolyse mit Wasser extrahiert. Die Extrakte werden zu braunen Pasten konzentriert. Hefeextrakte sind reich an Vitaminen der B-Gruppe. Über dem Schwellenwert liegende Konzentrationen an Thiamin, Thiamindiphosphat und deren Abbauprodukten können einen unangenehmen Geschmack hervorrufen. Der würzige Geschmack wird im wesentlichen durch die hydrolytisch freigesetzten 5′-Nucleotide und Aminosäuren (insbesondere Glutaminsäure) verursacht.

12.7.3.5 Proteinhydrolysat (Würze; *Hydrolyzed Vegetable Protein*, HVP)

Abb. 12.35 informiert über den Produktionsablauf bei der Herstellung von Würzen. Die verschiedenen pflanzlichen, eiweißhaltigen Rohstoffe wie Weizen- und Reiskleber, Soja-, Palmkern- oder Erdnußschrot werden entsprechend der vorgegebenen Rezeptur automatisch aus den Rohstoffsilos abgerufen, verwogen und in den Hydrolysekessel (doppelwandiger, druckstabiler Rührbehälter) gefördert. Die Hydrolyse erfolgt bei Temperaturen über 100 °C unter entsprechendem Druck mit Salzsäure oder Schwefelsäure (kochsalzfreie Würzen).

Anschließend wird mit Natrium- oder Calciumcarbonat bzw. mit Lauge bis zu einem pH-Wert von 5,8 neutralisiert. Dabei muß der pH-Bereich von 2,5–4 möglichst schnell durchlaufen werden, um die Bildung von Pyrrolidoncarbonsäure aus Glutaminsäure zurückzudrängen.

Das Hydrolysat wird filtriert und der flüssige Anteil (Würze) eingelagert. Der Filterrückstand wird mit Wasser gegebenenfalls nochmals ausgewaschen und erneut filtriert. Das verdünnte Filtrat wird eingedampft und der Würze aus der ersten Stufe beigegeben.

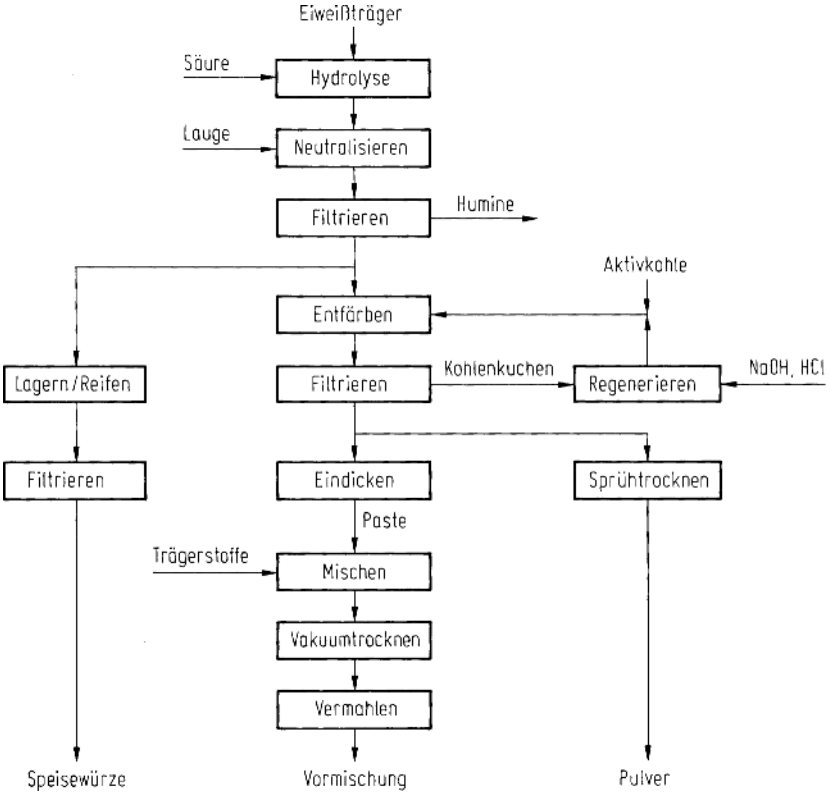
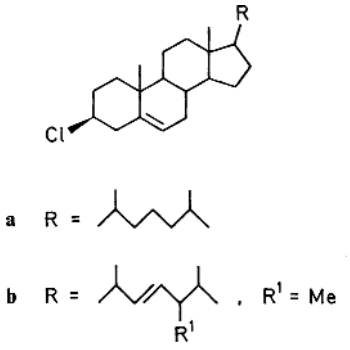


Abb. 12.35. Herstellung von Würzen

Die Würze wird anschließend gelagert und vor der Abfüllung noch mehrmals filtriert. Neben flüssiger Speisewürze werden auch Würze in Pasten- und Pulverform sowie Vormischungen zur Verwendung bei Trockensuppen und -soßen hergestellt. Diese Produkte werden teilweise mit Aktivkohle entfärbt und geschmacklich neutralisiert.

Für das intensive, typische Würzaroma ist 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (HD2F, cf. 5.3.1.3) verantwortlich. Die Produkte haben fleischähnlichen, bouillonartigen Geruch und Geschmack.

Seit 1978 ist bekannt, daß sich in Salzsäurehydrolysaten von proteinhaltigen Rohstoffen genotoxische Verbindungen bilden. So wurden 3-Chlorpropan-1,2-diol, 2-Chlorpropan-1,3-diol, 1,3-Dichlorpropan-2-ol, 1,2-Dichlorpropan-3-ol und 3-Chlorpropan-1-ol als Folgeprodukte von Lipiden in Mengen von 0,1 bis > 100 ppm in kommerziellen Proteinhydrolysaten und davon abgeleiteten Produkten identifiziert. Die Dichlorverbindungen erwiesen sich in Fütterungsversuchen an Ratten als cancerogen; die Untersuchung der Monochlorverbindungen ist noch im Gange. Die chlorierten Glycerine, die teilweise auch als Fettsäureester vorliegen, haben in den Hydrolysaten Halbwertszeiten von mehreren hundert Tagen.



(12.27)

Als Aminolyseprodukte wurden die N-(2,3-Dihydroxypropyl)-Derivate der Aminosäuren Serin und Threonin sowie 3-Aminopropan-1,2-diol gefaßt.

Chlorierte Steroide, u.a. 3-Chlor-5-cholesten (Formel 12.27, a), 3-Chlor-24-methyl-5,22-cholestadien (Formel 12.27, b) und 3-Chlor-24-ethyl-5,22-cholestadien (Formel 12.27, c) wurden im unlöslichen Rückstand entsprechender Produkte identifiziert.

Darüber hinaus fanden sich Hinweise auf das Vorkommen chlorierter *Maillard*-Verbindungen in Salzsäurehydrolysaten, z.B. auf 5-(Chlormethyl)-furfural.

Um die Anwesenheit der genannten unerwünschten Verbindungen zu vermeiden oder zu minimieren, ist eine Modifizierung der Herstellungsverfahren entweder bereits erfolgt oder noch im Gange, z.B. in Form einer nachgeschalteten Alkalibehandlung des Salzsäurehydrolysats. So war der Gehalt an 3-Chlor-1,2-propandiol bei der Mehrzahl der 1990 untersuchten Proben bereits deutlich niedriger als in den Vorjahren und lag bei < 1 ppm.

12.8 Trockensuppen und Trockensoßen

Fleischextrakt, Hydrolysate pflanzlicher Proteine und Hefeautolysate werden in großem Umfang zur Herstellung von Trockensuppen und Trockensoßen eingesetzt, die deshalb an dieser Stelle behandelt werden sollen. Die industrielle Herstellung dieser Produkte für den Haushalts- und Großküchenbereich hat in den letzten 20 Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Insbesondere ermöglichte eine gezielte Vorbehandlung der eingesetzten Rohstoffe die Entwicklung von Erzeugnissen, die nach kurzzeitiger Rehydratisierung verzehrsfertige komplette Mahlzeiten (Trokkeneintopfsuppen), Vor- bzw. Zwischenmahlzeiten (Trockenvorsuppen, Instantsuppen), oder Fertigsoßen ergeben.

12.8.1 Hauptbestandteile

Als Geschmacksträger werden mit und ohne Trägersubstanz getrocknete (Vakuumbandtrocknung, Sprühtrocknung) Fleischextrakte, Proteinhydrolysate und Hefeautolysate neben Glutamat, Ribonukleotiden (Inosinat/Guanylat) sowie Reaktionsaromen (cf. 12.9.3) eingesetzt. Als Bindemittel dienen Getreidemehle (Weizen, Reis, Mais), Leguminosenmehle (Erbse, Linse,

Bohne) und Stärken (Kartoffel, Reis, Mais). Neben nativen Mehlen bzw. Stärken werden auch mittels Walzentrocknung bzw. Kochextrusion vorverkleisterte Quellmehle bzw. Instantstärken eingesetzt. Durch Agglomeration lassen sich besonders gute Quell- und Dispergiereigenschaften erzielen. Hülsenfrüchte werden vor der Trocknung in Druckgefäßen bis zu mehreren Stunden vorgekocht. Durch Gefriertrocknung läßt sich die Rehydratisationszeit auf 4–5 min verkürzen, Standardware wird üblicherweise auf Bandtrocknern luftgetrocknet. Teigwaren werden einem Vorkochprozeß mittels Dampf und/oder Wasser unterzogen, oder nach fernöstlichem Vorbild in fettgetrockneter Form eingesetzt.
Reis wird in vorgekochter, gefriergetrockneter Form oder als „reformed“ Reis (getrocknetes Reismehlextrudat) zugesetzt. Gemüse und Pilze werden nach entsprechender Vorbehandlung (z.B. Blanchieren) getrocknet (Walzen-, Sprüh- und Gefriertrocknung). Produkte mit Instant-Charakter werden bei der sog. „Centrifugal fluidized bed“-Trocknung erhalten, die großtechnisch bei Karotten und Reis angewendet wird und bei der die Produkte in einem perforierten und korbförmigen rotierenden Zylinder mittels Heißluft von ca. 130 °C bei gleichzeitiger Puffung getrocknet werden. Als Fette werden im wesentlichen Rinderfeintalg, gehärtete Pflanzenfette, Hühnerfett und Milchfett verwendet. Die Fette werden häufig in Pulverform eingesetzt (cf. 14.4.7). Bei Fleischzusätzen handelt es sich in erster Linie um Rind- und Hühnerfleisch, das luft- bzw. gefriergetrocknet wird. Zur geschmacklichen Abrundung werden Salz und Gewürze als gemahlenes Naturgewürz oder in Form von Gewürzextrakten zum Einsatz gebracht.
Zur Verbesserung der technologischen Eigenschaften enthalten Trockensuppen und -soßen eine Reihe weiterer Zutaten wie z.B. Milchprodukte, Eiprodukte, Zucker und Maltodextrin, Genußsäuren, Sojaeiweiß, Zuckercouleur und Antioxidantien.

12.8.2 Herstellung

Die Herstellung von Trockensuppen und -soßen beruht im wesentlichen auf der Vermischung der vorgefertigten Rohstoffe. Abb. 12.36 informiert über die Prozeßstufen.
Das Verwiegen der Einzelkomponenten aus den Rohstoffsilos erfolgt meist automatisch, ebenso die pneumatische Dosierung in die Mischer. Bei Suppenmischungen, die bruchempfindliche Bestandteile wie Teigwaren, Trockengemüse usw. enthalten, wird in sog. Schnelläufern (Lödige-, Nauta- oder Draismischer) eine Grundmischung der pulverförmigen Bestandteile (Bindemittel, Fettpulver, Extraktpulver etc.) hergestellt. Die bruchempfindlichen Bestandteile werden in

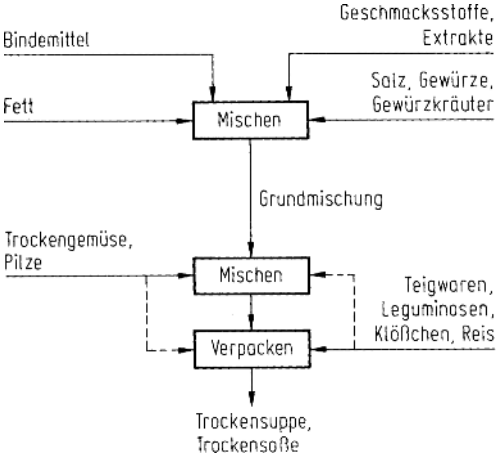


Abb. 12.36. Herstellung von Trockensuppen und -soßen

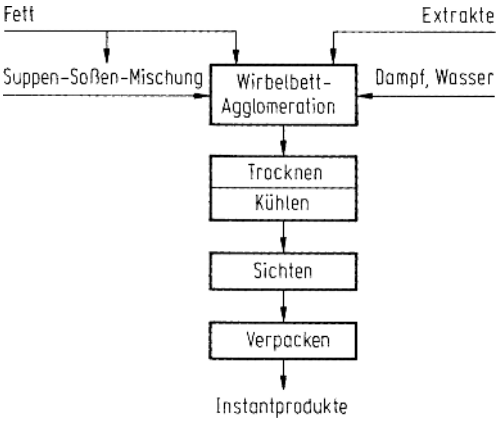


Abb. 12.37. Herstellung von Instantprodukten durch Agglomeration

einem zweiten Mischvorgang bei langsamer Gangart schonend untergemischt. Für spezielle Einsatzgebiete (Instant-Suppen und -Soßen) werden die Mischungen agglomeriert, wobei es sich meist um Mischungen ohne grobstückige Bestandteile handelt. Dies erfolgt meist in chargenweise oder kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht-Sprühgranulatoren. In kontinuierlichen Agglomerationsanlagen (Abb. 12.37) werden Extraktstoffe und Fett in getrennten Anlagen dosiert, oder aber fertige Suppen-/Soßenmischungen durch Rückfeuchtung mit Dampf oder Wasser agglomeriert und über ein separates Fließbett getrocknet. Die eingesetzten Verpackungsmaterialien schützen die Trockenmischung vor Licht, Luft und Feuchtigkeit.

12.9 Fleischaroma

Rohes Fleisch besitzt nur ein schwaches Aroma. Beim Erhitzen entwickeln sich dagegen je nach Tierart und Zubereitungsverfahren (dünsten, kochen, druckkochen, braten, grillen) zahlreiche sehr intensive Aromavarianten. Dabei geht der Einfluß der Zubereitung auf unterschiedliche Konzentrationen von Reaktanten und unterschiedliche Reaktionstemperaturen zurück. So tritt bei schonendem Trocknen und anschließendem Erhitzen eines Kaltwasserextraktes aus Fleisch ein typisches Brataroma auf, während das Erhitzen des Extraktes selbst ein Bouillonaroma liefert.

12.9.1 Geschmacksstoffe

Das Gesamtaroma baut sich auf aus nichtflüchtigen Geschmacksstoffen, Geschmacksverstärkern und Aromastoffen. Die Aromastoffe bzw. ihre Vorläufer entstammen im wesentlichen den wasserlöslichen Fraktionen des Fleisches. Als Geschmacksstoffe von Rindfleischbrühe und Bratensaft sind die in Tab. 12.22 aufgeführten Inhaltsstoffe identifiziert worden. Lösungen dieser Substanzen in den dort angegebenen Konzentrationen ergeben die typischen Geschmacksprofile, die aus süßen, sauren, salzigen und glutamatartigen Noten zusammengesetzt sind. Die Fleischnote wird von Geruchsstoffen erzeugt.

Tabelle 12.22. Geschmacksstoffe einer Bouillon und eines Schmorbratensaftes aus Rindfleisch

Verbindung/Ion	Konzentration (mmol/l)	
	Bouillon[a]	Bratensaft[b]
Asparaginsäure	0,05	0,18
Alanin	–[c]	9,41
Glutaminsäure	0,3	1,71
Cystein	–[c]	0,48
5-AMP	0,14	0,64
5′-IMP	0,4	7,82
Hypoxanthin	–[c]	3,62
Carnosin	6,2	23,4
Anserin	0,7	–[c]
Milchsäure	25,6	155
Bernsteinsäure	–[c]	2,16
Carnitin	2,0	–[c]
Pyroglutaminsäure	2,6	–[c]
Kreatinin	–[c]	43,3
Kreatin	–[c]	20,3
Natrium	2,3	35,6
Kalium	31,3	170
Magnesium	3,0	12,1
Calcium	1,0	–[c]
Chlorid	3,1	18,9
Phosphat	10,1	49,4

[a] Gewolftes Fleisch (500 g) suspendiert in 1 l Wasser und 2 h gekocht, Fett abgetrennt und filtriert.

[b] Fleisch (2 kg), 20 min gebraten und nach Zusatz von 1 l Wasser 4 h geschmort, Bratensaft abgegossen.

[c] Leistet in der Probe keinen Beitrag zum Geschmack.

12.9.2 Geruchsstoffe

Die potenten Geruchsstoffe, die in Tab. 12.23 für gekochtes Rind- und Schweinefleisch und im Fall von gebratenem Huhn getrennt nach Fleisch und Haut angegeben sind, beruhen auf Verdünnungsanalysen. Aus Weglaßversuchen (cf. 5.2.7) geht hervor, daß es sich beim Octanal, Nonanal, (E,E)-2,4-Decadienal, Methanthiol, Methional, 2-Furfurylthiol, 2-Methyl-3-furanthiol, 3-Mercapto-2-pentanon und HD3F um die Schlüsselaromastoffe von gekochtem Rindfleisch handelt. Diese Verbindungen kommen auch in gekochtem Schweine- und Hühnerfleisch vor, jedoch bestehen speciesspezifische Konzentrations-

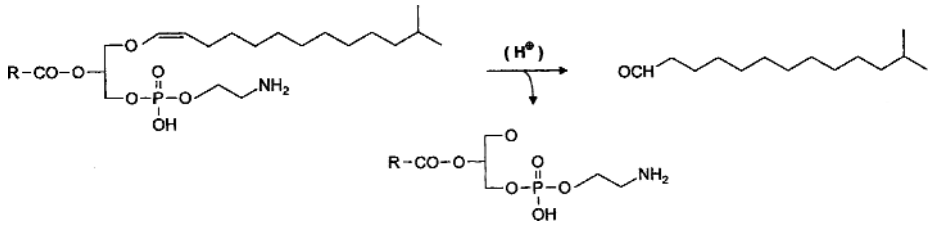
Tabelle 12.23. Konzentrationen potenter Geruchsstoffe in gekochtem Rind- und Schweinefleisch sowie gebratenem Huhn

	Konzentration (μg/kg)			
	Rind[a]	Schwein[a]	Huhn[b]	
			Fleisch	Haut
Acetaldehyd	1 817	3 953	3 815	3 287
Methylpropanal	117	90	83	538
2-Methylbutanal	n.a.	n.a.	8	455
3-Methylbutanal	26	27	17	668
Hexanal	345	173	283	893
Octanal	382	154	190	535
1-Octen-3-on	9,4	4,8	7,2	10,8
Nonanal	1 262	643	534	832
(Z)-2-Nonenal	6,2	1,4	5,5	10,5
(E)-2-Nonenal	32	15	23	147
(E,E)-2,4-Decadienal	27	7,4	11	711
12-Methyltridecanal	961	n.a.	n.a.	n.a.
Schwefelwasserstoff	n.a.	n.a.	290	n.a.
Methanthiol	311	278	202	164
Dimethylsulfid	105	n.a.	n.a.	n.a.
Methional	36	11	53	97
2-Furfurylthiol	29	9,5	0,1	1,9
2-Methyl-3-furanthiol	24	9,1	0,4	4,1
3-Mercapto-2-pentanon	69	66	29	27
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	9 075	2 170	50	395
2-Acetyl-2-thiazolin	1,4	1,6	2,6	5,8
2-Acetyl-1-pyrrolin	1,1	n.a.	0,2	2,9
2-Propionyl-1-pyrrolin	n.a.	n.a.	n.a.	0,8
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	n.a.	n.a.	n.a.	4,3
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	n.a.	n.a.	n.a.	2,5
p-Cresol	5,9	n.a.	3,4	1,1
Guajacol	4,3	n.a.	4,3	< 1
Buttersäure	7 024	17 200	8 119	4 817

[a] Rind- (8,8% Fett) und Schweinefleisch (1,7% Fett) wurden 45 min unter Druck (80 kPa) bei 116 °C gekocht.
[b] Huhn, 1 h gebraten in Kokosfett bei 180 °C. Brustfleisch (1% Fett) und Haut (46% Fett) wurden getrennt untersucht; n.a., nicht analysiert.

unterschiede. Die fleischig/karamelartige Note, die typisch für Rindfleisch ist, wird von den in dieser Fleischart in relativ hohen Konzentrationen vorkommenden Geruchsstoffen 2-Furfurylthiol, 2-Methyl-3-furanthiol und HD3F verursacht. Die im Vergleich dazu niedrigere Konzentration des HD3F im Schweinefleisch ist durch wesentlich geringere Gehalte der Vorläufer Glucose-6-phosphat und Fructose-6-phosphat bedingt.

Das Aroma von gekochtem Schweinefleisch ist nicht so intensiv wie das von Rindfleisch und die fettige Note tritt stärker hervor. Zwar sind die Konzentrationen der fettig riechenden Carbonylverbindungen, z.B. Hexanal, Octanal und Nonanal, niedriger im Schweinefleisch, jedoch im Verhältnis zu den Konzentrationen des 2-Furfurylthiols, 2-Methyl-3-furanthiols und HD3F sind sie höher als im Rindfleisch. Dieser



(12.28)

Unterschied scheint die Intensität der fettigen Note im Geruchsprofil von Schweinefleisch zu begünstigen. Im Hühnerfleisch machen sich die fettigen Noten durch die geringe Bildung der beiden schwefelhaltigen Aromastoffe und des HD3F noch stärker bemerkbar.

Tabelle 12.24. Freisetzung von 12-Methyltridecanal (MT) bei der Hydrolyse von Lipiden aus verschiedenen Tierspezies

Tierart	Lipid (g/kg)	MT (μg/g Lipid)
Rind[a]	14–22	55–149
Rind[b]	n.a.	44–63
Kalb[a]	12	19
Rotwild[a]	25	5
Springbock[a]	14	16
Schwein[a]	15–19	1,3–2,7
Schwein[b]	n.a.	1,6
Huhn[b]	n.a.	0,3
Truthahn[b]	n.a.	1,6

Die Proben wurden am Rückfluß gekocht:
[a] mit HCl (1 h), [b] bei pH 5,7 (4 h).

Tabelle 12.25. Vergleich der Aromastoffe von rohem (I) und gekochtem, magerem Schaffleisch (II)

Verbindung	Menge (μg/kg)	
	I	II
4-Ethyloctansäure	255	217
4-Methyloctansäure	278	502
(E)-2-Nonenal	27	21
(E,E)-2,4-Decadienal	2,9	4,6
(E,E)-2,4-Nonadienal	1,4	3,8
(Z)-1,5-Octadien-3-on	0,8	2,1
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	< 50	9 162

Das Aroma von gebratenem Huhn verursachen in erster Linie die *Strecker*-Aldehyde Methylpropanal 2- und 3-Methylbutanal sowie die Röstaromastoffe 2-Acetyl-2-thiazolin, 2-Acetyl-1-pyrrolin und die beiden Alkylpyrazine. Das Thiazolin und das Pyrrolin entstehen in geringeren Konzentrationen auch beim Kochen von Fleisch. 2-Acetyl-2-thiazolin ist bei Fleisch, das nur einige Minuten gebraten wird, der wichtigste Röstaromastoff, nimmt aber bei längerer Erhitzung wieder ab (cf. 5.3.1.5), während die stabilen Alkylpyrazine weiter ansteigen.

Wird Rindfleisch länger erhitzt, so erscheint 12-Methyltridecanal (MT) als wichtiger Aromastoff. Insbesondere bei einem Schmorbraten gehört es zu den unverzichtbaren Aromastoffen, deren volle Wirkung sich bei retronasaler Wahrnehmung entfaltet und das Mundgefühl steigert. Vorläufer des MT sind Plasmalogene, die in den Membranlipiden des Muskels vorkommen und beim Erhitzen langsam hydrolysieren (cf. Formel 12.28).

Tab. 12.24 macht deutlich, daß größere Mengen MT nur bei der Hydrolyse von Lipiden aus dem Fleisch von Wiederkäuern freigesetzt werden, nicht dagegen aus den Lipiden von Schweine- und Geflügelfleisch. Tatsächlich gibt es Hinweise, daß Mikroorganismen, die im Magen der Wiederkäuer angesiedelt sind, MT produzieren, das dann in Plasmalogene eingebaut wird.

Mit zunehmendem Alter steigt in den Phospholipiden des Rindermuskels die MT-Konzentration, wobei die bisher durchgeführten Untersuchungen auf einen linearen Zusammenhang hinweisen, der für eine Bestimmung des Alters von Rindfleisch von Interesse sein könnte.

Wichtige Aromastoffe von rohem und gekochtem Schaffleisch sind in Tabelle 12.25 aufgeführt. Ein besonderes Merkmal sind die beiden verzweigten Fettsäuren, die bereits im rohen Fleisch vorkommen und den Geruch nach „Hammel“ ver-

ursachen. Auch (E)-2-Nonenal und die übrigen Geruchsstoffe aus der Lipidperoxidation sind in bereits nennenswerten Konzentrationen im rohen Fleisch vorhanden. Nur das HD3F entsteht erst beim Kochen.

12.9.3 Reaktionsaromen

Zur Aromatisierung von Lebensmitteln dienen Aromen, die durch Erhitzen von Aromavorläufern gewonnen werden. Ein wichtiges Ziel der Reaktionsaromen (*process flavours*) ist die Erzeugung fleischähnlicher Geruchsqualitäten. Dies gelingt wie Tab. 12.26 verdeutlicht insbesondere durch Erhitzen von Cystein mit Ribose. Glucose ist weniger effektiv und Rhamnose fördert die Bildung von HD3F.
Aus ökonomischen Gründen wird versucht, einzelne Vorläufer durch preiswerte Materialien zu ersetzen, z.B. wird ein relativ billiges Proteinhydrolysat als Aminosäurequelle verwendet und andere wichtige Vorläufer für Fleischaromen wie Thiamin und Monosaccharidphosphate werden in Form von Hefeautolysaten eingesetzt.
Zur Erzeugung von Carbonylverbindungen, die zur tierartspezifischen Note des Fleischaromas beitragen, werden Fette bzw. Öle zugesetzt.

12.9.4 Aromafehler

Wird gegartes Fleisch kurze Zeit, z.B. 48 h, bei etwa 4 °C gelagert, so entwickelt sich ein Aromafehler, der sich insbesondere nach Erwärmung unangenehm bemerkbar macht und mit den Begriffen metallisch, grün, muffig und stechend charakterisiert wird. Verursacht wird dieser Aromafehler, der auch als „*warmed-over flavour*“ (WOF) bezeichnet wird, durch Lipidperoxidation (cf. 12.6.2.1). Indikator für diesen Aromafehler ist Hexanal, dessen Zunahme Tab. 12.27 verdeutlicht.
Weitere Veränderungen, die zum Aromafehler beitragen, sind der Anstieg des metallisch/muffig riechenden Epoxydecenals, das wie Hexanal bei der Peroxidation von Linolsäure entsteht (cf. 3.7.2.1.9), und die Abnahme des HD3F, vermutlich durch Reaktion seiner enolischen OH-Gruppe mit Peroxyradikalen.

Tabelle 12.26. Bildung relevanter Aromastoffe beim Erhitzen von Cystein mit Ribose, Glucose oder Rhamnose[a]

Verbindung	Menge (μg/kg)		
	Ribose	Glucose	Rhamnose
2-Furfurylthiol	12,1	2,8	0,8
2-Methyl-3-furanthiol	19,8	1,9	0,8
3-Mercapto-2-pentanon	59,9	13,9	7,3
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	18,5	79,4	19 800

[a] Mischungen aus Cystein (3,3 mmol) und dem Monosaccharid (10 mmol) gelöst in Phosphatpuffer (100 ml; 0,5 mol/l; pH 5,0) wurden in 20 min auf 145 °C erhitzt.

Tabelle 12.27. Veränderungen in den Konzentrationen wichtiger Aromastoffe durch Kühllagerung und Wiedererhitzung von gebratenem Rindfleisch

Verbindung	Konzentration (μg/kg)	
	I[a]	II[b]
Hexanal	269	2 329
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	1,5	10,7
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	1 108	665

[a] I: Hamburger wurden 7 min gebraten.
[b] II: wie I, dann 48 h bei 4 °C gelagert und 45 min bei 70 °C erwärmt bis auf eine Kerntemperatur von 60–65 °C.

Der WOF entsteht im Hühnerfleisch wesentlich schneller, da der Linolsäuregehalt etwa 10mal höher ist als im Rindfleisch. Neben den Konzentrationsveränderungen der in Tab. 12.27 aufgeführten Geruchsstoffe wirkt sich der Abbau des 2,4-Decadienals, der für eine fortgeschrittene Lipidperoxidation typisch ist (cf. 3.7.2.1.9), noch zusätzlich auf das Aroma negativ aus.

Der WOF wird durch Zusätze gehemmt, die Fe-Ionen binden, z.B. Polyphosphate, Phytin, EDTA. Antioxidantien sind dagegen nahezu unwirksam. Es wird deshalb vermutet, daß an der Bildung des WOF ein „*site specific mechanism*" beteiligt ist: Die beim Kochprozeß freigesetzten Fe-Ionen werden von Phospholipiden über die negativ geladenen Phosphatreste gebunden und sind dadurch den ungesättigten Acylresten dieser Lipide benachbart. Radikale aus der *Fenton*-Reaktion der Fe-Ionen mit Hydroperoxiden (cf. 3.7.2.1.8) werden nicht von Nichtlipiden abgefangen, sondern greifen nur die ungesättigten Acylreste an und starten deren Peroxidation. Diese Hypothese kann auch die Beobachtung erklären, wonach mehrwertige Ionen ($Ca^{2\oplus}$, $Al^{3\oplus}$) den WOF hemmen, da sie wahrscheinlich die Fe-Ionen von den Phospholipiden verdrängen.

12.10 Analytik

12.10.1 Fleisch

Hier interessieren besonders der Nachweis der Tierart von der das Fleisch stammt, die Unterscheidung von Gefrier- und Frischfleisch sowie die Kontrolle auf Arznei- und Masthilfsmittelrückstände.

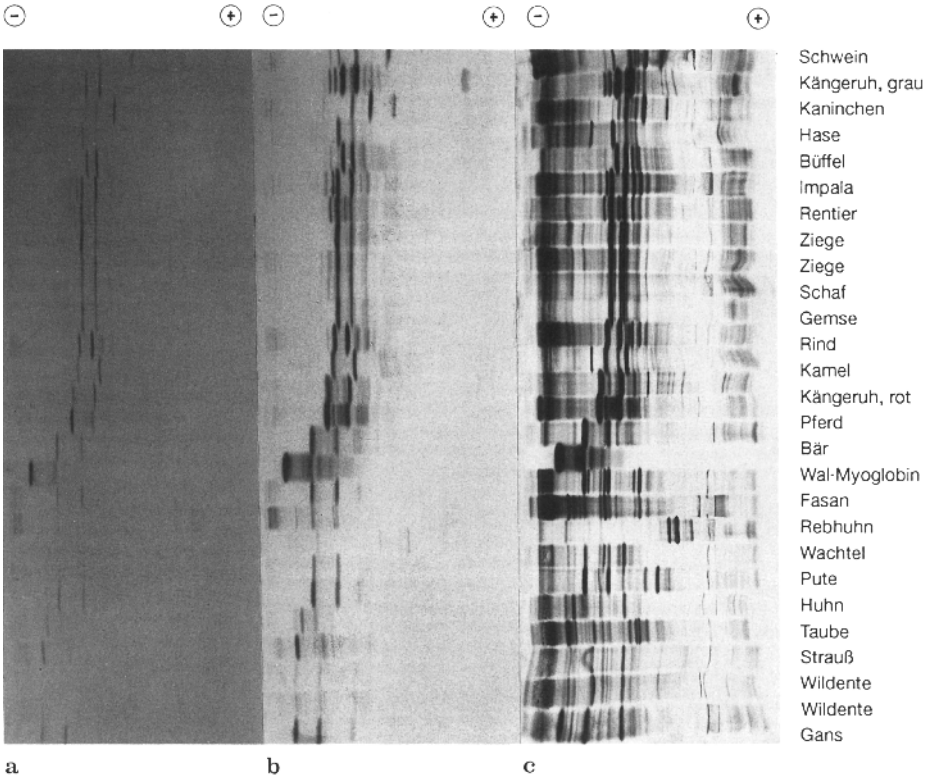


Abb. 12.38. Trennung der Sarkoplasmaproteine verschiedener Warmblüter (Säugetiere, Geflügel) durch isoelektrisches Fokussieren in Polyacrylamidgel (PAGIF, PAGplate pH 3,5–9,5; nach *Kaiser*, 1988). **a** Myoglobin-(und Hämoglobin-)Zonen ohne Anfärbung; **b** Myoglobin- und Hämoglobin-Zonen nach Behandlung mit o-Dianisidin/H_2O_2; **c** Proteinzonen nach Anfärbung mit Coomassie Brilliant Blue

12.10.1.1 Nachweis der Herkunft

Die Bestimmung der Tierart kann durch immunchemische und/oder elektrophoretische Verfahren sowie durch PCR erfolgen. Die zuletzt genannte Methode wird unter 2.6.4.2.2 behandelt. Hier soll noch auf die elektrophoretische Proteinanalytik eingegangen werden. Auch die geschlechtliche Herkunft einer Fleischprobe kann von Interesse sein. Sie wird am Beispiel Rind diskutiert.

12.10.1.1.1 Elektrophorese

Zum Nachweis der Tier- bzw. der Pflanzenart, von der ein Lebensmittel stammt, haben sich in der Lebensmittelchemie elektrophoretische Verfahren vielfach dann bewährt, wenn im Elektropherogramm eines Proteinextraktes artspezifische Proteinzonen auftreten. In der Fleischanalytik gestattet die Methode eine Differenzierung zwischen mehr als 40 Tierarten, z.B. Rind, Schwein, Pferd, Büffel, Schaf, Wild- und Geflügelarten (cf. Abb. 12.38).

Zur Durchführung der Analyse werden die Sarkoplasmaproteine mit Wasser extrahiert. Die elektrophoretische Trennung erfolgt vorwiegend in Polyacrylamidgel, früher auch in Stärke- und Agarosegel. Durch die Anwendung eines pH-Gradienten (isoelektrische Fokussierung) ergeben sich besonders aussagekräftige Proteinmuster. Die erste Zuordnung erfolgt unmittelbar nach der elektrophoretischen Trennung anhand

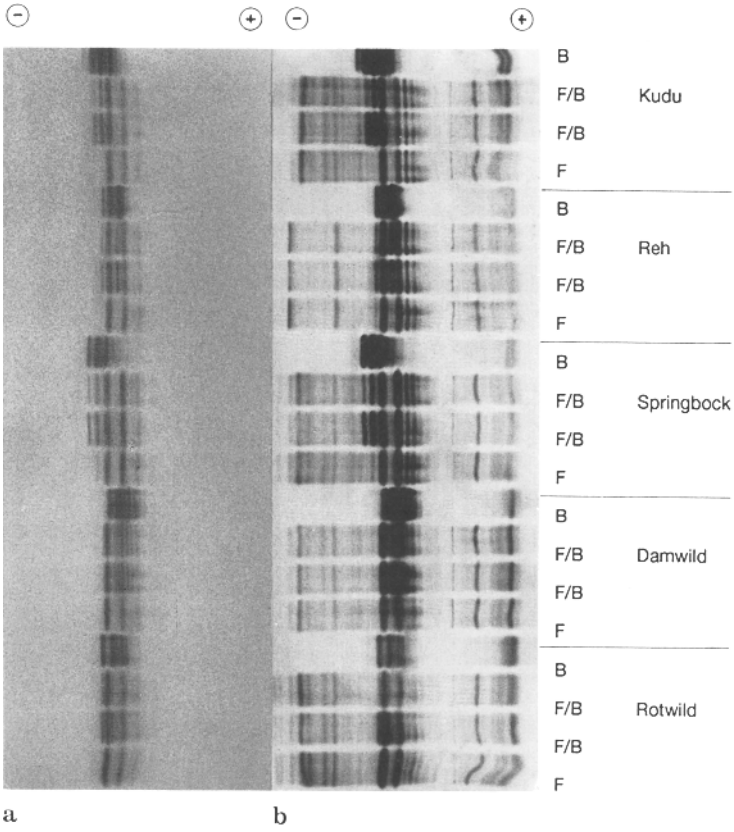


Abb. 12.39. Tierarten mit gleichen Myoglobinmustern: Trennung von wasserlöslichen Muskelproteinen (F), Blut (B) und Mischungen aus beiden (F/B) durch isoelektrisches Fokussieren (cf. Abb. 12.38; nach *Kaiser*, 1988). **a** Myoglobin- und Hämoglobin-Zonen nach Behandlung mit o-Dianisidin/H_2O_2; **b** Proteinzonen nach Anfärbung mit Coomassie Brilliant Blue

von 2 roten Myoglobinzonen (Abb. 12.38,a). Das Intensitätsverhältnis dieser Zonen, bei denen es sich um Met- und Oxymyoglobin handelt, ändert sich mit der Lagerzeit des Fleisches bzw. des Extrakts und ist für die Bewertung ohne Bedeutung. Durch Behandlung mit o-Dianisidin/ H_2O_2 lassen sich Myoglobin- und Hämoglobin-Zonen intensivieren (Abb. 12.38,b) und durch anschließende Färbung mit Coomassie Brilliant Blue werden alle Proteine sichtbar gemacht (Abb. 12.38, c).
Einige Tierarten sind bereits über die Myoglobinbanden erkennbar (z.B. Rind, Büffel, Schwein, Pferd, rotes bzw. graues Känguruh), andere sind Gruppen zuzuordnen und die Identifizierung erfolgt über das mit Coomassie Blue angefärbte Elektropherogramm (Abb. 12.39). Schwierig sind Unterscheidungen innerhalb der Familien Cervidae (Hirsche) und Bovidae (Hornträger), mit Ausnahme der Unterfamilie Bovinae (Rinder), z.B. zwischen Reh, Hirsch, Damhirsch, Elch, Rentier, Kudu, Springbock, Impala, Schaf, Ziege und Gemse. Hier können die Hämoglobine herangezogen werden, wenn wie in der Regel bei Wild, ausreichende Blutanteile im Fleisch enthalten sind, oder wenn separat Blut zur Verfügung steht (Abb. 12.39, a).
Die genannten Untersuchungen sind weitgehend auf rohes Fleisch begrenzt, denn bei erhitztem Fleisch werden durch die mit Temperatur und Zeit zunehmende Denaturierung der Proteine die immunchemische und die elektrophoretische Identifizierung mehr und mehr erschwert. Da die DNA thermostabiler als Proteine sind, ist in diesen Fällen die PCR eine erfolgversprechende Alternative (cf. 2.6.4.2.2).
Aus den Intensitäten der Indikatorzonen im Elektropherogramm ist es möglich, wie in Abb. 12.40 am Beispiel des Nachweises von Schweine- in Rinderhackfleisch gezeigt wird, den Anteil einer Fleischart am Gemisch abzuschätzen.

12.10.1.1.2 Geschlechtliche Herkunft von Rindfleisch

Die geschlechtliche Herkunft von Rindfleisch kann über die Analyse von Steroidhormonen bestimmt werden. Da die Konzentrationen einzelner Verbindungen zu stark schwanken, wird das über GC/MS zugängliche Verhältnis Progesteron/Pregnenolon herangezogen. Es beträgt bei Ochsen und Bullen im Mittel 0,5, bei Färsen 7,9.

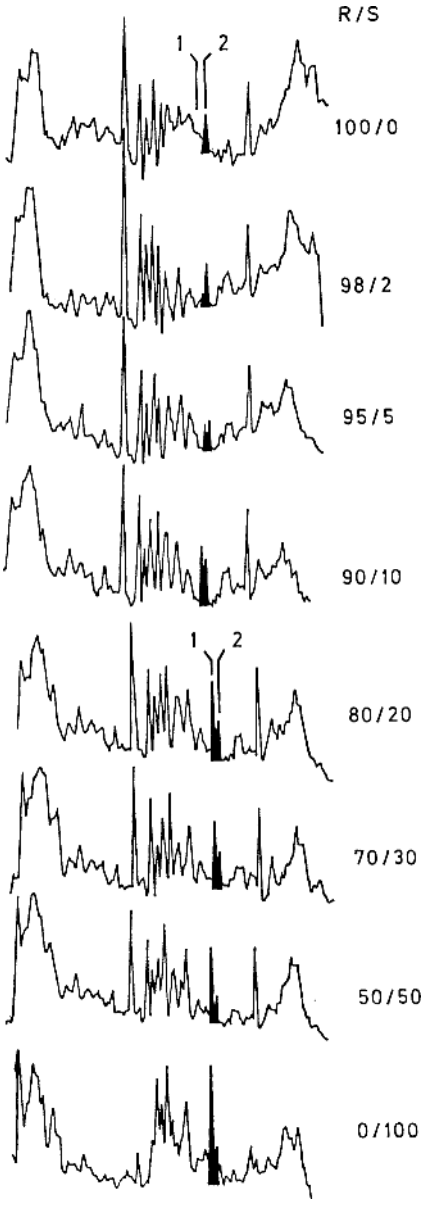


Abb. 12.40. Densitogramme verschiedener Mischungen aus Rind- und Schweinefleisch nach PAGIF auf PAGplate pH 3,5–9,5. R/S: Mischungsverhältnisse Rind/Schwein in Gew.-% (nach *Kaiser*, 1980 b)

12.10.1.2 Unterscheidung Frisch-/Gefrierfleisch

Das Isoenzymmuster von Zellorganellen, wie z.B. Mitochondrien und Mikrosomen, unterscheidet sich vielfach von dem des Cytosols. Werden die Membranen der Organellen durch einen physikalischen oder chemischen Vorgang geschädigt, so kommt es zu einer Vermischung der Isoenzyme im Cytosol.
Beobachtet wurden solche Schädigungen u.a. beim Einfrieren und Auftauen von Geweben. Im Fleisch wird dadurch z.B. das an die Mitochondrienmembranen gebundene Isoenzym der Glutamat-Oxalacetat-Transaminase (GOT) teilweise in das Sarkoplasma freigesetzt. Während der Preßsaft von nicht gefrorenem Fleisch lediglich das Sarkoplasma-Isoenzym enthält, findet sich darin nach Gefrieren und Auftauen zusätzlich noch das Mitochondrien-Isoenzym. Die Isoenzyme lassen sich durch Elektrophorese des Gewebepreßsaftes trennen (cf. Abb. 12.41). Das Verfahren ist auch auf Fisch anwendbar.
Auch das Enzym β-Hydroxyacyl-CoA-Dehydrogenase (HADH, EC 1.1.1.35) ist zum Nachweis von gefrorenem Fleisch bzw. Fisch geeignet. Die HADH, die bei der Oxidation von Fettsäuren die in Formel 12.29 angegebene Reaktion katalysiert, ist an die innere Membran von Mitochondrien gebunden. Durch den Gefrier/Tau-Vorgang wird das Enzym freigesetzt und seine Aktivität kann dann im ausgetretenen Saft mit Acetoacetyl-CoA oder mit dem künstlichen Substrat N-Acetylacetoacetylcysteamin gemessen werden.

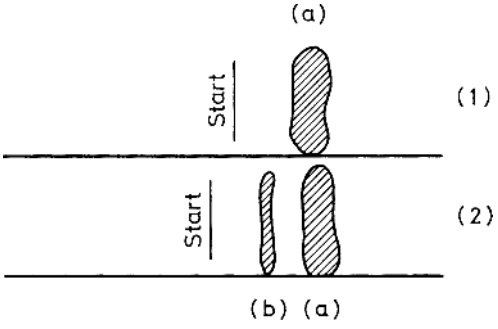


Abb. 12.41. Unterscheidung von frischer Leber (**1**) und aufgetauter Gefrierleber (**2**) durch elektrophoretische Trennung der Glutamat-Oxalacetat-Transaminasen (*a*) GOT_S, (*b*) GOT_M (nach *Hamm* und *Masic*, 1975)

$$\text{3-Oxoacyl-CoA} + \text{NADH} + \text{H}^{\oplus} \rightarrow \text{(S)-3-Hydroxyacyl-CoA} + \text{NAD}^{\oplus} \quad (12.29)$$

12.10.1.3 Farbe

Zur Beurteilung des Frischezustandes wird u.a. das Verhältnis der Pigmente Myoglobin (purpur), Oxymyoglobin (rot) und Metmyoglobin (braun) bestimmt.

12.10.1.4 Behandlung mit Proteinasepräparaten

Arteriell oder intramuskulär in das Fleisch eingebrachte Proteinasen, die in der Regel pflanzlicher oder mikrobieller Herkunft sind, bewirken einen Abbau von Strukturproteinen und werden demzufolge als Weichmacher (Tenderizer) angewandt. Der Nachweis einer solchen Behandlung ist relativ schwierig. Eine gewisse Möglichkeit ergibt sich aus der Beobachtung, daß in Disk-Elektropherogrammen von SDS-Harnstoff-Extrakten die Bandenintensitäten der niedermolekularen Collagenfragmente ansteigen, wenn das Fleisch mit einer Proteinase behandelt worden ist.

12.10.1.5 Anabolika

In der Tiermast kann durch Anwendung von Anabolika ein vermehrter Fleischansatz erzielt werden. Der Nachweis einer solchen Behandlung, die in den meisten Ländern nicht erlaubt ist, basiert auf einer Erfassung der östrogenen Komponente des Präparates. Außer dem an Material und Zeit sehr aufwendigen Mäuseuterustest ist hierfür eine sehr empfindliche Methode geeignet, die auf dem Radioimmunoassay-Prinzip basiert. Aus dem Uterus vom Kaninchen oder vom Rind können spezielle Proteine isoliert werden, die die Eigenschaft besitzen, Östrogene mit hoher Affinität zu binden. Der gebildete Hormon-Rezeptorprotein-Komplex steht mit seinen Komponenten im Gleichgewicht:

$$\text{Rezeptor} + \text{Östrogen} \rightleftharpoons \text{Rezeptor-Östrogen-Komplex} \quad (12.30)$$

Durch Zugabe von 17β-Östradiol, das zur radiochemischen Erfassung mit Tritium markiert ist, können die in der Probe befindlichen, nicht markierten Östrogene kompetitiv aus dem Hormon-Rezeptor-Komplex verdrängt werden.
Zur Gleichgewichtseinstellung wird eine geeignete Menge Rezeptorprotein mit einer konstanten Dosis markiertem Östradiol und dem Extrakt der Probe inkubiert. Die Menge des gebildeten ^{3}H-Östradiol-Komplexes wird kleiner, wenn die aus dem Fleisch stammende Menge eines konkurrierenden Östrogens steigt.
Da die Bindungsaffinität des Östrogenrezeptors von der Art des Östrogens abhängt (Abb. 12.42), sind die Nachweisgrenzen unterschiedlich.
Masthilfsmittel können weiterhin nach geeigneter Derivatisierung der polaren funktionellen Gruppen gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert werden. Die Methode, die auch eine Bestimmung von schwach- oder nicht-östrogenen Komponenten der Masthilfsmittel erlaubt, konnte zunächst, bedingt durch starke Verluste bei der Aufarbeitung der Proben, nicht mit der Empfindlichkeit der radiochemischen Methode konkurrieren.

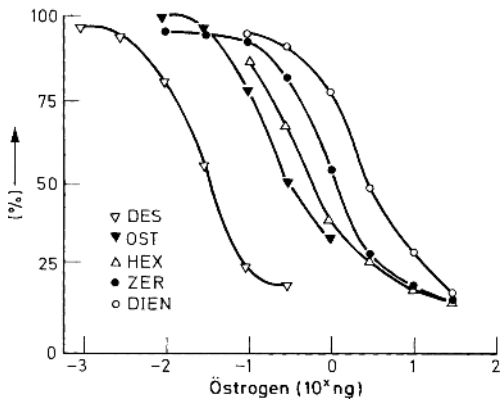


Abb. 12.42. Relative Bindungsaffinität von östrogenen Substanzen zum Östrogenrezeptor. 50% Bindung ergeben: 0,034 ng Diethylstilböstrol (DES), 0,33 ng 17β-Östradiol (OST), 0,6 ng Hexöstrol (HEX), 1,2 ng Zeranol (ZER), 2,9 ng Dienöstrol (DIEN) (nach *Ingerowski* und *Stan*, 1978)

Inzwischen ist dieser Nachteil aber weitgehend behoben.

12.10.1.6 Antibiotika

Antibiotika werden aus therapeutischen Gründen und mitunter in geringeren Konzentrationen auch im Rahmen der Tierernährung eingesetzt, da sie die Futterverwertung erhöhen und damit das Wachstum beschleunigen.
Möglich ist der Nachweis mikrobiologisch über die Hemmung des Wachstums von Bakterien („Hemmstofftest"). Als Testorganismus wird u.a. ein *Bacillus subtilis*-Stamm BGA empfohlen. Zur Identifizierung und quantitativen Analyse von Antibiotika und anderen Arzneimittelrückständen müssen chemische Methoden angewandt werden. Im Vordergrund stehen chromatographische Trennoperationen und massenspektrometrische Untersuchungen. Die Tetracycline, die unter den Antibiotika sehr häufig anzutreffen sind, können relativ einfach durch die fluorimetrische Messung eines in geeigneter Weise aus der Fleischprobe gewonnenen Extraktes bestimmt werden.

12.10.2 Fleischprodukte

Außer den unter dem Stichwort „Fleisch" angedeuteten Problemen der Zuordnung zur Tierspecies und der Rückstandskontrolle muß bei Fleischprodukten insbesondere die Rezeptur geprüft werden. Im Vordergrund stehen deshalb Untersuchungen über den Gehalt an Fremdwasser, kohlenhydrathaltigen Dickungsmitteln, Bindegewebe, Fremdeiweiß und Fett. Außerdem müssen bei gepökelten Fleischprodukten Nitrit, Nitrat, Nitrosamine und möglicherweise zur Umrötung verwendete Ascorbinsäure bestimmt werden. Weitere analytische Fragestellungen sind der Nachweis von Zusatzstoffen wie kondensierte Phosphate, Citronensäure, Glucono-δ-lacton, sowie der Nachweis von polycyclischen Kohlenwasserstoffen in geräucherten Fleischerzeugnissen, von Mykotoxinen in Produkten, die erwünschtes oder unerwünschtes Schimmelpilzwachstum aufweisen, und von Chlorverbindungen in Würzen.

12.10.2.1 Hauptbestandteile

Einen ersten Einblick, ob durch Überfettung oder einen Zusatz von Kohlenhydraten der den Wert eines Fleischerzeugnisses bestimmende Anteil an Muskeleiweiß erniedrigt worden ist, erhält man durch die Bestimmung der Hauptbestandteile Wasser, Roheiweiß, Fett und Asche. Ist deren Summe kleiner als $100 \pm 0{,}5\%$ der Einwaage, so muß auf das Vorkommen kohlenhydrathaltiger Bindemittel geprüft werden. Bei einem positiven Befund ist zu beachten, daß in Fleischerzeugnissen, die unter Zusatz von Leber hergestellt worden sind, Glykogen vorkommen kann. Eine weitergehende Differenzierung des Kohlenhydratanteils ist dann notwendig.

12.10.2.2 Fremdwasser

Der Wassergehalt von Fleisch steht zu dessen Eiweißgehalt in einem bestimmten, relativ konstanten Verhältnis. Auf dieser Beobachtung beruht die Methode von *Feder*, den Wasserzusatz zu Hack- und Schabefleisch sowie zu Brühwürsten aus folgender Beziehung zu berechnen:

$$\text{Mindestfremdwassergehalt (\%)} = \text{Wasser (\%)} - \text{Eiweiß (\%)} \times \text{F} \qquad (12.31)$$

$$\text{F (Rindfleisch, Schweinefleisch)} = 4{,}0$$

$$\text{F (Geflügelkeule)} = 3{,}9$$

$$\text{F (Geflügelbrust)} = 3{,}6$$

Diese indirekte Methode der Fremdwasserbestimmung ist wiederholt kritisiert worden. Es ist bisher aber nicht gelungen, ein besseres Verfahren zu entwickeln. In jedem Fall kann der ermittelte Fremdwassergehalt nicht allein für die Beurteilung einer Fleischware maßgebend sein: Außer dem Gehalt an Muskeleiweiß wird die Relation Fett: Eiweiß eine entscheidende Rolle spielen.

12.10.2.3 Bindegewebsfreies Magerfleisch

Das bindegewebsfreie Magerfleisch bzw. das damit identische bindegewebseiweißfreie Fleischeiweiß (BEFFE) ist für den Wert einer Fleischware maßgebend. Zu seiner Ermittlung wird der Gehalt der Probe an Bindegewebseiweiß (BE), Fremdeiweiß (FE) und an Nichteiweißstickstoffverbindungen (NES; z.B. Glutamat, Purin- und Pyrimidinderivate, Harnstoff) analysiert und vom Gesamteiweiß (GE) abgezogen:

$$\text{BEFFE} = \text{GE} - (\text{FE} + \text{NES} + \text{BE}) \qquad (12.32)$$

Eine weitere Methode, die noch in der Erprobung ist, basiert darauf, daß nach einer drastischen Vorbehandlung (Erhitzen auf 130 °C) Fremdproteine, Collagen und Blutplasma bei pH 9 in Lösung gehen, während das zurückbleibende Protein mit einem konstanten Faktor in BEFFE umgerechnet werden kann.

12.10.2.3.1 Bindegewebseiweiß

Indikator für Bindegewebe ist die Aminosäure 4-Hydroxyprolin, die nur in dieser Eiweißfraktion vorkommt. Ihr Gehalt wird im sauren Hydrolysat der Probe bzw. des abgetrennten Rohproteins entweder durch Ionenaustauschchromatographie oder durch eine spezielle Farbreaktion bestimmt. Das in der Praxis sehr verbreitete direkte fotometrische Verfahren beruht auf einer Oxidation des Hydroxyprolins im alkalischen Medium mit H_2O_2 oder N-Chlor-p-toluolsulfonamid (Chloramin-T) zu einem Pyrrolderivat, das mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zu einem roten Farbstoff kondensiert. Durch Multiplikation des Hydroxyprolinwertes mit dem Faktor 8, der auf einem mittleren Hydroxypyrolingehalt des Bindegewebes von 12,4% beruht, wird die Menge an Bindegewebseiweiß berechnet.

12.10.2.3.2 Fremdeiweiß

Zur Streckung oder zur Verbesserung der Wasserbindung können Fleischwaren z.B. Milch-, Ei- oder Sojaproteine enthalten, die immunochemisch, z.B. mit der ELISA-Technik (cf. 2.6.3) sehr empfindlich nachzuweisen sind.
Noch empfindlicher und bei erhitzten Fleischzubereitungen geeignet ist der PCR-Nachweis (cf. 2.6.4.2). Der Zusatz von Fremdprotein ist meistens vom Gesetzgeber begrenzt, so daß eine quantitative Auswertung erforderlich ist, was recht schwierig ist.

12.10.2.4 Nitrosamine

In gepökelten Fleischwaren stellt sich nicht nur die Frage nach dem Gehalt an Nitrit und Nitrat, sondern auch die Frage, ob und in welchem Umfang Nitrosamine vorkommen (cf. 9.8).
Nitrosamine entstehen in der Regel nur in sehr niedrigen Konzentrationen. Da einige Vertreter als sehr toxisch gelten, muß man noch Spuren ($< 0,1$ ppm) erfassen können. Zur Identifizierung der flüchtigen Nitrosamine kommen Techniken zur Anwendung, die für die Analyse flüchtiger Aromastoffe entwickelt worden sind (cf. 5.2). Beachtet werden muß, daß bei der Abtrennung der Verbindungen durch Destillation im Vakuum oder durch Extraktion, z.B. mit CH_2Cl_2, nicht ein zu niedriger pH-Wert die Neubildung von Nitrosaminen fördert, wenn noch Nitrit anwesend ist. Aus den Ergebnissen der Aromaforschung ist bekannt, daß die isolierte Fraktion der neutralen flüchtigen Verbindungen, die auch die Nitrosamine enthält, sehr kompliziert zusammengesetzt ist. Eine sichere Identifizierung ist somit nicht durch einen gaschromatographischen Retentionsvergleich möglich, sondern nur nach massenspektrometrischer Überprüfung der chemischen Strukturen.

12.11 Literatur

Bailey, A.J. (Ed.): Recent advances in the chemistry of meat. The Royal Society of Chemistry, Burlington House: London. 1984

Bailey, A.J.: The Chemistry of Collagen Crosslinks and their role in meat texture. Proc. 42nd, Annual Reciprocal Meat Conf., 127 (1989) publ. 1990

Bekhit, A.E.D., Faustman, C.: Metmyoglobin reducing activity. Review. Meat Science *71*, 407 (2005)

Belloque, J., Garcia, M.C., Torre, M., Marina, M.L.: Analysis of soyabean proteins in meat products: A review. Crit. Rev. Food Sci. Nutri. *42*, 507 (2002)

Bornstein, P., Sage, H.: Structurally distinct collagen types. Annu. Rev. Biochem. *49*, 957 (1980)

Brander, J., Eyring, G., Richter, B.: Würzen. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 24, S. 507, Verlag Chemie. Weinheim. 1983

Cerny, C., Grosch, W.: Quantification of character-impact odour compounds of roasted beef. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *196*, 417 (1993)

Drumm, T.D., Spanier, A.M.: Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage. J. Agric. Food Chem. *39*, 336 (1991)

Elkhalifa, E.A., Marriott, N.G., Grayson, R.L., Graham, P.P., Perkins, S.K.: Ultrastructural and textural properties of restructured beef treated with a bacterial culture and splenic pulp. Food Microstructure 7, 137 (1988)

Gault, N.F.S.: Structural aspects of raw meat. In: The chemistry of muscle-based foods (Eds.: D.E. Johnston, M.K. Knight, D.A. Ledward) Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, pp. 79

Geesink, G.H., Kuchay, S. Chrishti, A.H., Koohmaraie, M.: μ-Calpain is essential for postmortem proteolysis of muscle proteins. J. Anim. Sci. *84*, 2834 (2006)

Giddings, G.G.: The basis of color in muscle foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *9*, 81 (1977)

Graf, E., Panter, S.S.: Inhibition of WOF development by polyvalent cations. J. Food Sci. *56*, 1055 (1991)

Grundhöfer, F.: Fleisch und Erzeugnisse aus Fleisch. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen, Band 1 (Ed.: W. Frede) Springer-Verlag, Berlin, 1991, pp. 249

Guth, H., Grosch, W.: Dependence of the 12-methyltridecanal concentration in beef on the age of the animal. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *201*, 25 (1995)

Gutschmidt, J.: The storage life of frozen chicken with regard to the temperature in the cold chain. Lebensm. Wiss. Technol. *7*, 139 (1974)

Hamm, R.: Kolloidchemie des Fleisches. Verlag Paul Parey: Berlin. 1972

Hamm, R., Masic, D.: Routinemethode zur Unterscheidung zwischen frischer Leber und aufgetauter Gefrierleber. Fleischwirtschaft *55*, 242 (1975)

Hawkes, R.: Identification of Concanavalin A-binding proteins after sodium dodecyl sulfate-gel electrophoresis and protein blotting. Anal. Biochem. *123*, 143 (1982)

Herrera-Mendez, C.H., Becila, S., Boudjellal, A. Quali, A.: Meat aging: Reconsideration of the current concept. Trends Food Sci. Technol. *17*, 394 (2006)

Herrmann, Ch., Thoma, H., Kotter, L.: Zur direkten Bestimmung von Muskeleiweiß in Fleischerzeugnissen. Fleischwirtschaft *56*, 87 (1976)

Honikel, K.O.: Vom Fleisch zum Produkt. Fleischwirtschaft *84*, 228 (2004)

Hornung, H.H.: Schlachtvieh. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer-Verlag, Berlin, 1988, pp. 46

Igene, J.O., Yamauchi, K., Pearson, A.M., Gray, J.I., Aust, S.D.: Mechanisms by which nitrite inhibits the development of warmed-over flavour (WOF) in cured meat. Food Chem. *18*, 1 (1985)

Ingerowski, G.H., Stan, H.-J.: Nachweis von Östrogen-Rückständen in Fleisch mit Hilfe des cytoplasmatischen Östrogenrezeptors aus Rinderuterus. Dtsch. Lebensm. Rundsch. *74*, 1 (1978)

Johnston, D.E., Knight, M.K., Ledward, D.A.: The chemistry of muscle-based foods. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992

Kaiser, K.-P., Matheis, G., Kmita-Dürrmann, Ch., Belitz, H.-D.: Identifizierung der Tierart bei Fleisch, Fisch und abgeleiteten Produkten durch Proteindifferenzierung mit elektrophoretischen Methoden. I. Rohes Fleisch und roher Fisch. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *170*, 334 (1980a)

Kaiser, K.-P., Matheis, G., Kmita-Dürrmann, Ch., Belitz, H.-D.: Proteindifferenzierung mit elektrophoretischen Methoden bei Fleisch, Fisch und abgeleiteten Produkten. II. Qualitative und quantitative Analyse roher binärer Fleischmischungen durch isoelektrische Fokussierungen in Polyacrylamidgel. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *171*, 415 (1980b)

Karlson, P.: Kurzes Lehrbuch der Biochemie. 10. Aufl., Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1977

Kerler, J., Grosch, W.: Odorants contributing to warmed-over flavor (WOF) or refrigerated cooked beef. J. Food. Sci. *61*, 1271 (1996)

Kerscher, R., Grosch, W.: Comparison of the aromas of cooked beef, pork and chicken. In: Frontiers of Flavour Science (Eds.: P. Schieberle, K.-H. Engel) Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2000, pp. 17

Kerscher, R., Nürnberg, K., Voigt, J., Schieberle, P., Grosch, W.: Occurrence of 12-methyltridecanal in microorganisms and physiological samples isolated from beef. J. Agric. Food Chem. *48*, 2387 (2000)

Ladikos, D., Lougovois, V.: Lipid oxidation in muscle foods: a review. Food Chem. *35*, 295 (1990)

Lawrie, R.A.: The conversion of muscle to meat. In: Recent advanced in food science (Eds.: Hawthorn, J., Leitch, J.M.), Vol. I, p. 68, Butterworths: London. 1962

Lawrie, R.A.: Meat science, 4th edn., Pergamon Press: Oxford. 1985

Ledward, D.A.: A note on the nature of the haematin pigments present in freeze dried and cooked beef. Meat Sci. *21*, 231 (1987)

Lehninger, A.L.: Biochemie. 2. Aufl., Verlag Chemie: Weinheim. 1977

Manley, C.H., Ahmedi, S.: The development of process flavors. Trends Food Sci. Technol. *6*, 46 (1995)

Mottram, D.S.: Some observations on the role of lipids in meat flavour. In: Sensory quality in foods and beverages (Eds.: Williams, A.A., Atkin, R.K.), p. 394, Ellis Horwood Ltd.: Chichester. 1983

Müller, W.-D.: Erhitzen und Räuchern von Kochwurst und Kochpökelware. Fleischwirtschaft *69*, 308 (1989)

Müller, W.-D.: Fleischverarbeitung. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen, Band 2 (Ed.: D. Osteroth) Springer-Verlag, Berlin, 1991, pp. 387

Pearson, A.M., Young, R.B.: Muscle and meat biochemistry. Academic Press: San Diego, CA. 1989

Piasecki, A., Ruge, A., Marquardt, H.: Malignant transformation of mouse M2-fibroblasts by glycerol chlorohydrines contained in protein hydrolysates and commercial food. Arzneim.-Forsch./Drug. Res. *40*, 1054 (1990)

Potthast, K., Hamm, R.: Biochemie des DFD-Fleisches. Fleischwirtschaft *56*, 978 (1976)

Price, J.F., Schweigert, B.S. (Eds.): The science of meat and meat products. 2nd edn., W.H. Freeman: San Francisco. 1971

Rota, V., Schieberle, P.: Changes in key odorants of sheep meat induced by cooking. ACS Symposium Series *920*, 73 (2006)

Ruiz-Capillas, C., Jimenez-Colmenero, F.: Biogenic amines in meat and meat products. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *44*, 489 (2004)

Sargent, J.A.: The application of cold stage scanning electron microscopy to food research. Food Microstructure *7*, 123 (1988)

Scanlan, R.A.: N-Nitrosamines in foods. Crit. Rev. Food Technol. *5*, 357 (1974)

Schlichtherle-Cerny, H., Grosch, W.: Evaluation of taste compounds of stewed beef juice. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *207*, 369 (1998)

Schormüller, J. (Hrsg.): Handbuch der Lebensmittelchemie. Bd. I, Springer-Verlag: Berlin. 1965

Schultz, H.W., Anglemier, A.F. (Eds.): Proteins and their reactions. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1964

Schwägele, F.: Struktur und Funktion des Muskels. Fleischwirtschaft *84*, 168 (2004)

Shahidi, F.: Flavor of meat und meat products. Blackie Academic & Professional, London, 1994

Silhankova, L., Smid, F., Cerna, M., Davidek, J., Velisek, J.: Mutagenicity of glycerol chlorohydrines and of their esters with higher fatty acids present in protein hydrolysates. Mutation Research *103*, 77 (1982)

Steinhart, H.: Chemische Kriterien zur Beurteilung der Fleischqualität. Lebensmittelchemie *46*, 61 (1992)

Thanh, V.H., Shibasaki, K.: Major proteins of soybean seeds. A straightforward fractionation and their characterization. J. Agric. Food Chem. *24*, 1117 (1976)

Tóth, L.: Chemie der Räucherung. Verlag Chemie: Weinheim. 1982

Traub, W., Piez, K.A.: The chemistry and structure of collagen. Adv. Protein Chem. *25*, 243 (1971)

Van Rillaer, W., Beernaert, H.: Determination of residual 1,3-dichloro-2-propanol in protein hydrolysates by capillary gas chromatography. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *188*, 343 (1989)

Velisek, J., Davidek, J., Davidek, T., Hamburg, A.: 3-Chloro-1,2-propanediol derived amino alcohol in protein hydrolysates. J. Food Sci. *56*, 136 (1991)

Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V., Janisek, G., Svobodava, Z., Simicova, Z.: New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. J. Agric. Food Chem. *28*, 1142 (1980)

Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V.: Formation of $\Delta^{3.5}$-diene and 3-chloro Δ^{5}-ene analogues of sterols in protein hydrolysates. J. Agric. Food Chem. *34*, 660 (1986)

Warendorf, T., Belitz, H.-D.: Zum Geschmack von Fleischbrühe. 2. Sensorische Analyse der Inhaltsstoffe und Imitation einer Brühe. Z. Lebensm. Unters. Forsch., *195*, 209 (1992)

Weenen, H.; Kerler, J., van der Ven, J.G.M.: The Maillard reaction in flavour formation. In: Flavours and fragrances (Ed. K.A. Swift) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, pp. 153

Wittkowski, R.: Phenole im Räucherrauch. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim. 1985

Wittmann, R.: Chlorpropandiole in Lebensmitteln. Lebensmittelchemie *45*, 89 (1991)

Wykle, B., Gillett, T.A., Addis, P.B.: Myoglobin heterogeneity in pigs with PSE and normal muscle by an improved isoelectric focusing technique. J. Animal. Sci. *47*, 1260 (1978)

13 Fische, Wale, Krusten-, Schalen- und Weichtiere

13.1 Fische

13.1.1 Einführung

Im Rahmen der Ernährung spielen Fische und Fischprodukte eine wesentliche Rolle für die Versorgung mit biologisch hochwertigem Eiweiß, mit Fett und nicht zuletzt mit fettlöslichen Vitaminen.
Eine Einteilung ist unter verschiedenen Gesichtspunkten möglich, z.B.

- nach dem *Lebensraum* in Seefische (Hering, Kabeljau, Seelachs) und in Süßwasserfische (Hecht, Karpfen, Forelle). Einige Arten (z.B. Aal, Lachs) leben sowohl in Süß- als auch in Brackwasser. Die Seefische lassen sich nach dem bevorzugten Aufenthaltsraum weiter in Grundfische und in pelagische Fische unterteilen,
- nach der *Körperform* in Rundfische (Kabeljau, Seelachs) und Plattfische (Seezunge, Steinbutt, Scholle).

In der Fischerei unterscheidet man je nach Fanggebiet zwischen Hochseefischerei, Küstenfischerei und Binnenfischerei. Die Fischzucht spielt sowohl bei Süßwasserfischen als auch bei Seefischen eine große Rolle.
Die Fischereierträge sind im Laufe dieses Jahrhunderts stark gestiegen. Sie lagen um die Jahrhundertwende bei ca. 4 Mio. t und 1996 bei ca. 102 Mio. t. Tabelle 13.1 informiert über den Anteil verschiedener Länder, Tab. 13.2 über den Anteil verschiedener Fischarten am Gesamtertrag. Einen Überblick über die Verwertungsart der Fischfänge gibt Tab. 13.3.

Tabelle 13.1. Fische, Krebstiere, Weichtiere (Fänge 2001)

Erdteil	1 000 t	Land	1 000 t
Welt	129 943	China	44 063
		Peru	7 996
Afrika	7 292	Indien	5 965
Amerika, Nord-,		Japan	5 521
Mittel-	8 885	USA	5 405
Amerika, Süd-	15 816	Indonesien	5 068
Asien	78 763	Chile	4 363
Europa	17 875	Russ. Föd.	3 718
Ozeanien	1 163	Thailand	3 606
		Norwegen	3 199
		Philipinen	2 380
		Korea	2 282
		Vietnam	2 010
		Island	1 985
		Σ (%)[a]	76

[a] Weltproduktion = 100%.

13.1.2 Fischarten

In Tab. 13.4 sind Fischarten zusammengestellt, die als Lebensmittel eine größere Rolle spielen. Im allgemeinen sind Raubfische schmackhafter als Friedfische, Fettfische wohlschmeckender als Magerfische. Grätenreiche Fische (Karpfen, Barsch, Hecht, Bleie, Schleie) sind oft weniger begehrt als grätenarme Fische.
Einige Arten werden im folgenden etwas ausführlicher behandelt.

13.1.2.1 Seefische

13.1.2.1.1 Haie

Der etwa 1 m lange Dornhai (*Squalus acanthias*) wird fälschlich auch als Seeaal bezeichnet und kommt unter diesem Namen mariniert oder geräuchert in den Handel. Andere Bezeichnungen sind Steinaal, Forellenstör oder Dornfisch. Die geräucherten Bauchdecken heißen Schillerlocken. Hierher gehört auch der Heringshai (*Lamna nasus*) als Begleiter der

Tabelle 13.2. Fische, Krebstiere, Weichtiere (Fänge nach Arten, 1996)

	1 000 t
Süßwasserfische[a]	
Karpfen, Barben, etc.	835
Buntbarsche	517
Störe	4
Flußaale	13
Lachse, Forellen, Stinte, etc.	1 029
Seefische	
Plattfische	920
Kabeljau, Seehecht, Schellfisch, etc.	10 711
Rotbarsche, sonstige Barsche, Meeraale, etc.	6 605
Meeräschen, Hornhechte, etc.	11 135
Heringe, Sardinen, Sardellen	22 323
Thunfische, Bonitos, Makrelenhechte, etc.	4 584
Makrelen, Seehechte, etc.	5 136
Haie, Rochen, etc.	758
Sonstige	11 993
Krebstiere	
Süßwasserarten	475
Krabben, Seespinnen	1 219
Hummer	208
Garnelen	2 470
Sonstige marine Arten	1 093
Weichtiere	
Süßwasserarten	560
Muscheln	203
Austern	156
Tintenfische	3 037
Sonstige marine Arten	1 045

[a] Einschließlich von Arten, die in Salz- und Süßwasser leben.

Tabelle 13.3. Verwertung der Fischfänge (Welt, 1989)

Verwertungsart	Menge (%)[a]
Frischfisch	21,8
Gefrierfisch	23,9
Salz-, Räucherfisch, Marinaden	11,0
Konserven	12,8
	69,5
Fischmehl, Fischöl	29,0
Sonstige	1,5

[a] Anteil am Gesamtfang (99,5 Mio. t $\widehat{=}$ 100%).

Heringsschwärme in der Nordsee. Er besitzt ein dem Kalbfleisch ähnliches Fleisch und trägt unzutreffende Bezeichnungen wie Seestör, Wildstör oder Kalbfisch. Wegen des hohen Harnstoffgehaltes (cf. 13.1.4.3.6) weist das Fleisch dieses Fisches meist leichten Ammoniakgeruch auf. Bestrebungen, die hier genannten ernährungsphysiologisch hochwertigen Haiarten unter anderen, wenn auch unrichtigen Bezeichnungen in den Handel zu bringen, sind wegen der Abneigung des Verbrauchers gegenüber dem Wort Hai verständlich. Flossen der Haie sind in China ein beliebtes Nahrungsmittel, als Luxusspeise werden sie auch bei uns importiert.

13.1.2.1.2 Heringsfische

Der Hering (*Clupea harengus*) gehört zu den Fettfischen (Fettgehalt > 10%, cf. Tab. 13.5). Er ist einer der meistverarbeiteten und wichtigsten Nutzfische. Man unterscheidet Heringe nach der Fangzeit (Frühjahrs- bis Winterhering), der Laichzeit oder Geschlechtsreife (Matjes-, Voll-, Hohlhering) oder der Fangart (Loggerfischerei mit Treibnetz, Trawl-(Dampfer-)fischerei mit Schleppnetz oder Ringwade, einer riesigen Netztasche, in der der Heringsschwarm zusammengedrängt wird).

Die Heringe sind durchschnittlich 12 bis 35 cm lang, leben als Zugfische in großen Schwärmen und bevölkern die nördlichen gemäßigten und kalten Meere.

Zubereitete Heringsfische sind der als Bückling bezeichnete geräucherte Hering, weiterhin die Sprotte (Brisling, Breitling, *Sprattus sprattus phalericus*), die zu Appetitsild und Anchovis verarbeitet, geräuchert oder in Öl gelegt wird. Und schließlich wäre zu nennen die Sardelle (*Engraulis encrasicolus*; echte Anchovis, in Deutschland nur gesalzen bekannt) sowie die Sardine (*Sardina pilchardus;* aus Frankreich, Spanien, Portugal und den afrikanischen Atlantikküsten), in ihrer erwachsenen Form als Pilchard (England) bezeichnet. Hauptverwendung findet die Sar-

Tabelle 13.4. Wichtige Fischarten

Name	Familie	Gattung/Art	Bemerkungen zu Qualität und Verwendung
Seefische			
Pleurotremata (Haie)			
Dornhai	Squalidae	*Squalus acanthias (Acanthias vulgaris)*	
Rajiformes (Rochen)			
Rochen (z.B. Nagelrochen, Glattrochen)	Rajidae	*Raja clavata, R. batis*	verwendet werden die flügelförmigen Verbreiterungen des Körpers und die Brustflossen, Delikatessen, gebraten, geräuchert, in Gelee
Acipenseriformes (Störe)			
Stör	Acipenseridae	*Acipenser sturio*	geräuchert sehr delikat, Kaviar aus Rogen
Clupeiformes (Heringsfische)			
Hering	Clupeidae	*Clupea harengus*	wertvoller Fisch, feines, weißes Fleisch, gebraten, grilliert, industriell verarbeitet u.a. als Bismarckhering, Rollmops, Brathering
Sprotte	Clupeidae	*Sprattus sprattus*	vorwiegend geräuchert, Anchovis
Sardine	Clupeidae	*Sardina pilchardus*	vorwiegend gekocht und dann in Öl eingelegt, in Küstenländern grilliert, gebraten
Sardelle (Anchovis)	Engraulidae	*Engraulis encrasicolus*	angenehm, aromatisch, filetiert, Sardellenringe, Sardellenpaste
Lophiiformes (Seeteufel)			
Seeteufel, Anglerfisch, Lotte	Lophiidae	*Lophius piscatorius*	weißes, gutes, festes Fleisch, pochiert
Gadiformes (Dorschfische)			
Leng	Gadidae	*Molva molva*	wohlschmeckendes, festes, weißes Fleisch
Kabeljau, Dorsch	Gadidae	*Gadus morhua*	Fleisch etwas brüchig, frisch, filetiert, gekühlt, gefroren gesalzen, getrocknet (Stock- und Klippfische), gekocht, pochiert, aus der Leber: Lebertran
Schellfisch	Gadidae	*Melanogrammus aeglefinus*	sehr fein im Geschmack, frisch, gedünstet, gebraten, gebacken, mariniert, geräuchert, als Salat
Köhler, Steinköhler (Seelachs)	Gadidae	*Pollachius virens, P. pollachius*	Fleisch leicht graubraun, filetiert, geräuchert, Scheiben und Schnitzel in Öl (Lachsersatz)
Wittling, Merlan	Merlangius	*Merlangius merlangius*	gutes Fleisch, leicht verdaulich, sehr empfindlich, frisch, gebacken, gebraten, fritiert, für Fischfarcen, gefroren, geräuchert
Seehecht	Merluccidae	*Merluccius merluccius*	frisch, gefroren, alle Zubereitungsarten
Scorpaeniformes (Panzerwangen)			
Rotbarsch, Goldbarsch	Scorpaenidae	*Sebastes marinus*	wohlschmeckendes Fleisch, fettreicher als das der Gadiden, filetiert, geräuchert

Tabelle 13.4. (Fortsetzung)

Name	Familie	Gattung-Art	Bemerkungen zu Qualität und Verwendung
Knurrhahn (Grauer Knurrhahn, Roter Knurrhahn)	Triglidae	*Trigla gurnardus, T. lucerna*	weißes, festes Fleisch (der rote Knurrhahn ist von höherer Qualität), frisch und geräuchert
Seehase	Cyclopteridae	*Cyclopterus lumpus*	geräuchert, Rogen als Kaviarersatz
Perciformes (Barschartige Fische)			
Rote Meerbarbe	Mullidae	*Mullus barbatus*	weißes, feines, sehr delikates Fleisch, grilliert
Katfisch, Steinbeißer, Seewolf	Anarhichadidae	*Anarhichas lupus, A. minor*	feines, weißes, würziges Fleisch, pochiert, geschmort, grilliert, in Teigkruste
Makrele	Scombridae	*Scomber scombrus*	hochwertiges, schmackhaftes, rötliches Fleisch, gebraten, grilliert, geräuchert, in Form verschiedener Konserven, nicht leicht verdaulich
Thunfisch	Scombridae	*Thunnus thynnus*	rötliches Fleisch von ausgezeichnetem Geschmack, gebraten, gebacken, geräuchert, als Konserve in Öl
Pleuronectiformes (Plattfische)			
Steinbutt	Scopthalmidae	*Psetta maxima*	neben Seezunge einer der meist geschätzten Fische, schneeweißes, festes, würziges Fleisch, gekocht, grilliert, pochiert
Heilbutt	Pleuronectidae	*Hippoglossus hippoglossus*	schmackhaft, pochiert, gebraten, geräuchert
Scholle	Pleuronectidae	*Pleuronectes platessa*	schmackhaftes Fleisch, gebraten oder filetiert und pochiert
Flunder	Pleuronectidae	*Platichthys flesus*	gutes, weißes Fleisch, pochiert, gebacken, geräuchert
Seezunge	Soleidae	*Solea solea*	feinster Plattfisch, pochiert, gebraten, grilliert, gebacken
Süßwasserfische			
Petromyzones (Neunaugen)			
Neunauge	Petromyzonidae	*Lampetra fluviatilis*	industriell verarbeitet
Anguilliformes (Aalartige)			
Aal	Anguillidae	*Anguilla anguilla*	schmackhaftes Fleisch, gute Qualität bis zu 1 kg, frisch gebacken, geräuchert, mariniert, in Gelee
Salmoniformes (Lachsfische)			
Lachs	Salmonidae	*Salmo salar*	sehr edler Fisch (5–10 kg), pochiert, grilliert, gepökelt und geräuchert, gebeizt
Forelle	Salmonidae	*Salmo trutta*	Edelfisch, keine Gräten, wohlschmeckend, blau gekocht, gebacken, à la meunière
Regenbogenforelle	Salmonidae	*Salmo gairdnerii*	
Saibling	Salmonidae	*Salvelinus fontinalis*	ganz vorzüglicher Fisch, Fleisch zartrosa, Zubereitung wie Forelle, meist gebraten
Renke	Salmonidae	*Coregonus sp.*	Zubereitung wie Forelle

Tabelle 13.4. (Fortsetzung)

Name	Familie	Gattung-Art	Bemerkungen zu Qualität und Verwendung
Felchen	Salmonidae	*Coregonus sp.*	weiß, zart, sehr schmackhaft, etwas trokken, gebraten, fritiert (z.B. Genfer See, Bodensee)
Stint	Osmeridae	*Osmerus eperlanus*	Speisefisch, viele Gräten, fritiert
Hecht	Esocidae	*Esox lucius*	junger Hecht (beste Qualität 2–3 kg), zart, wohlschmeckend, Fleisch geschätzt trotz vieler Gräten, gedünstet, gekocht, gebraten
Cypriniformes (Karpfenfische)			
Plötze	Cyprinidae	*Rutilus rutilus*	Fleisch schmackhaft, sehr grätenreich
Blei, Brassen	Cyprinidae	*Abramis brama*	wohlschmeckend, grätenreich
Schleie	Cyprinidae	*Tinca tinca*	zart, fett, wohlschmeckend, blau gekocht, gedünstet
Karpfen	Cyprinidae	*Cyprinus carpio*	Fleisch weich, leicht verdaulich, wertvoller Speisefisch, blau gekocht, nach Matrosenart
Karausche	Cyprinidae	*Carassim carassim*	guter Speisefisch (nicht so gut wie Karpfen), grätenreich
Perciformes (Barschartige Fische)			
Barsch	Percidae	*Perca fluviatilis*	fest, weiß, sehr schmackhaft, beste Qualität bis zu 1 kg (25–40 cm), gebacken, filetiert, gedünstet
Zander	Percidae	*Stizostedion lucioperca*	weiß, zart, weich, saftig und wohlschmekkend, 40–50 cm, gebacken, gedünstet, feinster Süßwasserfisch
Kaulbarsch	Percidae	*Gymnocephalus cernua*	Fleisch sehr wohlschmeckend

dine als Ölsardine in Dosen. Keine Sardinen, sondern kleine Heringe sind Russische Sardinen oder Kronsardinen. Hierher rechnet auch der frisch oder geräuchert im Handel anzutreffende Maifisch (Alse, *Alosa alosa*).

13.1.2.1.3 Dorschfische

Es handelt sich um fettarme Fische (Fettgehalt < 1%, cf. Tab. 13.5), die vorwiegend frisch verwendet werden. Wichtige Vertreter sind Kabeljau (Dorsch; *Gadus morhua*), Köhler (*Pollachius virens*) und Merlan (Wittling; *Merlangius merlangius*). Köhler liefert den Seelachs, der gefärbt, in Scheiben geschnitten und in Öl eingelegt als Lachsersatz in den Handel kommt.
Die Bedeutung des Schellfisches (*Melanogrammus aeglefinus*) tritt gegenüber den genannten Arten weit zurück, die des Seehechtes (Hechtdorsch, *Merluccius merluccius*) ist im Zunehmen begriffen.

13.1.2.1.4 Panzerwangen

Der Rotbarsch (*Sebastes marinus*) hat in den letzten Jahrzehnten außerordentlich an Bedeutung gewonnen. Das Fleisch ist mittelfett (Fettgehalt 1–10%, cf. Tab. 13.5), fest und sehr vitaminreich und wird gebraten, geräuchert, gekocht und als Gefrierware konsumiert.

13.1.2.1.5 Barschartige Fische

Der Thunfisch (*Thunnus thynnus*) ist ein zu den Makrelen rechnender Stachelflosser mit roter, dem Rindfleisch ähnlicher Muskulatur (Nordseegebiet, Atlantischer Ozean, Mittelmeer). Er ist

Tabelle 13.5. Zusammensetzung von Fisch

Fischart	Wasser[a]	Protein[a]	Fett[a]	Mineralstoffe[a]	eßbarer Anteil[b]
Süßwasserfische					
Aale	61	15	26	1,0	70
Barsch	80	18	0,8	1,3	38
Zander	78	19	0,7	1,2	50
Karpfen	75	19	4,8	1,3	55
Schleie	77	18	0,8	1,8	40
Hecht	80	18	0,9	1,1	55
Lachs	66	20	14	1,0	64
Forelle	78	19	2,7	1,2	50
Stint	80	17	1,7	0,9	48
Seefische					
Kabeljau	82	17	0,64	1,2	75
Schellfisch	81	18	0,61	1,1	57
Leng	79	19	0,6	1,0	68
Seehecht	79	17	2,5	1,1	58
Rotbarsch	78	19	3	1,4	52
Katfisch	80	16	2,0	1,1	52
Scholle	79	17	1,9	1,4	56
Flunder	81	17	0,7	1,3	45
Seezunge	80	18	1,4	1,1	71
Heilbutt	75	19	1,7	1,3	80
Steinbutt	80	17	1,7	0,7	46
Hering, Atlantik	63	17	18	1,3	67
Hering, Ostsee	71	18	9	1,3	65
Sardine	74	19	5	1,6	59
Makrele	68	19	12	1,3	62
Thunfisch	62	22	16	1,1	61

[a] %, bezogen auf eßbaren Anteil. [b] %.

ein Fettfisch (cf. Tab. 13.5), der meist gesalzen, geräuchert, als Ölkonserve oder in Form von Fischpasten verzehrt wird.
Große Bedeutung besitzt die Makrele (*Scomber scombrus*), die frisch, geräuchert oder als Dosenkonserve in den Handel kommt.

13.1.2.1.6 Plattfische

Neben den Schellfischen gehören Scholle (Goldbutt; *Pleuronectes platessa*), Flunder (Graubutt, Struffbutt; *Platichthys flesus*), Heilbutt (*Hippoglossus hippoglossus*), Kliesche (Scharbe; *Pleuronectes limanda*), Glattbutt (*Rhombus laevis*), Rotbutt, See- und Rotzunge (*Solea solea*), Steinbutt (*Rhombus maximum*) zu den beliebtesten Seefischarten.

13.1.2.2 Süßwasserfische

Als Süßwasserfische sind von Bedeutung: Aal, Karpfen, Schleie, Brasse, Plötze, Güster, Hecht, Barsch und Zander, Lachs, Regenbogen- und Bachforelle, Felchen. Süßwasserfische treten gegenüber den Seefischen an wirtschaftlicher Bedeutung weit in den Hintergrund (cf. Tab. 13.2), wenngleich sie eine wichtige Quelle biologisch hochwertiger Proteine sind.

13.1.2.2.1 Aale

Flußaal und Meer- oder Seeaal (*Anguilla anguilla, A. rostrata, Conger conger* u.a. Aalarten) kommen unreif als Sommeraal (Gelb- oder Braunaal) sowie reif als Winteraal (Blank- oder Silberaal) in

den Handel, und zwar frisch, mariniert (Aalbrikke), in Gelee oder geräuchert (Spickaal). Auch Gefrieraal wird verwendet. Aal ist durch seinen hohen Fettgehalt (cf. Tab. 13.5) schwer verdaulich.

13.1.2.2.2 Lachsfische

Lachs (Salm, *Salmo salar*) und Meerforelle (Silberlachs, *Salmo trutta*) sind Wanderfische. Die Hauptmengen werden aus Norwegen und Alaska importiert, oft in gesalzenem oder eingefrorenem Zustand. Hierher rechnen u.a. auch die Bachforelle (*Salmo trutta f. fario*), die Seeforelle (*Salmo trutta f. lacustris*) sowie die Regenbogenforelle (*Salmo gairdnerii*).

13.1.3 Bau von Haut- und Muskelgewebe

Die Haut von Fischen besteht wie die anderer Wirbeltiere aus zwei Schichten, der Oberhaut (Epidermis) und der Lederhaut (Cutis, Corium). Die Oberhaut ist nach außen nicht verhornt. Sie ist sehr wasserreich, enthält zahlreiche Drüsenzellen und ist für die schleimige Oberfläche von Fischen verantwortlich. In der von Bindegewebszügen durchsetzten Lederhaut kommen verschiedene Pigmentzellen vor, darunter die Guanophoren, die silberweiß glänzende Guaninkristalle enthalten. Aus der Lederhaut entwickeln sich verschiedene Schuppen. Zahl, Größe und Art dieser Schuppen sind bei verschiedenen Fischen sehr unterschiedlich. Die Unterschiede sind für die Verarbeitung, die z.B. mit oder ohne Haut erfolgen kann, sehr wichtig. Insgesamt ist die Beschaffenheit der Haut bei Fischen für die Haltbarkeit und auch für die geschmackliche Qualität von Bedeutung. Nach dem Tod erfolgt von der Haut aus die Ausbreitung der Mikroflora, die Ursache für den schnellen Verderb von Fisch ist. Die Haut enthält zahlreiche gegenüber tiefen Temperaturen wenig empfindliche Keime, die noch bei $-10\,^{\circ}C$ gut wachsen (psychrophile oder psychrotolerante Mikroorganismen). Neben Mikroorganismen der Haut tragen die im Darm enthaltenen Bakterien zum Verderb bei.

Fische haben ein über den ganzen Körper verlaufendes Muskelsystem, das in dorsoventraler Richtung durch Wirbelfortsätze und Flossenstrahlen, in horizontaler Richtung durch Scheidewände (Septen) geteilt ist. Entsprechend der Zahl der Wirbel ist die Rumpfmuskulatur in Muskelabschnitte (Myomere) eingeteilt (Abb. 13.1), die durch Bindegewebshüllen (transversal: Myokommata, horizontal: Myosepten) getrennt sind. Während die Myosepten geradlinig verlaufen, sind die Myokommata zickzackförmig gefaltet. Beim Kochen gelatiniert das Bindegewebe und der Muskel zerfällt in die bekannten schollenartigen Segmente.

Die von der Sarkolemma umschlossenen Muskelfasern (Muskelzellen) enthalten 1 000–2 000 Myofibrillen (Abb. 13.1), den Zellkern, das Sarkoplasma, Mitochondrien und das sarkoplasmati-

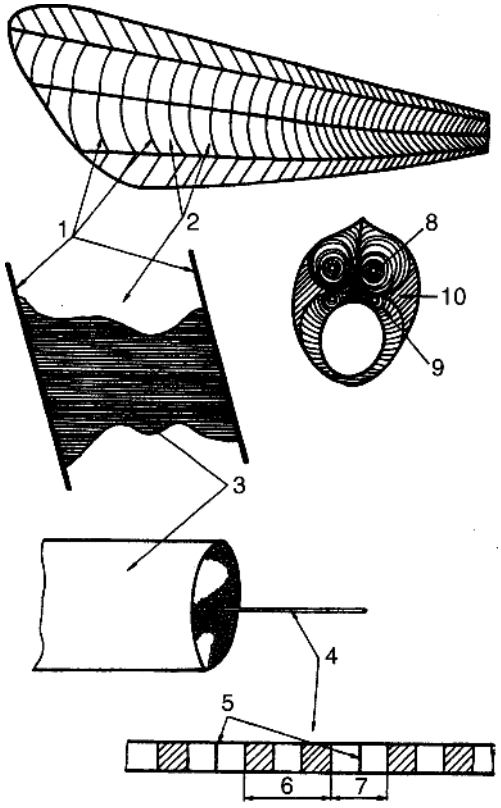


Abb. 13.1. Schematische Darstellung der Muskelstruktur von Fischen (nach *Tülsner*, 1994)
1 Myosepten, *2* Myomere, *3* Muskelfasern, *4* Myofibrillen, *5* Z-Linie, *6* A-Bande, *7* I-Bande, *8* heller Muskel (Rückenteil), *9* heller Muskel (Bauchteil), *10* dunkler Seitenmuskel

sche Retikulum. Die Myofibrillen sind unterteilt in Sarkomere, die wie beim Säugetiermuskel (cf. 12.2.1) aus dicken und dünnen Filamenten bestehen. Auf Grund eines unterschiedlichen Myoglobingehaltes (cf. 13.1.4.2.1) sind bei Fischen helle und dunkle Muskelpartien vorhanden. Die dunkle Muskulatur ähnelt dem Herzmuskel. Sie liegt direkt unter der Haut (Abb. 13.1) und ermöglicht ausdauerndes Schwimmen, die helle Muskulatur dagegen plötzliche Kraftanstrengungen. Entsprechend niedrig ist der Anteil der dunklen Muskulatur bei Bodenfischen, z.B. Flundern, relativ hoch dagegen bei ständig schwimmenden Fischen, z.B. Hering, Makrele. Im Unterschied zur hellen Muskulatur ist die dunkle Muskulatur reicher an Lipiden, Nukleinsäuren und B-Vitaminen. Die helle Muskulatur gewinnt ihre Energie aus der Glykolyse und zeigt die höhere ATPase-Aktivität.

13.1.4 Zusammensetzung

13.1.4.1 Übersicht

Bei Fischen ist der eßbare Anteil geringer als bei Warmblütern. Der Abfall vom Gesamtfisch beträgt bis zu 50%, vom kopflosen Fisch etwa 10–15%. Fischfleisch wird gleich dem Warmblüterfleisch gut, doch wesentlich schneller verdaut, weshalb der Sättigungswert bedeutend geringer ist. Beim Kochen tritt ein Verlust von etwa 15% ein, wobei Fischfleisch weit weniger schrumpft als Rindfleisch. Die biologische Wertigkeit des Proteins ist der von Warmblüterfleisch gleichzusetzen.

Während der Rohproteingehalt von Fisch meist bei 17–20% liegt, kann der Fettgehalt und damit auch der Wassergehalt in weiten Grenzen schwanken. Es gibt ausgesprochene Magerfische mit Fettgehalten von 0,1–0,3% (Schellfisch, Kabeljau), ausgesprochene Fettfische (Aal, Hering, Thunfisch) mit Fettgehalten von 16–26% und Fische mit mittleren Fettgehalten. Tab. 13.5 vermittelt einen Überblick.

13.1.4.2 Proteine

Der Proteinstickstoffgehalt von Fischmuskel liegt bei 2–3%. Aus der Aminosäurezusammensetzung (Tab. 13.6) folgt im Vergleich mit Rindermuskel und Casein, daß es sich um hochwertiges Protein handelt. Die Proteine des Sarkoplasmas haben einen Anteil von 20–30% am Gesamtprotein. Auf die Proteine des kontraktilen Apparats entfallen 65–75% und auf die Bindegewebsproteine 3% (Knochenfische) bis 10% (Knorpelfische wie Hai und Rochen). Für die einzelnen Gruppen von Proteinen und ihre Funktionen gilt im wesentlichen das gleiche wie für Säugetiermuskel (cf. 12.3.2).

Tabelle 13.6. Aminosäurezusammensetzung von Fischmuskel, Rindermuskel und Casein (Aminosäure-N in % vom Gesamt-N)

	Casein	Rinder-muskel	Kabeljau-muskel
Asparaginsäure	4,7	4,0	6,8
Threonin	3,6	3,7	3,4
Serin	5,3	4,6	3,6
Glutaminsäure	13,3	9,3	8,8
Prolin	7,5	4,3	3,4
Glycin	3,2	6,0	5,8
Alanin	3,0	4,9	5,9
Cystin	0,2	0,8	2,5
Valin	5,4	3,7	2,5
Methionin	1,8	2,2	2,0
Isoleucin	4,1	4,2	2,7
Leucin	6,1	5,1	5,1
Tyrosin	3,0	2,1	1,7
Phenylalanin	2,7	2,7	2,1
Tryptophan	1,0	1,2	1,1
Lysin	9,8	9,8	11,7
Histidin	5,3	4,9	3,5
Arginin	8,2	14,5	13,2

13.1.4.2.1 Sarkoplasmaproteine

Die Sarkoplasmaproteine bestehen auch bei Fisch hauptsächlich aus Enzymen. Die Enzymausrüstung entspricht der des Säugetiermuskels. Bei der elektrophoretischen Trennung der Sarkoplasmaproteine ergeben sich artspezifische Proteinmuster, die eine Differenzierung ermöglichen. Die Farbstoffe konzentrieren sich auf den dunklen Muskel, in dem z.B. in einer Makrelenart (*Scomber japonicus*) vorkommen: 3,9 g/kg Myoglobin, 5,8 g/kg Hämoglobin und 0,13 g/kg Cytochrom C. Die helle Muskulatur enthält nur 0,1 g/kg Hämo- und Myoglobin. Hämoglobin fehlt bei einigen Weichtieren und

Tabelle 13.7. Myofibrilläre Proteine der Fische

Protein	Anteil (%)	Molmasse
Myosin	50–58	Zwei lange (200 000 und 240 000), und zwei kurze (15 000 und 28 000) Peptidketten
Actin G	15–20	41 785
Tropomyosin	4–6	70 000
Troponin	4–6	72 000
Paramyosin	2–19[a]	200 000–258 000

[a] Hohe Gehalte in der glatten Muskulatur von Muscheln und Tintenfischen.

bei Fischen aus der Antarktis mit farblosem Blut. Die Aminosäurezusammensetzung der Fisch- und der Säugetier-Myoglobine unterscheidet sich deutlich. Fisch-Myoglobin enthält z.B. einen Cysteinrest, der beim Säugetier fehlt. Bei stärker pigmentierten Arten (z.B. Thunfisch) können Abbaureaktionen zu Verfärbungen führen („Grünen" bei Thunfischkonserven).

13.1.4.2.2 Kontraktile Proteine

Der Anteil der myofibrillären Proteine am Gesamtprotein ist höher als beim Säugetiermuskel, die Komponenten (Tab. 13.7) entsprechen sich aber (cf. 12.3.2.1). Allerdings ist die thermische Stabilität der Fischproteine kleiner, die Denaturierung durch Harnstoff erfolgt leichter und die Hydrolyse mit Trypsin und Chymotrypsin verläuft schneller (Abb. 13.2). Alle diese Eigenschaften bedingen die gute Verdaulichkeit von Fischmuskel. Weichtiere enthalten Paramyosin, das in der glatten Muskulatur, z.B. der Auster, einen Anteil von 38% hat. Auffällig an seiner Aminosäurezusammensetzung sind relativ hohe Mengen Arg (12%) und Lys (9%) und wenig Pro. Das Paramyosinmolekül besteht aus zwei Peptidketten (M_r 95 000–125 000), die jeweils 120 nm lang sind, helical strukturiert und zu einem Stab verdrillt sind, zu dessen Stabilität zwei Disulfidbindungen beitragen. In den dicken Filamenten bildet es den Kern, der vom Myosin umhüllt ist. Bei der Herstellung von Gelen beeinflußt es die rheologischen Eigenschaften und ist die Ursache dafür, daß Gele aus Weichtierfleisch elastischer und kohäsiver sind als Gele aus Fischprotein.

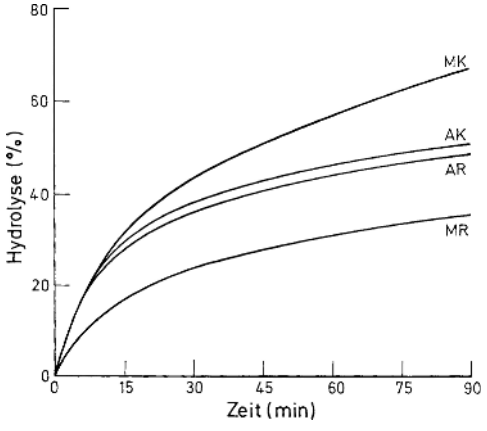


Abb. 13.2. Tryptische Hydrolyse von Myofibrillen (*M*) und Actin (*A*) von Kabeljau (*K*) und Rind (*R*) unter gleichen Bedingungen (nach *Connell*, 1964)

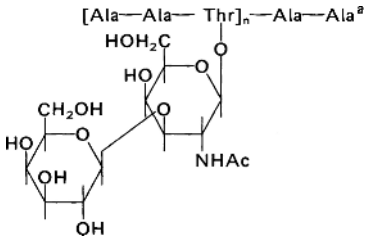
13.1.4.2.3 Bindegewebsproteine

Der Gehalt an Bindegewebsproteinen (1.3%) ist beim Fischmuskel kleiner als beim Säugetiermuskel. Mit einem Anteil bis zu 90% ist Kollagen die Hauptkomponente, der Rest entfällt auf Elastin. Die Schrumpftemperatur T_s ist bei Fischkollagen mit ca. 45 °C deutlich niedriger als bei Säugetierkollagen (60–65 °C). Der niedrige Anteil an Bindegewebsprotein und die niedrige Schrumpftemperatur bedingen, daß Fischmuskel zarter als Säugetiermuskel ist.

13.1.4.2.4 Serumproteine

Die Gefriertemperatur des Blutserums einiger in Polargebieten (Arktis, Antarktis) lebender Fischarten (z.B. *Trematomus borchgrevinki, Dissostichus mawsoni, Boreogadus saida*) liegt bei ca. −2 °C und ist damit deutlich niedriger als die anderer Fischarten (–0,6 bis 0,8 °C). Für diese niedrigen Werte sind „antifreeze

glycoproteins“ verantwortlich. Die Sequenz der bisher untersuchten Proteine aus dieser Reihe ist streng periodisch:



(13.1)

Das Molekulargewicht liegt im Bereich von 10 500 bis 27 000. Die Konformation ist überwiegend gestreckt mit einigen α-helicalen Bereichen. In Lösung sind diese Glykoproteine hochhydratisiert. Ihre Wirkung wird in verschiedenen Modellen sowohl auf die Disaccharidreste als auch auf die Methylgruppen der Aminosäureseitenketten zurückgeführt.

13.1.4.3 Andere Stickstoffverbindungen

Der Anteil des Nichtproteinstickstoffs am Gesamtstickstoff liegt für Knochenfische bei 9–18%, für Knorpelfische bei 33–38%.

13.1.4.3.1 Freie Aminosäuren, Peptide

Unter den freien Aminosäuren ragt bei Fischen mit dunklem Fleisch (Thunfisch, Makrele) Histidin mengenmäßig heraus. Der Histidingehalt liegt bei 0,6–1,3% (bezogen auf Frischgewebe), und kann bis über 2% ansteigen. Beim bakteriellen Verderb können entsprechend große Mengen an Histamin gebildet werden. Fische mit hellem Fleisch enthalten nur 0,005–0,05% freies Histidin. Neben Histidin kommt im Fischmuskel auch freies 1-Methylhistidin vor. Anserin und Carnosin finden sich in wechselnden Mengen um 25 mg/kg Frischgewebe. Der Tauringehalt liegt bei 500 mg/kg.

13.1.4.3.2 Amine, Aminoxide

Seefische enthalten 40–120 mg/kg Trimethylaminoxid, das zur Regulierung des osmotischen Druckes beiträgt. Nach dem Tod wird es von Bakterien zum „fischig“ riechenden Trimethylamin reduziert (cf. 13.1.4.8). Süßwasserfische enthalten dagegen nur sehr geringe Mengen an Trimethylaminoxid (0–5 mg/kg).
Ein Teil des Trimethylamins wird bei der Lagerung von Fisch enzymatisch in Dimethylamin und Formaldehyd zerlegt, der dann mit Proteinen Vernetzungsreaktionen eingeht, die die Löslichkeit mindern (cf. 13.1.6.2) und das Fleisch zäher werden lassen. In der Aminfraktion treten neben Trimethylamin Dimethylamin, Methylamin, Ammoniak und die durch Decarboxylierung von Aminosäuren entstehenden biogenen Amine auf. Die Konzentration der flüchtigen Stickstoffbasen nimmt nach dem Tod des Fisches in Abhängigkeit von Lagerzeit und Lagerbedingungen zu und ist ein Maß für den Frischezustand (Abb. 13.3).

13.1.4.3.3 Guanidinverbindungen

Kreatin kommt in Mengen von 600–700 mg/kg Fischmuskel vor. In Krustentieren wird seine Rolle im Stoffwechsel des Muskels durch Arginin übernommen.

13.1.4.3.4 Quartäre Ammoniumverbindungen

In kleinen Mengen kommen Glycinbetain und γ-Butyrobetain vor.

13.1.4.3.5 Purine

Der Puringehalt des Fischmuskels liegt bei 300 mg/kg.

13.1.4.3.6 Harnstoff

Für Knorpelfische (Rochen, Hai) ist ein hoher Harnstoffgehalt im Muskel (1,3–2,1 g/kg) charakteristisch. Bei der Lagerung des Fleisches dieser Fische erfolgt Abbau zu Ammoniak durch bakterielle Urease.

13.1.4.4 Kohlenhydrate

Der Glykogengehalt des Fischmuskels ist im allgemeinen kleiner als der des Säugetiermuskels und liegt bei $\leq 0{,}3\%$.

13.1.4.5 Lipide

Der Fettgehalt der Fische ist sehr verschieden und größeren Schwankungen unterworfen. Er hängt

[a] C-terminal stehen ein oder zwei Alaninreste.

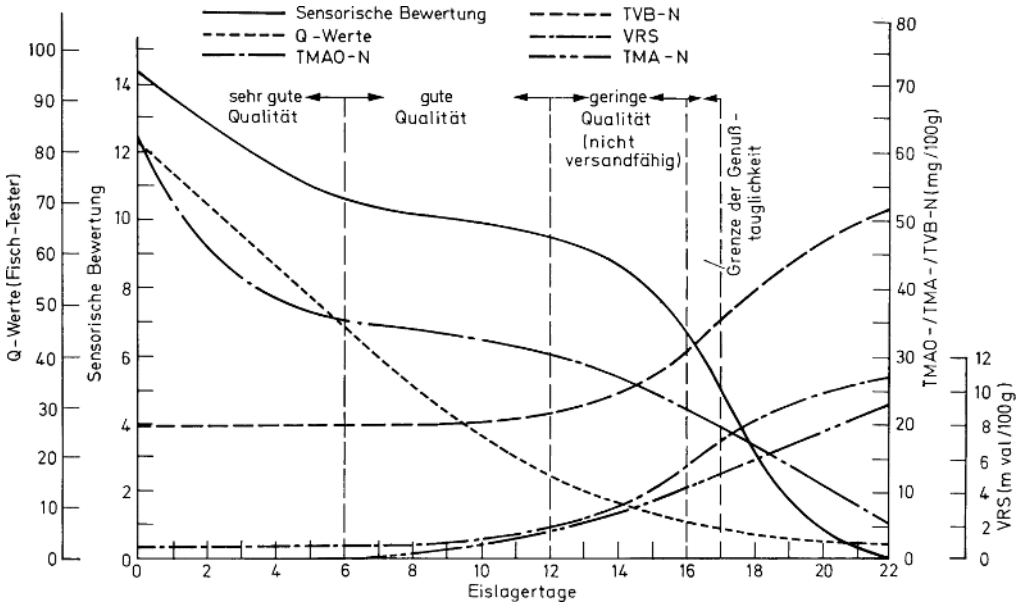


Abb. 13.3. Qualitätsänderungen von Kabeljau während der Eislagerung (nach *Ludorff*, 1973). (Sensorische Bewertung: Insgesamt werden 15 Punkte vergeben, davon 5 für Aussehen und 10 für Geruch, Geschmack, Konsistenz; Q-Werte: Messung des elektrischen Widerstandes des Fischgewebes mit dem „Fischtester", Q 40: Güteklasse S, Q = 30–40: A, Q = 20–30: B, Q 20: C und schlechter; TMAO-N: Trimethylaminoxid-N; TVB-N: gesamter flüchtiger Basen-N; VRS: flüchtige reduzierende Substanzen; TMA-N: Trimethylamin-N)

nicht nur von der Art, sondern auch vom Reifungscyclus, von der Freßzeit, vom Nahrungsangebot und von der Nahrungsgewohnheit ab. Die Fettablagerung erfolgt im Fleisch (z.B. Karpfen, Hering), in der Leber (Dorsch, Schellfisch, Seelachs) und in den Eingeweiden (Zander, Hecht, Barsch).

Fisch ist eine wichtige Quelle für ω-3-Polyensäuren mit 5 und 6 Doppelbindungen (cf. Tab. 13.8), die ernährungsphysiologisch günstig beurteilt werden. Dem hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren steht die relative Armut an antioxidativ wirksamen Tocopherolen gegenüber. Der Fettanteil im Fisch stellt die Konservierungstechnik, insbesondere die Gefriertechnik, durch die leichte Verderblichkeit des Fischfettes vor schwierige Probleme (cf. 13.1.4.8).

Tabelle 13.8. ω-3-Fettsäuregehalt von Fisch (g/100 g Filet)

Fischart	EPA (20:5)[a]	DHA (22:6)[a]
Makrele	0,65	1,10
Lachs (Atlantik)	0,18	0,61
Lachs, rot	1,30	1,70
Forelle	0,22	0,62
Thunfisch	0,63	1,70
Kabeljau	0,08	0,15
Flunder	0,11	0,11
Barsch	0,17	0,47
Schellfisch	0,05	0,10
Seezunge	0,09	0,09

[a] Struktur (cf. 3.2.1.2)

13.1.4.6 Vitamine

Fettreiche Fische sowie Fischleber (Lebertran) sind wichtige Quellen insbesondere für die fettlöslichen Vitamine A und D. Auch die Vitamine E und K kommen vor.

Von den wasserlöslichen Vitaminen sind Thiamin, Riboflavin und Niacin in größeren, die anderen in kleinen Mengen vorhanden.

13.1.4.7 Mineralstoffe

Über den durchschnittlichen Gehalt von Fischmuskel an einigen wichtigen Mineralstoffen informiert Tab. 13.9.

Tabelle 13.9. Mineralstoffe im Fischmuskel

Element	Menge (mg/kg)	Element	Menge (mg/kg)
Ca	48–420	Fe	5–248
Mg	240–310	Cu	0,4–1,7
P	1 730–2 170	I	0,1–1,0

13.1.4.8 Aromastoffe

Durch einen enzymatisch-oxidativen Abbau der hochungesättigten Fettsäuren, an dem Lipoxygenasen mit unterschiedlicher Spezifität beteiligt sind, entstehen Aromastoffe, die am milden grün-metallisch-pilzartigen Aroma von frisch gefangenem Fisch beteiligt sind. Verdünnungsanalysen haben ergeben, daß es sich dabei um Acetaldehyd, Propanal, 1-Octen-3-on, (Z)-1,5-Octadien-3-on, (E,Z)-2,6-Nonadienal, (Z,Z)-3,6-Nonadienal und (E,E)-2,4-Decadienal handelt.

Am Beispiel Lachs zeigt Tab. 13.10 (Vergleich LO mit LI) wie sich die Konzentrationen wichtiger Aromastoffe durch den Kochprozeß verändern. Die leichtflüchtigen Aromastoffe Acetaldehyd und Propanal nehmen ab, Hexanal, (Z)-4-Heptenal und Methional steigen an. Im Aromaprofil von gekochtem Kabeljau kann man die Noten „mild fischig“ und „nach gekochten Kartoffeln“ wahrnehmen. Löst man Methional und (Z)-1,5-Octadien-3-on in den Konzentrationen in Wasser, die beim Kochen von

Tabelle 13.10. Einfluß der Lagertemperatur des Rohmaterials auf die Bildung potenter Aromastoffe beim Kochen von Lachs und Kabeljau[a]

Aromastoff	Lachs			Kabeljau	
	LO[b]	LI[c]	LII[c]	KI[c]	KII[c]
Acetaldehyd	3 700	2 300	2 500	1 300	2 400
Propanal	3 500	1 700	4 700	n.a.	n.a.
2,3-Butandion	57	52	n.a.	200	596
2,3-Pentandion	141	234	318	86	26
Hexanal	35	58	148	n.a.	28
(Z)-3-Hexenal	2,6	3,9	50	1,3	4,3
(Z)-4-Heptenal	3,0	6,0	47	1,6	2,8
Methional	3,0	8,0	4,4	11	10
1-Octen-3-on	0,5	0,4	0,4	0,7	0,2
(Z)-1,5-Octadien-3-on	0,4	0,3	0,5	0,1	0,16
(Z,Z)-3,6-Nonadienal	n.a.	5,7	49	1,3	4,2
(E,Z)-2,6-Nonadienal	9,3	9,7	26	3,5	2,8
(E)-2-Nonenal	2,0	2,7	6,4	n.a.	n.a.
(E,E)-2,4-Nonadienal	2,2	2,6	3,7	3,2	2,0
(E,E)-2,4-Decadienal	4,8	6,0	18	3,5	2,2
Methanthiol	n.a.	n.a.	n.a.	100	130
2-Methylbutanal	n.a.	n.a	n.a.	20	270
3-Methylbutanal	n.a.	n.a.	n.a.	51	620

[a] Konzentrationsangaben in μg/kg roher bzw. gekochter Fisch; n.a., nicht analysiert.
[b] LO: Roher Lachs (*Salmo salar*), 14 Wochen bei −60 °C gelagert.
[c] Lachs und Kabeljau (*Gadus morhua*) wurden jeweils 14 Wochen bei −60 °C (LI, KI) und −13 °C (LII, KII) gelagert, mit Aluminiumfolie umhüllt und 15 min in kochendem Wasserbad erhitzt.

Tabelle 13.11. Aromaprofile einer Mischung von Methional (1) und (Z)-1,5-Octadien-3-on (2) gelöst in Wasser[a]

Geruchsqualität	Intensität[b]
Fischig	2
Kartoffeln, gekocht	1
Geraniumartig	1,5

[a] Konzentration: 1 (10 μg/kg), 2 (0,16 μg/kg).
[b] Skala: 0 (nicht wahrnehmbar) −3 (stark).

Kabeljau entstehen (Probe KI in Tab. 13.10), so riecht die Mischung fischig und nach gekochten Kartoffeln (Tab. 13.11). Außerdem ist eine geranienartige Note zu erkennen, den das reine Keton verursacht (Tab. 13.11). Daraus folgt, daß diese beiden Carbonylverbindungen in erster Linie für das Kocharoma dieses fettarmen Fisches verantwortlich sind.

Die bekannte Erfahrung, daß bei kühler Lagerung in einem fettreichen Fisch schneller Aromafehler auftreten können als in einem fettarmen, verdeutlicht ein Versuch, in dem Lachs und Kabeljau bei unterschiedlichen Temperaturen 14 Wochen gelagert und dann gekocht wurden. Während das Aroma der bei −60 °C gelagerten Fische einwandfrei war, hatte die relativ niedrige Temperatur von −13 °C einen negativen Einfluß auf das Aroma. Der Lachs roch intensiv fettig/tranig, der fettarme Kabeljau dagegen nur intensiver malzig. Der Aromafehler des fetten Fisches, der sich besonders unangenehm bemerkbar macht, beruht auf einer Peroxidation polyungesättigter ω-3 Fettsäuren, die einen Anstieg von (Z)-3-Hexenal um das 13fache (Vergleich LII mit LI in Tab. 13.10), (Z)-4-Heptenal um das 8fache und (Z,Z)-3,6-Nonadienal um das 9fache zur Folge hatte. Im fettarmen Kabeljau nahmen diese Aldehyde höchstens um den Faktor 3 zu. Die Veränderung seines Aromas wurde durch den Anstieg des malzig riechenden 2- und 3-Methylbutanals verursacht, deren Konzentrationen in KII 12 bis 13mal höher waren als in KI (Tab. 13.10).

2,6-Dibromphenol, dessen Aromaschwelle mit 0,5 ng/kg sehr niedrig liegt, ist ebenfalls am Aroma von frischem Seefisch beteiligt. In höheren Konzentrationen verursacht es einen „jodoformartigen" Aromafehler, der bei Garnelen beobachtet worden ist. Die fleischartige Aromanote von gekochtem Thunfisch entsteht durch Bildung von 2-Methyl-3-furanthiol (cf. 12.9.2). Trimethylamin riecht auch fischig. Da seine Geruchsschwelle aber sehr viel höher ist als die der potenten Lipidperoxidationsprodukte, z.B. (Z)-1,5-Octadien-3-on (cf. 3.7.2.1.8 und 11.2.4.3.1), spielt es nur bei stärkerem bakteriellen Befall des Fisches, der bei Temperaturen > 0 °C einsetzt, eine Rolle als Fehlaromastoff.

13.1.4.9 Weitere Inhaltsstoffe

Über 500 vorwiegend tropische Fischspecies (Barrakudas, Seebarsche, Doktorfische, Fugu, Kugelfische etc.), darunter wertvolle Speisefische, sind als *passiv giftig* bekannt. Bei ihrem Verzehr treten mehr oder weniger schwere Vergiftungen auf. Die Giftigkeit kann mit der Jahreszeit schwanken, sie kann sich auf den ganzen Fisch oder auch auf einzelne Organe (Ovarien und Testes, Leber, Eingeweide, Blut) erstrecken. Ein Teil der Gifte wird durch Kochen inaktiviert. Die Strukturen der Gifte, unter denen sich Peptide, Proteine und andere Verbindungen finden, sind zum Teil aufgeklärt. Neben den passiv giftigen Fischarten gibt es auch *aktiv giftige* Fische, die ihren Giftapparat, meist Giftstacheln, zur Verteidigung oder auch zum Angriff einsetzen. Zu dieser Gruppe zählen z.B. Stachelrochen (*Dasytidae*), Petermännchen (*Trachinidae*) und Drachenköpfe (*Scorpaenidae*).

13.1.5 Postmortale Veränderungen

Nach dem Tod des Fisches laufen im Muskel prinzipiell die gleichen Vorgänge ab wie im Säugetiermuskel (cf. 12.4.3). Infolge des meist geringen Glykogengehaltes ist die pH-Absenkung geringer. Im allgemeinen werden nur End-pH-Werte um 6,2 erreicht. Dauer und Ausmaß der Totenstarre hängen von der Art und vom physiologischen Zustand der Fische ab. Bei einigen Arten können mehrere Tage vergehen bis der Rigor sich durch die Aktivität fischeigener Proteinasen gelöst hat. Die Enzyme hydrolysieren die Z-Region der Myofibrillen

unter Freisetzung von α-Actinin und überführen das längs der Myofibrillen angeordnete hochmolekulare α-Connectin in die β-Form. Kollagen wird durch Kollagenasen angegriffen; Myosin und Actin werden nicht abgebaut. Tiefgefrieren hemmt die Proteolyse, die aber beim Auftauen wieder einsetzt, was bei der Herstellung von Filets zu Wasserverlust und unerwünschten Texturveränderungen führen kann. Tiefgefrorene Filets sollen deshalb aus abgejagten Fischen oder aus solchen gewonnen werden, die bereits die Totenstarre durchlaufen haben. Bei Fischen, die frisch in Eis lagern, wird dagegen angestrebt, sie nicht zu lange zu jagen, damit sie bis zum Verbrauch durch eine rasch einsetzende und anhaltende Totenstarre stabilisiert werden.

Infolge der vom Säugermuskel abweichenden lockeren Struktur des Fischmuskels, der Neigung zur alkalischen Reaktion und der bei Fang und Schlachtung des Fisches besonders großen Infektionsmöglichkeit sind die Bedingungen für einen schnellen Verderb besonders günstig. Die bakteriologische Überwachung von Fischmärkten, fischverarbeitenden Betrieben und Fischverkaufsstellen hat deshalb besondere Bedeutung.

Es gibt verschiedene physikalische und chemische Kriterien für den Frischezustand von Fisch. Der pH-Wert liegt bei frischem Fisch meist zwischen 6,0 und 6,5. In der Nähe der Genußtauglichkeitsgrenze wird pH 6,8 erreicht, bei verdorbenem Fisch pH 7 und mehr durch die Bildung von Ammoniak und Aminen (cf. 13.1.4.3.2).

Der spezifische elektrische Widerstand des Fischmuskels ändert sich ebenfalls mit der Lagerzeit. Unmittelbar nach dem Fang werden 440–460 Ohm gemessen, nach 4 Tagen Lagerung ca. 280 Ohm und nach 12 Tagen ca. 260 Ohm. Die Grenze der Genußtauglichkeit wird nach 16 Tagen bei 220 Ohm erreicht.

Auch der Brechungsindex n der Augenflüssigkeit ist von der Lagerzeit abhängig. Bei Schellfisch von sehr guter Qualität lag n im Bereich von 1,3347–1,3366. Fisch mit $n \geq 1{,}3394$ war nicht mehr verkehrsfähig.

Die Abnahme von Trimethylaminioxid und die Zunahme des flüchtigen Stickstoffs, des Trimethylamins und der flüchtigen reduzierenden Substanzen gehören zu den chemischen Kriterien für die Fischqualität. Abbildung 13.3 informiert über die Brauchbarkeit einiger der genannten Qualitätskriterien am Beispiel der Lagerung von Kabeljau. Außer den chemischen und physikalischen Daten ist die sensorische Bewertung der Fische aufgeführt. Eine weitere Methode geht von der Beobachtung aus, daß der postmortale ATP-Abbau, der bei einigen Fischarten zum Inosin und bei anderen zum Hypoxanthin führt, parallel verläuft zum Verlust an Frische. Zur Objektivierung dieser Entwicklung dient der *K-Wert*, der als Verhältnis der Konzentrationen von Inosin plus Hypoxanthin zur Gesamtkonzentration der ATP-Metaboliten definiert worden ist. Die Bestimmung der Nucleotide und ihrer Abbauprodukte erfolgt mittels HPLC. Für die Praxis ist nicht nur die relativ aufwendige Analytik nachteilig, sondern auch die Abhängigkeit des K-Wertes von einer Reihe von Variablen, z.B. von der Fischart.

Erfolgversprechend ist die Entwicklung von Gassensoren, die schnell Fehlaromastoffe registrieren oder zumindest den Anstieg flüchtiger Verbindungen, der mit dem Qualitätsabfall bei der Lagerung einhergeht, anzeigen können.

13.1.6 Lagerung und Verarbeitung von Fisch, Fischprodukte

13.1.6.1 Allgemeines

Sowohl das Aufsuchen der zunehmend entfernter liegenden Fanggründe und die damit verbundenen längeren Fangreisen als auch die wirtschaftliche Nutzung der Fangschiffe machen es bei der leicht verderblichen Ware erforderlich, die Verarbeitung immer stärker auf begleitende Fabrikschiffe zu verlagern. Abb. 13.4 gibt einen Überblick über die Verfahren der Fischverarbeitung. Die früher manuell durchgeführten Arbeitsschritte wie Kehlen (Entbluten), Entweiden, Waschen, Köpfen, Enthäuten, Filetieren werden heute in erheblichem Maße von Maschinen übernommen (kombinierte Köpf/Schlacht/Filetier-Maschine).

Die bei der Verarbeitung anfallenden Fischabfälle, die bis zu 50% vom Gesamtfisch betragen, werden in Fischmehlanlagen an Bord und an Land einer wirtschaftlichen Verwertung zugeführt (cf. 13.1.6.13).

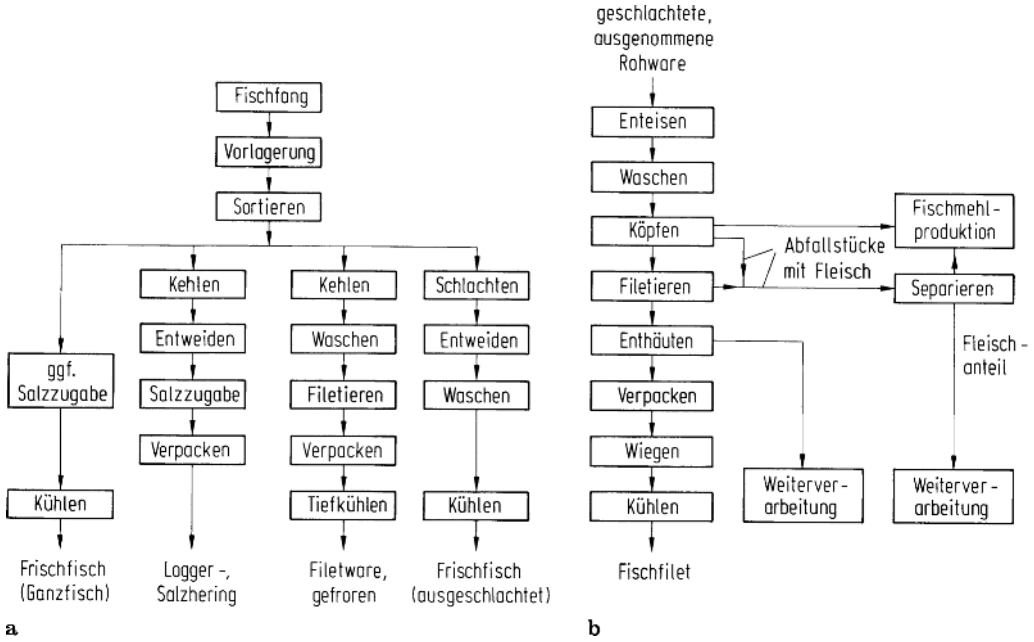


Abb. 13.4. Fischverarbeitung an Bord (**a**) und an Land (**b**)

Tabelle 13.12. Zusammensetzung von Fischprodukten

Produkt	Wasser[a]	Protein[a]	Fett[a]	NaCl[a]	eßbarer Anteil[b]
Salzfisch					
Matjeshering	54	18	18	10	68
Salzhering	48	21	16	15	68
Trockenfisch					
Stockfisch	15	79	2,5	2	64
Klippfisch	34	45	0,7	13	99
Räucherfisch					
Bückling	58	23	16	3	62
Sprotte	62	17	20	2	60
Aal	53	19	26	1	73
Makrele	61	21	16	1	70
Schillerlocken	53	21	24		100
Halbkonserven					
Bismarckhering	60	20	17	3	95
Brathering	62	17	15	4	92
Hering in Gelee	56	29	13		55
Anchovis	69	13	5	1	100
Gabelbissen	62	15	10	3	100

[a] %, bezogen auf eßbaren Anteil. [b] %.

Die leichte Zersetzlichkeit der Fischmuskulatur, bedingt durch ihre besondere Struktur und durch die Vielfalt der Infektionsmöglichkeiten bei Fang, Verarbeitung und Vertrieb, hat schon seit alter Zeit dazu geführt, wie beim Warmblüterfleisch durch geeignete Behandlungsverfahren die Haltbarkeit zu steigern.

Die Behandlung der Fische umfaßt zunächst das Abkühlen bzw. Gefrieren sowie das Trocknen, Salzen und Räuchern, dann das Einlegen in Essig oder in Gelatine mit Essigzusatz, das Braten oder Einlegen in Öl und schließlich das Einlegen mit oder ohne Essig bzw. anderen Tunken in luftdicht verschlossene Behältnisse. Die dabei erzielten Produkte sind je nach der zu erwartenden Haltbarkeit zu unterscheiden in Voll- und Halbkonserven (Präserven), wobei für die letztgenannte Konservierungsart meist nicht auf den Zusatz chemischer Konservierungsmittel verzichtet werden kann. Über die Zusammensetzung von Fischprodukten informiert Tab. 13.12.

13.1.6.2 Kühlen und Gefrieren

Frischhaltung durch Kälte ermöglicht die vollkommenste Erhaltung von Genuß- und Nährwert. Da Fisch bereits bei Temperaturen wenig über 0 °C rasch verdirbt, wird im einfachsten Falle sofort nach der Sortierung durch Eineisen gekühlt, wobei reines oder mit bakteriziden Stoffen (z.B. Kochsalz) versetztes Eis verwendet wird.

Für das Einfrieren, das früher überwiegend an Land erfolgte, jetzt aber zunehmend an Bord der Fabrikschiffe durchgeführt wird, eignen sich auch ganze Seefische, die aber gegenüber portionierter Filetware in ihrer Bedeutung zurücktreten. Grundsätzlich kommen nur Schnellgefriertechniken (−30 bis −40 °C) in Frage, wobei der kritische Temperaturbereich (–0,5 bis −5 °C) möglichst schnell durchschritten werden soll (Abb. 13.5). Neben Luft- und Kontaktgefrierverfahren werden bei besonders empfindlichen und hochwertigen Waren (Schalentiere) zunehmend Kryogen-Froster eingesetzt.

Beim Luftgefrieren erfolgt das Gefrieren im Kaltluftstrom in unterschiedlich angeordneten, meist kontinuierlich arbeitenden Anlagen (Tunnel, Wendelband etc.). Bei den angewandten

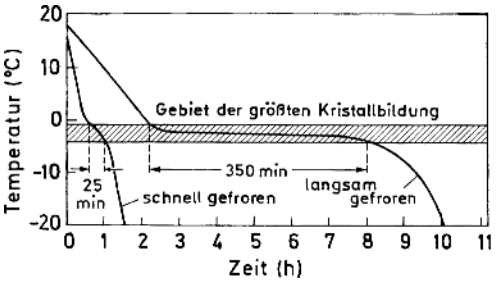


Abb. 13.5. Temperaturverlauf beim Gefrieren von Fischfilets

Kontaktgefrierverfahren wird der Fisch zwischen zwei mit Kühlmittel durchströmten Kontaktplatten gepreßt und gefrostet. Die erhaltenen Blöcke können durch Bandsägen zu Tafeln oder Stäbchen portioniert werden und gelangen so oder paniert und vorgebraten (170 °C/20 s) zum Verbraucher. Verschnitte (8–12%) finden in Fischfrikadellen und ähnlichen Produkten Verwendung. Im Unterschied zu konventionellen Gefrieranlagen kommt beim Schockfrosten das Kältemittel (flüssiger Stickstoff oder flüssiges Kohlendioxid) direkt mit dem Lebensmittel in Kontakt. Die räumliche Anordnung der Gefrieranlagen entspricht im wesentlichen der beim Luftgefrieren.

Beim Gefriervorgang sind vor allem Saftverlust, Verfärbung und Ranzigwerden durch Lipidperoxidation sowie Gewichtsverlust und schlechtes Aussehen (Austrocknen) zu vermeiden. Die Lagerung soll bei hoher Luftfeuchtigkeit (90%) und ruhender Luft erfolgen. Über die Lagerfähigkeit von Gefrierfisch informiert Tab. 13.13. Das Auftauen erfolgt im wasserdampf-

Tabelle 13.13. Lagerfähigkeit von gefrorenen Fischen, Krusten- und Weichtieren

Produkt	Mögliche Lagerzeit (Monate) bei		
	−18 °C	−25 °C	−30 °C
Fettfisch	4	8	12
Magerfisch	8	18	24
Hummer und Krabben	6	12	15
Krebse	6	12	12
Austern	4	10	12

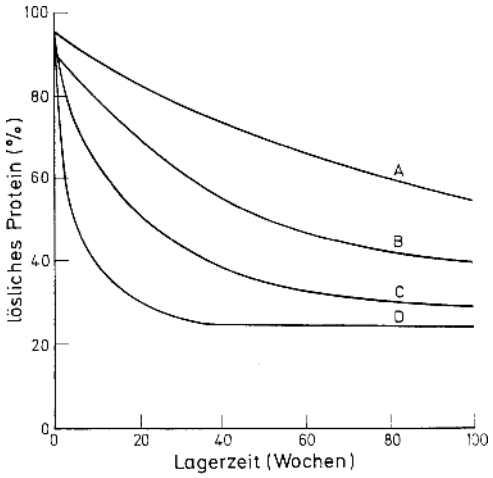


Abb. 13.6. Löslichkeitsänderungen von Proteinen bei der Gefrierlagerung (−14 °C) von Fischmuskel (*A*: Scholle, *B*: Heilbutt, *C*: Dornhai, *D*: Kabeljau) (nach *Connell*, 1964)

gesättigten Luftstrom bei 20–25 °C oder durch Besprühen mit Wasser. Aufgetauter Fisch muß sofort verarbeitet werden, da er schnell Saft verliert und verdirbt. Die zelleigenen Enzyme des Fischmuskels entfalten auch bei −10 °C noch deutliche Aktivität. Übermäßig lange oder unzureichende Lagerung führt zu Strohig-, Ranzig- bzw. Tranigwerden und Gelbfärbung der Muskulatur, vor allem bei Fettfischen. Zur Hemmung des Fettverderbs werden Antioxidantien und Synergisten wie Ascorbinsäure, Citronensäure, u.a. verwendet. Veränderungen der Konsistenz sind offensichtlich in erster Linie auf Löslichkeitsveränderungen der Proteine zurückzuführen (Abb. 13.6).

13.1.6.3 Trocknen

Fische können in freier Luft oder in Anlagen getrocknet und dadurch haltbar gemacht werden. Im industriellen Maßstab werden meist klimatisierbare, kontinuierlich arbeitende Durchlaufanlagen eingesetzt.
Stockfisch ist geköpfter, ausgenommener, an der Seeluft getrockneter (Wassergehalt 12–18%), nicht gesalzener Magerfisch (Kabeljau, Seelachs, Schellfisch, Lengfisch oder Lumb), der vor allem in Norwegen und Island hergestellt wird. Klippfisch (Klippen = aufspalten) wird in Norwegen und Kanada aus den obengenannten Magerfischen (meist aus Kabeljau) gewonnen, indem man diese köpft und entgrätet, naß oder trocken salzt und anschließend trocknet (Salzgehalt 18–20%, Wassergehalt < 40%).

13.1.6.4 Salzen

Gesalzene Fische und Fischteile sind Erzeugnisse, die durch Salzen von Frischfischen, tiefgefrorenen oder gefrorenen Fischen und Fischteilen gar und zeitlich begrenzt haltbar gemacht worden sind. Salz ist das wichtigste und älteste Konservierungsmittel für Fische. Gesalzen werden vor allem Hering, Sardellen, Breitlinge, Seelachs, Köhler, Kabeljau, Lachs, Thunfisch sowie Rogen (Kaviar). Bei Verwendung der Salzung als alleiniges Verfahren der Haltbarmachung ohne weitere Verarbeitung (wie Matjes, Marinaden, Räucherwaren etc.) ist jedoch zu berücksichtigen, daß kein vollständiger mikrobieller Schutz gegeben ist, da halophile Mikroorganismen zum Verderb führen können.
Bei der Trockensalzung werden Fisch und Salz in offenen Stapeln abwechselnd geschichtet. Die entstehende Lake kann abfließen.
Bei der Naßsalzung wird der Fisch in mehr oder weniger konzentrierten Salzlösungen eingelegt. Hartsalzung liegt vor, wenn 100 g Fischgewebewasser mehr als 20 g Salz enthalten; bei Mildsalzung beträgt der entsprechende Salzgehalt mindestens 12 g, jedoch höchstens 20 g.
Besonders wichtig ist das Salzen des Herings. Dabei unterscheidet man den mild gesalzenen Matjeshering (8–10% NaCl), den mittelstark gesalzenen Salzhering („scotch cure“) und den sehr stark gesalzenen Loggerfisch (Hartsalzung: 3/4 Hering, 1/4 Salz). Außerdem trennt man in land- und seegesalzene Heringe. Salzhering ist als Dauerware monatelang haltbar. Matjeshering muß nach Entnahme aus dem Kühlhaus bald verbraucht werden. Neben der Gewinnung gesalzener Fischfertigwaren werden Fische auch zur schnellen Konservierung vorgesalzen und als Halbfabrikate später zum Fertigprodukt weiter verarbeitet. Heringsfische erfahren nach der Salzung eine mit typischer Geschmacksbildung verbundene Reifung, an der Enzyme

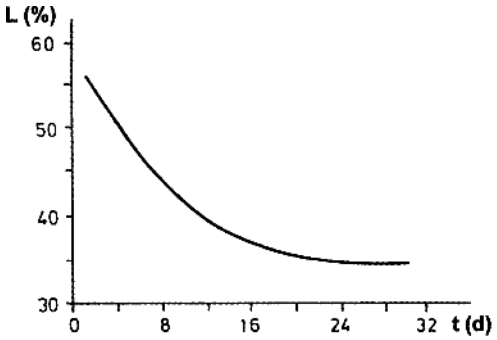


Abb. 13.7. Abnahme der Löslichkeit von Proteinen beim Salzen von Kabeljau (nach *Tülsner*, 1994) Ordinate: L, Löslichkeit in % des Gesamtproteins; Abszisse: Dauer der Einwirkung von NaCl

beteiligt sind, die beim „Kehlen" der Heringe zusammen mit Eingeweideteilen (Milch oder Rogen) im Fisch verbleiben. Von allen Organen befreite Heringe reifen nicht. Das Salz bewirkt Zellschrumpfung und eine Denaturierung der Muskelproteine, die sich in einer Abnahme der Löslichkeit äußert (Abb. 13.7). Dies wird genutzt, um fein zerkleinerte Massen von fettarmem Fischfleisch in schnittfeste Produkte zu überführen. Eine wichtige Rolle spielen auch gesalzener Kabeljau, Seelachs, Pollak oder andere Gadus-Arten (Salzfisch) sowie Salzsardellen.

13.1.6.5 Räuchern

Räucherfische sind Erzeugnisse aus verschieden vorbereiteten Frischfischen, tiefgefrorenen, gefrorenen oder gesalzenen Fischen oder Fischteilen, die durch Behandeln mit frisch entwickeltem Rauch hergestellt werden.
Kaltgeräuchert (1–3 Tage bei Temperaturen unter 25 °C, meist bei 18–25 °C) werden meistens gare und reife fette Fische (große Heringe, wie Lachshering, Lachs, Schellfisch, Thunfisch). Bückling wird aus unausgenommenem Hering mit Kopf durch Heißräucherung hergestellt. Delikateßbücklinge stammen von ausgenommenen Heringen. Kipper wird auf dem Wege der Kalträucherung aus auseinander geklapptem, frischen Hering gewonnen. Zur Lachsräucherung dient meist gefrorener oder gesalzener amerikanischer Lachs. Die Haltbarkeit beträgt 2 Wochen.
Heißgeräuchert (1–4 h bei Temperaturen zwischen 70 und 150 °C) werden ganze, ausgenommene oder entgrätete Fische, und zwar Hering (Bückling), Sprotte, Scholle, Flunder, Heilbutt, Aal, Makrele, Thunfisch, Schellfisch, Merlan, Köhler, Dorsch, Rotbarsch, Dornhai, Stör, Maifisch u.a. Im Prozeß werden die Fische durch Luftkochung gegart. Zur Abtötung von Mikroorganismen wird mancherorts eine Mindesttemperatur von 85 °C vorgeschrieben. Heißgeräucherte Fische zeigen gegenüber kaltgeräucherten nur begrenzte Haltbarkeit (3–10 Tage), die durch Kühllagerung verlängert werden kann. Auch geräucherter Fischrogen (Kabeljau, Köhler) ist im Handel. Die Fischräucherei wird in Räucheranlagen durchgeführt, die aus dem Rauchgenerator und der Räucherkammer bestehen. In der Kammer trocknen und garen die Fische und es findet die Rauchbehandlung statt.

13.1.6.6 Marinaden, Bratfischwaren, Kochfischwaren

Marinaden sind Erzeugnisse aus Frischfischen, tiefgefrorenen, gefrorenen oder gesalzenen Fischen oder Fischteilen, die ohne Wärmeeinwirkung durch Behandlung mit Essig, Genußsäuren und Salz, auch unter Zufügung sonstiger Zutaten zum Würzen gargemacht sind. Sie sind mit oder ohne pflanzliche Beigaben in Aufgüssen, Soßen (Tunken), Cremes, Mayonnaise, mayonnaiseähnlichen Zubereitungen oder Öl eingelegt, auch unter Verwendung von Konservierungsstoffen.
Sie werden in Dosen oder anderen Behältnissen verpackt, z.T. auch unverpackt gehandelt. Fischmarinaden zeigen nur begrenzte Haltbarkeit (Halbkonserven, Präserven), auch die Konservierungsmittel vermögen das Verderben nicht zu verhindern.
Marinaden sind u.a. saure, marinierte und Delikateßheringe, Kronsild (früher auch Kronsardinen), Bismarckheringe, Rollmops und eingelegte Heringe.
Bratfischwaren sind Erzeugnisse aus verschieden vorbereiteten Frischfischen, tiefgefrorenen oder gefrorenen Fischen oder Fischteilen, die mit oder ohne Panierung durch Braten, Backen, Rösten oder Grillen gargemacht sind. Sie werden auch mit oder ohne pflanzliche Beigaben in Essigauf-

guß, Soßen (Tunken) oder Öl eingelegt, auch unter Verwendung von Konservierungsstoffen.
Bekannte Produkte sind Brathering und Bratheringsstücke, Bratrollmops und Aalbricken.
Kochfischwaren sind Erzeugnisse aus verschieden vorbereiteten Frischfischen, tiefgefrorenen Fischen oder Fischteilen, die durch Kochen oder Dämpfen gargemacht werden, auch unter Mitverwendung von Essig, Genußsäuren, Salz und Konservierungsstoffen. Sie sind mit oder ohne pflanzliche Beigaben vollständig von Gelee umschlossen oder mit Aufguß oder Soßen (Tunken) versehen.
Bekannte Produkte sind Hering, Rollmops und Speckrollmops in Gelee, Seeaal (Dornhai) in Gelee und Sülzen aus zerkleinertem Seefischfleisch.
Bei Kochfischwaren beobachtete Verflüssigung des Gelees ist auf die Anwesenheit von Proteolyten zurückzuführen (Geleekrankheit).

13.1.6.7 Seelachs

Köhler bzw. Pollack (Seelachs) wird filetiert bzw. mit Salz gargemacht, gefärbt, geräuchert, in Scheiben oder Schnitzel geschnitten und mit einem Aufguß von Öl versehen. Das Produkt ist gut haltbar.

13.1.6.8 Anchosen

Anchosen sind Erzeugnisse aus frischen, gefrorenen oder tiefgefrorenen Sprotten, Heringen oder anderen Heringsfischen, die unter Verwendung von Zucker, auch Erzeugnissen der Stärkeverzukkerung, und mit Kochsalz, auch mit Gewürzen und mit Salpeter biologisch gereift, auch sonst auf verschiedene Weise schmackhaft, z.B. süßsauer, zubereitet sind. Zur Reifungsbeschleunigung werden auch Proteinasen zugesetzt.
Sie sind mit Aufgüssen, Soßen (Tunken), Cremes oder Öl, auch mit pflanzlichen Zutaten versehen, auch unter Verwendung von Konservierungsstoffen. Anchosen werden, mit oder ohne Gewürz gereift, hergestellt als Anchovis (Kräutersprotten), Appetitsild, Kräuterhering, Gabelbissen u.a.m.

13.1.6.9 Pasteurisierte Fischerzeugnisse

Es handelt sich um Produkte aus Frischfischen, gefrorenen oder tiefgefrorenen Fischen oder Fischteilen, deren Haltbarkeit ohne besondere Kühlhaltung für mindestens 6 Monate durch ausreichende Hitzebehandlung bei Temperaturen unter 100 °C in gasdicht verschlossenen Packungen oder Behältnissen erreicht wird. Sie sind vor der Erhitzung mit Säuren und/oder Salz zubereitet.

13.1.6.10 Fischdauerwaren

Fischdauerkonserven sind Erzeugnisse aus Frischfischen, gefrorenen oder tiefgefrorenen Fischen oder Fischteilen, deren Haltbarkeit ohne besondere Kühlhaltung für mindestens 1 Jahr durch ausreichende Hitzebehandlung in gasdicht verschlossenen Packungen oder Behältnissen erreicht wird.
Zum Unterschied von den oben besprochenen Präserven (Halbkonserven) sind diese Erzeugnisse normalerweise unbegrenzt haltbar (praktisch etwa 5 Jahre).
Besondere Sorgfalt ist wegen des oft sehr aggressiven Füllgutes auf hochwertiges Dosenmaterial zu legen (gut vernierte oder spritzlackierte Weißblech- und Aluminiumdosen).
Fischdauerkonserven sind Fischerzeugnisse im eigenen Saft, in Aufguß, in Öl bzw. in Öl mit eigenem Aufguß, in Soßen oder Cremes, auch mit Beilagen anderer Lebensmittel, weiterhin Fischpasteten, -klopse und -frikadellen, -vorgerichte (Hors d'œuvre) und -salate.

13.1.6.11 Surimi, Kamboko

Surimi ist ein Konzentrat unlöslicher Muskelproteine (ca. 20%), die mit Wasser (ca. 80%) ein festes kohäsives Gel bilden, das sich in der Wärme verfestigt. Zur Herstellung wird mageres Fischfleisch bei 5–10 °C zerkleinert und mit Wasser extrahiert bis im wesentlichen nur noch Myosin, Actin, Actomyosin und geringe Mengen Kollagen übrigbleiben. Ein Zusatz von Paramyosin (cf. 13.1.4.2.2) verstärkt die Struktur des Gels.
Bei der Weiterverarbeitung von Surimi zu Kamboko werden Stärke (ca. 5%), Eiklar, Geschmacksverstärker, Farb- und Aromastoffe

zugesetzt, wobei eine Imitation von Krebs- oder Muschelfleisch angestrebt wird. Das erhaltene Brät wird zunächst bei 40–50 °C und dann bei 80–90 °C durch Denaturierung der Proteine verfestigt. Faserartige Strukturen werden durch Extrusion erzeugt.

13.1.6.12 Fischeier und Fischsperma

13.1.6.12.1 Kaviar

Kaviar wird aus verschiedenen Störarten (Stör, Hausen, Beluga, Sewruga, Shyp) gewonnen. Der Rogen dieser Störarten wird mild gesalzen (unter 6% NaCl) als „Malossol" gehandelt, wobei der Beluga-Kaviar als besonders wertvoll gilt. „Preßkaviar" wird aus allen Sorten, Lachskaviar (Amur-, Ketakaviar) aus Rogen von Lachsarten mit weniger als 8,5% Salzgehalt gewonnen. Störkaviar ist meist grau oder braun bis schwarz, Lachskaviar gelblich-rot bis rot gefärbt. Kaviar kommt vor allem aus der Sowjetunion und dem Iran. Er ist leicht verderblich und wird deshalb auf Eis gehalten. Ein Stör liefert 15–20 kg Kaviar.

13.1.6.12.2 Kaviarersatz

Kaviarersatz wird aus den Eiern verschiedener See- und Süßwasserfische gewonnen, so der deutsche gefärbte Kaviar vom Seehasen; auch Dorschrogenkaviar und Heringsrogenkaviar werden hergestellt. Die Körner werden gesäuert, gesalzen, gewürzt, schwarz gefärbt, mit Tragant gebunden und zuweilen mit Konservierungsmitteln versetzt.

13.1.6.12.3 Fischsperma (Fischmilch)

Fischsperma ist bekannt als Fischmilch. Im Handel ist gesalzenes Sperma von See- und Süßwasserfischen, insbesondere Heringsmilch. Oft wird das Sperma küchenmäßig zubereitet und auch zur Herstellung der Milchnertunke bei Fischkonservenaufgüssen benutzt.

13.1.6.13 Sonstige Produkte aus Fisch

Hierher rechnen Nährpräparate und Würzen auf der Basis von Fischeiweißhydrolysaten, Insulin aus der Pankreasdrüse der Haifische, Fischeiweiß aus Abfällen der Seefischfiletierung, Fischmehle als Futtermittel für Jungtiere, Geflügel und Teichfische und schließlich die Fischfette und Fischöle (Trane), die an anderer Stelle besprochen werden (cf. 14.3.1.2). Zunehmende Bedeutung gewinnt die Herstellung von Fischproteinkonzentraten, gegebenenfalls auch unter Modifizierung solcher Proteine (cf. 1.4.6.3.2 und Tab. 1.44).

13.2 Wale

Wenngleich der Wal nicht zu den Fischen rechnet, soll er doch als marines Säugetier hier besprochen werden. Die beiden wichtigsten Walarten sind der bis zu 30 m lange und bis zu 150 t schwere Blauwal (*Balaenoptera musculus*) sowie der Finnwal (*B. physalus*). Daneben werden Buckel- (*Megaptera nodosa*) und Pottwal (*Physeter macrocephalus*) sowie Seiwal (*Balaenoptera borealis*) gefangen. Walfleisch ähnelt dem Wild- oder dem Rindfleisch, zeigt grobe, in Bündeln zusammenliegende, sehr lange Muskelfaserzüge, graurote Farbe, die je nach Tieralter zwischen blaßrot und dunkelrot, bei Gefrierfleisch bis zu tiefem schwarzbraun wechselt, und derbe Konsistenz.
Es ist im frischen Zustand von angenehmem Geschmack, aber infolge schneller Fettoxidation wenig haltbar und hat deshalb nur in geringem Umfang Eingang in die Lebensmittelmärkte gefunden.
Auch Walfleischextrakte werden hergestellt (cf. 12.7.3.2).

13.3 Krustentiere (Krebstiere)

Krustentiere sind Garnele, Languste, Flußkrebs, Hummer, Taschenkrebs, Strand- und Wollhandkrabbe. Über die Zusammensetzung informiert Tab. 13.14.

13.3.1 Garnelen

Wichtigste Arten sind die Nordseegarnele (*Crangon crangon*), die Ostseegarnele (*Palaemon adspersus fabricii*), die Tiefseegarnele (*Pandalus borealis*) sowie Großgarnelen tropischer Meere (*Penaeus spp.*).

Tabelle 13.14. Zusammensetzung von Krusten-, Schalen- und Weichtieren

Tierart	Wasser[a]	Protein[a]	Fett[a]	Mineralstoffe[a]	eßbarer Anteil[b]
Garnele	78	19	2	1,4	41
Hummer	80	16	2	2,1	36
Flußkrebs	83	15	0,5	1,3	23
Auster	83	9	1,2	2,0	10
Pilgermuschel	80	16	0,1	1,4	44
Pfahlmuschel	83	10	1,3	1,7	18

[a] %, bezogen auf eßbaren Anteil. [b] %.

Im Handel finden sich Speisegarnelen als frisch nach dem Fang in kochsalzhaltigem Wasser gargekochte Tiere, außerdem „Krabbenfleisch“ (unter Zusatz von Kochsalz kurzfristig haltbar gemachte, entschälte Tiere), weiterhin „Krabben“ in Dosen, tiefgefrorene „Krabben“, „Krabbenextrakt“ und „-salate“. Die Garnelenkonserven werden, um den Geschmack nicht zu beeinträchtigen, nur auf 80–90 °C erhitzt. Sie sind also Präserven und dementsprechend nur begrenzt haltbar.

13.3.2 Flußkrebs (Edelkrebs)

Wichtigster Vertreter der Edelkrebse ist der Flußkrebs *Astacus astacus*. Er ist am schmackhaftesten in der Zeit von Mai bis August, in der er sich mehrmals häutet. Krebsfleisch zeigt außerordentlich geringe Haltbarkeit. Beim Kochen wird die dunkelbraungrüne Schale rot durch Freisetzung des Carotinoids Astaxanthin (cf. 3.8.4.1.2) aus dem braungrünen Chromoprotein Ovoverdin. Das Töten der Krebse erfolgt durch Einwerfen in kochendes Wasser, wodurch der Schwanz angezogen wird, ein Kennzeichen dafür, daß der Krebs lebend abgekocht wurde.
Krebserzeugnisse sind Krebsschwänze mit Aufguß und Krebsscheren (beide begrenzt haltbar), Krebspulver, -extrakt und -mehl, getrocknete Krebsnasen, Suppenmassen, Pasten und Extrakte aus Krebsmehl, Krebssuppen u.a.m. Krebsschwänze und -scheren können konserviert sein.
Weitere im Handel zu findende Süßwasserkrebse sind der Galizische Teich- oder Sumpfkrebs (*Astacus leptodoctylus*), der Amerikanische Flußkrebs (*Orconectes limosus*) und der Australische Tafelkrebs (*Euastacus serratus*).

13.3.3 Hummer

Der Europäische Hummer (*Homarus gammarus*) erreicht als die größte europäische Krebsart Längen von 35–90 cm und ein Höchstgewicht von 10 kg. Hauptfanggebiete sind Nordeuropa (z.B. Helgoland), Westeuropa, Mittelmeer und Schwarzes Meer. Am wohlschmeckendsten ist das Fleisch der Brustschale. Nahe verwandt ist der Amerikanische Hummer (*Homarus americanus*). Beide kommen lebend, gekocht oder in Dosen sterilisiert in den Handel. Über den Farbumschlag der Krebspanzer cf. 13.3.2.
Zu dieser Gruppe von Krebsen rechnet auch der Kaisergranat (*Nephrops norvegicus*). Ein Großteil dieses Krebses wird auf Konserven verarbeitet.

13.3.4 Langusten

Die gemeine Languste (*Palinurus vulgaris*) ist eine 30–40 cm lange, bis zu 6 kg schwere Krebsart mit rudimentären Scheren und höckeriger Schale. Sie findet sich besonders häufig im Mittelmeer, an der West- und Südküste von England und bei Irland; auch Kap-Langusten (*Jasus lalandei*) und Mittelmeerlangusten (*Palinurus elephas*) sind im Handel. Das Fleisch ist grobfaserig und gelblich bis gelblich-rötlich.

13.3.5 Weitere Krebstiere

Zu erwähnen sind hier als Vertreter der Kurzschwanzkrebse der Taschenkrebs (*Cancer pagurus*) und als Steinkrabbe die Kamtschatkakrabbe (*Paralithodes camtschatica*) und die

Königskrabbe (*Paralithodes platyphus*). Fleisch von gekochten, entschälten Steinkrabben und Kurzschwanzkrebsen liefert das „Crab meat".

13.4 Weichtiere (*Mollusca*)

13.4.1 Muscheln (*Bivalvia*)

Hierher rechnen vor allem Austern und Miesmuscheln. Über die Zusammensetzung informiert Tab. 13.14.

Die Austern (*Ostreidae*, z.B. Europäische Auster, *Ostrea edulis*) leben gesellig auf sog. Austernbänken oder werden in Bassins (Parks), die mit dem Meer in Verbindung stehen, gezüchtet. Beim Genuß müssen die fransenartigen Kiemen („Bart") entfernt werden.

Neben der Europäischen Auster werden noch die Portugiesische Auster (*Gryphea angulata*) und die Amerikanische Auster (*Crassostrea virginica*), vor allem als Konserven, verarbeitet. Am besten ist das Austernfleisch von 3–5 Jahre alten Tieren in den Monaten September bis April.

Die Mies- oder Pfahlmuschel (*Mytilus edulis*) wächst auf langen Bänken in den Watten oder wird auch künstlich an Tauen und Pfählen gezüchtet, zeigt gelbliches Fleisch und ist infolge ihres hohen Eiweißgehaltes (16,8%) und ihres Reichtums an Vitamin A und B-Vitaminen ein wertvolles Lebensmittel. Sie wird gekocht, gebraten oder mariniert gegessen. Hauptzuchtplatz in Deutschland ist die Kieler Bucht, daneben wird Muschelzucht an den Ostfriesischen Inseln getrieben.

Neben der Miesmuschel werden zahlreiche andere Muscheln in oft großem Umfang verzehrt, z.B. die Kammuscheln (*Pectinidae*), die Herz-, Venus-, Sumpf- oder Klaffmuscheln und Vertreter zahlreicher anderer Familien.

Wegen der leichten Verderblichkeit sind Muscheln aller Art nur lebend oder konserviert bzw. zubereitet in den Verkehr zu bringen, schnell zu verzehren und in der warmen Jahreszeit zu meiden. Sie sollen außerdem aus einwandfreien Gewässern stammen.

13.4.2 Schnecken

Schnecken werden vor allem in Italien, Spanien, Frankreich und Deutschland gegessen und zwar fast ausschließlich die große Weinbergschnecke (*Helix pomatia*). Sie wird in Süd- und Mitteldeutschland sowie in Frankreich wild gesammelt, vorwiegend aber in Schneckengärten mit Salat und Kohl oder im Keller auf Weizenkleie und Blättern gemästet. Das Fleisch ist als Delikatesse geschätzt. Schnecken müssen lebend (mit Deckel verschlossen) oder konserviert in den Handel kommen, da die Haltbarkeit des Fleisches sehr begrenzt ist.

Auch Seeschnecken verschiedener Art werden gebraten, gedämpft, gebacken oder zu Suppen gekocht.

13.4.3 Tintenfische

Der gemeine Tintenfisch (*Sepia officinalis*), der gemeine Kalmar (*Loligo loligo*), der gemeine Krake (*Octopus vuigaris*) und andere Arten werden in den Mittelmeerländern, vor allem in Italien, aber auch in vielen anderen Teilen der Welt gefangen und verzehrt, häufig fritiert, gebacken, in Wein gekocht oder zu Suppen, Salaten, Ragouts und Konserven verarbeitet.

13.4.4 Schildkröten

Schildkröten sind Reptilien, deren Fleisch in Deutschland fast ausschließlich zur Herstellung von Schildkrötensuppen, zuweilen auch von Ragouts oder Frikassee dient. Das Fleisch der Suppenschildkröte (*Chelonia mydas*) ist blaßrötlich bis kräftig rot, es kommt meist in Dosen in den Handel. Mockturtlesuppe ist eine auf der Basis von Kalbskopf und Kalbskopfhaut hergestellte unechte Schildkrötensuppe.

13.4.5 Froschschenkel

Es handelt sich um die abgezogenen Hinterschenkel verschiedener Froscharten (*Rana arvalis, Rana tigrena, Rana esculenta*). Das Fleisch ist zart, weiß und wohlschmeckend, dabei leicht verdaulich, doch wenig haltbar. Froschschenkel werden z.B. gekocht, gebraten und als Ragout gegessen.

13.5 Literatur

Borgstrom, G. (Ed.): Fish as food. Vol. I–III, Academic Press: New York. 1961 bis 1965

Connell, J.J.: Fish muscle proteins and some effects on them of processing. In: Proteins and their reactions (Eds.: Schultz, H.W., Anglemier, A.F.), p. 255, AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1964

Connell, J.J. (Ed.): Advances in fish science and technology. Fishing News Books Ltd.: Farnham, Surrey, England. 1980

Feeney, R.E., Yin Yeh: Antifreeze proteins from fish bloods. Adv. Protein Chem. *32*, 191 (1978)

Fernandez, M., Mano, S., Garcia de Fernando, G.D., Ordonez, J.A., Hoz, L.: Use of β-hydroxyacyl-CoA-dehydrogenase (HADH) activity to differentiate frozen from unfrozen fish and shellfisch. Eur. Food Res. Technol. *209*, 205 (1999)

Habermehl, G.: Gift-Tiere und ihre Waffen. 2. Aufl., Springer-Verlag: Berlin. 1977

Lindsay, R.C.: Fish flavors. Food Reviews International *6*, 437 (1990)

Ludorff, W., Meyer, V.: Fische und Fischerzeugnisse. 2. Aufl., Verlag Paul Parey: Berlin. 1973

Milo, C., Grosch, W.: Changes in the odorants of boiled Salmon and cod as affected by the storage of the raw material. J. Agric. Food Chem. *44*, 2366 (1996)

Multilingual dictionary of fish and fish products (prepared by the OECD, 2nd ed.). Fishing News Books Ltd.: Farnham, Surrey, England. 1978

Olafsdottir, G. et al.: Methods to evaluate fish freshness in research and industry. Trends Food Sci. Technol. *8*, 258 (1997)

Sikorksi, Z.E., Sun Pan, B., Shahidi, F.: Seafood proteins. Chapman & Hall, New York, 1994

Tülsner, M.: Fischverarbeitung. Band 1. Rohstoffeigenschaften und Grundlagen der Verarbeitungsprozesse. Behr's Verlag, Hamburg, 1994

Venugopal, V., Shahidi, F.: Structure and composition of fish muscle. Food Rev. Int. *12*, 175 (1996)

Whitfield, F.B.: Flavor of prawns and lobsters. Food Reviews International *6*, 505 (1990)

14 Speisefette* und Speiseöle

14.1 Einführung

Fette bestehen überwiegend aus Triacylglyceriden (cf. 3.3.1) mit zum Teil erheblichen Unterschieden in der Fettsäurezusammensetzung. Begleitstoffe, deren Anteil normalerweise unter 3% liegt, sind bestimmte Acyllipide wie z.B. die Phosphoglycerolipide (cf. 3.4) und die Bestandteile des Unverseifbaren (cf. 3.8).
In bezug auf die Konsistenz bei Raumtemperatur unterscheidet üblichen Sprachgebrauch zwischen einem Fett (fest) und einem Öl (flüssig). Bei der Bezeichnung der Fettarten hat man sich aber mehr oder weniger von dieser Unterscheidung loslösen müssen, da der Aggregatzustand von den klimatischen Verhältnissen abhängt und viele Fette eine halbfeste Konsistenz aufweisen. Wenn nicht besonders vermerkt, werden im folgenden die Fettarten wie im Sprachgebrauch üblich als Öl oder Fett bezeichnet.

14.2 Daten zur Fetterzeugung und zum Fettverbrauch

Über die Produktion pflanzlicher Fettrohstoffe informiert Tab. 14.0. Seit der Zeit vor dem 2. Weltkrieg hat sich die Erzeugung pflanzlicher Fette vervielfacht (Tab. 14.1). Zugenommen hat seit 1964 insbesondere die Produktion an Sojaöl und Palmfetten und auch an Sonnenblumenöl und Rapsöl. In der Bundesrepublik werden bevorzugt Sojaöl, Butter und Schlachtfette verbraucht.
Der pro-Kopf-Verbrauch an pflanzlichen Ölen hat in Deutschland in den letzten Jahren zugenommen (Tab. 14.2).

* Butter wird unter 10.2.3 behandelt.

14.3 Einzelne Fette und ihre Herkunft

14.3.1 Tierische Fette

14.3.1.1 Landtierfette

Die Depot- und Organfette von Haustieren wie Rind und Schwein sind ebenso wie Milchfett, das im Kapitel 10 behandelt wird, wichtige tierische Rohstoffe für die Fetterzeugung. Die Bedeutung des Hammelfettes ist dagegen stark zurückgegangen. Hauptfettsäuren dieser drei Landtierfette sind Öl-, Stearin- und Palmitinsäure (Tab. 14.3).
Es ist zu beachten, daß in Tab. 14.3 und in den folgenden Tabellen über Fettsäurezusammensetzungen nur Mittelwerte angegeben sind. Die Werte einzelner Proben können davon erheblich abweichen. Bei den Landtierfetten wirken sich Tierart und -rasse sowie das Futter aus, bei den Pflanzenfetten Art und Varietät der betreffenden Ölpflanze sowie die Umweltbedingungen (Klima, Standort), die beim Wachstum vorherrschen (cf. 3.3.1.5).
Im Unterschied zu den Fetten der Pflanzen ist die Abtrennung der tierischen Fette aus dem Gewebe nicht durch starre Zellwände oder durch Stützgewebe behindert. Es genügt eine Erwärmung des Fettgewebes (Trocken- oder Naßschmelze mit heißem Wasser oder Dampf). Das Fett dehnt sich dabei aus, sprengt die Zellmembranen und fließt heraus. Die weitere Abtrennung des Fettes bereitet keine besonderen technischen Schwierigkeiten (Abb. 14.1).

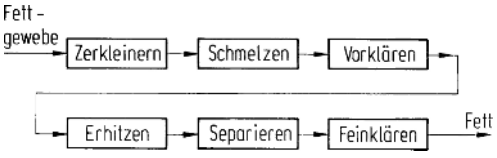


Abb. 14.1. Verfahrensablauf beim Naßschmelzvorgang

Tabelle 14.0. Produktion pflanzlicher Fettrohstoffe 2004 (1 000)[a]

Erdteil	Rizinussamen	Sonnenblumen-samen	Raps	Sesamsamen
Welt	1 283	26 108	46 256	3 257
Afrika	35	889	61	889
Amerika, Nord-, Mittel-	2	984	8 355	71
Amerika, Süd-	161	3 693	98	72
Asien	1 083	4 930	20 466	2 223
Europa	2	15 553	15 776	2
Ozeanien	–	58	1 500	–

Erdteil	Leinsamen	Saflorsamen	Baumwoll-samen	Kopra
Welt	1 903	604	71 982	5 361
Afrika	105	43	5 163	182
Amerika, Nord-, Mittel-	783	294	12 740	215
Amerika, Süd-	40	18	4 718	22
Asien	735	218	46 732	4 754
Europa	233	1	1 445	–
Ozeanien	7	30	1 183	187

Erdteil	Palmkerne (2003)	Palmöl (2003)	Oliven	Olivenöl
Welt	7 503	28 078	15 990	3 008
Afrika	1 021	1 877	1 490	193
Amerika, Nord-, Mittel-	120	379	112	2
Amerika, Süd-	323	1 012	164	14
Asien	5 948	24 452	3 263	334
Europa	–	–	10 959	2 466
Ozeanien	91	359	2	–

[a] Fortsetzung der Tabelle auf S. 661. Sojabohnen und Erdnüsse sind in Tab. 16.1 aufgeführt.

14.3.1.1.1 Rindertalg

Der Talg wird aus dem Netzfett, das die Bauchhöhle auskleidet, und aus den Nieren, dem Herzen und anderen unbeschädigten Fettgeweben ausgelassen. Das durch Carotinoide, die aus dem Futter stammen, schwach gelblich gefärbte Fett ist von spröder Konsistenz und schmilzt zwischen 45 °C und 50 °C. Die Fettsäurezusammensetzung (Tab. 14.3) wird nicht so stark durch das Futter beeinflußt wie beim Schweinefett. Einen Einblick in die Triacylglyceridzusammensetzung gibt (cf. 3.3.1.4).

Folgende Handelssorten werden unterschieden: *Feintalg* (premier jus) wird aus frischen, ausgesuchten Teilen mit Wasser bei 50–55 °C ausgeschmolzen; die Säurezahl als Maß für lipolytische Vorgänge (cf. 14.5.3.1) darf 1,3 (d.h. etwa 0,65% freie Fettsäuren) nicht übersteigen. Aus dem auf 30–34 °C erwärmten Feintalg werden zwei Fraktionen, *Oleomargarin* (flüssig) und *Oleostearin* (fest) gewonnen. Oleomargarin ist ein Weichfett mit einer dem Butterschmalz ähnlichen Konsistenz. Es findet in der Margarine- und Backwarenindustrie Verwendung. Oleostearin (Preßtalg) besitzt einen hohen Schmelzpunkt von 50–56 °C und dient zur Herstellung von Ziehmargarine (cf. Tab. 14.18).

Tabelle 14.0. (Fortsetzung)

Land	Rizinus-samen	Land	Sonnenblumen-samen	Land	Raps
Indien	805	Russ. Föd.	4 801	China	13 040
China	230	Argentinien	3 100	Kanada	7 728
Brasilien	146	Ukraine	3 052	Indien	6 800
Äthiopien	15	China	1 750	Deutschland	5 277
Thailand	12	Rumänien	1 558	Frankreich	3 969
Paraguay	11	Frankreich	1 467	UK	1 612
Vietnam	5	Indien	1 250	Australien	1 496
Südafrika	5	Ungarn	1 198	Polen	1 292
Ecuador	4	Bulgarien	1 079	Tschechien	935
Philippinen	4	USA	929	USA	613
Angola	4	$\Sigma(\%)^b$	77	$\Sigma(\%)^b$	92
$\Sigma(\%)^b$	98				

Land	Sesam-samen	Land	Leinsamen	Land	Saflorsamen
Indien	680	Kanada	517	Mexiko	213
China	651	China	460	Indien	129
Myanmar	550	USA	266	USA	80
Sudan	325	Indien	200	Äthiopien	38
Uganda	110	Äthiopien	77	Australien	30
Nigeria	76	Russ. Föd.	63	China	30
Pakistan	68	Frankreich	54	Kasachstan	30
Äthiopien	61	Bangladesch	50	Argentinien	16
Bangladesch	50	UK	30	Kirgisien	18
Zentral African Rep	43	Argentinien	29	Usbekistan	10
$\Sigma(\%)^b$	80	$\Sigma(\%)^b$	92	$\Sigma(\%)^b$	99

Land	Baumwoll-samen	Land	Kopra (2003)	Land	Palmkerne (2003)
China	18 960	Philippinen	2 300	Malaysia	3 550
USA	12 539	Indonesien	1 272	Indonesien	2 187
Indien	9 000	Indien	725	Nigeria	610
Pakistan	7 350	Vietnam	234	Thailand	138
Brasilien	3 622	Mexiko	185	Kolumbien	125
Usbekistan	3 540	Papua/Neuguinea	85	Brasilien	121
Türkei	2 570	Thailand	66	Papua/Neuguinea	83
Turkmenistan	2 200	Malaysia	64	Kongo	81
Australien	1 183	Sri Lanka	58	Kamerun	67
Griechenland	1 100	Mosambique	45	Guatemala	54
$\Sigma(\%)^b$	88	$\Sigma(\%)^b$	94	$\Sigma(\%)^b$	94

Tabelle 14.0. (Fortsetzung)

Land	Palmöl (2003)	Land	Oliven	Land	Olivenöl (2003)
Malaysia	13 354	Spanien	4 993	Spanien	1 434
Indonesien	10 200	Italien	3 300	Italien	590
Nigeria	910	Griechenland	2 300	Griechenland	397
Thailand	620	Türkei	1 800	Syrien	183
Kolumbien	527	Syrische Arab. Republik	950	Türkei	89
Papua/Neuguinea	325	Marokko	470	Tunesien	73
Elfenbeinküste	276	Tunesien	350	Marokko	66
Ecuador	244	Ägypten	320	Algerien	46
China	220	Portugal	270	Portugal	34
Kongo	175	Libanon	180	Jordanien	30
Σ (%)[b]	96	Libysche Arab. Jamahiriya	180	Σ (%)[b]	98
		Σ (%)[b]	95		

[a] Sojabohnen und Erdnüsse sind in Tab. 16.1 aufgeführt.
[b] Weltproduktion = 100%.

Tabelle 14.1. Fetterzeugung der Welt (in 10^3 t)

Fettart	1935/39	1965	1981	2004
Sojaöl	1,23	4,86	12,50	31,9
Sonnenblumenöl	0,56	2,38	4,50	9,5
Baumwollsaatöl	1,56	2,57	3,25	3,9
Erdnußöl	1,51	3,17	2,95	4,8
Rüböl (Rapsöl)	1,21	1,47	3,75	13,1
Palmkern- und Palmöl	1,33	1,60	6,16	31,63
Kokosöl	1,93	2,23	2,93	3,3
Olivenöl	0,87	1,95[a]	1,33[b]	2 8

[a] Angabe für 1964.
[b] Schätzung für 1982.

Tabelle 14.2. Verbrauch von pflanzlichen Ölen und Margarine in Deutschland (kg je Einwohner und Jahr)

Jahr	Pflanzliche Öle	Margarine
1993	9,7	7,7
1995	11,4	7,1
1997	13,2	7,3

Speisetalg (Sekundatalg) wird bei 60–65 °C mit Wasser ausgeschmolzen und gereinigt. Er besitzt den typischen Talggeruch und -geschmack; der Gehalt an freien Fettsäuren darf maximal 1,5% betragen. Mindere Talgqualitäten dienen technischen Zwecken.

14.3.1.1.2 Hammeltalg

Da der dem Hammeltalg anhaftende, unangenehme Geruch nur schwierig zu entfernen ist, wird dieses Fett heute kaum noch für Speisezwecke verwendet. Hammeltalg ist härter und brüchiger als Rindertalg; die Fettsäurezusammensetzung zeigt Tab. 14.3.

Tabelle 14.3. Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%) von Landtierfetten

Fettsäure	Rindertalg	Hammeltalg	Schweineschmalz	Gänseschmalz
12:0	0	0,5	0	0
14:0	3	2	2	0,5
14:1 (9)	0,5	0,5	0,5	0
16:0	26	21	24	21
16:1 (9)	3,5	3	4	2,5
18:0	19,5	28	14	6,5
18:1 (9)	40	37	43	58
18:2 (9, 12)	4,5	4	9	9,5
18:3 (9, 12, 15)	0	0	1	2[a]
20:0	0	0,5	0,5	0
20:1 20:2	0	0,5	2	
Sonstige	3	3	0	0

[a] Einschließlich 20:1.

Tabelle 14.4. Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%) von Seetierölen

Fettsäure	Blauwal	Robbe	Hering (*Clupea harengus*)	Pilchard (*Sardinops caerulea*)	Menhaden (*Brevoortia tyrannus*)
14:0	5	4	7,5	7,5	8
16:0	8	7	18	16	29
16:1	9	16	8	9	8
18:0	2	1	2	3,5	4
18:1	29	28	17	11	13
18:2	2	1	1,5	1	1
18:3	0,5		0,5	1	1
18:4	0,4		3	2	2
20:1	22	12	9,5	3	1
20:4	0,5		0,5	1,5	1
20:5	2,5	5	9	17	10
22:1	14	7	11	4	2
22:5	1,5	3	1,5	2,5	1,5
22:6	3	6	7,5	13	13

14.3.1.1.3 Schweineschmalz

Schweineschmalz, auch kurz als Schmalz bezeichnet, ist das aus dem Fettgewebe der Bauchwand und anderer Körperteile des Schweines stammende Fett. Das Rückenfett wird überwiegend als Speck verzehrt. Nach Talg und Butter ist Schmalz gegenwärtig das meistgebrauchte tierische Speisefett (Tab. 14.1). Die Konsistenz, salbenartig bis körnig, hängt von der Schweinerasse und von der Fütterung ab. Über die Fettsäurezusammensetzung informiert Tab. 14.3. Folgende Handelssorten werden unterschieden: Ausschließlich aus dem Bauchwandfett (Flomen, Liesen) stammt die beste Qualität, das *Neutralschmalz*. Es hat milden Geschmack, ist weiß und seine Säurezahl darf 0,8 nicht übersteigen.

Liesenschmalz, aus Liesen und Rückenspeck mit Dampf ausgeschmolzen; Säurezahl maximal 1,0. Durch Dampfschmelzen im Autoklaven (120 bis 130 °C) wird das *Dampfschmalz* aus allen Fettgewebeteilen sowie den Rückständen der Neutralschmalzgewinnung isoliert. Säurezahl maximal 1,5.

Im Unterschied zur Triacylglyceridzusammensetzung des Rindertalgs (Tab. 3.13) kommen im Schweineschmalz weniger Triacylglyceride des Typs SSS und mehr der Typen SUU, USU und UUU (S: Gesättigte Fettsäure, U: Ungesättigte Fettsäure) vor; eine Erniedrigung und Verbreiterung des Schmelzintervalls sind die Folge. Im Unterschied zum Rind enthält das Depotfett vom Schwein die gesättigten Fettsäuren überwiegend in sn-2-Stellung. Dieser Unterschied kann zum Nachweis von Schweinefett herangezogen werden, z.B. zur Kontrolle des Exports in islamische Länder. Die Haltbarkeit von Schweineschmalz ist nicht besonders gut.

14.3.1.1.4 Gänseschmalz

Als einziges Geflügelfett spielt es als Delikatesse eine gewisse Rolle. Mengenmäßig ist die Produktion unbedeutend. Die Fettsäurezusammensetzung zeigt Tab. 14.3.

14.3.1.2 Seetieröle

Von den Säugetieren, die im Meer leben, dienen Wale und Robben und von den Fischen Angehörige der Heringsfamilie als Fettlieferanten. Für Seetieröle ist das Vorkommen hochungesättigter Fettsäuren mit 4–6 Allylgruppen kennzeichnend (Tab. 14.4), wobei die Fettsäuren 18:4 (6,9,12,15), 20:5 (5,8,11,14,17), 22:5 (7,10,13,16,19) und 22:6 (4,7,10,13,16,19) dominieren. Da solche Fettsäuren sehr leicht autoxidieren, sind die Seetieröle nicht direkt, sondern nur nach Hydrierung der Doppelbindungen und Raffination als Speisefette geeignet.

Für die Analytik ist von Interesse, daß in Seetierölen etwa 1% methylverzweigte Fettsäuren vorkommen, z.B. die 12-Methyl- und die 13-Methyltetradecansäure sowie die 14-Methylhexadecansäure. Diese Fettsäuren sind auch in den gehärteten Fetten noch nachweisbar.

14.3.1.2.1 Walöl

Die Ordnung der Wale besteht aus zwei Hauptgruppen, den Bartenwalen und den Zahnwalen. Zu den zuerst Genannten, die vom Krill leben, gehören u.a. der Blauwal und Finnwal. Die Fettsäurezusammensetzung (Tab. 14.4) dieser beiden Arten unterscheidet sich nicht wesentlich. Ein Blauwal von 130 t ergibt 25–28 t Öl, das durch Naßschmelzung gewonnen wird. Die rücksichtslose Ausbeutung der Meere in den letzten 20 Jahren hat dazu geführt, daß das Walöl fast schon zu den seltenen Fettrohstoffen gehört.

14.3.1.2.2 Robbenöle

Robbenöle sind ähnlich zusammengesetzt wie die Walöle (Tab. 14.4).

14.3.1.2.3 Heringsöle

Aus der Heringsfamilie kommen folgende Vertreter als Fettlieferanten in Frage: Hering, Sardine oder Pilchard, Sprotte oder Breitling, Sardelle oder Anchovis und Menhaden. Die Fettsäurezusammensetzung der Öle ist unterschiedlich (Tab. 14.4).

14.3.2 Pflanzenfette

Im Hinblick auf die technischen Verfahren, die zur Gewinnung angewandt werden, ist eine Einteilung der Pflanzenfette in Fruchtfleisch- und Samenfette zweckmäßig. Während nur zwei Fruchtfleischfette von Bedeutung sind, ist die Zahl der Samenfette wesentlich größer.

Alle Speiseöle mit Ausnahme des Schmalzöls sind pflanzlicher Herkunft. In den Verkehr gebracht werden entweder Öle, die nur aus einer Pflanzenart stammen, z.B. Oliven-, Sonnenblumen- und Maisöl, oder Mischungen, die dann ganz allgemein als Speise-, Tafel-, Backöl usw. bezeichnet werden.

14.3.2.1 Fruchtfleischfette

Größere wirtschaftliche Bedeutung haben die Fruchtfleischfette der Oliven und der Früchte von Ölpalmen. Die Merkmale der Früchte und die Fettsäurezusammensetzung sind in Tab. 14.5 zusammengestellt. Auf Grund hoher Enzymaktivitäten (insbes. Lipasen) sind die Früchte nur sehr begrenzt lagerfähig.

14.3.2.1.1 Olivenöl

Das Olivenöl wird aus dem Fruchtfleisch der Steinfrüchte des Ölbaumes (*Olea europaea sativa*) gewonnen. Dabei stammen über 90% der Weltolivenernte aus dem Mittelmeergebiet mit Spanien an der Spitze (cf. Tab. 14.0). In geringem Umfang sind Ölbaumkulturen heute auch in Japan, Australien, Kalifornien und Südamerika anzutreffen.

Tabelle 14.5. Fruchtfleischfette

	Ölbaum (*Olea europaea sativa*)	Ölpalme (*Elaeis guineensis*)
Früchte		
Länge (cm)	2–3	3–5
Breite (cm)	2–3	2–4
Fruchtfleisch (Gew.-%)	78–84	35–85
Steinkern (Gew.-%)	14–16	15–65
Fruchtfleisch (Mesokarp)		
Öl (Gew.-%)	38–58	30–55
Wasser (Gew.-%)	bis 60	35–45
Fruchtfleischfett		
Erstarrungspunkt (°C)	−5 bis −9	27–38
Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)		
	Olivenöl	Palmöl
14:0	0	1
16:0	11,5	43,8
16:1	1,5	0,5
18:0	2,5	5
18:1 (9)	75,5	39
18:2 (9, 12)	7,5	10
18:3 (9, 12, 15)	1,0	0,2
20:0	0,5	0,5

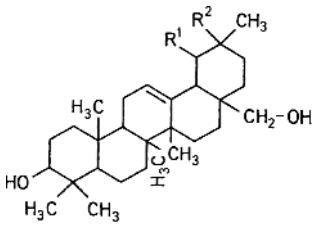
Gewinnung: Die zerkleinerten Früchte werden zum Aufschluß der Ölzellen geknetet, gegebenenfalls unter Zugabe von Salz. Das Öl wird abgepreßt bzw. abdekantiert, wobei sich an die Kaltpressung, bei der die *Vierge*-Sorten (Jungfernöl, Provenceöl) gewonnen werden, im allg. eine Warmpressung bei etwa 40 °C anschließt.

Abgesehen von den Bedingungen, die bei der Gewinnung herrschen, wird die Qualität des Öls vom Reifegrad der Oliven und der Dauer der Lagerung beeinflußt. Für die *Vierge*-Sorten ergibt sich in Abhängigkeit von den sensorischen Eigenschaften und dem Gehalt an freien Fettsäuren folgende Abstufung:

Natives Olivenöl extra: (*extra vierge*)	Angenehm aromatischer Geschmack; bis 0,8% freie Fettsäure, berechnet als Ölsäure
Natives Olivenöl: (*fine vierge*)	Ganz leicht abfallend im Geschmack; bis 2% freie Fettsäure
Lampantöl:	Abfallend im Geschmack; mehr als 2% freie Fettsäure

Zur Gewinnung von raffiniertem Olivenöl wird der Preßkuchen mit einem Lösungsmittel extrahiert. Das erhaltene Extraktionsöl („sansa“ Öl) wird raffiniert, so daß es höchstens 0,3% freie Fettsäuren enthält.

Die teuren „*extra vierge*“ Öle werden mitunter mit raffinierten „*lampante*“ Ölen oder mit Extraktionsölen verfälscht. Zur analytischen Differenzierung werden insbesondere die Gehalte an Wachsen, Sterinestern und den Triterpenalkoholen Erythrodiol (I) und Uvaol (II, cf. Formel 14.1) herangezogen (cf. Tab. 14.6 u. 14.5.2.4).



I : R^1 : H, R^2 : CH_3
II : R^1 : CH_3, R^2 : H (14.1)

Bei der Lagerung oder einer thermischen Belastung, z.B. durch eine Behandlung mit Wasserdampf, isomerisieren 1,2-Diacylglyceride (DG) zu 1,3-DG. Nach Abtrennung der DG-Fraktion an einer Kieselgelsäule und Silylierung können die 1,2- und 1,3-DG gaschromatographisch bestimmt werden. Aus ihren Flächen wird das 1,2-/1,3-DG-Verhältnis berechnet, wobei ein Wert von kleiner 45% 1,2-DG als kritisch angesehen wird und auf einen Qualitätsverlust durch eine längere Lagerung hinweist. Frische Öle enthalten mehr als 70% 1,2-DG; pro Monat sinkt der Gehalt um etwa 1%. Ist auch der *Cold-Index* erhöht, so liegt eine Wärmebehandlung vor. Als Cold-Index wird das Verhältnis von Pyropheophytin A (cf. 17.1.2.9.1) zum Pheophytin A bezeichnet.

Bei naturbelassenen Ölen ist das Aroma von besonderem Interesse. Tab. 14.7 orientiert orientiert über die wichtigsten Aromastoffe von zwei *extra vierge* Olivenölen, die sich im Aroma unterscheiden. Im Öl I sind grüne, fruchtige und fettige Noten vorherrschend, während im Öl II die grün riechenden Verbindungen, möglicherweise bedingt durch den höheren Reifegrad der Oliven, von einem nach „schwarzen Johannisbeeren“ riechenden Aromastoff verdeckt werden. Es handelt sich dabei um den außerordentlich intensiven Geruchsstoff 4-Methoxy-2-methyl-2-butanthiol, der im Öl II von allen flüchtigen Verbindungen den höchsten Aromawert hat (Tab. 14.7).

Teesamenöl ähnelt in der Zusammensetzung der Fettsäuren dem Olivenöl. Eine Unterscheidung ist mit dem *Fitelson*-Test (cf. Tab. 14.22) möglich.

14.3.2.1.2 Palmöl

Zu den bedeutenden Ölpflanzen, deren Nutzung ständig gestiegen ist (cf. Tab. 14.1), gehört die Ölpalme, die in erster Linie in West-Malaysia, Nigeria und Indonesien kultiviert wird (cf. Tab. 14.0). Die Früchte liefern zwei verschiedenartige Öle und zwar Palmöl aus dem Fruchtfleisch und Palmkernöl aus dem Samen.

Gewinnung: Die Fruchtstände, die 3 000 bis 6 000 Früchte enthalten, werden zur Inaktivierung der hohen Lipaseaktivitäten und zur Trennung des Fruchtfleisches von den Kernen mit heißem Dampf behandelt. Aus dem zerklei-

Tabelle 14.6. Olivenöl: Konzentrationen von Nebenbestandteilen in Abhängigkeit von der Sorte

Sorte	Alkohole[a]	Wachse[a,b]	Sitosterin[a]		Erythrodiol[a]	Erythrodiol + Uvaol (%)[c]
			frei	verestert		
„*Extra vierge*" Öl	67	40	914	219	13	1
„*Lampante*" Öl, roh	84	292	945	877	10	0,6
„*Lampante*" Öl, raffiniert	44	180	692	544	8	0,8
Extraktionsöl, roh	725	3 294	1 234	2 702	283	13,5
Extraktionsöl, raffiniert	75	3 277	659	2 624	116	5,6

[a] Angaben in mg/kg.
[b] Summe der Wachsester C_{40}–C_{46}.
[c] Prozentanteil der Summe von Sterinen und Triterpendialkoholen.

Tabelle 14.7. Wichtige Aromastoffe von zwei *extra vierge* Olivenölen[a]

Aromastoff	Aromaqualität	Öl I		Öl II	
		C	A_x	C	A_x
Isobuttersäureethylester	fruchtig	4,9	7	14	19
2-Methylbuttersäureethylester	fruchtig	3,9	5	14	19
Cyclohexansäureethylester	fruchtig	1,6	4,2	4,3	11
(Z)-3-Hexenal	grün	33	12	53	19
(Z)-2-Nonenal	grün, fettig	9	15	10	17
Essigsäure	n. Essig	10 490	10	6 680	6
4-Methoxy-2-methyl-2-butanthiol	n. schwarzen Johannisbeeren	n.n		1,8	40

[a] Öl I aus Italien, Öl II aus Spanien; Angaben: Konzentration C in μg/kg und Aromawert A_x, berechnet auf der Basis der Geruchsschwellen (retronasal) in einem Öl.
n.n.: nicht nachweisbar (C < 0,05 μg/kg).

nerten Fruchtfleisch wird das Öl herausgepreßt und durch Zentrifugation geklärt. Waschen mit heißem Wasser und Trocknung ergibt ein Rohprodukt, das durch den hohen Carotingehalt (cf. 3.8.4.5) gelb bis bis rot gefärbt ist. Bei der Raffination (cf. 14.4.1) wird das Palmöl u.a. gebleicht und es werden die freien Fettsäuren abgetrennt. Über die Fettsäurezusammensetzung von Palmöl orientiert Tab. 14.5.
Eine Verfälschung von Palmöl mit Palmstearin erhöht das Verhältnis der Triacylglyceride PPP zu MOP, das in der Regel zwischen 3,5 und 4,5 liegt.

14.3.2.2 Samenfette

Die größte Bedeutung als Rohstoffe von Speisefetten haben bestimmte Pflanzensamen. Nach einem Überblick über die Gewinnung sollen die einzelnen Fette besprochen werden, wobei deren Einteilung nach den charakteristischen Fettsäuren erfolgt.

14.3.2.2.1 Gewinnung

Konditionierung: Zur Erleichterung der Abtrennung des Öls wird die zerkleinerte Saat mit Wasserdampf behandelt. Noch intakte Zellen reißen auf und ein Teil der Proteine wird denaturiert (Inaktivierung von Enzymen). Die Temperatur des Verfahrens ist nach oben begrenzt, da keine unerwünschten Farb- und Aromaveränderungen eintreten sollen.
Aus dem konditionierten und auf die Ausgangsfeuchtigkeit getrockneten Material wird das Öl durch Pressung und/oder Extraktion isoliert. Welches der Verfahren angewandt wird, hängt u.a.

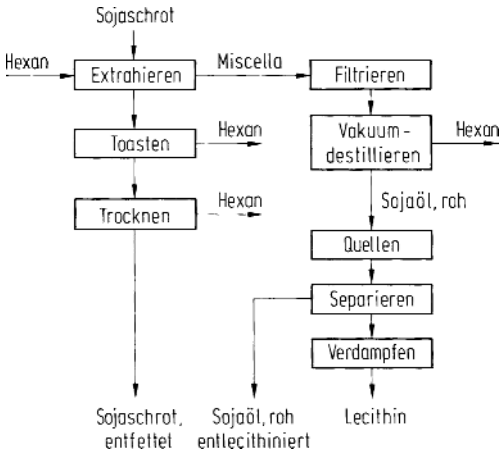


Abb. 14.2. Ölgewinnung aus Sojabohnen

vom Fettgehalt ab. Unterschreitet er 25%, so ist nur die Extraktion wirtschaftlich.

Pressung: Mit Schneckenpressen, die kontinuierlich betrieben werden, kann das Öl aus dem angewärmten Material bis auf einen Rest von 4 – 7% abgepreßt werden. Wirtschaftlicher ist im allgemeinen die Anwendung niedrigerer Drucke, so daß im Preßrückstand 15–20% Öl verbleiben, das anschließend extrahiert wird.

Extraktion: Das im Quetschwalzwerk zur Vergrößerung der Oberfläche in dünne Blättchen gewalzte Material wird mit einer Benzinfraktion (Siedebereich 60–70 °C) extrahiert, die als technisches Hexan bezeichnet wird und neben n-Hexan noch 2- und 3-Methylpentan sowie 2,3-Dimethylbutan enthält und weitgehend frei von Aromaten ist. Die Extraktion erfolgt in Extraktoren verschiedener Ausführung, in denen das Lösungsmittel im Gegenstrom zum Extraktionsgut (Perkolationsprinzip) aufgegeben wird.

Die Abtrennung des Lösungsmittels vom Rohöl erfolgt durch Vakuumdestillation; maximal verbleibt ein Rest von 0,1%. Der vom Extrakt abgetrennte Rückstand, das Extraktionsschrot, wird mit Dampf vom Lösungsmittel befreit und als proteinreiches Futtermittel verwendet. In Abb. 14.2 ist die Ölgewinnung aus Sojabohnen schematisch dargestellt.

Von den durch Pressung oder Extraktion gewonnenen Rohfetten werden suspendierte Pflanzenreste, Proteine, Schleimstoffe u.a. durch Filtration abgetrennt.

14.3.2.2.2 Laurin- und myristinsäurereiche Fette

Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind *Kokos-, Palmkern-* und *Babassufett*. Aus der Fettsäurezusammensetzung (Tab. 14.8) ergeben sich Konsequenzen in bezug auf die Lagerstabilität. Auf Grund des geringen Gehaltes an Linolsäure spielen autoxidative Veränderungen keine Rolle. Bei der Verwendung dieser Fette in wasserhaltigen Zubereitungen kann sich aber ein mikrobieller Verderb einstellen, bei dem die Fettsäuren C_8–C_{12} freigesetzt und teilweise bis zu den Methylketonen abgebaut werden („Parfümranzigkeit"; cf. 3.7.6).

Kokos- und Palmkernfett sind wichtige Bestandteile von Pflanzenmargarinen, die bei Raumtemperatur fest sind. Im Mund schmelzen sie unter Aufnahme einer erheblichen Schmelzwärme, woraus ein deutlich wahrnehmbarer Kühleffekt resultiert.

Kokosfett wird aus den Steinfrüchten der in den Tropen beheimateten Kokospalme gewonnen. Das ölhaltige Endosperm, dessen Wassergehalt durch Trocknung von 50% bis auf 5–7% reduziert wird, dient unter der Bezeichnung „*Kopra*" als Ausgangsmaterial für die Fettgewinnung.

Tabelle 14.8. Samenfette von Palmen

	Ölpalme (*Elaeis guineensis*)	Kokospalme (*Cocos nucifera*)	Babassupalme (*Orbignya speciosa*)
Fettgehalt d. Samens (Gew.-%)	40–52	63–70	67–69
Fett, Schmelzbereich (°C)	23–30	20–28	22–26
Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)			
8:0	6	8	4,5
10:0	4	6	7
12:0	47	47	45
14:0	16	18	16
16:0	8	9	7
18:0	2,5	2,5	4
18:1 (9)	14	7	14
18:2 (9, 12)	2,5	2,5	2,5

Tabelle 14.9. Kakaobutter und Kakaobutteraustauschfette

Handelsname	Kakaobutter	Illipébutter (Mowrah-Butter)	Borneotalg (Tengkawangfett, Illipébutter)	Sheabutter (Keritéfett)
Quelle	Kakaopflanze (*Theobroma cacao*)	*Madhuca longifolia*	*Shorea stenoptera*	*Butyros-permum parkii*
Schmelzber.[a] (°C)	28–36	24,5–28,5	28–37	23–42
	Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)			
16:0	25	28	20	7
18:0	37	14	42	38
18:1 (9)	34	49	36	50
18:2 (9, 12)	3	9	< 1	5

[a] Die Schmelzpunktbereiche berücksichtigen die ausgeprägte Polymorphie (cf. 3.3.1.2); die obere Temperatur ist der Schmelzpunkt der stabilen Modifikation.

Palmkernfett stammt aus den Samen der Ölpalme. Die aus dem Fruchtfleisch isolierten Samen werden nach Abtrennung der Steinschalen getrocknet.

Babassufett wird aus den Samenkernen der in Brasilien heimischen Babassupalme gewonnen, die außerhalb Brasiliens nur selten anzutreffen ist.

14.3.2.2.3 Palmitin- und stearinsäurereiche Fette

Hierzu gehören Kakaobutter und Fette, die als Ersatz für Kakaobutter (Kakaobutteraustauschfette) angeboten werden. Sie sind relativ hart, kristallisieren ausgeprägt polymorph (cf. 3.3.1.2) und schmelzen zwischen 30 °C und 40 °C, wobei insbesondere bei der Kakaobutter (Tab. 14.9) das relativ enge Schmelzintervall hervorzuheben ist. Das Schmelzverhalten, das im Mund als sehr angenehm empfunden wird, und von dem unter 14.3.2.2.2 erwähnten Kühleffekt begleitet ist, beruht auf dem Vorkommen nur weniger Triacylglyceridtypen, die im wesentlichen Palmitin-, Stearin- und Ölsäure enthalten. Auch die Stabilität gegenüber Autoxidation und mikrobiellem Verderb ist aus der Fettsäurezusammensetzung (Tab. 14.9) verständlich. Die Fette dienen überwiegend zur Herstellung von Schokoladenerzeugnissen, Süß- und Konditorwaren.

Bei der *Kakaobutter* handelt es sich um das Fett der Kakaobohne. Es ist in Speicherkeimblättern lokalisiert (50–58%) und fällt als Nebenprodukt der Kakaofabrikation an (cf. 21.3.2.7). Es ist schwach gelb gefärbt und riecht etwas nach Kakao. Kakaobutter enthält 1,3-Dipalmito-2-olein, 1-Palmito-3-stearo-2-olein und 1,3-Distearo-2-olein in einem nahezu konstanten Verhältnis von 22:46:31 (%-Peakfläche). Da Kakaobutteraustauschfette sich im Gehalt dieser TG deutlich unterscheiden, kann der Anteil von Kakaobutter durch HPLC der TG bestimmt werden, wobei eine Bromierung der Doppelbindungen (cf. 3.3.1.4) die Trennung der drei TG verbessert. Weitere Indikatoren für Kakaobutter sind unter 3.8.2.3.1 und 3.8.2.4 angegeben.

Hinsichtlich der Bezeichnung der *Kakaobutteraustauschfette* herrscht eine gewisse Verwirrung, da Fette verschiedener Herkunft manchmal unter demselben Sammelnamen, z.B. als Illipébutter, vom Handel angeboten werden. Irrtümer können nur durch Angabe der lateinischen Namen der Pflanzen, von denen die Fette stammen, vermieden werden.

Sheabutter wird aus den Samen eines in Westafrika wachsenden Baumes gewonnen, doch ist dessen Kultivierung unwirtschaftlich. Hervorzuheben ist der hohe Anteil (bis 11%) unverseifbarer Inhaltsstoffe.

Borneotalg, der aus den Samen einer in Java, Borneo, den Philippinen und Indien heimischen Pflanze stammt, ist in tropischen Ländern ein wertvolles Speisefett. Auch die *Mowrah-Butter* stammt aus dem tropischen Asien.

Tabelle 14.10. Palmitinsäurereiche Öle

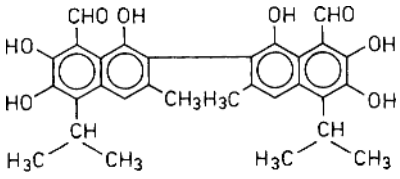
	Baumwollsamen (*Gossypium*)	Maiskeim (*Zea mays*)	Weizenkeim[a] (*Triticum aestivum*)	Kürbiskern (*Cucurbita pepo*)
Fettgehalt d. Samens (Gew.-%)	22–24	3,5–5[b]		35
Erstarrungspunkt (°C)	0 bis +4	−10 bis −18		−15 bis −16
	Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)			
14:0	1,5	0	0	0
16:0	22	10,5	17	16
18:0	5	2,5	1	5
20:0	1	0,5	0	0
16:1 (9)	1,5	0,5	0	0,5
18:1 (9)	16	32,5	20	24
18:2 (9, 12)	55	52	52	54
18:3 (9, 12, 15)	0	1	10	0,5

[a] Fettgehalt des Keims: 8–11 Gew.-%.
[b] Davon entfallen 80% auf den Keim und 20% auf das Endosperm.

14.3.2.2.4 Palmitinsäurereiche Öle

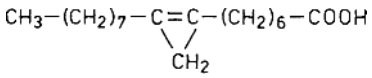
Die Öle dieser Gruppe enthalten meist über 10 Gew.-% Palmitinsäure und hohe Konzentrationen an Öl- und Linolsäure (cf. Tab. 14.10).

Baumwollsaatöl oder *Cottonöl* wird aus den Samen der Baumwollstaude gewonnen. Die wichtigsten Anbauländer sind in Tab. 14.10 angegeben. Rohes Baumwollsaatöl ist von dunkler, meist tiefroter Farbe und hat einen charakteristischen Geruch. Es enthält u.a. eine toxisch wirkende phenolische Verbindung, das Gossypol,



(14.2)

das bei der Raffination abgetrennt wird. Ein anderer Begleitstoff, die Malvaliasäure,



(14.3)

übersteht die Raffination, aber häufig nicht die Hydrierung. Die Substanz soll für die Nachweisreaktion nach *Halphen* verantwortlich sein (cf. Tab. 14.21).

Bei Temperaturen unter +8 °C wird das Öl durch die Kristallisation hochschmelzender Triacylglyceride trüb. Durch „Winterisieren" (cf. 14.4.4) wird dieser unerwünschten Erscheinung vorgebeugt.

Getreidekeimöle: Alle Getreidearten enthalten in ihren Keimen beträchtliche Mengen Öl, dessen Gewinnung dann lohnend ist, wenn der Keimling bei der Verarbeitung der Saat abgetrennt wird.
Die größte industrielle Bedeutung hat das *Maiskeimöl*. Die Abtrennung der Keime erfolgt bei der Gewinnung der Stärke (cf. 4.4.4.14.1). Aus den Keimen wird das Öl durch Pressen und Extraktion gewonnen. Nach der Raffination werden aus der Kutikula stammende Wachse durch „Winterisieren" (cf. 14.4.4) entfernt.
Maiskeimöl eignet sich zur Herstellung von Margarine und Mayonnaise und wird vor allem als Salatöl verwendet.
Beim *Weizen* und *Reis* reichern sich Keimling und ausgetretenes Öl in der Kleie an. Es kann durch Pressen daraus gewonnen werden. Weizenkeimöl hat auf Grund seines hohen Tocopherolgehaltes diätetische Bedeutung; Reisöl spielt in Asien eine gewisse Rolle.
Das aus geschälten Kürbissamen gepreßte *Kürbiskernöl* ist in Südosteuropa ein bekanntes Speiseöl. Es hat eine braune Farbe und schmeckt nußartig.

14.3.2.2.5 Palmitinsäurearme, öl- und linolsäurereiche Öle

Dieser Klasse gehört eine große Anzahl Öle aus verschiedenen Pflanzenfamilien an (cf. Tab. 14.11). Die Öle sind wichtige Rohstoffe für die Margarineherstellung.

In Europa steht die Sonnenblume unter den Ölpflanzen an erster Stelle; über die weiteren Anbaugebiete orientiert Tab. 14.0. *Sonnenblumenöl* erster Pressung ist hellgelb, von mildem Geschmack und nach mechanischer Klärung direkt zum Verzehr geeignet. Raffiniertes Sonnenblumenöl wird in großen Mengen in Salatölen, Bratölen und als Margarinerohstoff (cf. 14.4.3) verwendet. Bei der Raffination werden auch die störenden Wachsanteile entfernt.

Von großer wirtschaftlicher Bedeutung (cf. Tab. 14.1) sind zwei Leguminosenöle. *Sojaöl* (Fettsäurezusammensetzung in Tab. 14.11) steht heute in der Weltproduktion von Pflanzenölen für die Ernährung an erster Stelle. Hauptanbaugebiete sind die USA, Brasilien und China, Raffiniertes Sojaöl ist hellgelb gefärbt und von mildem Geschmack. Es enthält in geringen Konzentrationen (Tab. 3.9) verzweigte Furanfettsäuren, die bei Lichteinwirkung sehr schnell oxidiert werden. Dabei ergeben zwei dieser Fettsäuren, deren Strukturen nur in der Länge des Caboxylendes differieren (cf. Formel 3.3), in einer Nebenreaktion mit Singulett-Sauerstoff die intensiven Aromastoffe Diacetyl und 3-Methyl-2,4-nonandion (MND), die entscheidend an einem „bohnig, butterartig, strohigen", als *Reversionsgeschmack* bezeichneten Aromafehler beteiligt sind.

Bei den in Tab. 14.12 aufgeführten Sojaölen waren die beiden Furanfettsäuren nach 48 h nahezu vollständig oxidiert, die Mengen an gebildetem MND waren aber sehr unterschiedlich, was u.a. auf Unterschiede in der Stabilität des intermediär auftretenden Hydroperoxids (cf. Abb. 3.25) zurückgeführt wird.

Weitere Versuche haben ergeben, daß die bei einer Lichteinwirkung aus den Furanfettsäuren hervorgehenden Hydroperoxide auch während einer sich anschließenden Dunkellagerung des Sojaöls zum Dion fragmentieren. Bei vollständigem Ausschluß von Licht ist Sojaöl relativ stabil. Auch durch partielle Hydrierung auf einen Schmelzbereich von 22–28 °C bzw. 36–43 °C wird die Haltbarkeit verbessert. Solche Öle dienen als Rohstoffe für Margarine und Shortenings.

Der Züchtung mit traditionellen und mit gentechnischen Methoden ist es gelungen, Soja Genotypen zu entwickeln, deren Fettsäurezusammensetzung den unterschiedlichen Anforderungen gerecht werden, die an Speiseöle gestellt werden. In welchem Umfang die Fettsäurezusammensetzung von Sojaöl verändert worden ist, zeigt Tab. 14.13. Die Genotypen *low linolenic* und *high oleic* sind wesentlich oxidationsstabiler als die normale Linie. Darüber hinaus entspricht die Zusammensetzung von *high oleic* einem Salatöl, eine partielle Hydrierung ist nicht mehr erforderlich. Die Palmitinsäure ist in den Typen *low palmitic* und *low saturate* erniedrigt worden, da sie zum Anstieg des Cholesterins in den LDL (cf. 3.5.1.2) beiträgt.

Die Fettsäurezusammensetzung des *Erdnußöls* variiert stark in Abhängigkeit vom Anbaugebiet. Im Unterschied zu dem aus Afrika (Senegal und Nigeria) stammenden Öl (Fettsäurezusammensetzung in Tab. 14.11) ist südamerikanisches Erdnußöl auf Kosten der Ölsäure (37 gegenüber 55 Gew.-%) reicher an Linolsäure (41 gegenüber 25 Gew.-%). Charakteristisch für Erdnußöl ist der Gehalt an Arachin-, Behen- und Lignocerinsäure, deren Glyceride unterhalb 8 °C leicht kristallisieren.

Erdnußbutter ist ein Brotaufstrich, der aus gerösteten und gemahlenen Erdnüssen unter Zusatz von Erdnußöl (auch hydriertem Erdnußöl) zubereitet wird.

Rüböl ist das aus den Samen von Raps *(Brassica napus var.napus)* und Rübsen *(Brassica rapa var. silvestris)* gewonnene Öl. Die zuletzt genannte genannte Pflanze, die weniger Öl produziert, ist kleiner (ca. 80 cm), benötigt eine kürzere Vegetationsperiode und ist widerstandsfähiger gegen Frost, Krankheiten und Schädlinge. Ältere Raps- und Rübsensorten enthalten Erucasäure (45–50 Gew.-%), gegen die von ernährungsphysiologischer Seite Bedenken erhoben werden. Inzwischen dominieren erucasäurearme (bis 5 Gew.-%) Neuzüchtungen. Über die Hauptanbaugebiete informiert Tab. 14.0.

Tabelle 14.11. Palmitinsäurearme, öl- und linolsäurereiche Öle

	Sonnenblume (*Helianthus annuus*)	Soja (*Glycine max.*)	Erdnuß[a] (*Arachis hypogaea*)
Fettgehalt des Samens (Gew.-%)	25–30	18–23	42–52
Erstarrungspunkt (°C)	−18 bis −20	−8 bis −18	−2 bis +3
Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)			
16:0	6,5	10	10
18:0	5	5	3
20:0	0,5	0,5	1,5
22:0	0	0	3
18:1 (9)	23	21	41
18:2 (9, 12)	63	53	35,5
18:3 (9, 12, 15)	<0,5	8	0
20:1 u. 20:2	1	0,5	1
22:1 (13)	0	0	–
	Raps[b] (*Brassica napus*)	Sesam (*Sesamum indicum*)	Saflor (*Carthamus tinctorius*)
Fettgehalt des Samens (Gew.-%)	ca. 40	45–55	32–43
Erstarrungspunkt (°C	0 bis −2	−3 bis −6	−13 bis −20
Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)			
16:0	4	8,5	6
18:0	1,5	4,5	2,5
20:0	0,5	0,5	0,5
22:0	0	0	0
18:1 (9)	63	42	12
18:2 (9, 12)	20	44,5	78
18:3 (9, 12, 15)	9	0	0,5
20:1 u. 20:2	1	0	0,5
22:1 (13)	0,5	0	0
	Lein (*Linum usita tissimum*)	Mohn (*Papaver somniferum*)	Walnuß (*Juglans regia*)
Fettgehalt des Samens (Gew.-%)	32–43	40–51	58–71
Erstarrungspunkt (°C)	−18 bis −27	−15 bis −20	−15 bis −20
Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)			
16:0	6,5	9,5	8
18:0	3,5	2	2
20:0	0	0	1
22:0	0	0	0
18:1 (9)	18	10,5	16
18:2 (9, 12)	14	76	59
18:3 (9, 12, 15)	58	1	12
20:1 u. 20:2	0	0	0
22:1 (13)	0	0	0

[a] Afrikanisches Erdnußöl.
[b] Praktisch frei von Erucasäure.

Tabelle 14.12. Oxidation der Furanfettsäuren I und II und Bildung von 3-Methyl-2,4-nonandion in drei raffinierten Sojaölen[a]

Verbindung[a]	Zeit[b]	Sojaöl		
		A	B	C
			(mg/kg)	
Furanfettsäure I	0 h	143	148	131
Furanfettsäure I	48 h	5	5	3
Furanfettsäure II	0 h	152	172	148
Furanfettsäure II	48 h	5	5	5
			(μg/kg)	
MND	0 h	< 1	< 1	< 1
MND	48 h	89	3,4	< 1
MND	30d	721	204	43

[a] I: 10,13-Epoxy-11,12-dimethyloctadeca-10,12-dien-säure; II: 12,15-Epoxy-13,14-dimethyleicosa-12,14-diensäure. MND: 3-Methyl-2,4-nonandion.

[b] Die Sojaöle wurden bei Raumtemperatur an einem nach Norden gerichteten Fenster gelagert.

Als *Brassicaceae* enthalten Raps und Rübsen Senfölglucoside (Glucosinolate, cf. Tab. 17.10), die unmittelbar bei der Zerkleinerung der Samen durch die Wirkung einer Thioglucosidase (Myrosinase, EC 3.2.3.1) hydrolysiert und zu Estern der Isothiocyansäure (Senföle) umgelagert werden (cf. 17.1.2.6.5). Ein Teil der Isothiocyanate isomerisiert unter Beteiligung eines Enzyms zu Thiocyanaten (Rhodaniden) oder wird zu Nitrilen entschwefelt. Die freigesetzten flüchtigen Verbindungen, die vom Öl gelöst werden, wirken sich nicht nur nachteilig auf die Gesundheit und den Geschmack aus, sondern

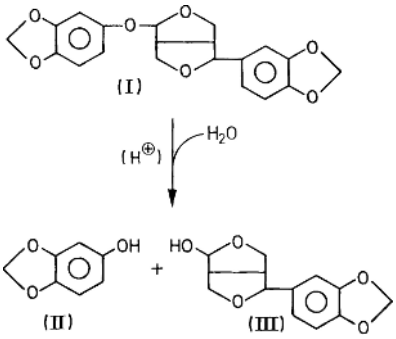


Abb. 14.3. Sesamöl: Entstehung von Sesamol (**II**) und Samin (**III**) bei der Hydrolyse von Sesamolin (**I**)

stören auch als Katalysatorgifte die Fetthärtung mit Nickel-Kontakten (cf. 14.4.2.2). Deshalb wird durch eine geeignete Konditionierung die an der Spaltung der Glucosinolate beteiligte Thioglucosidase inaktiviert. In geringem Umfang trotzdem gebildete flüchtige Schwefelverbindungen werden bei der Raffination vollständig beseitigt. Abgesehen von diesen technischen Maßnahmen bemüht man sich um die Züchtung glucosinolatarmer Raps- und Rübsensorten.

Rüböl dient als Speiseöl. Aufgrund des erhöhten Linolensäuregehaltes ist es anfällig gegen Autoxidation. Es wird u.a. auf einen Schmelzpunkt von 32–34 °C gehärtet, da es dann in Stabilität und Schmelzverhalten dem Kokosfett sehr ähnlich ist.

Rapsöl ist in seiner Zusammensetzung dem Rüböl sehr ähnlich. Es darf höchstens 5% Erucasäure enthalten, da sie in größeren Mengen den Herzmuskel schädigen kann.

Tabelle 14.13. Veränderungen in der Zusammensetzung von Sojaöl durch Züchtung oder gentechnische Modifizierung[a]

Fettsäure	Genotyp					
	Normal	Low-linolenic	High-oleic[b]	Low-palmitic	Low-saturate[b]	High-stearic
16:0	11,2	10,1	6,4	5,9	3,0	9,2
18:0	3,4	5,3	3,3	3,7	1,0	20,5
18:1 (9)	21,5	41,1	85,6	40,4	31,0	21,7
18:2 (9, 12)	55,8	41,2	1,6	43,4	57,0	43,2
18:3 (9, 12, 15)	8,0	2,2	2,2	6,6	9,0	2,8

[a] Angabe in Gew.-%.

[b] Entwickelt durch gentechnische Modifizierung.

Sesamöl wird aus den Samen einer uralten Kulturpflanze, dem Indischen Sesam (Tab. 14.11) gewonnen, der besonders in Indien, China, Burma und Ostafrika angebaut wird (cf. Tab. 14.0). Es ist im raffinierten Zustand fast wasserhell und sehr gut haltbar, da es neben beachtlichen Mengen an Tocopherolen noch ein phenolisches Antioxidans, das Sesamol enthält, das durch Hydrolyse aus dem Sesamolin entsteht.
Da Sesamöl leicht und sehr spezifisch nachgewiesen werden kann (cf. Tab. 14.21), ist der Zusatz von Sesamöl in einigen Ländern zur Erkennung von Margarine vorgeschrieben.

Safloröl stammt aus den Samen der Färberdistel (Tab. 14.11), die in trockenen Gebieten Nordamerikas und in Indien angebaut wird (cf. Tab. 14.0). Neuerdings werden Sorten gezüchtet, die von der in Tab. 14.11 angegebenen Fettsäurezusammensetzung stark abweichen und 80 Gew.-% 18:1 (9) und 15 Gew.-% 18:2 (9, 12) enthalten.

Leinöl wird in ersten Linie in Kanada, China, und Indien erzeugt (cf. Tab. 14.0). Auf Grund seines hohen Linolensäuregehaltes (cf. Tab. 14.11) autoxidiert es leicht, wobei u.a. Bitterstoffe entstehen. Da die Autoxidation relativ schnell durch die Bildung polymerer Verbindungen zu einer Verfestigung führt („schnell trocknendes Öl"), dient Leinöl als Grundlage für Anstrichfarben, Lacke, Linoleum u.a. Ein geringerer Teil, besonders der kaltgepreßten Sorten, wird als Speiseöl verbraucht.

Mohnöl ist sehr reich an Linolsäure (Tab. 14.11). Das kaltgepreßte Öl aus einwandfreier Saat ist farblos bis hellgelb und als Speiseöl sofort verwendbar.

Walnußöl hat einen angenehmen Geruch und einen nußartigen Geschmack. Es enthält relativ viel Linolensäure (Tab. 14.11) und ist daher nur sehr begrenzt haltbar.

14.4 Bearbeitung der Fette, Fettprodukte

14.4.1 Raffination

Abgesehen von einigen Ölen, die unter schonenden Bedingungen kalt gepreßt werden können

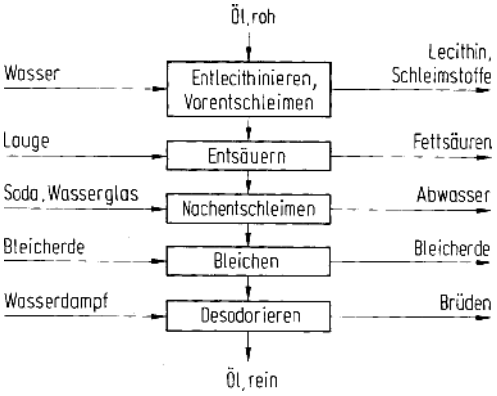


Abb. 14.4. Raffination von Ölen

(Beispiele in 14.3.2.1), handelt es sich bei den meisten durch Auspressen, Extraktion oder Ausschmelzen gewonnenen Produkten um nicht unmittelbar für den Verzehr geeignete Rohfette. In Abhängigkeit vom Rohstoff und der Art der Gewinnung enthalten sie z.B. polare Lipide, insbesondere Phospholipide, freie Fettsäuren, arteigene Geruchs- und Geschmacksstoffe, Wachse, Farbstoffe (Chlorophyll, Carotinoide und Abbauprodukte), schwefelhaltige Verbindungen (z.B. Thioglucoside im Raps), phenolische Verbindungen, Metallspuren, Kontaminanten (Pesticide, polycyclische Kohlenwasserstoffe) und Autoxidationsprodukte.
Bei der Raffination, die aus den Verfahrensschritten

- Entlecithinierung,
- Entschleimung,
- Entsäuerung,
- Bleichung,
- Dämpfung

besteht, werden diese Bestandteile abgetrennt. Abb. 14.4 gibt einen Überblick über die Raffination. Selbstverständlich wird der Umfang der Raffination auf die Qualität und die speziellen Bestandteile des Rohöls (z.B. Carotine im Palmöl, Gossypol im Baumwollsaatöl) eingestellt. Außerdem sind bei der Durchführung der Raffination zur Vermeidung von Autoxidation und Polymerisation folgende Kriterien zu beachten:

- Abwesenheit von Sauerstoff (auch beim Transport und bei der Lagerung),

- Verhinderung einer Kontamination mit Schwermetallen,
- Arbeitstemperatur so niedrig und Dauer der thermischen Belastung so kurz wie möglich.

14.4.1.1 Entlecithinierung

Dieser Verfahrensschritt ist besonders für Raps- und Sojaöl von Bedeutung. Nach Zugabe von Wasser (2–5%) zum Rohöl wird auf 90 °C erhitzt, so daß sich die Phospholipide in der Grenzschicht Öl/Wasser anreichern können. Die gebildete Emulsion wird im Separator getrennt: Das „Rohlecithin" (cf. 3.4.1.1) fließt mit der wäßrigen Phase ab und wird durch Abdampfen des Wassers im Vakuum gewonnen.

14.4.1.2 Entschleimung

Die im Öl feinverteilten Proteine und Kohlenhydrate werden durch Zusatz von etwa 0,1% Phosphorsäure bei 80–90 °C ausgeflockt und nach Zusatz von Filterhilfsmitteln abfiltriert. Hierbei erfolgt auch die Abtrennung der nach der Entlecithinierung noch verbliebenen Phospholipidreste.

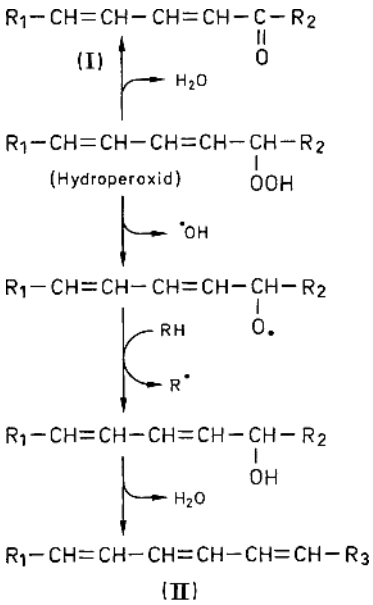
14.4.1.3 Abtrennung der freien Fettsäuren (Entsäuerung)

Hierfür sind mehrere Methoden entwickelt worden, deren Anwendung sich u.a. nach dem Gehalt des Rohöles an freien Fettsäuren richtet.
Die Extraktion der Fettsäuren mit etwa 15%iger Natronlauge ist die am meisten angewandte Methode. Verfahrenstechnisch ist dieser Schritt nicht ganz einfach, da eine Hydrolyse der Fette vermieden werden muß und die entstehenden Natronseifen, der sog. „Seifenstock", beim Auswaschen mit heißem Wasser sehr stabile Emulsionen bildet. Die Extraktion der Fettsäuren wird heute meist in kontinuierlich arbeitenden, mehrstufigen Zentrifugenanlagen durchgeführt, die eine Nachentschleimungstufe (Abb. 14.4) enthalten können. Der Vorteil des kontinuierlichen Verfahrens ist, daß durch die relativ kurze Kontaktzeit mit dem Alkali die Raffinationsverluste niedriger sind als bei chargenweise arbeitenden Anlagen. Kernstücke der Anlage sind selbstreinigende Tellerseparatoren. Nach Trocknung im Vakuum enthält das Öl nur noch 0,05% freie Fettsäuren und etwa 60–70 ppm fettsaure Salze. Wird das Öl abschließend noch mit verdünnter Phosphorsäure gewaschen, dann reduzieren sich die fettsauren Salze auf 20 ppm und es wird ein Teil der Schwermetallspuren entfernt.
Fette mit einem hohen Gehalt freier Fettsäuren benötigen relativ viel Alkali zur Extraktion, so daß höhere Verluste an Neutralfetten durch die bereits erwähnte Hydrolyse unvermeidlich sind. In diesen Fällen wird deshalb die Extraktion mit Alkali häufig durch eine destillative Entsäuerung (cf. 14.4.1.5) ersetzt.
In Sonderfällen ist auch eine selektive Flüssig/Flüssig-Extraktion von Interesse. Ethanol extrahiert aus Rohfetten die freien Fettsäuren bis auf einen Rest von 3%. Das Verfahren kann bei Fetten mit sehr hohen Anteilen freier Fettsäuren eingesetzt werden. Furfural extrahiert bei bestimmten Temperaturen nur die mehrfach ungesättigten Acyllipide. Umgekehrt löst Propan unter Druck ganz bevorzugt die gesättigten Acyllipide und hinterläßt neben den ungesättigten Acyllipiden noch die Bestandteile des Unverseifbaren. Die zuletzt genannten Extraktionsmittel werden zur Fraktionierung von Fischölen eingesetzt, z.B. bei der Gewinnung von Vitamin A-Konzentraten.

14.4.1.4 Bleichung

Zur Abtrennung von Farbstoffen (Chlorophyll, Carotinoide, Autoxidationsprodukte u.a.) wird das Fett im Vakuum bei 90 °C mit Aluminiumsilikaten (sog. *Fuller*-Erden), die durch Behandlung mit Salzsäure und Wasser sowie durch anschließende Trocknung aktiviert worden sind, bis zu 30 min gerührt. Zugesetzt werden 0,5–2% Silikat (bezogen auf die Fettmenge), auch in Kombination mit 0,1–0,4% Aktivkohle. Von den Adsorptionsmitteln wird abfiltriert. Ein Teil des anhaftenden Öls kann durch Extraktion mit Hexan wiedergewonnen und erneut raffiniert werden.
Bei der Bleichung werden auch noch Reste der Alkaliseifen und der Schleimstoffe sowie Teile des Unverseifbaren und Schwermetalle abgetrennt.

Nach der Bleichung von Fetten, die mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten, ist häufig eine Zunahme der Absorption bei 270 nm zu beobachten. Sie beruht auf einem Abbau autoxidativ entstandener Hydroperoxide zu Oxodien-(I) und Trienfettsäuren (II):



(14.4)

Tab. 14.14 zeigt am Beispiel eines Rapsöls, daß der größte Teil der Chlorinfarbstoffe bei der Bleichung abgetrennt wird. Die Reste der vier Farbstoffe, die bei raffinierten Pflanzenölen im Bereich 70–1 200 µg/kg liegen, können aber immer noch eine Photooxidation beschleunigen (Abb. 14.5). Aufgrund der großen Stabilität bei einer Belichtung sind die Phäophytine, die wie das Beispiel in Tab. 14.14 zeigt unter den Chlorinfarbstoffen dominieren, stärkere Photooxidantien als die Chlorophylle.

14.4.1.5 Dämpfung (Desodorisierung)

Durch eine Wasserdampfdestillation im Vakuum (190–230 °C; 0,5 bis 10 mbar) werden mit den flüchtigen Verbindungen auch die unerwünschten Aromastoffe abgetrennt. In Abhängigkeit von der Art und Konzentration der im Öl vorkommenden flüchtigen Verbindungen dauert die Dämpfung zwischen 20 min und 6 h.

Tabelle 14.14. Abtrennung von Chlorinfarbstoffen bei der Raffination von Rapsöl (Angaben in mg/kg)

	Rohöl	Mengen nach der		
		Entsäuerung	Bleichung	Dämpfung
Chlorophyll A	2,62	0,89	0,028	0,007
Chlorophyll B	2,92	0,08	0,059	0,023
Phäophytin A	35,6	31,5	0,235	0,108
Phäophytin B	4,99	6,85	0,071	0,036
$\sum$	46,1	39,3	0,393	0,174

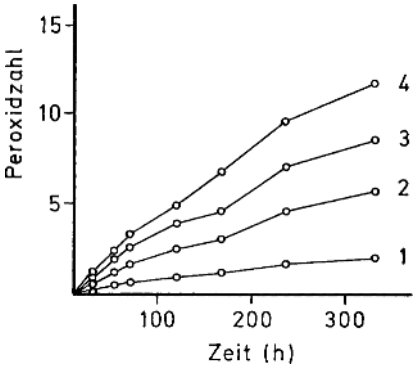


Abb. 14.5. Oxidation eines Sojaöls bei Raumlicht (nach *Usuki* et al., 1984). Von der Mischung Chlorophyll A/Chlorophyll B/Phäophytin A/Phäophytin B (1 : 3 : 10 : 3) sind enthalten in µg/kg: *(1)* 39, *(2)* 233, *(3)* 425 und *(4)* 623

Die Verluste bei dieser Raffinationsstufe sind mit 0,2% unerheblich, da vom Wasserdampf mitgerissene Fetttröpfchen von Prallblechen abgefangen werden.

Bei Ölen, die arm sind an Begleitstoffen bzw. bei denen sie durch Entschleimung und Bleichung weitgehend abgetrennt worden sind, z.B. nach Reduktion der Phospholipide auf unter 5 mg/kg, kann man die Desodorisierung mit einer destillativen Entsäuerung kombinieren. Da Fettsäuren schwerer wasserdampfflüchtig sind als die Geruchsstoffe, werden höhere Temperaturen (bis 270 °C) als bei der Desodorisierung angewandt. Carotinoide werden dabei zersetzt, so daß z.B. Palmöl thermisch gebleicht wird.

Die Kombination von Desodorisierung mit destillativer Entsäuerung wird als „*physikalische*

Raffination“ bezeichnet und bevorzugt bei höheren Säuregehalten (> 0,7–1%) durchgeführt. Vermieden werden die relativ großen Mengen Abwasser, die bei der alkalischen Extraktion entsorgt werden müssen. Außerdem werden die als Nebenprodukt anfallenden Fettsäuren höher bewertet als die sog. „Raffinationsfettsäuren“, die bei der Extraktion mit Alkali (cf. 14.4.1.3) gewonnen werden.

Bei der Dämpfung bzw. physikalischen Raffination isomerisieren in geringem Umfang die Doppelbindungen von Linol- und Linolensäure. Eine HPLC-Bestimmung isomerer Linolsäuren wird deshalb zur Unterscheidung raffinierter von naturbelassenen Pflanzenölen herangezogen (cf. 14.5.3.4).

14.4.1.6 Produktkontrolle

Neben der sensorischen Beurteilung erfolgt eine Analyse auf freie Fettsäuren, deren Konzentration in der Regel unter 0,05% liegt, und auf mögliche Kontaminanten. Die in Tab. 14.15 angegebenen Beispiele zeigen, daß die Hauptmenge der Pesticide und Polycyclen bei der Dämpfung abgetrennt wird. Allerdings gehen bei diesem Verfahrensschritt auch erwünschte Aromastoffe verloren, die für die Eigenart kaltgepreßter Öle, z.B. des Olivenöls, maßgebend sind.

Die Zusammensetzung der Phytosterine und Tocopherole verändert sich nicht wesentlich bei der Raffination, so daß eine Analyse dieser Verbindungen für die Identifizierung der Fettsorte geeignet ist. Cholesterin kann dagegen bei der Dämpfung u.a. durch eine Spaltung von Glykosiden zunehmen, z.B. stieg bei einem Palmöl sein Anteil an der Sterinfraktion von 2,8% auf 8,8%.

Tabelle 14.15. Abtrennung von Endrin und von Polycyclen bei der Raffination (Angaben in mg/kg)

Verbindung	Rohöl	Mengen nach der		
		Entsäuerung	Bleichung	Dämpfung
Endrin	620[a]	590	510	<30
Anthracen	10,1[b]	5,8	4,0	0,4
Phenanthren	100[b]	68	42	15
Benz[*a*]anthracen	14[b]	7,8	5,0	3,1
Benz[*a*]pyren	2,5[b]	1,6	1,0	0,9

[a] Sojaöl.
[b] Rapsöl.

14.4.2 Hydrierung (Härtung)

14.4.2.1 Allgemeines

Aus den natürlichen Quellen werden überwiegend Öle gewonnen. Es besteht aber eine große Nachfrage nach Fetten, die bei Raumtemperatur fest oder halbfest sind. Zur Beseitigung dieses Mißverhältnisses entwickelte *W. Normann* bereits im Jahre 1902 ein Verfahren zur Umwandlung flüssiger in feste Fette, das auf der Hydrierung der ungesättigten Acyllipide mit Nickel als Katalysator beruht und als „Fetthärtung“ bezeichnet wird. Der Prozeß erlangte schnell eine sehr große wirtschaftliche Bedeutung; u.a. sind Seetieröle erst nach „Härtung“ für den Genuß geeignet. Gegenwärtig werden weltweit über $4 \cdot 10^6$t/a hydrierte Fette hergestellt, die überwiegend Nahrungszwecken dienen.

Die ungesättigten Acyllipide können vollständig oder partiell hydriert werden. Mit dem erstgenannten Verfahren erzeugt man hochschmelzende Koch-, Brat- und Backfette, mit dem zuletzt genannten verschiedenartige Produkte wie z.B.

- Öle, reich an Monoensäuren, die gegenüber Autoxidation so stabil sind wie das Olivenöl. Sie spielen u.a. als Salatöle und Backfette eine Rolle,
- Produkte, in denen die Linolen- bei weitgehendem Erhalt der essentiellen Linolsäure hydriert worden ist; ein Beispiel ist die selektive Hydrierung von Sojaöl zur Erhöhung der Oxidationsstabilität,
- Fette, die um 30 °C schmelzen und bei Raumtemperatur plastisch sind.

Die vollständig und partiell hydrierten Fette sind u.a. wichtige Rohstoffe für die Margarineindustrie und dienen als Fritierfette (cf. 14.4.8)

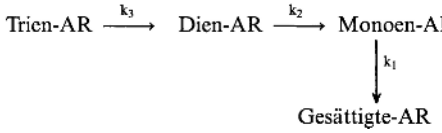
14.4.2.2 Katalysator

Das Prinzip der heterogenen katalytischen Hydrierung ungesättigter Acyllipide ist bereits un-

ter 3.2.3.2.4 besprochen worden. Als Katalysator ist Nickel auf einem Träger am gebräuchlichsten; Raney-Nickel, Kupfer und Edelmetalle dienen speziellen Zwecken. Die Auswahl des Katalysators erfolgt nach

- Selektivität,
- Bildung von trans-Fettsäuren,
- Lebensdauer und Preis.

Zur Bestimmung der Selektivität werden die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Stufen der Hydrierung ermittelt. Vereinfacht dargestellt ergeben sich drei Geschwindigkeitskonstanten:



(14.5)

AR. Acylrest

Bei den hier betrachteten Katalysatoren ist $k_3 > k_2 \gg k_1$.
Für die Selektivität s der Reaktionsschritte folgt

$$s_{32} = \frac{k_3}{k_2}; \quad s_{21} = \frac{k_2}{k_1}; \quad s_{31} = \frac{k_3}{k_1}; \qquad (14.6)$$

d.h. je größer s, um so selektiver wird dieser Teilschritt der Hydrierung beschleunigt. Für drei Katalysatoren zeigt Tab. 14.16, daß die Hydrierung Dien → Monoen von Ni_3S_2 und die Hydrierung Trien → Monoen vom Kupfer mit ausgeprägter Selektivität beschleunigt wird. Der zuletzt genannte Katalysator ist also insbesondere zur Herabsetzung des Linolensäuregehaltes in Soja- und Rapsöl geeignet. Allerdings sind Kupferkatalysatoren nicht sehr wirtschaftlich, denn sie können in der Regel höchstens zweimal verwendet werden und ihre vollständige Abtrennung, die notwendig ist, da es sich um ein prooxidativ wirksames Metall handelt, ist relativ aufwendig.
Edelmetalle sind zwar bis zu 100mal wirksamer als Nickelkontakte, schneiden aber wegen des sehr hohen Preises insgesamt schlechter ab. Vorteilhaft ist auch die 50malige Wiederverwendung der Nickelkontakte, wenn das zu hydrierende Pflanzenfett entsäuert und frei von Schleimstoffen und von Schwefelverbindungen ist (cf. Rüböl 14.3.2.2.5). Dieses günstige Verhältnis zwischen Lebensdauer und Preis begünstigt den Nickelkontakt so eindeutig, daß er immer noch ganz bevorzugt eingesetzt wird.

Tabelle 14.16. Eigenschaften von Katalysatoren

Katalysator	Selektivität		trans-Fettsäuren[a] (Gew.-%)[a]
	S_{32}	S_{21}	
Nickelkontakt	2–3	40	40
Ni_3S_2-Kontakt	1–2	75	90
Kupferkontakt	10–12	50	10

[a] Anteil trans-Fettsäuren an der Fraktion der Monoensäuren des Produktes, berechnet als Elaidinsäure.

Zur Herstellung von Nickel-Trägerkatalysatoren werden Kieselgur oder Zeolite mit Nickelhydroxid imprägniert, das aus einer Lösung von Nickelnitrat mit Natriumhydroxid oder -carbonat gefällt wird. Nach der Trocknung wird das Nickelhydroxid bei 350–500 °C mit Wasserstoff zum Nickel reduziert.
Zur Herstellung trägerfreier Nickelkontakte wird Nickelformiat in einem Fett suspendiert und dann zersetzt:

$$Ni(HCOO)_2 \xrightarrow[(200-250\,^\circ C)]{} Ni + 2CO_2 + H_2 \qquad (14.7)$$

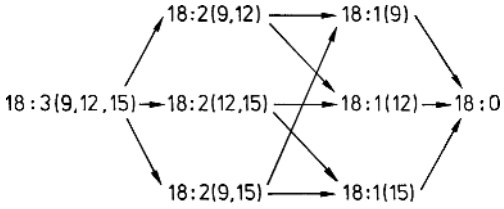
Die erhaltenen Kontakte mit einem Ni-Gehalt von 22–25% sind pyrophor und werden deshalb eingebettet in Öl gehandhabt.
Zur Beurteilung der Katalysatoren sind Rechenprogramme entwickelt worden, die eine Bestimmung der jeweiligen Selektivität aus der Fettsäurezusammensetzung des Ausgangsmaterials und des Hydrierproduktes gestatten.
Bei der Hydrierung von Linolensäure entstehen u.a. Isolinol- und Isoölsäuren (cf. Formel 14.8). Das Spektrum der Reaktionsprodukte, das in partiell hydrierten Fetten vorkommt, vergrößert sich weiterhin durch die Positions- und Stereoisomerisierung von Doppelbindungen. Bei der Hydrierung von Sojaöl mit einem

Tabelle 14.17. Fettsäurezusammensetzung eines Sojaöls vor und nach der Hydrierung mit einem Kupferkontakt

Fettsäure	Hydrierung	
	vor (Gew.-%)	nach (Gew.-%)
16:0	10,0	10,0
18:0	4,2	4,2
18:1 (9)	26,0	30,4
18:1[a]	0	5,5
18:2 (9, 12)	52,5	42,5
18:2 (Konjugen)[b]	0	0,7
18:2[c]	0	5,2
18:3 (9, 12, 15)	7,3	0,7

[a] Die Fraktion enthält acht trans-Fettsäuren: 18:1 (7 tr) – 18:1 (14 tr); Hauptkomponenten sind: 18:1 (10 tr) und 18:1 (11 tr).
[b] Verschiedene Konjugenfettsäuren.
[c] Isolinol- und Isolinolelaidinsäure.

Kupferkontakt entsteht z.B. eine Reihe von trans-Monoenfettsäuren (Tab. 14.17). Das Ausmaß der Isomerisierung hängt u.a. von der Art des Katalysators ab.



(14.8)

Man ist bestrebt, die Bildung von trans-Fettsäuren bei der Hydrierung zu vermindern, da sie sich nachteilig auf die Zusammensetzung der Blutlipide auswirken. Auch ist die Anwesenheit eines hydrierten Fettes in einer Mischung über den Nachweis des Vorkommens von trans-Fettsäuren, z.B. durch IR-Spektroskopie oder Gaschromatographie, leicht zu erkennen (cf. 14.5.2.3).
Nachteilig an der partiellen Hydrierung ist auch, daß die durch Isomerisierung aus Linolsäure hervorgehenden Linolelaidinsäuren 18:2 (9tr, 12) und 18:2 (9, 12tr) nicht mehr biologisch aktiv sind.

14.4.2.3 Prozeßführung

Der benötigte Wasserstoff wird durch Elektrolyse von verdünnter KOH, durch Wassergaskonvertierung

$$\begin{aligned} H_2O + C &\longrightarrow H_2 + CO \\ CO + H_2O &\longrightarrow H_2 + CO_2 \end{aligned} \qquad (14.9)$$

oder durch Dampfspaltung von Erdgas

$$\begin{aligned} CH_3(CH_2)_xCH_3 + H_2O &\longrightarrow H_2 + CO \\ CO + H_2O &\longrightarrow H_2 + CO_2 \end{aligned} \qquad (14.10)$$

hergestellt. Bei den beiden zuletzt genannten Verfahren müssen die Katalysatorgifte H_2S und CO sorgfältig entfernt werden.
Die Hydrierung erfolgt im Rührwerkautoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 1–5 bar und einer Temperatur von 150–220 °C. Neuere Entwicklungen zielen auf eine kontinuierliche Führung des Prozesses, z.B. in *fixed-bed reactors*. Die Härtungsbedingungen sind von erheblichem Einfluß auf die Zusammensetzung und damit auf die Konsistenz der Produkte. So wird eine selektive Hydrierung der Doppelbindungen durch eine hohe Katalysatorkonzentration, die z.B. je nach Aktivität des Nickelkontaktes bei 200–800 g Ni/t Fett liegt, eine hohe Temperatur und einen geringen Wasserstoffdruck begünstigt. Nach der Hydrierung und Filtration wird das Fett durch Entsäuerung, Bleichung und Dämpfung (cf. 14.4.1.3–14.4.1.5) nachraffiniert.
Bei der Hydrierung werden auch einige Bestandteile des Unverseifbaren angegriffen: Carotinoide einschließlich des Vitamins A werden mehr oder weniger vollständig hydriert; von den chlorhaltigen Pesticiden erfahren einige Verbindungen eine Dehalogenierung. Sterine werden dagegen erst unter sehr drastischen Bedingungen, die in der Praxis nicht üblich sind, abgebaut. Auch das Spektrum und die Konzentration der Tocopherole verändern sich nicht wesentlich.

14.4.3 Umesterung

In großem Umfang werden Fette aus natürlichen Quellen durch Umesterung in Produkte überführt,

Tabelle 14.18. Veränderungen eines partiell hydrierten Palmöls durch Umesterung

Schmelzpunkt	Vor der Umesterung	Einphasenumesterung	Gelenkte Umesterung
Schmelzpunkt (°C)	41	47	52
	Triacylglyceride[a] in Mol-%		
S_3	7	13	32
S_2U	49	38	13
SU_2	38	37	31
U_3	6	12	24

[a] S: Gesättigte Fettsäure; U: Ungesättigte Fettsäure.

die auf Grund einer anderen Triacylglyceridzusammensetzung andere Eigenschaften aufweisen. Durch die Auswahl der Rohstoffe und durch die Prozeßführung kann die Umesterung so gelenkt werden, daß ein Fett entsteht, dessen Konsistenz und Schmelzverhalten dem Verwendungszweck angepaßt ist („maßgeschneiderte Fette“).

Man unterscheidet die Einphasenumesterung, bei der die Acylreste statistisch über alle Glyceride verteilt werden, von der gelenkten Umesterung, bei der die Reaktionstemperatur soweit gesenkt wird, daß höherschmelzende und schwerlösliche Triacylglyceride auskristallisieren. Das Fett wird auf diese Weise in höher und niedriger schmelzende Fraktionen zerlegt (cf. 3.3.1.3).

Als Katalysator dient in erster Linie Natriummethylat. Das getrocknete, gebleichte und entsäuerte Fett wird mit dem Alkoholat (0,1–0,3% bezogen auf die Fettmenge) bei 70–100 °C im Vakuum gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wird der Katalysator durch Zugabe von Wasser inaktiviert und gemeinsam mit den gebildeten Seifen ausgewaschen. Bleichung (cf. 14.4.1.4) und Dämpfung (cf. 14.4.1.5) schließen sich an.

Das in Tab. 14.18 angeführte Beispiel zeigt wie sich die Umesterung auf die Triacylglyceridzusammensetzung und den Schmelzpunkt auswirkt. Bei Schweineschmalz werden die Backeigenschaften (Mürbwirkung, Gebäckvolumen) durch Umesterung verbessert. Die gleichmäßige Verteilung der Palmitinsäure auf die Triacylglyceride wird dafür verantwortlich gemacht.

Von großer Bedeutung ist die Umesterung für die Herstellung von Margarinesorten mit einer bestimmten Zusammensetzung, z.B.:

- Eine Pflanzenmargarine mit 30 Gew.-% 18:2 (9, 12) kann aus dem durch Umesterung von partiell gehärtetem Sonnenblumenöl mit nativem Sonnenblumenöl erzeugten Fett hergestellt werden.
- Die Umesterung von 2/3 Palmöl mit 1/3 Palmkern- oder Kokosfett und die Verwendung von 6 Teilen dieses Produktes mit 4 Teilen Sonnenblumenöl, ergibt eine Margarine, die frei von gehärteten Fetten ist und die 20–25 Gew.-% Linolsäure enthält.

14.4.4 Fraktionierung

Durch fraktionierte Kristallisation können unerwünschte Bestandteile eines Fettes entfernt oder erwünschte Triacylglyceride (TG) angereichert werden. Der steigende Bedarf der Lebensmittelhersteller an Spezialfetten mit standardisierten Eigenschaften hat in den letzten Jahren verstärkt dazu geführt, daß insbesondere aus Palmöl und aus den unter 14.3.2.2.2 genannten Fetten bestimmte Fraktionen isoliert werden, wobei in erster Linie folgendes Verfahren angewandt wird: Das Fett wird so langsam gekühlt, daß die hochschmelzenden TG möglichst selektiv kristallisieren, d.h. ohne Bildung von Mischkristallen aus höher- und niedrigschmelzenden TG. Voraussetzung für eine ausreichend scharfe Trennung in zwei und mehr Fraktionen ist eine Schmelzpunktdifferenz von mindestens 10 °C. Die Kristalle werden entweder abfiltriert oder mit einer Tensidlösung herausgewaschen. Bei dem zuletzt genannten Prozeß adsorbieren die Fettkristalle einen in Wasser löslichen grenzflächenaktiven Stoff, z.B. Natriumdodecylsulfat, und werden dadurch in die wäßrige Phase überführt. Aus der separierten wäßrigen Suspension werden die TG nach Erwärmung als flüssiges flüssiges Fett abgetrennt.

Nach Lösen des Fettes in Hexan oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel kann Fraktionierung zwar schärfer geführt werden als oben geschildert, doch wird das Verfahren durch die Abtrennung und Rückgewinnung des

Lösungsmittels so aufwendig, daß es sich nur in ganz speziellen Fällen lohnt.
Bei der „*Winterisierung*“ von Rüb-, Baumwollsaat- und Sonnenblumenöl werden mit Verfahren, die auf den oben besprochenen Prinzipien beruhen, geringe Mengen an höherschmelzenden TG oder Wachsen abgetrennt, die bei Kühlschranktemperaturen zu unerwünschten Trübungen der Öle führen. Andere Verfahren zur Erzeugung kältestabiler Öle beruhen auf der Zugabe von Substanzen (Mono-, Diacylglyceride, Bernsteinsäureester u.a.), die die Kristallisation der störenden Bestandteile hemmen.
Anwendungen der fraktionierten Extraktion werden unter 14.4.1.3 besprochen.

14.4.5 Margarine

Der Erfinder *H. Mège Mouries* beschrieb 1869 in einem Patent die Herstellung eines Streichfettes aus Rindertalg, das die knappe und teure Butter ersetzen sollte. Der Name „Margarine“ wurde ausgehend von der Annahme vorgeschlagen, daß im Rindertalg die Margarinsäure (17 : 0) dominiere. Diese Annahme trifft aber nicht zu (cf. Tab. 14.3).
Margarine, von der weltweit mehr als 7 Mio. t/a produziert werden, ist eine Wasser-in-Öl-Emulsion, deren Stabilität durch die Viskositätserhöhung der kontinuierlichen Fettphase als Folge einer partiellen Kristallisation und durch Emulgatoren erreicht wird. Die Fettkristalle bilden dabei ein dreidimensionales Netzwerk. Sie sollen in der β′-Modifikation vorliegen; ein Übergang $\beta' \rightarrow \beta$ ist unerwünscht, da die β-Modifikation einen „sandigen“ Texturfehler verursacht. Hydrierte Fette, die häufig als Rohstoffe verwendet werden, kristallisieren in der β′-Modifikation, wenn die Längen der Acylreste differieren.
Das früher verwendete erucasäurereiche und partiell hydrierte Rapsfett kristallisiert in der β′-Form. Die Züchtung erucasäurearmer Rapssorten ergab zunächst ein Fett, das nach partieller Hydrierung fast zu 90% aus 18 : 0 und 18 : 1 bestand und infolge dieser Homogenität in der β-Form kristallisierte. Durch Züchtung wurde dann 16 : 0 auf Kosten von 18 : 1 von 5 auf 12% erhöht, was ausreicht zur Stabilisierung der β′-Form.

14.4.5.1 Zusammensetzung

Rohstoffe für Margarine sind raffinierte Pflanzen- und Seetieröle bzw. -fette, deren Eigenschaften meist durch Härtung, Fraktionierung und Umesterung modifiziert worden sind. Nährwert, Streichfähigkeit, Plastizität, Schmelzverhalten und Lagerstabilität hängen im wesentlichen von der zugrundeliegenden Fettkomposition ab, die auch diätetischen Gesichtspunkten Rechnung tragen kann.
Tabelle 14.19 informiert über einige Margarinesorten.
Im Fett, das in der Regel 80% des Produktes ausmacht (Halbfettmargarine 39–41%), ist Wasser (18%) emulgiert. Stabilisiert wird die Emulsion durch Gemische aus Mono- und Diacylglyceriden (ca. 0,5%) und Rohlecithin (ca. 0,25%); Halbfettmargarinen benötigen höhere Emulgatorkonzentrationen. Zur Herstellung höherwertiger Haushaltssorten wird wird vielfach Magermilch oder in Wasser gelöstes Magermilchpulver (Milcheiweißanteil 1% bei Halbfettmargarine 2%) zugesetzt. Das Casein unterstützt die Wirkung der Emulgatoren und verursacht beim Erhitzen zusammen mit Lactose erwünschte Bräunungsreaktionen.
Durch Zugabe von Citronen- und Milchsäure wird der pH der wäßrigen Phase auf 4,2–4,5 eingestellt. Neben der Beeinflussung des Geschmackes wird dadurch ein gewisser Schutz gegen das Wachstum von Mikroorganismen erzielt; außerdem werden Schwermetallspuren komplex gebunden. Weitere Bestandteile von Margarinerezepturen sind Aromastoffe, die für Butter typisch sind und die über fermentativ gesäuerte Magermilch zugeführt werden (cf. 10.2.3.2). Eine Aromatisierung mit synthetisch leicht zugänglichen Verbindungen wie Diacetyl, Buttersäure, Lactonen bestimmter Hydroxyfettsäuren C_8–C_{14} (cf. 5.3.1.4) und (Z)-4-Heptenal ist auch möglich. Zur Abrundung des Geschmackes dient Kochsalz (0,1−0,2%). Die Farbgebung erfolgt durch β-Carotin oder mit schonend raffiniertem, ungebleichten Palmöl. Geachtet wird auf einen Gehalt von 1 mg α-Tocopherol je g Linolsäure. Höherwertigen Produkten fügt man etwa 25 IE/g Vitamin A und 1 IE/g Vitamin D_2 zu.

Tabelle 14.19. Beispiele für Margarinesorten

Sorte	Merkmale
Haushaltsmargarine	
Standardware	Mind. 50% des Fettanteils aus Pflanzenfetten; Rest tierische Fette.
Pflanzenmargarine	Mind. 98% des Fettanteils aus Pflanzenfetten u. mind. 15% Linolsäure.
Linolsäurereiche Margarine	Mind. 30% Linolsäure, sonst wie Pflanzenmargarine.
Halbfettmargarine	Halber Fettgehalt, zum Braten und Backen nicht geeignet.
Schmelzmargarine	Praktisch wasser- und eiweißfrei, aromatisiert mit Diacetyl und Buttersäure; weiche Konsistenz durch sehr große TG-Kristalle verbunden mit körniger Struktur. Anwendung: Kochen, Braten, Backen.
Spezialsorten für die gewerbliche Verarbeitung	
Backmargarine	Stark mit thermostabilen Substanzen aromatisiert, die zum Aroma der Backwaren beitragen. Überwiegend mittelschmelzende TG.
Ziehmargarine	Kräftig aromatisiert; überwiegend hochschmelzende TG in Ölphase eingebettet, extrem geschmeidig; geeignet u.a. zur Herstellung von Blätterteig.
Crememargarine	Nicht od. leicht aromatisiert, weiche Konsistenz; hoher Anteil an Kokosfett; etwa 10 Vol.-% Luft.

TG: Triacylglycerid.

Zur Erleichterung des Nachweises von Margarine ist in einer Reihe von Ländern der Zusatz eines Erkennungsmittels gesetzlich vorgeschrieben. Dabei handelt es sich z.B. um schonend raffiniertes Sesamöl (Nachweis Tab. 14.21).

14.4.5.2 Herstellung

Die Herstellung von Margarine erfolgt in kontinuierlich betriebenen Anlagen, wobei prinzipiell drei Verfahrensschritte zu unterscheiden sind:

- Emulgierung der wäßrigen Phase in der Fettphase,
- Unterkühlung der Emulsion und mechanische Bearbeitung,
- Kristallisation unter Erhalt des Emulsionstyps (W/O-Emulsion) und Abführung der frei werdenden Kristallisationswärme.

14.4.5.3 Margarinesorten

Die Merkmale einiger Sorten sind in Tab. 14.19 zusammengestellt.

14.4.6 Mayonnaise

Mayonnaise ist eine „Öl-in-Wasser"-Emulsion (cf. 8.15.1), die aus Speiseöl (50–85%), Eidotter (5–10%), Essig, Kochsalz und Gewürzen hergestellt wird (cf. 11.4.2.3). Stabilisiert wird die Emulsion durch im Gelbei vorkommende Glycerophospholipide, Lipoproteine und Proteine. Produkte mit niedrigem Fettgehalt (< 50%) können Stärke, Pektin, Traganth, Agar-Agar, Alginate, Carboxymethylcellulose, Milcheiweiß, Gelatine oder andere Dickungsmittel enthalten. Zur Konservierung werden Sorbinsäure, Benzoesäure oder p-Hydroxybenzoesäureethylester zugesetzt.
Die stabile Emulsion wird in einem sog. Kombinator mit nachgeschaltetem Homogenisator hergestellt und sodann abgepackt.

14.4.7 Fettpulver

Im Vergleich zu Fetten und Ölen sind Fettpulver stabiler gegen Autoxidation und in einer Reihe von Prozessen, z.B. bei der Herstellung von Trockensuppen und -soßen, leichter zu verarbeiten. Sie werden aus ungehärteten und gehärte-

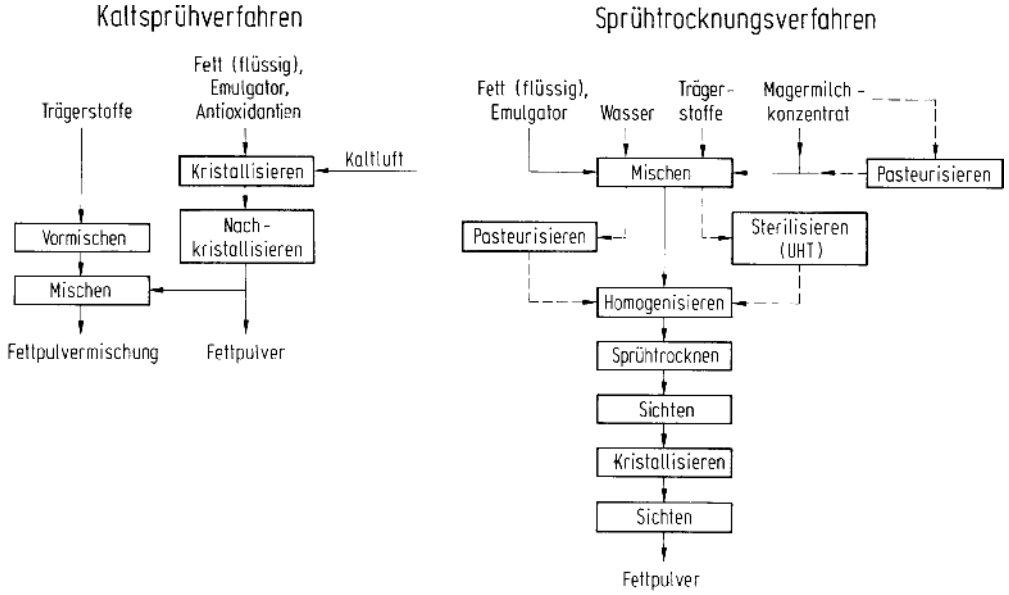


Abb. 14.6. Herstellung von Fettpulver

ten Pflanzenfetten hergestellt, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgatoren und Proteinträgern. Auch Butter- und Sahnepulver sind bekannt. Abb. 14.6 zeigt zwei Grundfließbilder zur Herstellung von Fettpulvern.

Beim Kaltsprühverfahren wird das geschmolzene Fett unter hohem Druck versprüht und in einer Kristallisationskammer mit tiefgekühlter Luft (−35 °C) zum Erstarren gebracht und über Ruhebänder einer Nachkristallisation unterworfen. In einem Mischer werden die Fettkristalle dann mit Feststoff ummantelt, um ein Verklumpen zu verhindern.

Beim Sprühtrocknungsverfahren wird das Fett mit Emulgatoren, Wasser und Magermilchkonzentrat homogenisiert, sprühgetrocknet und anschließend kristallisiert.

14.4.8 Fritierfette

Traditionell werden Fette zum Fritieren verwendet, deren Stabilität gegen Autoxidation durch Hydrierung erhöht worden ist. Dabei entstehen jedoch trans-Fettsäuren (cf. 14.4.2), die ernährungsphysiologisch unerwünscht sind. Einen verbesserten Nährwert und ein ansprechendes Aroma (cf. 3.7.4.1) bieten demgegenüber Fettmischungen, die 70% Öl- und 10% Linolsäure enthalten. Zum Schutz gegen Autoxidation werden geringe Mengen Sesamöl (cf. 14.3.2.2.5) und ein Öl zugesetzt, das aus Reiskleie gewonnen wird. Dieses Öl enthält Sterolester der Ferulasäure, die unter der Bezeichnung γ-Oryzanal zusammengefasst werden. Die Ferulasäure (cf. 18.1.2.5) ist die antioxidativ wirksame Komponente dieser Ester.

14.5 Analyse

14.5.0 Aufgaben

Zu den Aufgaben der Fettanalytik gehören die Identifizierung der Fettart bzw. die Bestimmung der Zusammensetzung von Fettgemischen, der Nachweis von Zusätzen (z.B. Antioxidantien, Farbstoffe) und von Fremdbestandteilen (z.B. Lösungsmittelreste, Biozide, Metallspuren, technische Öle, Weichmacher) sowie Aussagen über weitere wertbestimmende Merkmale, z.B. über den Grad der Lipolyse, der Autoxidation oder der thermischen Belastung. Von Interesse sind auch der Raffinationsgrad sowie der Nachweis gehärteter und umgeesterter Fette.

Tabelle 14.20. Bestimmung des Fettgehaltes von „Corned Beef"

Methode	Fettgehalt[a] (%)	Fettsäurezusammensetzung (g/100g)			
		Gesättigte Fettsäuren	18 : 1 (9)	18 : 2 (9, 12)	18 : 3 (9, 12, 15)
1. Getrocknete Probe mit Ether extrahiert	7,9	3,98	2,06	0,05	0,08
2. Probe in 95% Ethanol homogenisiert, mit Ether extrahiert	15,8	4,0	2,60	0,77	0,32
3. Hydrolyse mit 4 mol/l HCl (30 min; 60 °C), mit Ether extrahiert	12,3	5,66	3,94	0,95	0,71
4. Hydrolyse mit konz. HCl (1 h; 100 °C), Zugabe von Methanol, Extraktion mit CCl_4	13,9	2,45	1,68	0,34	0,21
5. Probe mit $CHCl_3$: Methanol (2 : 1 v/v) homogenisiert; waschen mit Wasser, $CHCl_3$-Phase abgetrennt	11,2	4,89	3,31	0,85	0,39

[a] Gravimetrisch nach Abzug des Lösungsmittels.

14.5.1 Fettbestimmung in Lebensmitteln

Zunächst sollen die Verfahren diskutiert werden, die zur Fettbestimmung in Lebensmitteln angewendet werden. Sie beruhen häufig auf einer Extraktion mit Ether oder Petrolether und gravimetrischer Analyse des Extraktionsrückstandes. Dieses Verfahren kann insbesondere bei tierischen Lebensmitteln zu falschen Werten führen. So zeigt das Beispiel in Tab. 14.20, daß die Menge des Rückstandes, sein Gehalt an Fettsäuren und die Fettsäurezusammensetzung vom Analyseverfahren stark abhängen. Nicht nur die Zugänglichkeit der Lipide, auch anwesende Emulgatoren und autoxidative Veränderungen beeinflussen sowohl die Menge der extrahierbaren Lipide als auch das Verhältnis Lipid/Nichtlipid im Rückstand. Durch die Anwendung standardisierter Verfahren kann der Nachteil, den alle analytischen Methoden aufweisen, die keine ausreichende chemische oder physikalische Charakterisierung der isolierten Substanzen vorsehen, nicht ausgeschaltet werden. In Zweifelsfällen sollte deshalb eine quantitative Bestimmung der Fettsäuren und/oder des Glycerins erfolgen.

Einfache und sehr schnelle Fettbestimmungen ermöglichen die IR- (cf. 15.3.1) und die ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Das zuletzt genannte Verfahren beruht darauf, daß die H-Kerne von Flüssigkeiten wesentlich intensivere magnetische Resonanzeffekte ergeben als die unbeweglichen H-Atome fester Stoffe. Somit heben sich die ^{1}H-NMR-Signale des sich wie eine Flüssigkeit verhaltenden Öles von denen der Nichtölmatrix (Kohlenhydrate, Proteine, gebundenes Wasser u.a.) ab. Die Intensität ist direkt proportional dem Ölgehalt. Die spektroskopischen Methoden sind u.a. bei der Züchtung neuer Arten von Interesse, denn sie erlauben die Bestimmung des Ölgehaltes von einzelnen, unzerkleinerten Samen ohne vorherige Trocknung.

Auch das Verhältnis fester und flüssiger Triacylglyceride in einem Fett kann mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie schnell und sehr genau ermittelt werden.

14.5.2 Identifizierung von Fetten

14.5.2.1 Chemische Kennzahlen

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung und des Zustandes von Fetten hat die ältere Fettchemie eine Reihe sogenannter Kennzahlen definiert, die aus dem Verbrauch an Reagenz bei der quantitativen Analyse bestimmter funktioneller Gruppen oder Inhaltsstoffe berechnet werden. Durch neuere Analysemethoden, wie die Gaschromatographie der Fettsäuren und die HPLC der Triacylglyceride, sind viele Kennzahlen überholt. Zu den Zahlen, die noch zur Unterscheidung von Fetten herangezogen werden, gehören:

Verseifungszahl (VZ). Sie gibt die Menge KOH an, die zur Hydrolyse von 1 g Fett notwendig ist. Die VZ (Beispiele in Tab. 14.21) ist um so größer, je kleiner das durchschnittliche Molekulargewicht der Fettsäuren ist.

Säurezahl (SZ). Sie ist für eine erste schnelle Kennzeichnung der Qualität eines Fettes von Bedeutung. Sie gibt an, wieviel mg KOH zur Neutralisierung der in 1 g Fett vorhandenen organischen Säuren erforderlich sind.

Jodzahl (JZ). Sie gibt an, wieviel Halogen, als Jod berechnet, von 100 g Fett gebunden wird (cf. 3.2.3.2.1). Der Halogenverbrauch ist abhängig vom Gehalt des Fettes an Öl- (JZ: 89,9), Linol- (JZ: 181) und Linolensäure (JZ: 273). Beispiele für JZ sind in Tab. 14.21 aufgeführt.

Hydroxylzahl (OHZ). Erfaßt werden Hydroxyfettsäuren, Fettalkohole, Mono- und Diacylglyceride sowie freies Glycerin.

Tabelle 14.21. Jod(JZ)- und Verseifungszahlen (VZ) von Speisefetten (Mittelwerte)

Öl/Fett	VZ	JZ	Öl/Fett	VZ	JZ
Kokos	256	9	Rüb	225	30
Palmkern	250	17	Sonnen-		
Kakao	194	37	blumen	190	132
Palm	199	55	Soja	192	134
Oliven	190	84	Butter	225	30
Erdnuß	192	156			

Tabelle 14.22. Farbreaktionen zum Nachweis von Fetten

Reaktion nach[a]	Nachweis von
Baudouin (Furfurol und Salzsäure)	Sesamöl
Halphen (Schwefel und Schwefelkohlenstoff)	Baumwollsaatöl
Fitelson[b] (H_2SO_4/Essigsäureanhyrid)	Teesamenöl

[a] Reagenzien in Klammern.
[b] Modifikation der Reaktion auf Sterine nach *Liebermann-Burchard* (cf. 3.8.2.4).

14.5.2.2 Farbreaktionen

Einige Öle geben charakteristische Farbreaktionen, die auf dem Vorkommen spezieller Inhaltsstoffe beruhen. Beispiele sind in Tab. 14.22 zusammengestellt. Weil manche charakteristischen Nebenbestandteile bei der Raffination abgetrennt werden, fallen entsprechende Tests mit raffinierten Produkten mitunter negativ aus.

14.5.2.3 Fettsäure- und Triacylglyceridzusammensetzung

Zur gaschromatographischen Analyse werden die Acylreste aus den Glyceriden als Methylester freigesetzt (cf. 3.3.1.3), doch ist an bestimmten stationären Phasen auch eine Trennung der freien Fettsäuren möglich. Die Unterscheidung von cis- und trans-Fettsäuren, die für den Nachweis hydrierter Fette erforderlich ist, wird z.B. durch Chromatographie an Kapillarsäuren erreicht. In Tab. 14.23 sind Fettsäuren zusammengestellt, die zur Differenzierung der Fettart herangezogen werden können. Sind Fettsäuren von analytischem Interesse, die zu den Nebenbestandteilen gehören, so geht der Gaschromatographie ein Anreicherungsschritt voraus. Zur Anwendung kommen neben den üblichen präparativen chromatographischen Verfahren auch spezielle Trenntechniken wie „Argentations"-Chromatographie (cf. 3.2.3.2.3) und die Fraktionierung über die Harnstoffaddukte (cf. 3.2.2.3). Ein Beispiel sind die methylver-

Tabelle 14.23. Fettsäuren als Indikatoren für Fettarten

Fettsäure	Anteil[a] (%)	Indikator für
4:0	3,7	Milchfett
12:0	45	Kokos-, Palmkern- und Babassufett
18:1 (9)	65–85[b]	Teesamen-, Oliven- u. Haselnußöl
18:3 (9, 12, 15)	9	Soja-, Raps- u. Rüböl (auch erucasäurefrei)
18:2 (9, 12)	50–70[b]	Sonnenblumen-, Maiskeim-, Baumwollsaat-, Weizenkeim u. Sojaöl
22:0	3	Erdnußöl
20:4 (5, 8, 11, 14)	0,1–0,6	Tierische Fette
18:1 (9, 12-OH)	80	Ricinusöl
trans-Fettsäuren		Partiell od. vollständig hydrierte Fette[c]
Methylverzweigte Fettsäuren	0,2–1,6	tierische Fette[d]

[a] Der Anteil an der Fettsäurezusammensetzung ist als Mittelwert angegeben, wenn nur ein Wert notiert ist.
[b] Die hohe Konzentration dieser Fettsäure ist charakteristisch.
[c] Zu beachten ist, daß tierische Fette bis zu 10% trans-Fettsäuren enthalten können.
[d] Besonders hoch in den Seetierölen (um 1%).

zweigten Fettsäuren in Seetierölen, die dadurch, daß sie mit Harnstoff keine Addukte bilden, angereichert werden können. Als Indikatoren für Seetieröle, die sich auch bei der Fetthärtung nicht verändern, gestatten sie deren Nachweis in Pflanzenfetten. Ein weiteres Beispiel ist die gaschromatographische Bestimmung von Furanfettsäuren in Sojaölen (cf. Tab. 3.9), die erst nach Anreicherung im Harnstoffiltrat möglich ist.

Bei der Interpretation der Ergebnisse von Fettsäureanalysen ist zu beachten, daß die Fettsäurezusammensetzung starken Schwankungen unterliegt. Bei tierischen Fetten ist sie von der Rasse und vom Futter abhängig und bei Pflanzenfetten von der Pflanzenvarietät, der geographischen Lage des Anbaugebietes und vom Klima. Für einzelne Öle und Fette wurden deshalb Richtwerte (cf. Tab. 14.24) erarbeitet, die aber von Land zu Land differieren können.

Tabelle 14.24. Fettsäurezusammensetzung von Sonnenblumenöl

Fettsäure	Gew.-%	
	Mittelwert	Schwankungsbreite[a]
16:0	6,2	3,0–10,0
16:1	0,08	< 0,1
18:0	4,75	1,0–10,0
18:1 (9)	19,8	14–65
18:2 (9, 12)	67,0	20–75
18:3 (9, 12, 15)	0,08	< 0,7
20:0	0,34	< 1,5
20:1	0,15	< 0,5
22:0	0,89	< 1,0

[a] Deutsche Richtwerte.

Tabelle 14.25. E-Faktor verschiedener Öle für Linolsäure

Öle/Fette	E-Faktor
Sonnenblume	1,2
Maiskeim	1,3
Soja	1,3
Raps	1,7
Erdnuß	1,7

Unabhängig von der Provenienz des Pflanzenöls ist das Verhältnis des Gehalts einer Fettsäure in 2-Position der Triacylglyceride zu ihrem Gesamtgehalt (E-Faktor; E = *enrichment*). Nach Hydrolyse des Fettes mit der Lipase aus Pankreas, Abtrennung der 2-Monoglyceride und deren Methanolyse wird der Gehalt in 2-Position gaschromatographisch bestimmt und dann der E-Faktor berechnet (Beispiele für Linolsäure in Tab. 14.25). Bei Olivenöl zeigt sich eine Verfälschung mit Esterölen an einem erhöhten E-Faktor für Palmitinsäure (cf. 3.3.1.4).

Aussagekräftiger als die Fettsäurezusammensetzung ist in vielen Fällen das Triacylglyceridmuster, das mit Hilfe der HPLC und GC einfach und schnell bestimmt werden kann (cf. 3.3.1.4). Ein Beispiel ist der Nachweis von Fremdfett in Milchfett. Aus umfangreichen Daten über die Triacylglyceridzusammensetzung (GC-Differenzierung nach der C-Zahl) sind Formeln entwickelt worden, die den Nachweis aller wichtigen pflanzlichen und tierischen Fette bis zu einem Grenzwert von 2–5 Gew.-% erlauben. Das ältere Verfahren, das auf einer Abnahme der Buttersäurekonzentration durch den Fremdfettanteil beruht, erfaßt wegen der biologischen Schwankung (3,5–4,5 Gew.-% 4 : 0) bereits einen Zusatz von 20 Gew.-% nicht mehr sicher.

14.5.2.4 Nebenbestandteile

Einige Fette, die sich nicht oder nicht eindeutig in der Fettsäure- oder Triacylglyceridzusammensetzung unterscheiden, können über eine Analyse von Nebenbestandteilen, die zum „Unverseifbaren" gehören, identifiziert werden. Beispiele sind in Tab. 14.26 zusammengestellt.
Durch gekoppelte HPLC und GC von Nebenbestandteilen ist der Nachweis einer Verfälschung von Ölen und Fetten weiter verbessert worden. Die Verseifung der Probe entfällt, so daß freie und veresterte Verbindungen getrennt erfaßt werden. Ein Beispiel ist die Differenzierung der Qualitäten „*extra vierge*" und „*lampante*" bei Olivenöl. Nach Veresterung der freien OH-Gruppen mit Pivalinsäure werden die freien Fettalkohole, Wachsester, freien Säuren, Triterpenalkohole und Ester bei der HPLC in einer relativ engen Fraktion eluiert und von den Triacylglyceriden getrennt. Das Eluat wird in einen Gaschromatographen übertragen und an einer apolaren Kapillartrennsäule analysiert. Abb. 14.7 zeigt, daß sich „*lampante*" Öle durch hohe Gehalte

Tabelle 14.26. Identifizierung von Fettarten über die Analyse von Bestandteilen des „Unverseifbaren"

Analyse	Nachweis
Squalen (cf. 3.8.1)	Olivenöl, Reisöl, Fischleberöl
Campesterin/Stigmasterin[a] (cf. 3.8.2.3.1)	Kakaobutteraustauschfette
Cholesterin[c] (cf. 3.8.2.2.1)	Tierische Fette
Carotine (cf. 3.8.4.5)	Rohes Palmöl
γ-/β-Tocopherol[b] (cf. Tab. 3.51)	Maisöl
β-Tocopherol (cf. Tab. 3.51)	Weizenkeimöl
α-/γ-Tocopherol[b] (cf. Tab. 3.51)	Sonnenblumenöl
γ-/δ-Tocopherol[b] (cf. Tab. 3.51)	Sojaöl

[a] Konzentrationsverhältnis charakteristisch.
[b] Konzentrationen der einzelnen Verbindungen und Konzentrationsverhältnis charakteristisch.
[c] Cholesterinkonzentration muß > 5% der Sterinfraktion sein.

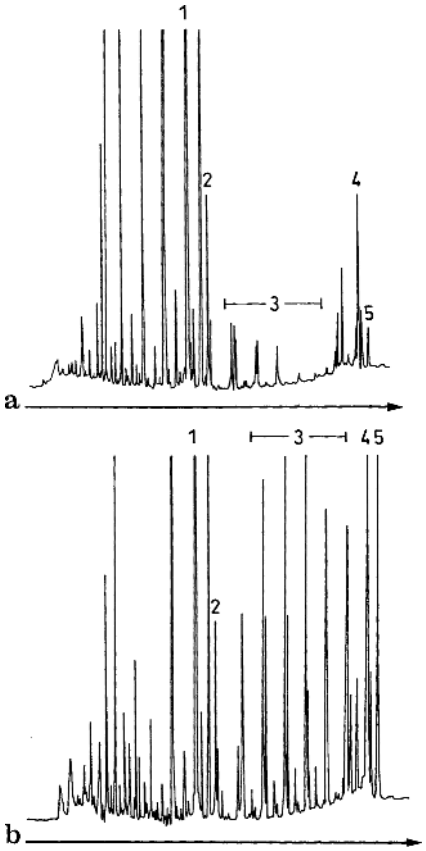


Abb. 14.7. *On-line* HPLC-GC der Sterin- und Wachsfraktionen aus Olivenölen. **a** „*Extra vierge*" Öl, **b** „*Lampante*" Öl. Peak *1*: Sitosterin, Peak *2*: 24-Methylencycloartenol, Peakgruppe *3*: Wachsester, Peak *4*: Sitosterinester, Peak *5*: 24-Methylencycloartenolester (nach *Grob* et al., 1991)

an Wachs- und Sterinestern (Sitosterin, 24-Methylencycloartenol) von „*extra vierge*“ Ölen unterscheiden (cf. 14.3.2.1.1).

14.5.2.5 Schmelzpunkt

Außer der Dichte, dem Brechungsindex, der Farbe und der Viskosität ist das Schmelzverhalten der Fette charakteristisch.

Die Zusammensetzung und die Kristallmodifikationen (cf. 3.3.1.2) der in einem Fett vorliegenden Triacylglyceride bestimmen die Lage und Größe des Temperaturintervalls, in dem es schmilzt. Unterschieden werden dabei Steig-, Fließ- und Klarschmelzpunkt, die mit standardisierten Methoden gemessen werden müssen.

Genauer läßt sich das Schmelzverhalten mit Hilfe der Differentialthermoanalyse bestimmen. Gemessen wird die Temperaturdifferenz zwischen dem Fett und einer indifferenten Vergleichssubstanz in Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur (Abb. 14.8). Sichtbar werden die Temperaturen, bei denen die polymorphen Kristallumwandlungen stattfinden. Außerdem ergibt sich aus der Schmelzwärme der Gehalt eines Fettes an festen Triacylglyceriden bei verschiedenen Temperaturen. So läßt sich der Festanteil des in Abb. 14.8 vermessenen Kokosfettes z.B. bei $-3\,^{\circ}C$ durch Auswertung der Kurve nach Formel 14.11 berechnen. Das Glyceridverhältnis fest : flüssig ist zur Kontrolle der Härtung (cf. 14.4.2) und Umesterung (cf. 14.4.3) von Bedeutung. Es kann auch durch Messung der Dilatation. d.h. der Volumenzunahme, die ein Fett beim Übergang fest $\rightarrow$ flüssig erfährt, und durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie (cf. 14.5.1) bestimmt werden.

$$\%\ \text{Kokosfett (fest)} = \frac{\text{Fläche (BCDE)}}{\text{Fläche (AEDA)}} \cdot 100 \qquad (14.11)$$

14.5.2.6 Chemometrie

Zur Lösung schwieriger lebensmittelchemischer Probleme, z.B. Nachweis der Authentizität von Olivenölen, erfolgt die Versuchsführung unter Einbeziehung der Chemometrie. Die Messungen

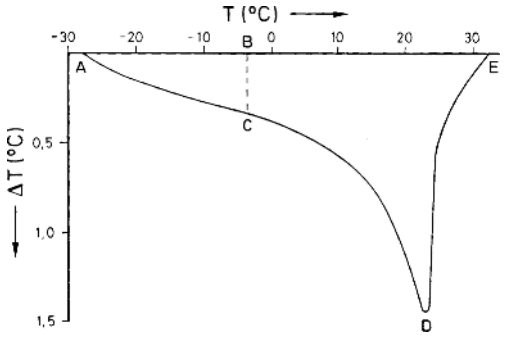


Abb. 14.8. Differentialthermoanalyse eines Kokosfettes (nach *Pardun*, 1976)

werden mit Hilfe von mathematischen oder statistischen Methoden geplant und ausgewertet, um maximale chemische Information zu gewinnen. Ein Beispiel ist der Zusatz von Haselnuß- zu Olivenöl, bei dem zum Nachweis *Raman*-Spektren ausgewertet werden.

14.5.3 Nachweis von Veränderungen während Verarbeitung und Lagerung

Gewinnung, Verarbeitung und Lagerung beeinflussen die Qualität eines Fettes. Zur Analyse möglicher Veränderungen stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung.

14.5.3.1 Lipolyse

Das Ausmaß der Lipolyse (cf. 3.7.1) wird über den Gehalt an freien Fettsäuren (ffa bzw. Säurezahl) bestimmt. Öle, deren ffa-Gehalt 1% übersteigt, werden in der Regel als Rohöle bezeichnet; Schmalz gilt bei diesem ffa-Gehalt als verdorben. Eine Ausnahme ist das Olivenöl, das auch bei 3% ffa noch zum direkten Verzehr geeignet ist. Bei der Raffination der Öle sinkt der Gehalt an freien Fettsäuren unter 0,1%.

Eine Beziehung zwischen der sensorisch wahrnehmbaren Verschlechterung der Qualität und der Höhe der ffa ist bei Fetten, die niedermolekulare Acylreste enthalten (z.B. Milch-, Kokos- und Palmkernfett), schon deshalb nicht gegeben, weil unter den freien Fettsäuren die sensorisch relevanten Verbindungen (C-Zahl < 14) in der Regel zurücktreten. Eine bessere Korrelation ergibt

die Analyse der niedermolekularen freien Fettsäuren (cf. 3.7.1.1), die zunächst vom Fett, z.B. mit einem Anionenaustauscher abgetrennt, durch Veresterung mit Ethyljodid vom Austauscher abgelöst und dann gaschromatographisch bestimmt werden.

14.5.3.2 Oxidativer Fettverderb

Fette verderben mehr oder weniger schnell durch eine Autoxidation der ungesättigten Acylreste (cf. 3.7.2.1). Zur Bestimmung des Oxidationszustandes und der voraussichtlichen Lagerstabilität sind eine Reihe von Methoden entwickelt worden.

14.5.3.2.1 Oxidationszustand

Peroxidkonzentration: Die Verfahren beruhen auf einer Reduktion der Hydroperoxygruppe, z.B. mit Jodwasserstoff oder $Fe^{2\oplus}$-Ionen. Das Resultat der Jodometrie wird als Kennzahl ausgedrückt (*Peroxidzahl*). Zum Nachweis von sehr niedrigen Hydroperoxidkonzentrationen ist aber die Reduktion mit $Fe^{2\oplus}$-Ionen besser geeignet, da das entstehende $Fe^{3\oplus}$ als Fe-Rhodanid-Komplex sehr empfindlich fotometrisch erfaßt werden kann (Fe-Test in Tab. 14.27) Die Höhe der Peroxidkonzentration weist zwar auf den Umfang der oxidativen Veränderung hin, es besteht aber keine Beziehung zu einem bereits bestehenden oder zu erwartenden ranzigen Aromafehler, denn der Abbau der Hydroperoxide zu den flüchtigen Verbindungen hängt von so vielen Faktoren ab (cf. 3.7.2.1.9), daß der Verlauf nicht vorausgesagt werden kann.

Carbonylverbindungen: Zur Feststellung eines ranzigen Aromafehlers ist eine Analyse der Verbindungen, die ihn verursachen, aussichtsreicher. Im Vordergrund stehen hier die flüchtigen Carbonylverbindungen (cf. 3.7.2.1.9).
Bei den einfachen summarischen Tests, wie z.B. Benzidin-, Anisidin- und Heptanalzahl, erfolgt keine Abtrennung der flüchtigen Aldehyde, sondern das Fett wird direkt mit dem gruppenspezifischen Reagenz umgesetzt, so daß auch die geschmacklosen Oxoacylglyceride und Oxosäuren miterfaßt werden. Da das Verhältnis zwischen den aromawirksamen und den sensorisch neutralen Carbonylverbindungen nicht bekannt ist, sind Korrelationen zwischen der Höhe der Kennzahl und dem Aromafehler rein zufällig.
Der *Thiobarbitursäuretest*, der zahlreiche Produkte der Lipidperoxidation mit sehr unterschiedlichen Ausbeuten erfaßt, gehört auch in die Kategorie der unspezifischen Tests. Es entstehen dabei rote und gelbe Pigmente.
Der Thiobarbitursäuretest wird gern zum Nachweis einer Lipidperoxidation in biologischen Systemen herangezogen; er ist aber bei öl- und linolsäurehaltigen Lebensmitteln nicht so empfindlich wie der bereits genannte Fe-Test.

Tabelle 14.27. Analytik des Oxidationszustandes ungesättigter Fettsäuren: Relative Empfindlichkeit[a] fotometrischer Verfahren

Methode		Autoxidierter Fettsäuremethylester	
		18:2 (9, 12)[b]	18:3 (9, 12, 15)[c]
UV-Absorption	234 nm	1,0	1,0
	270 nm	0,1	0,3
$Fe^{2\oplus}$/Rhodanid		9,4	6,3
Thiobarbitursäuretest	452 nm	0,1	0,5
	530 nm	0,1	1,0
Kreis-Test		0,1	0,1
Anisidinzahl		0,3	0,75
Heptanalzahl		0,1	0,1

[a] Bezug: UV-Absorption bei 234 nm.
[b] Peroxidzahl: 475.
[c] Peroxidzahl: 450.

Die gaschromatographische Bestimmung einzelner Carbonylverbindungen scheint der geeignetere Weg zu sein, eine Übereinstimmung mit dem sensorischen Befund zu erreichen. Eine auf das Fehlaroma ausgerichtete Analytik steckt aber noch in den Anfängen, da bisher nur wenige Fette bzw. fetthaltige Lebensmittel so eingehend untersucht worden sind, daß Klarheit über die beteiligten Aromastoffe besteht.
Ein Beispiel ist der gut untersuchte „*warmed-over flavour*" bei gekochtem Fleisch (cf. 12.6.2.1). Er kann relativ einfach kontrolliert werden, da hier das leicht zu bestimmende Hexanal als wichtigster Fehlaromastoff identifiziert worden ist. Den lichtinduzierten Aromafehler von Rapsöl verursachen dagegen in erster Linie flüchtige Hydroperoxide (1-Octen-3-hydroperoxid, (Z)-1,5-Octadien-3-hydroperoxid) und (Z)-2-Nonenal, die nur über Isotopenverdünnungsanalysen (cf. 5.2.6) quantitativ zu erfassen sind. Diese Einschränkung gilt auch für das 3-Methyl-2,4-nonandion, das bei Lichteinwirkung als wichtigster Fehlaromastoff im Sojaöl auftritt. Zur Vereinfachung der Analytik sind einzelne Aldehyde (z.B. Hexanal, 2,4-Decadienal), die in größeren Mengen bei der Lipidperoxidation entstehen, als Indikatoren vorgeschlagen worden. In den meisten Fällen wurde aber nicht geprüft, ob der Indikator bei der Entwicklung eines Aromafehlers proportional zu den Fehlaromastoffen zunimmt.

14.5.3.2.2 Voraussage der Lagerstabilität

Zur Bestimmung der Oxidationsneigung von Fetten wird die Oxidation unter definierten Bedingungen so beschleunigt, daß die Verderbserscheinungen schon nach Stunden oder wenigen Tagen auftreten. Beispiele sind der *Schaal*-Test (Lagerung bei 60 °C) und der *Swift*-Stabilitätstest (Lagerung bei 97,8 °C; Durchleiten von Luft). Die Oxidation des Fettes wird sensorisch und chemisch über die Peroxidzahl (cf. 3.7.2), die UV-Absorption (geeignet bei Fetten, die Linol- bzw. Linolensäure enthalten) oder über die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme verfolgt. Verläßlich sind auch Methoden, die auf der Beobachtung beruhen, daß gegen Ende der Induktionsperiode größere Mengen an niedermolekularen Säuren entstehen, deren Konzentration elektrochemisch bestimmt werden kann. Bei Proben derselben Fettart besteht eine recht gute Korrelation zwischen der Länge der Induktionsperiode und der Haltbarkeit.

14.5.3.3 Thermische Belastung

Der Gehalt an petroletherunlöslichen oxidierten Fettsäuren und der Rauchpunkt werden zur Beurteilung der thermischen Belastung von Fritierfetten (cf. 3.7.4) herangezogen.
Unter *Rauchpunkt* versteht man die Temperatur, bei der sich ein Fett unter Rauchentwicklung zersetzt, wenn es in Gegenwart von Luft erhitzt wird. Beim Fritieren erniedrigt sich der Rauchpunkt, der normalerweise im Bereich von 200–230 °C liegt, durch entstandene Zersetzungsprodukte. Sinkt er unter 170 °C, so ist das Fett verdorben, wenn gleichzeitig der Gehalt an petroletherunlöslichen Fettsäuren 0,7% übersteigt. Die Bestimmung der petroletherunlöslichen oxidierten Fettsäuren weist Mängel in der Reproduzierbarkeit auf. Vorzuziehen ist die säulenchromatographische Trennung der thermisch belasteten Fette an Kieselgel in die unpolaren und polaren Anteile. Dem oben genannten Grenzwert von 0,7% petroletherunlöslichen Fettsäuren entsprechen 73% unpolare und 27% polare Anteile.

Tabelle 14.28. Indikatoren für raffinierte Öle und Fette

Raffinationsschnitt	Indikator	Bemerkungen
Bleichung (cf. 14.4.1.4)	a. Fettsäuren mit konjugierten Triensystemen b. Disterylether (> 0,5 mg/kg)	Bestimmung von „b" ist zuverlässiger als UV-Messung von „a"
Dämpfung (cf. 14.4.1.5)	a. Dimere und oligomere Triacylglyceride b. Positions- und stellungsisomere Linolsäuren	Die Indikatoren „b" treten im Unterschied zu „a" auch noch bei relativ schonender Dämpfung auf

14.5.3.4 Raffination

Der Zusatz eines raffinierten Öls zu einem naturbelassenen Pflanzenöl wird durch die Bestimmung von Substanzen nachgewiesen, die bei der Bleichung und Dämpfung entstehen können (cf. Tab. 14.28).

14.6 Literatur

Baltes, J.: Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey: Berlin. 1975

Bockisch, M.: Nahrungsfette und -öle. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1993

DGF-Einheitsmethoden. Hrsg. Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V., Münster/Westf., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart. 1950–1979

Gertz, C.: Native und nicht raffinierte Speisefette und -öle. Fat Sci. Technol. *93*, 545 (1991)

Gertz, C., Fiebig, H.-J.: Statement on the applicability of methods for the determination of pyropheophytin A and isomeric diacylglycerols in virgin olive oils. German Society for Fat Science (DGF), Division Analysis and Quality Assurance, Münster (2005)

Grob, K., Artho, A., Mariani, C.: Gekoppelte LC-GC für die Analyse von Olivenölen. Fat Sci. Technol. *93*, 494 (1991)

Grosch, W., Tsoukalas, B.: Analysis of fat deterioration – Comparison of some photometric tests. J. Am. Oil Chem. Soc. *54*, 490 (1977)

Guhr, G., Waibel, J.: Untersuchungen an Fritierfetten; Zusammenhänge zwischen dem Gehalt an petrolätherunlöslichen Fettsäuren und dem Gehalt an polaren Substanzen bzw. dem Gehalt an polymeren Triglyceriden. Fette Seifen Anstrichm. *80*, 106 (1978)

Hamilton, R.J., Rossell, J.B. (Eds.): Analysis of oils and fats. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1986

Hoffmann, G.: The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products. Academic Press: London. 1989

Kiritsakis, A., Markakis, P.: Olive oil – a review. Adv. Food Res. *31*, 453 (1987)

Li-Chan, E.: Developments in the detection of adulteration of olive oil. Trends Food Sci. Technol. *5*, 3 (1994)

Reid, L.M., O'Donnell, C.P., Downey, G.: Recent technological advances for the determination of food authenticity. Trends Food Sci. Technol. *17*, 344 (2006)

Schulte, E., Weber, N.: Disterylether in gebleichten Fetten und Ölen – Vergleich mit den konjugierten Trienen. Fat Sci. Technol. *93*, 517 (1991)

Sheppard, A.J., Hubbard, W.D., Prosser, A.R.: Evaluation of eight extraction methods and their effects upon total fat and gas liquid chromatographic fatty acid composition analyses of food products. J. Am. Oil Chem. Soc. *51*, 417 (1974)

Stansby, M.E.: Fish oils. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1967

Swern, D. (Ed.): Bailey's industrial oil and fat products. 4th edn., Vol. 1, John Wiley and Sons: New York. 1979

Usuki, R., Suzuki, T., Endo, Y., Kaneda, T.: Residual amounts of chlorophylls and pheophytins in refined edible oils. J. Am. Oil Chem. Soc. *61*, 785 (1984)

15 Getreide und Getreideprodukte

15.1 Einführung

15.1.1 Vorbemerkung

Produkte aus Getreide gehören zu den wichtigsten Grundnahrungsmitteln des Menschen. In den Industriestaaten werden speziell durch den Konsum von Brot etwa 50% des Kohlenhydratbedarfs, 30% des Proteinbedarfs und 50–60% des Bedarfs an B-Vitaminen gedeckt. Außerdem leisten Getreideerzeugnisse zur Versorgung mit Mineralstoffen und Spurenelementen einen sehr wesentlichen Beitrag.
Die wichtigsten Getreidearten sind Weizen, Roggen, Reis, Mais, Gerste, Hirse und Hafer. Unter ihnen nehmen Weizen und Roggen eine Sonderstellung ein, da nur mit diesen beiden Getreidearten Brot gebacken werden kann.

15.1.2 Abstammung

Die Getreidearten stammen von den Wildformen bestimmter Gräser (*Poaceae*) ab (Abb. 15.1). Die Gerste (*Hordeum vulgare*), bei der es sich wahrscheinlich um die erste planmäßig angebaute Getreideart handelt, war schon um 5000 v. Chr. in Sumer und Assur bekannt. Auch bei den bespelzten Weizenarten aus der Einkorn- (*Triticum monococcum*) und Emmer-Reihe (*T. dicoccum*) mit diploiden (Genomformel: AA, Chromosomengrundzahl aller Weizengenome x = 7) bzw. tetraploiden (AABB) Chromosomensätzen handelt es sich um sehr alte Kulturpflanzen, die in den gemäßigten Zonen Eurasiens schon im Neolithikum weit verbreitet waren. Heute sind dies aussterbende Weizenarten. Nur die Durumform des Emmers (*T. turgidum* var. *durum*; Hartweizen, AABB) spielt mit ca. 10% Anteil am gesamten Weizenanbau eine größere Rolle. Weltweit als Brotgetreide durchgesetzt haben sich hexaploide (AABBDD, 2n = 42) Weizen aus der Dinkelreihe. Das A-Genom der Dinkelreihe

Tabelle 15.1. Anbaufläche der Getreidearten (%) bezogen auf die Weltgetreideanbaufläche (1979: $7{,}6 \times 10^8$ ha)

Getreideart	1966	1976	1984	1988	1990	1996
Weizen	30,6	31,5	34,5	31,2	32,7	32,4
Reis	18,8	19,2	21,9	20,9	20,6	21,2
Körnermais	15,5	15,9	19,3	18,2	18,3	19,7
Millethirse	15,4[a]	15,6[a]	12,3[a]	5,7	5,3	5,1
Sorghumhirse				6,6	6,3	6,6
Gerste	12,2	11,9	11,7	10,8	10,1	9,4
Hafer	4,5	3,8	3,8	3,2	3,1	2,4
Roggen	2,4	2,1	2,6	2,3	2,3	1,6

[a] Summe aus Millethirse und Sorghumhirse.

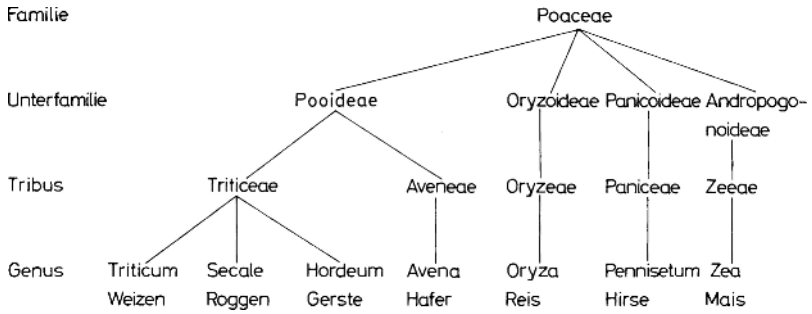


Abb. 15.1. Phylogenie der Getreidearten

ist mit dem des Einkorns (*T. monococcum*) nah verwandt. Die Herkunft des B-Genoms ist unbekannt. Es stammt wahrscheinlich aus Arten der Gattung *Aegilops*. Das D-Genom kommt wahrscheinlich aus *Aegilops squarrosa*.

Zwei Kulturformen stammen von der Dinkelreihe ab, der Nacktweizen (Weichweizen, *T. aestivum*) und der bespelzte Dinkel (*T. spelta*). Der niedrigere Ertrag und die zusätzliche Entspelzung haben dazu geführt, daß der Weichweizen (im Folgenden als „Weizen" bezeichnet) sich gegenüber dem Dinkel durchgesetzt hat. Noch Mitte des 19. Jahrhunderts wurde in Süddeutschland 15–20 mal mehr Dinkel als Weizen angebaut. Jedoch wird Dinkel seit den 80iger Jahren des vergangenen Jahrhunderts insbesondere im Naturkostbereich wieder nachgefragt. Um die Nachteile im Ertrag und in den Backeigenschaften auszugleichen, sind Weizensorten in Dinkel eingekreuzt worden. Solche Zuchtformen unterscheiden sich vom reinen Dinkel im Gliadinmuster, das mittels HPLC (cf. 15.2.3.1) bestimmt werden kann.

Reis (*Oryza sativa*) und Mais (*Zea mays*) werden etwa seit 5 000 Jahren angebaut; zuerst im tropischen Südostasien bzw. in Mittel- und Südamerika. In subtropischen und tropischen Gebieten Asiens und Afrikas spielen als Hirsen bezeichnete Getreidearten von alters her eine Rolle. Man unterscheidet Millet oder echte Hirsen aus den Unterfamilien der *Eragrostoideae* und *Panicoideae*, zu denen viele Arten mit vorwiegend regionaler Bedeutung gehören (*z.B. Eragrostis tef, Eleusine coracan, Echinochloa frumentacea, Pennisetum glaucum, Setaria italica*), von der Sorghumhirse (*Sorghum bicolor*) aus der Unterfamilie der *Andropogonoideae*, die weltweit angebaut wird.

Roggen (*Secale cereale*) und Hafer (*Avena sativa*) sind sogenannte sekundäre Kulturpflanzen. Als ständige, zunächst unerwünschte Begleiter von Kulturpflanzen gelangten sie in nördliche Gebiete und setzten sich bei Klimaverschlechterungen infolge ihrer hohen Standort- und Klimatoleranz leichter durch als Weizen und Gerste. Seit etwa 1000 v. Chr. werden Roggen und Hafer kultiviert. Züchter sind seit langem bemüht, die Qualitäten des Weizens, insbesondere die Backeigenschaften, mit der Widerstandsfähigkeit des Roggens zu kombinieren. Hybride aus beiden Getreidearten, die unter dem Namen *Triticale* bekanntgeworden sind, haben dieses Ziel bisher nicht erreichen können; ihre wirtschaftliche Bedeutung ist deshalb gering.

Tabelle 15.2. Produktion von Getreide 2004 (1 000 t)

Erdteil	Weizen	Reis	Gerste	Mais	Roggen
Welt	627 131	605 759	153 624	721 379	17 820
Afrika	21 682	18 884	6 094	43 389	33
Amerika, Nord-, Mittel-	87 111	12 877	20 377	332 162	637
Amerika, Süd-	24 017	23 412	2 103	65 576	41
Asien	255 188	546 493	21 948	184 747	1 163
Europa	218 539	3 535	96 269	94 934	15 927
Ozeanien	20 663	556	6 834	475	20

Erdteil	Hafer	Millethirse	Sorghumhirse
Welt	25 900	28 765	58 884
Afrika	117	14 260	21 001
Amerika, Nord-, Mittel-	5 510	342	18 325
Amerika, Süd-	1 347	11	5 470
Asien	1 153	12 482	11 601
Europa	16 620	1 635	633
Ozeanien	1 092	35	1 855

[a] Weltproduktion = 100%.

Tabelle 15.2. (Fortsetzung)

Land	Weizen	Land	Reis	Land	Gerste
China	91 330	China	177 434	Russ. Föd.	17 180
Indien	72 060	Indien	129 000	Kanada	13 186
USA	58 738	Indonesien	54 061	Deutschland	12 993
Russ. Föd.	45 413	Bangladesch	37 910	Ukraine	11 069
Frankreich	39 705	Vietnam	36 118	Frankreich	11 040
Kanada	25 860	Thailand	26 948	Spanien	10 609
Deutschland	25 427	Myanmar	22 000	Türkei	9 000
Türkei	21 000	Philippinen	14 497	Australien	6 545
Australien	20 376	Brasilien	13 251	USA	6 080
Pakistan	19 767	Japan	10 912	UK	5 860
Ukraine	17 518	Σ (%)[a]	86	Dänemark	3 477
UK	15 706			China	3 200
Argentinien	14 560			Marokko	2 760
Σ (%)[a]	75			Σ (%)[a]	76

Land	Mais	Land	Roggen	Land	Hafer
USA	236 064	Polen	5 927	Russ. Föd.	8 570
China	119 350	Deutschland	5 900	Kanada	4 374
Brasilien	31 975	Russ. Föd.	4 214	USA	2 253
Mexiko	17 300	Ukraine	1 794	Polen	1 650
Frankreich	14 449	Weißrussland	1 093	Deutschland	1 616
Argentinien	10 466	China	700	Australien	1 588
Rumänien	10 351	Kanada	369	Spanien	1 261
Indien	9 600	Tschechien	324	Ukraine	987
Indonesien	8 925	Türkei	322	Finnland	739
Italien	8 712	USA	272	Schweden	707
Σ (%)[a]	80	Σ (%)[a]	89	Weißrussland	765
				China	710
				Σ (%)[a]	77

Land	Millet-hirse	Land	Sorghum-hirse	Land	Getreide insgesamt
Indien	10 500	USA	20 379	China	413 568
Nigeria	5 681	Nigeria	10 500	USA	389 068
Niger	4 501	Indien	7 084	Indien	233 360
China	1 832	Mexiko	5 098	Russ. Föd.	76 231
Russ. Föd.	785	China	4 817	Frankreich	70 534
Burkina Faso	707	Sudan	4 104	Indonesien	65 414
Mali	650	Argentinien	2 132	Brasilien	64 049
Sudan	640	Brasilien	1 980	Kanada	52 680
Uganda	500	Australien	1 555	Deutschland	51 097
Ukraine	491	Äthiopien	1 314	Ukraine	40 979
Σ (%)[a]	89	Σ (%)[a]	85	Vietnam	39 571
				Bangladesch	39 232
				Argentinien	34 212
				Türkei	33 967
				Thailand	31 350
				Australien	31 341
				Pakistan	30 509
				Σ (%)[a]	75

[a] Weltproduktion = 100%.

15.1.3 Erzeugung

Getreide ist als Rohstoff für die Herstellung von Lebens- und Futtermitteln von besonderer Bedeutung. Dementsprechend wird Getreide auf etwa 60% der Weltackerfläche angebaut. Der Weizen beansprucht davon den größten Teil (Tab. 15.1). Er steht auch an der Spitze der erzeugten Mengen (Tab. 15.2). Weizenüberschußländer sind die USA, Kanada, Argentinien, Australien und Frankreich. In der Bundesrepublik wird Winterweizen (ca. 92%) und etwas Sommerweizen (8%) angebaut.

Den Anstieg in der Weltgetreideproduktion zeigt Tab. 15.3. Die pro Flächeneinheit erzielten Erträge sind sehr unterschiedlich (Tab. 15.4). Durch intensive Bemühungen bei der Züchtung und beim Anbau liegen die Werte für Weizen in der Bundesrepublik sehr hoch und werden nur noch von wenigen Ländern, z.B. den Niederlanden, übertroffen. Im Wirtschaftsjahr 1976/77 hat die Bundesrepublik $25{,}7 \times 10^6$ t Getreide verbraucht; davon entfielen 38% auf Brot- und 62% auf Futtergetreide.

Tabelle 15.3. Weltgetreideerzeugung 1948–2004 (10^6 t)

Jahr	Menge
1948	683
1956	789
1964	1 019
1968	1 180
1976	1 456
1984	1 802
1988	1 742
1989	1 881
1990	1 955
1996	2 050
2004	2 239

15.1.4 Anatomie – Chemische Zusammensetzung im Überblick

Die Getreidearten heben sich von den Gräsern durch die Ausbildung relativ großer Früchte ab, die als Karyopsen bezeichnet werden, weil die Fruchtschale fest mit der Samenschale verbunden ist. Die Korngröße, die sich im Tausendkorngewicht (Tab. 15.5) widerspiegelt, ist nicht nur arten-, sondern auch sorten- und anbaubedingt und schwankt deshalb stark.

Tabelle 15.5. Durchschnittliches Tausendkorngewicht (g) von Getreide

Weizen	37	Hafer	32
Roggen	30	Gerste	37
Mais	285	Hirse	23
Reis	27		

Bei Hafer, Gerste und Reis sind die Vor- und Deckspelze mit der Frucht verwachsen. Weizen und Roggen fallen dagegen beim Drusch nackt an. Die Bilanz der Hauptinhaltsstoffe ergibt für die sieben Getreidearten ein relativ gleichförmiges Bild (Tab. 15.6). Auffällige Abweichungen sind der erhöhte Lipidgehalt im Hafer und das geringere Vorkommen von Ballaststoffen in Hirse und Reis. Die verwertbaren Kohlenhydrate bestehen überwiegend aus Stärke. Hafer ist besonders reich an den sogenannten Nicht-Stärke-Polysacchariden (cf. 15.2.4.2). Die Getreidearten unterscheiden sich ferner im Vorkommen von B-Vitaminen (Tab. 15.6). Frucht- und Samenschale umschließen im Getreidekorn das Nährgewebe (Endosperm) und den Keimling

Tabelle 15.4. Ernteerträge pro Fläche im Jahr 2000/2001/2002/2003/2004 (dt/ha)

	Weizen	Roggen	Mais	Reis
Deutschland	72,8/78,8/68,1/65,0/81,7	49,3/61,3/50,3/42,9/61,3	92,1/88,4/93,8/72,4/ 90,9	–,–/ –,–/ –,–/ –,–/ –,–
Argentinien	24,9/22,4/20,3/20,7/17,0	14,4/13,3/14,0/ 9,5/ 9,5	54,3/54,5/61,7/64,7/ 64,6	47,8/57,0/57,5/54,0/62,8
Australien	18,2/21,1/ 9,1/20,7/17,0	6,4/ 6,4/ 6,4/ 6,4/ 5,7	49,4/46,6/55,1/59,4/ 49,6	82,6/92,8/79,5/95,2/82,3
China	37,4/38,1/37,8/39,3/42,0	15,3/13,4/14,5/22,7/21,0	46,0/47,0/49,3/48,1/ 51,5	62,6/61,5/61,9/62,9/62,6
Frankreich	71,2/66,2/74,5/62,5/75,8	46,1/40,8/48,6/40,3/50,5	90,8/85,6/89,8/71,2/ 89,8	58,4/53,6/56,9/56,1/57,1
Indien	27,8/27,1/27,6/26,2/27,1	–,–/ –,–/ –,–/ –,–/ –,–	18,2/20,0/16,4/19,8/ 20,0	28,5/31,2/28,9/30,8/30,5
Russ. Föd.	16,1/20,6/20,7/17,0/19,8	15,8/18,8/19,9/18,6/15,4	21,2/18,1/28,6/32,2/ 40,4	34,9/34,9/37,7/31,5/37,7
Türkei	22,4/20,3/21,0/29,7/29,0	17,7/15,7/17,0/17,1/18,5	41,4/40,0/42,0/50,0/ 42,9	60,3/61,0/60,0/57,2/50,0
USA	28,3/27,1/23,7/29,7/29,0	17,8/17,2/15,5/17,0/16,9	85,9/86,7/81,6/89,2/100,7	70,4/72,8/73,7/74,5/77,8
Welt	27,2/27,5/26,8/27,1/29,1	20,4/23,6/23,0/21,8/25,2	42,8/44,2/43,5/44,4/ 49,1	38,9/39,4/39,1/39,1/40,0

Tabelle 15.6. Chemische Zusammensetzung der Getreidearten

	Weizen	Roggen	Mais	Gerste	Hafer	Reis	Hirse
	Gew.-%						
Wasser	13,2	13,7	12,5	11,7	13,0	13,1	12,1
Protein (N ×6,25)	11,7	9,5	9,2	10,6	12,6	7,4	10,6
Lipide	2,2	1,7	3,8	2,1	7,1	2,4[a]	4,05
Verwertbare Kohlenhydrate	59,6	60,7	64,2	63,3	55,7	74,1	68,8
Ballaststoffe	13,3	13,2	9,7	9,8	9,7	2,2	3,8
Mineralstoffe	1,5	1,9	1,30	2,25	2,85	1,2	1,6
	mg/kg						
Thiamin	5,5	4,4	4,6	5,7	7,0	3,4	4,6
Niacin	63,6	15,0	26,6	64,5	17,8	54,1	48,4
Riboflavin	1,3	1,8	1,3	2,2	1,8	0,55	1,5
Pantothens.	13,6	7,7	5,9	7,3	14,5	7,0	12,5

[a] Polierter Reis: 0,8%.

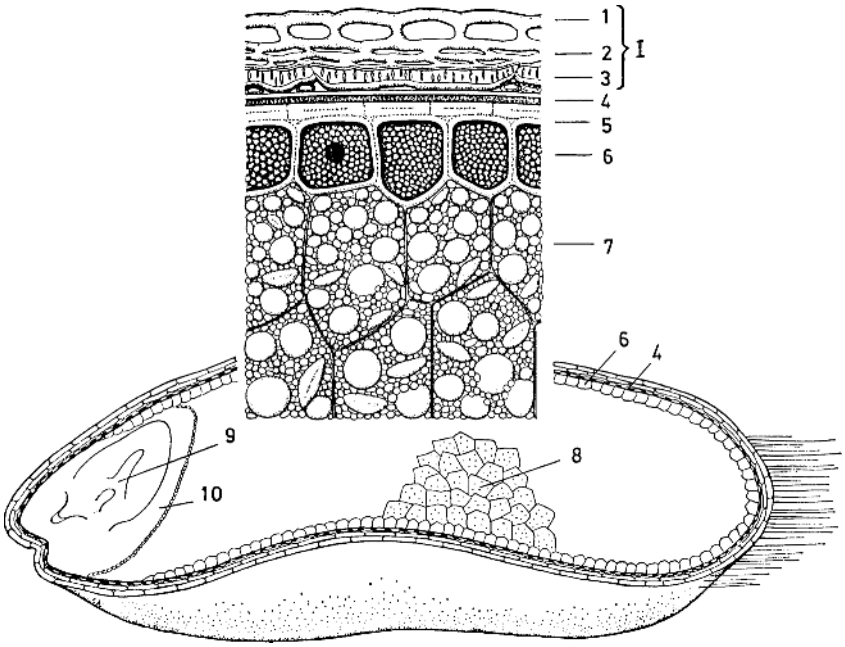


Abb. 15.2. Schematisierter Längsschnitt durch ein Weizenkorn. I Fruchtschale. *1* Längszellen. *2* Querzellen, *3* Schlauchzellen, *4* Samenschale, *5* Nucellarrest, *6* Aleuronzellen. *7* Stäkezellen. *8* Mehlkörper. *9* Keimling, *10* Scutellum

(Abb. 15.2). Das Endosperm gliedert sich in den Mehlkörper – aus dem etwa 70–80% des Korns bestehen (Tab. 15.7) – und in die Aleuronschicht (Abb. 15.2), die mit Ausnahme der Gerste einzellig ist. Sie ist, wie das Beispiel Weizen zeigt, reich an Protein, das als Granulat in den Zellen erscheint, und sie enthält Fett, Enzyme und Vitamine (Tab. 15.8 und 15.9).

Tabelle 15.7. Fraktionen verschiedener Getreidearten (Mittelwerte in Gew.-%)

Getreideart	Spelzen	Kleie	Keim	Mehlkörper
Weizen	0	15,0	2,0	83,0
Mais	0	7,2	11,0	81,8
Hafer	20	8,0	2,0	70,0
Reis	20	8,0	2,0	70,0
Hirse	0	7,9	9,8	82,3

Das Aleuroneiweiß des Weizens, das etwa zur Hälfte wasserlöslich ist, beeinflußt nicht die Backeigenschaften. Maßgebend sind dafür vielmehr Proteine, die in den dünnwandigen Zellen des Mehlkörpers neben dessen Hauptinhaltsstoff, der Stärke, vorkommen, und deren Konzentration zusammen mit der einiger anderer Inhaltsstoffe (Vitamine, Mineralstoffe) von außen nach innen abnimmt.

Der Keimling ist über das Schildchen (Scutellum) mit dem Endosperm verbunden. Er ist reich an Enzymen und an Lipiden (Tab. 15.8).

Aus Tab. 15.9 ist zu entnehmen, daß bei der Vermahlung von Weizen die Abtrennung des Keimlings und der Kleie, die außer den Schalen auch den größten Teil der Aleuronschicht umfaßt, einen großen Verlust an B-Vitaminen und an Mineralstoffen zur Folge hat.

15.1.5 Sonderstellung des Weizens – Kleberbildung

Nur aus Weizenmehl kann nach Zugabe von Wasser ein viskoelastischer, kohäsiver Teig geknetet werden. Maßgebend für dessen Stabilität ist der beim Anteigen sich bildende Kleber (Gluten), der durch Auswaschen der Stärke und der löslichen Bestandteile des Teiges mit Wasser als Rückstand isoliert werden kann.

Der Kleber besteht zu 90% aus Proteinen (cf. 15.2.1.3) und außerdem aus Lipiden (8%) und Kohlenhydraten (2%). Die Kohlenhydrate, bei denen es sich in erster Linie um lösliche und unlösliche Pentosane (cf. 15.2.4.2.1) handelt, binden einen erheblichen Teil des Wassers, und die

Tabelle 15.8. Chemische Zusammensetzung (Mittelwerte) der Kornteile des Weizens (Gew-% bezogen auf die Trockenmasse)

	Asche	Rohprotein (N × 6,25)	Lipide	Rohfaser[a]	Cellulose	Pentosane	Stärke
Längszellen	1,3	3,9	1,0	27,7	32,1	50,1	–
Quer- u. Schlauchzellen	10,6	10,7	0,5	20,7	22,9	38,9	–
Frucht- u. Samenschale	3,4	6,9	0,8	23,9	27,0	46,6	–
Aleuronzellen[b]	10,9	31,7	9,1	6,6	5,3	28,3	–
Keimling[b]	5,8	34,0	27,6	2,4	–	–	–
Mehlkörper	0,6	12,6	1,6	0,3	0,3	3,3	80,4

[a] Bei der Rohfaserbestimmung werden Teile der Cellulose- und Pentosanfraktion miterfaßt.
[b] Angaben über Kohlenhydrate unvollständig.

Tabelle 15.9. Verteilung (%) der Mineralstoffe und Vitamine auf Kornfraktionen bei Weizen

Fraktion	Mineralstoffe	Thiamin	Riboflavin	Niacin	Pyridoxalphosphat	Pantothensäure
Schalen	7	1	5	4	12	9
Keimling	12	64	26	2	21	7
Aleuronschicht	61	32	37	82	61	41
Mehlkörper	20	3	32	12	6	43

Lipide (cf. 15.2.5) sind mit bestimmten Kleberproteinen zu Lipoproteinen assoziiert. Außerdem sind Enzyme (Proteinasen, Lipoxygenase) in frisch isoliertem Kleber nachweisbar.
Für die Kohäsivität und das viskoelastische Verhalten des Teiges sind die Kleberproteine in Verbindung mit den Lipiden verantwortlich. Diese rheologischen Eigenschaften geben dem Teig sein Gashaltevermögen bei der Lockerung und die Fähigkeit, beim Backen ein poröses, lockeres Gebäck mit elastischer Krume zu liefern.
Roggen und die anderen Getreidearten können keinen Kleber bilden, der wie Weizenkleber beim Auswaschen der Teige zurückbleibt. Die Backfähigkeit des Roggens beruht auf den Pentosanen und auf bestimmten Proteinen, deren Quellungszustand durch die Säuerung (cf. 15.4.2.2) so verändert wird, daß sie an der Gashaltung mitwirken können.

Tabelle 15.10. Aminosäurezusammensetzung (mol-%)[a] des Gesamtproteins von Mehlen verschiedener Getreidearten

Aminosäure	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Reis	Hirse	Mais
Asx	4,2	6,9	4,9	8,1	8,8	7,7	5,9
Thr	3,2	4,0	3,8	3,9	4,1	4,5	3,7
Ser	6,6	6,4	6,0	6,6	6,8	6,6	6,4
Glx	31,1	23,6	24,8	19,5	15,4	17,1	17,7
Pro	12,6	12,2	14,3	6,2	5,2	7,5	10,8
Gly	6,1	7,0	6,0	8,2	7,8	5,7	4,9
Ala	4,3	6,0	5,1	6,7	8,1	11,2	11,2
Cys	1,8	1,6	1,5	2,6	1,6	1,2	1,6
Val	4,9	5,5	6,1	6,2	6,7	6,7	5,0
Met	1,4	1,3	1,6	1,7	2,6	2,9	1,8
Ile	3,8	3,6	3,7	4,0	4,2	3,9	3,6
Leu	6,8	6,6	6,8	7,6	8,1	9,6	14,1
Tyr	2,3	2,2	2,7	2,8	3,8	2,7	3,1
Phe	3,8	3,9	4,3	4,4	4,1	4,0	4,0
His	1,8	1,9	1,8	2,0	2,2	2,1	2,2
Lys	1,8	3,1	2,6	3,3	3,3	2,5	1,4
Arg	2,8	3,7	3,3	5,4	6,4	3,1	2,4
Trp	0,7	0,5	0,7	0,8	0,8	1,0	0,2
Amidgruppen	31,0	24,4	26,1	19,2	15,7	22,8	19,8

[a] mol Aminosäure pro 100 mol Aminosäuren.

15.1.6 Zöliakie

Weizen, Roggen und Gerste können bei genetisch disponierten Personen Zöliakie hervorrufen; eine entsprechende Wirkung des Hafers ist umstritten. Bei der Zöliakie, bei Erwachsenen auch als Einheimische Sprue bezeichnet, handelt es sich um eine Erkrankung, die mit Schleimhautatrophie im Dünndarmbereich und damit verbundener generalisierter Malabsorption der Nahrung einhergeht. Die Krankheit scheint in unterschiedlichem Maße aufzutreten: In Mitteleuropa sind 0,1%, in Irland 0,3% der Kinder betroffen.
Verantwortlich für die Zöliakie sind die Prolamine der obengenannten Getreidearten. Durch Umstellung der Nahrung auf Reis, Hirse oder Mais, deren Prolamine keine Zöliakie auslösen, können die Kranken geheilt werden.

15.2 Einzelne Inhaltsstoffe

Die Frage nach den Inhaltsstoffen ist im Hinblick auf die Verarbeitung von Weizen und Roggen zu Gebäck von besonderem Interesse.

15.2.1 Proteine

15.2.1.1 Unterschiede in der Aminosäurezusammensetzung

Das Gesamtprotein von Mehlen verschiedener Getreidearten unterscheidet sich in der Aminosäurezusammensetzung (Tab. 15.10). Der Gehalt an Lysin ist bei allen Getreidearten und der an Methionin besonders bei Weizen, Roggen, Gerste, Hafer und Mais wesentlich niedriger als bei Muskel-, Ei- und Milchproteinen. Durch Züchtung versucht man den Gehalt an essentiellen Aminosäuren zu steigern. Gelungen ist dies bei lysinreichen Gersten- und Maissorten.

15.2.1.2 Überblick über die *Osborne*-Fraktionen der Getreidearten

T.B. Osborne hat 1907 die Proteine des Weizens in Abhängigkeit von der Löslichkeit in vier Fraktionen getrennt, indem er mit Wasser die *Albumine*, mit einer Salzlösung, z.B. 0,4 mol/l NaCl, die *Globuline* und mit 70%igem wäßrigen Ethanol die *Prolamine* nacheinander aus einem Mehl extra-

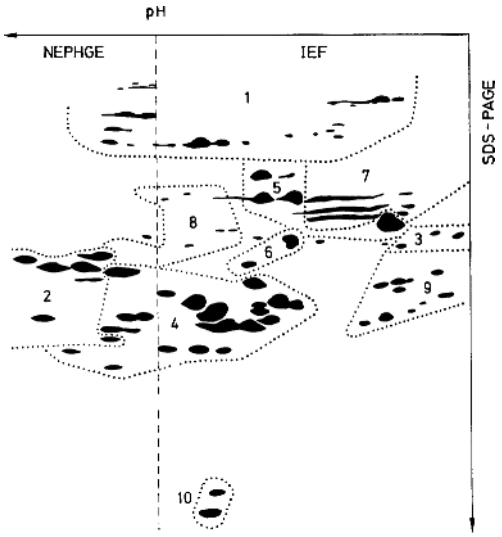


Abb. 15.3. Endospermproteine des Weizens (Sorte „*Chinese Spring*“): Vereinfachte schematische Darstellung einer zweidimensionalen elektrophoretischen Trennung.
1. Dimension: Isoelektrisches Fokussieren (IEF) bzw. Nichtgleichgewichts-pH-Gradient-Elektrophorese (NEPHGE). Die nach beiden Methoden erhaltenen Elektropherogramme werden an der gestrichelten Linie so zusammengesetzt, daß ein kontinuierlicher pH-Gradient entsteht.
2. Dimension: Polyacrylamidgelelektrophorese in Gegenwart von Natriumdodecylsulfat und Mercaptoethanol (SDS-PAGE).
Folgende Proteinfraktionen sind zu erkennen: Hochmolekulare Glutenin-Untereinheiten (*1*); basische (*2*) und saure (*3*) niedermolekulare Glutenin-Untereinheiten; γ- (*4*) und ω-Gliadine (*5*); Untereinheiten der Triplett-Bande (*6*, *10*); hochmolekulare Albumine (*7*); Globuline (*8*); Nicht-Reserveproteine (*9*) (nach *Payne*, et al. 1985)

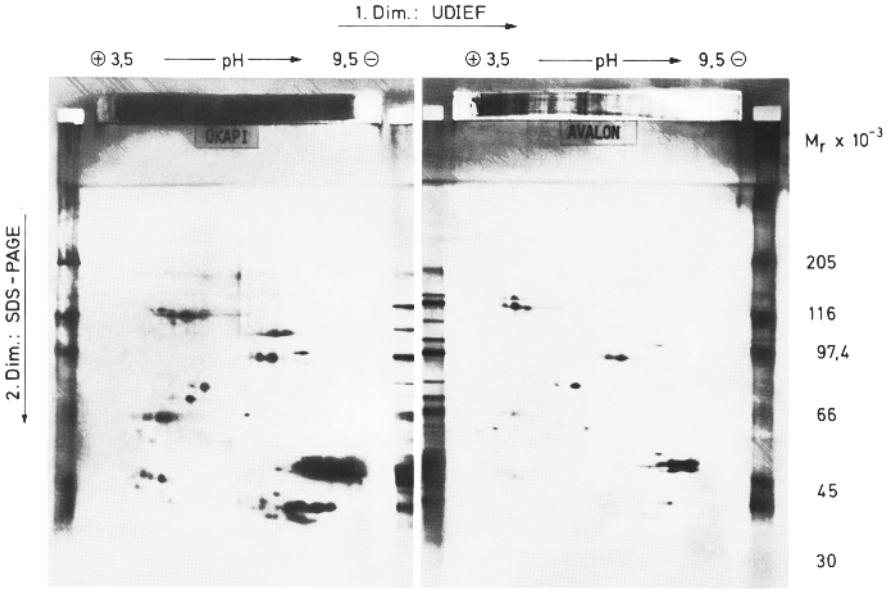


Abb. 15.4. Zweidimensionale elektrophoretische Trennung der Glutenine[a] der Weizensorten *Okapi* (B4) und *Avalon* (A6)[b] (nach *Krause* et al., 1988).
1. Dimension: Isolelektrisches Fokussieren in ultradünner (0,25 mm) Schicht (UDIEF), pH 3,5–9,5; 8 mol/l Harnstoff.
2. Dimension: Polyacrylamidgelelektrophorese in Gegenwart von Natriumdodecylsulfat und Mercaptoethanol (SDS-PAGE).
[a] Rückstand nach Extraktion des entfetteten Mehles mit Wasser, Salzlösung und wäßrigem Ethanol.
[b] Hinter den Sorten sind in Klammern die Backqualitätsgruppen aufgeführt (Brotvolumenausbeute bei A6: mittel bis hoch, bei B4: niedrig bis mittel).

Tabelle 15.11. Bezeichnungen für *Osborne*-Fraktionen

Fraktion	Weizen	Roggen	Hafer	Gerste	Mais	Reis	Hirse
Albumin	Leukosin						
Globulin	Edestin						
Prolamin	Gliadin	Secalin	Avenalin	Hordein	Zein	Oryzin	Kafirin
Glutelin	Glutenin	Secalinin	Avenin	Hordenin	Zeanin	Oryzenin	

Tabelle 15.12. Proteinverteilung (%)[a] auf die *Osborne*-Fraktionen[b]

Fraktionen	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Reis	Hirse	Mais
Albumine	14,7	44,4	12,1	20,2	10,8	18,2	4,0
Globuline	7,0	10,2	8,4	11,9	9,7	6,1	2,8
Prolamine	32,6	20,9	25,0	14,0	2,2	33,9	47,9
Gluteline[c]	45,7	24,5	54,5	53,9	77,3	41,8	45,3

[a] Berechnet aus Aminosäureanalysen.
[b] Aschegehalt der untersuchten Mehle (% bezogen auf Trockenmasse): Weizen (0,55), Roggen (0,97), Gerste (0,96), Hafer (1,87), Reis (1,0), Hirse (1,10), Mais (0,33).
[c] Proteinrückstand nach Extraktion der Prolamine.

hiert hat. Im Rückstand verbleiben die *Gluteline*. Ihre weitere Trennung in zwei Unterfraktionen ist möglich, indem zunächst die gesamten, im Rückstand verbleibenden Proteine unter Reduktion der Disulfidbindungen, z.B. mit Dithioerythrit, bei 60 °C in 50%igem wäßrigen 1-Propanol gelöst werden. Bei Erhöhung der Propanolkonzentration auf 60% fallen die hochmolekularen (HMW-)Untereinheiten (cf. 15.2.1.3.1) aus, während die niedermolekularen (LMW-) Untereinheiten (cf. 15.2.1.3.3) in Lösung bleiben. Die weitere Trennung der *Osborne*-Fraktionen und -Unterfraktionen in die Komponenten ist analytisch mit elektrophoretischen Methoden (cf. Abb. 15.3, 15.4) und analytisch sowie präparativ mit RP-HPLC möglich (cf. Abb. 15.5–15.8).

In der Literatur werden die *Osborne*-Fraktionen der verschiedenen Getreidearten häufig mit eigenen Namen versehen (Übersicht in Tab. 15.11). Da die Vielfalt der Bezeichnungen nur verwirrt und der falsche Eindruck entstehen könnte, es handele sich um einheitliche Proteine, werden bevorzugt im folgenden die oben angegebenen allgemeinen Bezeichnungen gegebenenfalls unter Zusatz der Quelle verwendet, z.B. Weizenglutelin. Die Albumine und Globuline stammen wahrscheinlich in erster Linie aus Resten des Cytoplasmas und anderen subzellulären Fraktionen, die an der Genese des Korns beteiligt sind. Auch Enzyme kommen in den ersten beiden *Osborne*-Fraktionen vor. Bei den Prolaminen und Glutelinen handelt es sich um Reserveproteine.

Die Getreidearten enthalten unterschiedliche Mengen an *Osborne*-Fraktionen (Tab. 15.12). Weizen weist den höchsten Gehalt an Prolaminen auf, der nur von Mais annähernd erreicht wird. Bei Roggen ist der Anteil der Albuminfraktion am höchsten und bei Mais am niedrigsten. Durch den hohen Proteingehalt ist die Menge der Albumine im Hafer vergleichbar mit der im Roggen. Im Gehalt an Glutelinen stehen Hafer und Reis vor Weizen, die Werte für Roggen, Hirse und Mais liegen weit darunter.

Nur die Aminosäurezusammensetzung der Prolamine (Tab. 15.13) steht in Beziehung zu der in Abb. 15.1 dargestellten botanischen Verwandtschaft der Getreidearten. Sie ist sehr ähnlich bei Weizen, Roggen und Gerste. Hafer steht in seiner Prolaminzusammensetzung zwischen den *Triticeae* und den übrigen Getreidearten: Der Glx-Gehalt entspricht dem der *Triticeae*, der Pro- und Leu-Gehalt liegt wesentlich tiefer bzw. höher, ähnlich wie bei Reis, Hirse und Mais. Letztere sind in den Aminosäurespektren weder untereinander noch mit den *Pooideae* verwandt.

Tabelle 15.13. Aminosäurezusammensetzung (mol-%) der *Osborne*-Fraktionen verschiedener Getreidearten

Aminosäure	Albumine						
	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Reis	Hirse	Mais
Asx	9,7	8,8	10,2	10,2	9,9	11,0	16,7
Thr	3,8	4,0	4,7	4,4	4,6	5,0	4,4
Ser	6,2	6,2	6,4	8,9	6,5	6,3	6,2
Glx	20,9	22,1	13,8	12,4	14,2	12,1	12,4
Pro	9,3	12,0	7,4	6,1	4,6	5,1	8,6
Gly	6,9	6,6	9,7	12,6	9,8	10,0	9,7
Ala	6,9	6,5	8,2	7,6	9,4	10,5	10,0
Cys	3,2	2,3	3,8	6,8	1,9	1,4	1,8
Val	6,0	5,2	6,3	4,7	6,3	6,4	4,8
Met	1,6	1,3	2,0	1,2	1,7	2,0	1,1
Ile	3,3	3,4	3,3	2,7	3,7	3,3	3,0
Leu	6,4	6,3	5,9	5,5	6,9	6,5	5,1
Tyr	2,8	2,4	3,4	3,2	3,1	3,0	3,8
Phe	3,1	3,9	2,6	2,7	3,2	3,1	2,0
His	1,8	1,7	1,7	1,6	2,3	2,3	2,1
Lys	3,0	2,9	4,3	4,5	5,0	5,6	3,9
Arg	4,0	3,6	4,5	3,7	6,1	5,7	3,9
Trp	1,1	0,8	1,8	1,2	0,8	0,7	0,5
Amidgruppen	21,3	23,4	14,0	14,4	11,9	13,4	20,4
Aminosäure	Globuline						
	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Reis	Hirse	Mais
Asx	7,7	6,8	8,6	7,9	6,5	7,8	9,1
Thr	4,6	4,6	4,8	4,3	2,9	4,5	5,2
Ser	6,6	6,9	6,5	6,9	7,0	8,1	7,5
Glx	15,2	17,0	12,9	16,0	14,6	12,1	10,7
Pro	6,9	7,8	6,8	5,3	5,6	5,2	5,6
Gly	8,3	8,7	9,5	9,4	10,2	9,3	10,3
Ala	7,5	7,6	8,3	7,4	8,0	9,7	10,7
Cys	3,6	2,1	3,0	2,4	4,1	3,5	3,2
Val	6,8	6,3	6,8	6,5	6,1	6,3	6,2
Met	2,0	1,5	1,4	1,3	4,4	0,9	1,5
Ile	3,8	3,9	3,1	4,1	2,6	3,6	4,1
Leu	7,3	6,9	7,5	7,0	6,2	6,8	6,5
Tyr	2,9	2,3	2,7	2,7	3,7	3,0	2,6
Phe	3,1	3,6	3,3	4,0	2,8	3,3	3,2
His	2,4	2,5	2,2	2,4	2,2	2,9	2,3
Lys	4,0	4,3	4,7	4,4	2,4	4,0	4,6
Arg	6,4	6,5	7,0	7,3	9,8	8,2	6,0
Trp	0,9	0,7	0,9	0,7	0,9	0,8	0,7
Amidgruppen	13,9	14,6	9,6	14,5	10,4	11,3	11,2

Tabelle 15.13. (Fortsetzung)

Aminosäure	Prolamine						
	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Reis	Hirse	Mais
Asx	2,7	2,4	1,7	2,3	7,3	6,8	4,9
Thr	2,3	2,6	2,1	2,3	2,9	3,8	3,1
Ser	5,9	6,6	4,6	3,8	7,5	6,4	6,9
Glx	37,1	35,4	35,3	34,1	19,6	21,8	19,4
Pro	16,6	18,4	23,0	10,2	5,1	7,8	10,2
Gly	2,9	4,5	2,2	2,7	5,8	1,5	2,6
Ala	2,8	3,0	2,3	5,5	9,1	13,5	13,6
Cys	2,2	2,2	1,9	3,3	0,8	1,1	1,0
Val	4,2	4,4	3,9	7,7	6,9	6,4	4,0
Met	1,1	1,0	0,9	2,1	0,5	1,7	1,1
Ile	4,1	3,0	3,6	3,3	4,6	5,2	3,9
Leu	6,9	5,8	6,1	10,6	11,8	13,4	18,5
Tyr	2,0	1,7	2,3	1,7	6,1	2,1	3,6
Phe	4,6	4,5	5,8	5,3	4,8	4,9	4,9
His	1,7	1,2	1,2	1,1	1,5	1,3	1,1
Lys	0,8	1,0	0,5	1,0	0,5	0,0	0,0
Arg	1,7	1,9	2,0	2,7	4,7	0,8	1,2
Trp	0,4	0,4	0,6	0,3	0,5	1,5	0,0
Amidgruppen	37,5	34,7	34,9	31,6	23,3	28,6	23,0
Aminosäure	Gluteline[a]						
	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Reis	Hirse	Mais
Asx	3,7	7,1	4,9	9,3	9,5	7,6	5,5
Thr	3,6	4,7	4,2	4,2	4,2	5,1	4,2
Ser	7,3	6,9	6,7	6,6	6,7	5,9	6,1
Glx	30,1	19,7	24,2	19,0	15,5	16,8	16,0
Pro	11,9	9,4	14,2	5,5	5,1	8,4	11,5
Gly	7,9	9,2	6,4	7,9	7,4	6,9	6,9
Ala	4,4	7,3	5,6	6,5	7,9	10,1	9,4
Cys	1,4	0,8	0,5	1,2	1,2	1,7	1,8
Val	4,8	5,9	7,2	6,2	7,0	6,6	6,1
Met	1,3	1,6	1,3	1,3	2,4	1,6	2,8
Ile	3,5	3,7	4,0	4,6	4,5	4,1	3,4
Leu	6,9	7,4	7,5	7,8	8,4	9,1	10,9
Tyr	2,4	2,3	1,7	2,8	3,6	2,9	2,9
Phe	3,6	3,8	4,0	4,8	4,3	3,7	3,3
His	1,8	2,0	2,0	2,4	2,1	2,3	3,3
Lys	2,1	4,0	2,8	3,2	3,3	3,1	2,4
Arg	2,7	3,8	2,5	6,0	6,1	3,5	3,2
Trp	0,6	0,4	0,3	0,7	0,8	0,6	0,3
Amidgruppen	31,0	21,3	23,6	20,2	16,6	17,0	16,4

[a] Proteinrückstand nach Extraktion der Prolamine.

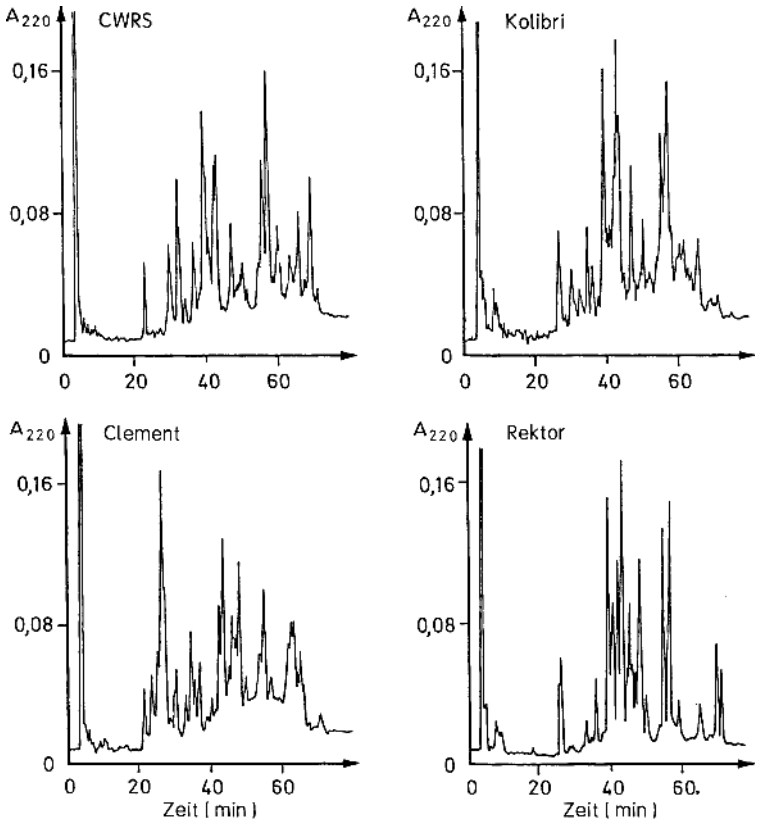


Abb. 15.5. RP-HPLC der Gliadinfraktionen verschiedener Weizensorten[a] an Synchro Pac C_{18} (50 °C, wäßriges 2-Propanol/Trifluoressigsäure/Acetonitril; 22–34 min: ω-Gliadine, 33–51 min: α-Gliadine, 52–72 min: γ-Gliadine; nach *Wieser* et al., 1987)
[a] CWRS (Canadian Western Red Spring) ist eine Herkunftsbezeichnung.

Die *Triticeae*, die in der Aminosäurezusammensetzung der Prolamine weitgehend übereinstimmen, können auch Zöliakie verursachen (cf. 15.1.6). Im Vergleich zu den Prolaminen der übrigen Getreidearten besitzen sie in dieser Proteinfraktion einen wesentlich höheren Glx- und Pro-Anteil. Es wird vermutet, daß die daraus sich ergebenden Unterschiede in der Struktur der Prolamine für die Auslösung von Zöliakie verantwortlich sind.

15.2.1.3 Proteinkomponenten des Weizenklebers

Die Fraktionierung der im Weizen vorkommenden Proteine nach *Osborne* ergibt etwa im Verhältnis 1:1 Prolamine und Gluteline. Beide Fraktionen leisten in hydratisierter Form unterschiedliche Beiträge zu den rheologischen Eigenschaften eines Teiges: Die Prolamine werden als „Lösungsmittel" für die Gluteline angesehen und vorwiegend für die Viskosität, die hochmolekularen, fibrillären Gluteline dagegen für die Festigkeit und Elastizität verantwortlich gemacht. Kodiert werden die Kleberproteine durch neun komplexe Genloci auf den langen (LA) und kurzen Armen (KA) der Chromosomen des Weizengenoms. Im einzelnen sind das die Orte Glu-A1, Glu-B1 und Glu-D1 (LA) für die *hochmolekularen Gluteninuntereinheiten*, Gli-A1, Gli-B1 und Gli-D1 (KA) für die *niedermolekularen Gluteninuntereinheiten* sowie für die ω- und γ-*Gliadine*, und Gli-A1, Gli-B2 und Gli-D2 (KA) für die α-*Gliadine*. Sortenunterschiede sind durch differen-

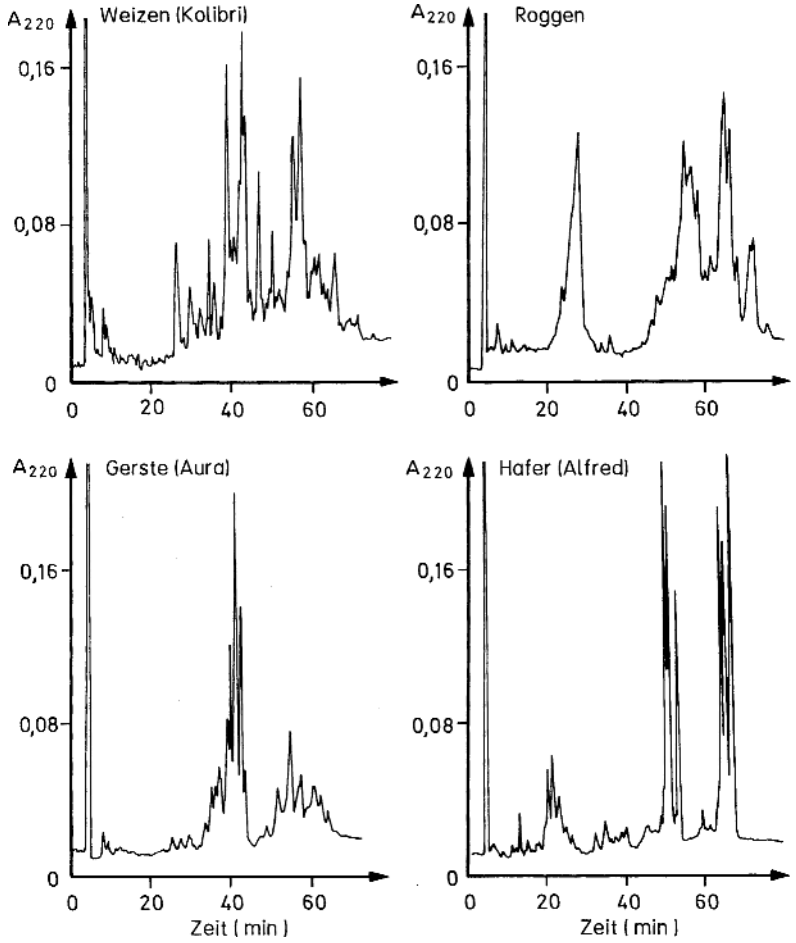


Abb. 15.6. RP-HPLC der Prolaminfraktionen verschiedener Getreidearten (Bedingungen wie in Abb. 15.5; *Weizen* 26–30 min: ω-Gliadine, 32–50 min: α-Gliadine, 54–71 min: γ-Gliadine; *Roggen* 21–37 min: ω-Secaline, 45–77 min: γ-Secaline; *Gerste* 32–44 min: C-Hordeine, 46–66 min: B-Hordeine; *Hafer* 49–55 min/62–69 min: Avenine; nach *Wieser, Belitz*, 1989)

te Allele bedingt, wobei die relative Bedeutung der genannten Genloci in der Reihe Glu-1 > Gli-1 > Gli-2 abnimmt.

Durch zweidimensionale Elektrophorese (isoelektrisches Fokussieren/Polyacrylamidgelelektrophorese in Gegenwart von Mercaptoethanol und Natriumdodecylsulfat) lassen sich die Kleberproteine in viele Komponenten trennen. Abb. 15.3 gibt einen schematischen Überblick über die Lage der wichtigen Proteingruppen in einem zweidimensionalen Elektropherogramm, und Abb. 15.4 zeigt als Beispiel die Elektropherogramme der Glutenine von zwei Weizensorten.

Trennungen der Kleberproteine bis zu den Komponenten im analytischen und mikropräparativen Maßstab sind durch RP-HPLC möglich. Im allgemeinen wird dabei von den *Osborne*-Fraktionen bzw. -Unterfraktionen ausgegangen.

Die *Prolamine* des Weizens lassen sich auf diese Weise in ω-, α- und γ-Gliadine trennen (Abb. 15.5), wobei verschiedene Weizensorten unterschiedliche Muster liefern. Charakteristisch ist z.B. der hohe ω-Gliadinanteil bei den für klebrige Teige bekannten Sorten Clement und Maris Huntsman.

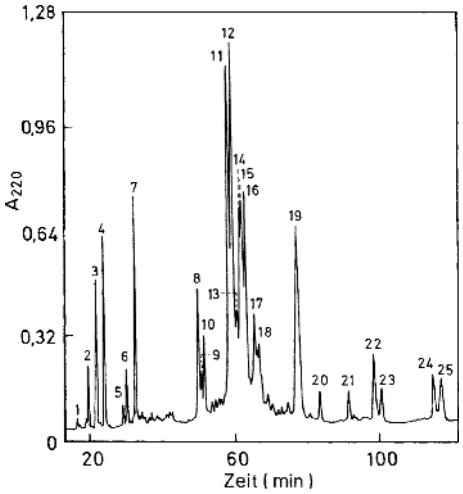


Abb. 15.7. RP-HPLC der niedermolekularen (LMW-) Untereinheiten von Weizenglutelin der Sorte Rektor an Nucleosil C_{18} (60 °C, wäßriges 2-Propanol/Trifluoressigsäure/Acetonitril; die Proteinfraktion wurde nach den Prolaminen mit 70%igem wäßrigem Ethanol/0,5% Dithioerythrit bei pH 7,6 und 4 °C aus dem Rückstand extrahiert; Peaks 2–4, 5–7: ω5-, ω1,2-Gliadine, Peaks 8–17: LMW-Untereinheiten; Peaks 20–25: γ-Gliadine oder verwandte Proteine; nach *Wieser* et al., 1990)

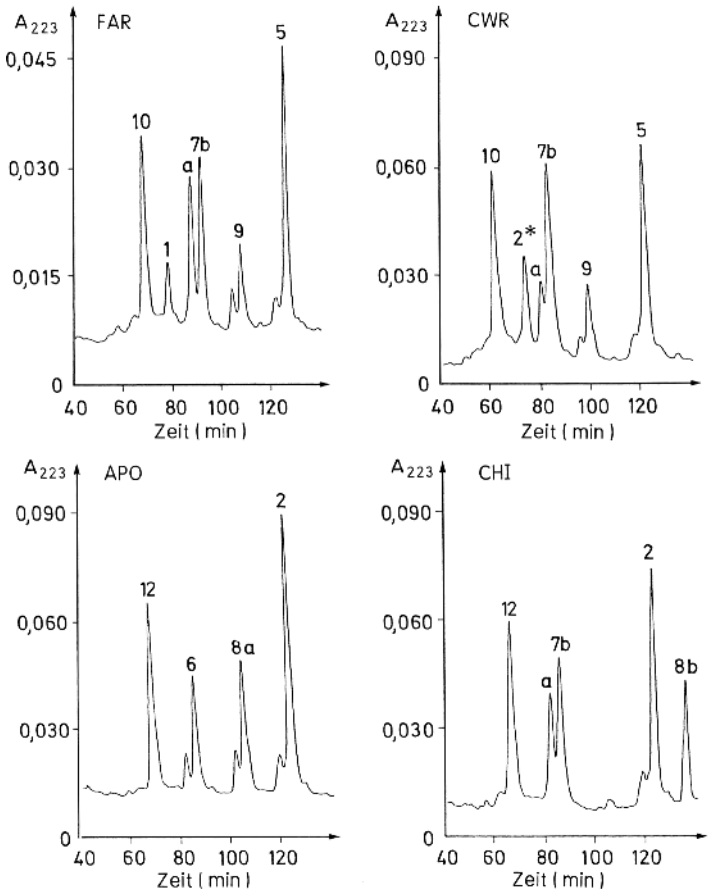


Abb. 15.8. RP-HPLC der hochmolekularen (HMW-)Untereinheiten der Gluteline verschiedener Weizensorten an Nucleosil C_8 (60 °C, Harnstoff/Trifluoressigsäure/ Acetonitril/Dithioerythrit; Numerierung der Peaks: *1--7* (x-Typ), *8--12* (y-Typ); FAR: Farmer, CWR: Canadian Western Red Spring, APO: Apollo, CHI: Chinese Spring; nach *Seilmeier* et al., 1991)

Die Prolaminmuster anderer Getreidearten weichen stark vom Weizen ab (Abb. 15.6). Bei *Roggen* folgen auf die hydrophilen ω-Secaline die hydrophoben γ-Secaline, während der Bereich mittlerer Hydrophobität im Gegensatz zu Weizen (α-Gliadine) nicht besetzt ist. Bei *Gerste* fehlt eine hydrophile Fraktion: Auf die im mittleren Bereich eluierten C-Hordeine folgen die hydrophoben B-Hordeine. Das Chromatogramm von *Hafer* wird durch zwei nahe beieinanderliegende hydrophobe Fraktionen bestimmt.

Die *niedermolekularen Untereinheiten der Weizengluteline* liefern ebenfalls ein komponentenreiches Chromatogramm (Abb. 15.7), das außerdem ω5-, ω1,2- und γ-Gliadine enthält, die bei der Vorfraktionierung aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten (cf. 15.2.1.2) nicht abgetrennt werden.

Die *hochmolekularen Untereinheiten der Weizengluteline* zeigen sortentypische Proteinmuster (Abb. 15.8).

Aufgrund der vorliegenden Daten über die Struktur der Kleberproteine lassen sich drei Hauptgruppen bilden, die aus einigen Untergruppen bestehen: Eine *hochmolekulare Gruppe* mit den HMW-Untereinheiten der Glutenine, eine *Gruppe mittleren Molekulargewichts* mit den ω5- und den ω1,2-Gliadinen und eine *niedermolekulare Gruppe* mit den α- und γ-Gliadinen sowie den LMW-Untereinheiten der Glutenine. Die Eigenschaften der genannten Proteingruppen sind in Tab. 15.14 zusammengefaßt, die Aminosäurezusammensetzung folgt aus Tab. 15.15.

15.2.1.3.1 Hochmolekulare Gruppe (HMW-Untereinheiten von Glutenin)

Tab. 15.15 zeigt, daß die HMW-Untereinheiten von Glutenin die einzigen Kleberproteine sind, bei denen nicht Pro (ca. 12%) in der Rangfolge der Aminosäuren nach Glx (ca. 36%) an zweiter Stelle steht, sondern Gly (ca. 19%). Des weiteren zeichnen sich die Proteine durch den höchsten Gehalt an Tyr (ca. 6%) und Thr (ca. 3,5%) sowie den niedrigsten Gehalt an Phe (ca. 0,3%) und Ile (ca. 0,8%) aus.

Die in Tab. 15.16 angegebene N-terminale Aminosäuresequenz, die Folge EGEASRQLQC, gilt für alle bisher bekannten HMW-Untereinheiten und variiert nur in Position 6 (E, K, G). Aus den bisher bekannten Gesamtsequenzen kann abgeleitet werden, daß die HMW-Untereinheiten aus drei Abschnitten bestehen (A–C in Tab. 15.17): Die N- und C-terminalen Abschnitte sind durch das Vorkommen von Cys und von Aminosäuren mit geladenen Seitenketten gekennzeichnet und enthalten keine wiederkehrenden Sequenzen. Der mittlere Abschnitt besteht aus wiederkehrenden Sequenzen mit der Peptideinheit QQPGQG als Rückgrat und aus Einschüben mit den Folgen YYPTSP, QQG und QPG. Sie bestimmt weitgehend die Besonderheit der Aminosäurezusammensetzung (hoher Gly- und Tyr-Gehalt. Die einzelnen HMW-Untereinheiten unterscheiden sich vorwiegend durch die Substitution einzelner Aminosäurereste sowie durch die Anzahl und Anordnung der wiederkehrenden Peptideinheiten.

Die aus den bekannten Gesamtsequenzen berechneten relativen Molekülmassen (M_r) betragen 67 000–88 000, während die aus der SDS-PAGE abgeleiteten Molekülmassen 35–40% höher liegen (Tab. 15.14). Aufgrund von typischen Unterschieden in den N-terminalen und mittleren Sequenzabschnitten können die HMW-Untereinheiten zwei Untergruppen (x-Typ, M_r = 83 000–88 000; y-Typ, M_r = 67 000–74 000) zugeordnet werden (Tab. 15.14 u. 15.17). Diese Proteine sind dadurch determiniert, daß auf den Chromosomen der Gruppe 1 (1A, 1B, 1C; cf. 15.1.2) jeweils zwei Gene lokalisiert sind, die für die HMW-Untereinheiten vom Typ-x und Typ-y codieren, z.B. enthält 1D die Gene 1Dx und 1Dy. In Weizensorten sind aber nicht alle Gene exprimiert. Verbreitet sind die allelen Paare 1Dx2 und 1Dy12 sowie 1Dx5 und 1Dy10. Auch die Paare 1Bx6 und 1By8 sowie 1Bx7 und 1By9 sind häufig anzutreffen. Die Abb. 15.8 und 15.9 geben einen Einblick in das Vorkommen der entsprechenden HMW-Untereinheiten 2, 5, 6–10 und 12 in einer Reihe von Weizensorten. In Tab. 15.17 sind die Aminosäuresequenzen der Untereinheiten 1Dx5 und 1By9 angegeben.

15.2.1.3.2 Gruppe mittleren Molekulargewichts (ω5-Gliadine, ω1,2-Gliadine)

Die Gruppe der ω-Gliadine ist durch hohe Werte von Glx, Pro und Phe charakterisiert (Tab. 15.15).

Tabelle 15.14. Klassifizierung und Eigenschaften der Kleberproteine

Gruppe	HMW		MMW		LMW		
	HMW-Untereinheiten		ω-Gliadine		α-Gliadine	γ-Gliadine	LMW-Untereinheiten
	x-Typ	y-Typ	ω5	ω1,2			
$M_r \times 10^{-3}$ (SDS-PAGE)[a]	104–124	90–102	66–79	55–65	32	38–42	36–44
$M_r \times 10^{-3}$ (Sequenz)[b]	83–88	67–74	44–55[c]	34–44[c]	28–35	31–35	32–39
Anzahl Aminosäurereste	770–827	627–684	n.a.	n.a.	262–298	272–308	281–333
Anteil an Kleberproteinen	4–9%	3–4%	3–6%	4–7%	28–33%	23–31%	19–25%
Anzahl Cysteinreste	4	7	0	0	6	8	8
μmol Cys/g Mehl	0,3	0,3	0	0	6,0	6,7	5,0

[a] Ergebnis der Elektrophorese.
[b] Berechnet aus der Aminosäuresequenz.
[c] Bestimmt mit MALDI-TOF Massenspektrometrie.
n.a., nicht analysiert.

Tabelle 15.15. Aminosäurezusammensetzung[a] von Proteingruppen aus Weizenkleber (Sorte Rektor)

	HMW-Untereinheiten von Glutenin	ω5-Gliadine	ω1,2-Gliadine	LMW-Untereinheiten von Glutenin	α-Gliadine	γ-Gliadine
Asx	0,7–0,9	0,3–0,5	0,5–1,3	0,7–1,5	2,7–3,3	1,9–4,0
Thr	3,2–3,8	0,4–0,6	0,8–2,3	1,8–2,9	1,5–2,3	1,6–2,4
Ser	6,4–8,4	2,6–3,3	5,8–6,3	7,7–9,5	5,3–6,6	4,9–6,8
Glx	35,9–37,0	55,4–56,0	42,5–44,9	38,0–41,9	35,8–40,4	34,2–39,1
Pro	11,2–12,8	19,7–19,8	24,8–27,4	14,0–16,2	15,0–16,6	15,8–18,4
Gly	18,2–19,8	0,6–0,8	0,9–2,1	2,3–3,2	1,9–3,2	2,0–3,0
Ala	2,9–3,5	0,2–0,3	0,3–1,3	1,7–2,3	2,6–4,1	2,8–3,5
Cys	0,6–1,3	0,0	0,0	1,9–2,6	1,9–2,2	2,2–2,8
Val	1,6–2,7	0,3	0,6–1,4	3,8–5,3	4,2–4,9	4,4–5,4
Met	0,1–0,3	0,0	0,0–0,3	1,2–1,6	0,4–0,9	1,2–1,6
Ile	0,7–1,1	4,3–4,7	1,9–3,5	3,6–4,4	3,6–4,6	4,0–4,6
Leu	3,1–4,3	2,7–3,3	3,9–5,3	5,3–7,5	6,5–8,7	6,4–7,3
Tyr	5,1–6,4	0,6–0,7	0,8–1,5	0,9–1,9	2,3–3,2	0,6–1,4
Phe	0,2–0,5	9,0–9,5	7,6–8,1	3,8–5,5	2,9–3,9	4,7–5,6
His	0,8–1,9	1,3–1,4	0,6–1,1	1,3–1,8	1,4–2,8	1,1–1,5
Lys	0,7–1,1	0,4–0,5	0,3–0,6	0,2–0,6	0,2–0,6	0,4–0,9
Arg	1,6–2,1	0,5–0,6	0,5–1,4	1,5–2,1	1,7–2,9	1,2–2,9

[a] mol-% (ohne Trp)

Tabelle 15.16. N-terminale Sequenzen der Proteingruppen aus Weizenkleber

	Position 5 10
HMW-Untereinheiten von Glutenin	E G E A S R Q L Q C E G K
ω5-Gliadine	S R L L S P R G K E Q
ω1,2-Gliadine	– – – – – – – – K E L Q S A R Q L N P S N K E
LMW-s[a]:	S H I P G L E R P S C
LMW-m[a]:	M E T S H I P G L E C
α-Gliadine	V R V P V P Q L Q P F P
γ-Gliadine	N M Q V D P S G Q V I S A

[a] Der LMW-Typ wird nach der ersten Aminosäure in der Sequenz, Serin (s) bzw. Methionin (m), bezeichnet.

Der Anteil der meisten übrigen Aminosäuren ist kleiner als bei den anderen Gruppen, und die schwefelhaltigen Aminosäuren Cys und Met fehlen oder sind nur spurenweise vorhanden. Gesamtsequenzen wurden bisher nicht beschrieben, doch liegen einige Informationen über partielle Sequenzen vor. Die ω-Gliadine können in zwei Untergruppen, den ω5-Typ und den ω1,2-Typ, unterteilt werden. Diese Nomenklatur beruht auf der unterschiedlichen Mobilität bei der sauren PAGE.

Die *ω5-Gliadine* sind durch einen extrem hohen Anteil von Glx (ca. 56%) und durch einen relativ hohen Anteil von Phe (ca. 9%) gekennzeichnet. Der Gehalt an Pro (ca. 20%) liegt tiefer als beim ω1,2-Typ, jedoch deutlich höher als bei den übrigen Gruppen. Diese drei Aminosäuren haben einen Anteil von etwa 85% am gesamten Protein. ω5-Gliadine sind frei von schwefelhaltigen Aminosäuren, und der Gehalt an den übrigen Aminosäuren ist vergleichsweise niedrig. Auffällig ist, daß nur dieser Proteintyp mehr Ile (ca. 4,5%) als Leu (ca. 3%) enthält.

Die N-terminalen Sequenzen bestehen aus der Folge SRLLSPRGKELHT und sind für diese Proteingruppe typisch. Ab Position 14 beginnen offenbar wiederkehrende Sequenzen mit der Peptideinheit PQQQF. Hierin besteht ein klarer Unterschied zum ω1,2-Typ, der die typischen Differenzen in der Aminosäurezusammensetzung der beiden Untergruppen erklärt.

Bei der sauren PAGE haben die ω5-Gliadine eine größere Mobilität als die ω1,2-Gliadine, bei der SDS-PAGE dagegen eine geringere, wobei M_r zwischen 44 000 und 55 000 liegt (Tab. 15.14).

Im Vergleich zu den ω5-Gliadinen liegen bei den *ω1,2-Gliadinen* die Werte für Glx (ca. 43%), Phe (ca. 7,5%) und Ile (ca. 3%) tiefer (Tab. 15.14). Die meisten übrigen Werte sind erhöht, vor allem der Gehalt an Pro (ca. 26%), der innerhalb der Kleberproteingruppen weit an der Spitze steht.

Bei den N-terminalen Sequenzen existieren offenbar zwei Grundvarianten

a: ARQLNSNKELQS; b: KELQS, die bei unterschiedlicher Länge homolog sind und in eine wiederkehrende Sequenz münden. Die Variante a wurde häufiger bei ω2-Gliadinen und die Variante b häufiger bei ω1-Gliadinen gefunden. Die N-terminale Sequenz von ω5-Gliadinen stimmt in 6 Positionen mit Variante a überein. Die unmittelbar folgende wiederkehrende Sequenz besteht aus der Peptideinheit PQQPY, während die in diesem Proteintyp dominierende wiederkehrende Peptideinheit die Folge PQQPFPQQ zu sein scheint.

Bei der sauren PAGE haben die ω1,2-Gliadine die geringste Mobilität. Die Molekülmassen liegen im Bereich M_r = 34 000–44 000 (Tab. 15.14).

15.2.1.3.3 Niedermolekulare Gruppe (α-Gliadine, γ-Gliadne, LMW-Untereinheiten von Glutenin)

Die im Kleber mengenmäßig dominierende niedermolekulare Proteingruppe (Tab. 15.14) hat die ausgewogenste Aminosäurezusammensetzung. Die meisten Werte liegen zwischen denen der hoch- und mittelmolekularen Gruppe; höher sind nur die Gehalte an Cys, Val, Met und Leu (Tab. 15.15). Aus der Literatur sind zahlreiche Partial- und Gesamtsequenzen be-

Tabelle 15.17. Sequenzvergleich der HMW-Untereinheiten von Glutenin

*a) x-Typ (HMW-Untereinheit 1Dx5)**

N-terminale	1	E G E A S E Q L Q C F R E L Q E L Q E R E L K A C Q Q V M D Q Q L R D I S P E C			
Sequenz	41	H P V V V S P V A G Q Y E Q Q I V V P P K G G S F Y P G E T T P P Q Q L Q Q R I			
A*	81	F W G I P A L L K R			
Wiederkehrende	91	Y Y P S V T C P Q Q V S	448		Q Q P G Q G Q Q G
Sequenzen	103	Y Y P G Q A S P Q - R P G Q G	457		Q Q P G Q G Q Q G
B	117	Q - Q P G Q G Q Q G	466		Q Q P G Q G Q P G
	126	Y Y P - - T S P Q - Q P G Q W	475	Y Y P T S P	Q Q S G Q G
	138	Q - Q P E Q G Q P R	487		Q Q P G Q W
	147	Y Y P - - T S P Q - Q S G Q L	493		Q Q P G Q G Q P G
	159	Q Q P A Q G	502	Y Y P T S P	L Q P G Q G Q P G
	165	Q - Q P G Q G Q Q G	517	Y D P T S P	Q Q P G Q G
	174	Q - Q P G Q G Q P G	529		Q Q P G Q L
	183	Y Y P - - T S S Q L Q P G Q L	535		Q Q P A Q G Q Q G
	196	Q - Q P A Q G Q Q G	544		Q Q L A Q G Q Q G
	205	Q - Q P G Q A Q Q G	553		Q Q P A Q V Q Q G
	214	Q - Q P G Q G	562		Q R P A Q G Q Q G
	220	Q - Q P G Q G Q Q G	571		Q Q P G Q G Q Q G
	229	Q - Q P G Q G	580		Q Q L G Q G Q Q G
	235	Q - Q P G Q G Q Q G	589		Q Q P G Q G Q Q G
	244	Q - Q L G Q G Q Q G	598		Q Q P A Q G Q Q G
	253	Y Y P - - T S L Q - Q S G Q G Q P G	607		Q Q P G Q G Q Q G
	268	Y Y P - - T S L Q - Q L G Q G Q S G	616		Q Q P G Q G Q Q G
	283	Y Y P - - T S P Q Q P G Q G	625		Q Q P G Q G
	295	Q - Q P G Q L	631		Q Q P G Q G Q P W
	301	Q - Q P A Q G	640	Y Y P T S P	Q E S G Q G
	307	Q - Q P G Q G Q Q G	652		Q Q P G Q W
	316	Q - Q P G Q G Q Q G	658		Q Q P G Q G Q P G
	325	Q - Q P G Q G	667	Y Y L T S P	L Q L G Q G Q Q G
	331	Q Q P G Q G Q P G	682	Y Y P T S L	Q Q P G Q G
	340	Y Y P - - T S P Q - Q S G Q G Q P G	694		Q Q P G Q W
	355	Y Y P - - T S S Q - Q P T Q S	700		Q Q S G Q G Q H W
	367	Q - Q P G Q G Q Q G	709	Y Y P T S P	Q L S G Q G
	376	Q - Q V G Q G Q Q A	721		Q R P G Q W
	385	Q - Q P G Q G	727		L Q P G Q G Q Q G
	391	Q - Q P G Q G Q P G	736	Y Y P T S P	Q Q P G Q G
	400	Y Y P - - T S P Q - Q S G Q G Q P G	748		Q Q L G Q W
	415	Y Y L - - T S P Q - Q S G Q G	754		L Q P G Q G Q Q G
	427	Q - Q P G Q L	763	Y Y P T S L	Q Q T G Q G
	433	Q - Q S A Q G Q K G	775		Q Q S G Q G Q Q G
	442	Q - Q P G Q G	784	Y Y	
C-terminale Sequenz C	786	S S Y H V S V E H Q A A S L K V A K A Q Q L A A Q L P A M C R L E G G D A L			
	824	S A S Q			

kannt. Letztere wurden bis auf eine Ausnahme (A-Gliadin) ausschließlich von entsprechenden Nucleinsäuren abgeleitet. Anhand der bisher bekannten Daten können die niedermolekularen Kleberproteine drei Untergruppen (α-Gliadine, γ-Gliadine, LMW-Untereinheiten von Glutenin) zugeordnet werden. Wie Tab. 15.18 an drei Beispielen zeigt, bestehen die Gesamtsequenzen aus bis zu sieben unterschiedlich strukturierten Abschnitten: N-und C-terminaler Sequenz, Abschnitte I–V. Die einzelnen Proteine differieren einerseits in den N- und C-terminalen Sequenzen, den wiederkehrenden Sequenzen (Abschnitt I) und den Gln-reichen Sequenzen (Abschnitt IV), andererseits weisen sie lange, homologe Pro-arme Sequenzabschnitte auf. Letztere sind durch das häufige Vorkommen von Aminosäuren mit geladenen Seitenketten gekennzeichnet, außerdem enthalten sie, bis auf wenige Ausnahmen, alle schwefelhaltigen Aminosäuren. Die M_r dieser Proteingruppe liegt im Bereich von 28 000–39 000 (Tab. 15.14).

Wie Tab. 15.15 zeigt, differieren die α-*Gliadine* in der Aminosäurezusammensetzung insgesamt nur wenig von den γ-Gliadinen und LMW-Untereinheiten von Glutenin, weisen aber bei einzelnen Aminosäurewerten signifikante Unterschiede auf: Der Gehalt an Tyr (ca. 3%) liegt deutlich höher und der Gehalt an Met (ca. 0,7%) und Phe (ca. 3,4%) tiefer.

Tabelle 15.17. (Fortsetzung)

*b) y-Typ (HMW-Untereinheit 1By9)**

N-terminale	1	E G E A S R Q L Q C E R E L Q E S S L E A C R Q V V D Q Q L A G R L P W S T G L			
Sequenz	41	Q M R C C Q Q L R D V S A K C R P V A V S Q V V R Q Y E Q T V V P P K G G S F Y			
A[a]	81	P G E T T P L Q Q L Q Q V I F W G T S S Q T V Q G			
Wiederkehrende	106	Y Y P S V S S P Q Q G P	408		Q Q T R Q G
Sequenzen	118	Y Y P G Q A S P Q Q P G Q G	414		Q Q L E Q G
B	132	Q Q P G K W	420		Q Q P G Q G
	138	Q E L G Q G Q Q G	426		Q Q T R Q G
	147	Y Y P - - T S L H Q S G Q G Q Q G	432		Q Q L E Q G
	162	Y Y P - - S S L Q Q P G Q G	438		Q Q P G Q G Q Q G
	174	Q Q I G Q G Q Q G	447	Y Y P T S P Q Q S G Q G	
	183	Y Y P - - T S L Q Q P G Q G	459		Q Q P G Q S
	195	Q Q I G Q G Q Q G	465		Q Q P G Q G Q Q G
	204	Y Y P - - T S P Q H P G Q R	474	Y Y S S S L Q Q P G Q G L Q G	
	216	Q Q P G Q G	489	H Y P A S L Q Q P G Q G	
	222	Q Q I G Q G	501		H P G Q R
	228	Q Q L G Q G	506		Q Q P G Q G
	234	R Q I G Q G	512		Q Q P E Q G
	240	Q Q S G Q G Q Q G	518		Q Q P G Q G Q Q G
	249	Y Y P - - T S P Q Q L G Q G	527	Y Y P T S P Q Q P G Q G	
	261	Q Q P G Q W	539		K Q L G Q G Q Q G
	267	Q Q S G Q G Q Q G	548	Y P T S P Q Q P G Q G	
	276	Y Y P - - T S Q Q Q P G Q G Q Q G	560		Q Q P G Q G Q Q G
	291	Q Y P - - A S Q Q Q P G Q G Q Q G	569	H C P T S P Q Q T G Q A	
	306	Q Y P A S Q Q Q P G Q G Q Q G	581		Q Q P G Q G
	321	Q Y P - - A S Q Q Q P G Q G Q Q G	587		Q Q I G Q V
	336	H Y L - - A S Q Q Q P G Q G Q Q R	593		Q Q P G Q G Q Q G
	351	H Y P - A S L Q Q P G Q G Q Q G	602	Y Y P I S L Q Q S G Q G	
	366	H Y T - - A S L Q Q P G Q G Q Q G	614		Q Q S G Q G
	381	H Y P - - A S L Q Q V G Q G	620		Q Q S G Q G
	393	Q Q I G Q L G Q R	626		H Q L G Q G
	402	Q Q P G Q G	632		Q Q S G Q E Q Q G
			641	Y D	
C-terminale	643	N P Y H V N T E Q Q T A S P K V A K V Q Q P A T Q L P I M C R M E G G D A L			
Sequnez C	681	S A S Q			

[a] Die großen Buchstaben kennzeichnen die Sequenzabschnitte (cf. Abb. 15.12).
Die Ziffern geben die Positionen der am Zeilenanfang stehenden Aminosäuren in der Gesamtsequenz wieder. Die Abschnitte der wiederkehrenden Sequenzen sind nach bestmöglicher Homologie angeordnet (-: Zwischenraum zur Maximierung der Homologie). Cysteinreste (C) sind durch Fettdruck hervorgehoben.

* Die Numerierung der HMW-Untereinheiten (5 bzw. 9) entspricht Abb. 15.8 und 15.9.

Übereinstimmend sind auch die durch *Edman*-Abbau direkt bestimmten und von Nucleinsäuren abgeleiteten N-terminalen Sequenzen, für die bis auf wenige Variationen einzelner Aminosäurereste VRVPVPQLQPQN gefunden wurde (Tab. 15.16). Die wiederkehrenden Sequenzen bestehen aus der Peptideinheit QPQPFPPQQ-PYP, die meist fünfmal vorkommt und in einzelnen Aminosäureresten variiert wird (Tab. 15.18). Auf dieser Domäne beruht das ausgewogene Tyr/Phe-Verhältnis der α-Gliadine. Abweichend von den γ-Gliadinen und den LMW-Untereinheiten von Glutenin enthält α-Gli4adin zwischen den wiederkehrenden und Pro-armen Sequenzabschnitten eine Poly-Gln-Sequenz.

Im Vergleich zu den α-Gliadinen weisen die γ-*Gliadine* höhere Werte für Phe (ca. 5%) und Met (ca. 1,4%) und niedrigere Werte für Tyr (ca. 1%) auf (Tab. 15.15).

Die häufigste, direkt ermittelte oder aus Nucleinsäuren abgeleitete N-terminale Sequenz ist NMQVDPSGQV. Einzelne Positionen liegen modifiziert vor, z.B. Position 2 mit I (Tab. 15.16). Die wiederkehrenden Sequenzen bestehen aus den Peptideinheiten PQQPFPQ, in die Q, TQQ, LQQ oder PQQ eingeschoben sein können. Bis zu 15 Wiederholungen solcher Peptideinheiten kommen vor, die in einzelnen Resten variieren können (Tab. 15.18). Durch das Fehlen von Tyr in den wiederkehrenden Sequenzabschnitten

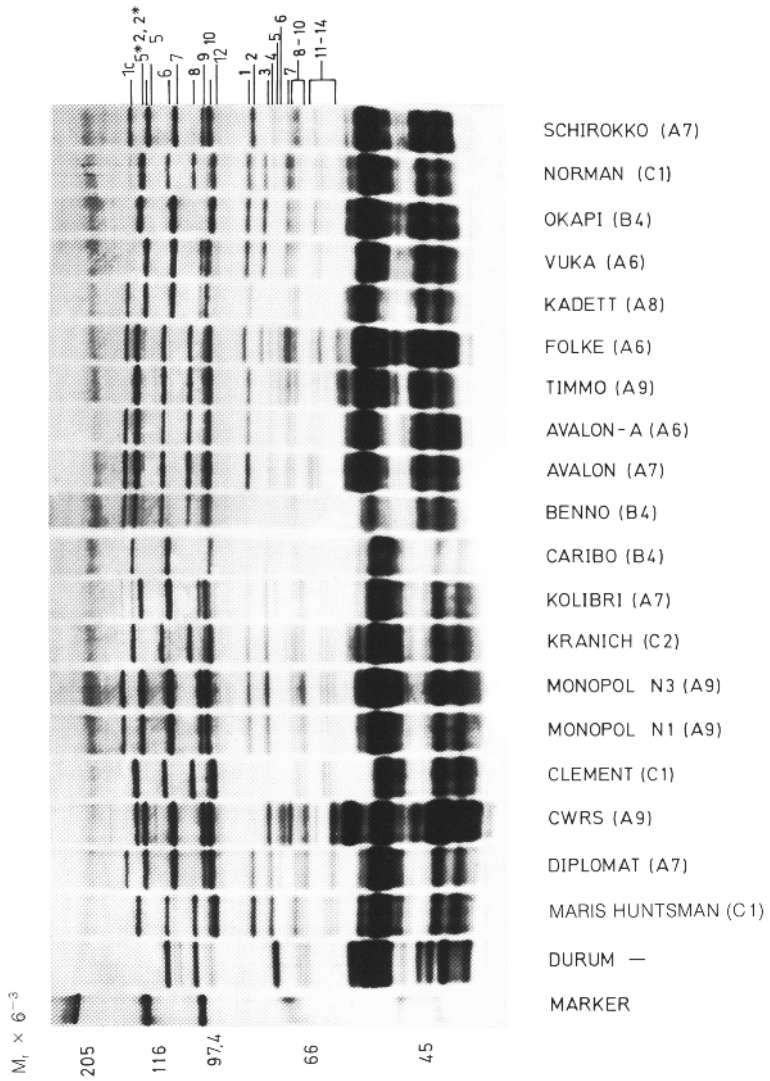


Abb. 15.9. Elektrophoretische Trennung der Glutenine[a] verschiedener Weizensorten[b] in Polyacrylamidgel in Gegenwart von Natriumdodecylsulfat und Mercaptoethanol (SDS-PAGE) (nach *Krause* et al., 1988)
[a] Rückstand nach der Extraktion von entfettetem Mehl mit Wasser, Salzlösung und wäßrigem Ethanol.
[c] Hinter den Sorten sind in Klammern die Backqualitätsgruppen aufgeführt (Brotvolumenausbeute sehr hoch: A9, hoch bis sehr hoch: A8, hoch: A7, mittel bis hoch: A6, mittel: B5, niedrig bis mittel: B4, niedrig: B3, sehr niedrig bis niedrig: C2, sehr niedrig: C1).
[c] Die Numerierung der HMW-Untereinheiten von Glutenin erfolgte in Abweichung von der zitierten Originalarbeit nach *Payne* et al. 1981 b: Band 1–7 (x-Typ), 8–12 (y-Typ)

verschiebt sich das Tyr/Phe-Verhältnis insgesamt auf ca. 1:5 (Tab. 15.15).

Die *LMW-Untereinheiten von Glutenin* heben sich von den α- und γ-Gliadinen durch höhere Werte für Ser (ca. 9%) und niedrigere Werte für Ala (ca. 2%) und Asx (ca. 1%) ab; die Werte für die übrigen Aminosäuren überschneiden sich (Tab. 15.15).

Tabelle 15.18. Sequenzvergleich[a] eines α-Gliadins (Klon 1 235), γ-Gliadins (Klon geneA) und einer LMW-Untereinheit (Klon LMW G-1D1)

N-terminale Sequenz	α-	1	V R V P V P Q L Q P Q N P S Q Q Q P Q E Q V P L M Q Q Q Q Q F P G						
	γ-	1	N M Q V D P F G Q V Q W P – Q Q Q P V L L						
	LMW	1	R C I P G L E R P W						
Wiederkehrende Sequenz I[b]		α-Gliadin		γ-Gliadin			LMW		
		34	Q Q E Q – F P – P Q Q P Y P				11	Q Q Q P L P P	
		46	H Q Q P – F P – S Q Q P Y P	21	P Q Q P F S Q		18	Q Q T - F P	
		58	Q P Q P – F P – P Q L P Y P	28	Q P Q Q T F P Q		23	Q Q P L F S	
		70	Q T Q P – F P – P Q Q P Y P	36	P Q Q T F P H		29	Q Q Q Q Q Q L – F P	
		82	Q P Q P Q Y P Q P Q Q P I S	43	Q P Q Q Q F P Q		38	Q Q P S F S	
				51	P Q Q P Q Q Q F L Q		44	Q Q Q P P F W	
				61	P Q Q P F P Q		51	Q Q Q P P F S	
				68	Q P Q Q P Y P Q		58	Q Q Q P I L P	
				76	Q P Q Q P F P Q		65	Q Q P P F S	
				84	T Q Q P Q Q L F P Q		71	Q Q Q Q L V L P	
				94	S Q Q P Q Q P Y P Q		79	Q Q P P F S	
				104	Q P Q Q P F P Q		84	Q Q Q Q P V L P	
				112	T Q Q P Q Q Q F P Q		93	P Q Q S P – F P	
				122	S Q Q P Q – P F P Q		100	Q Q Q Q Q H	
				131	P Q Q P Q Q S F P Q		106	Q Q L V	
				141	Q Q P S		110	Q Q Q – I – P	
Poly-Gln Sequenz (II)	α-	96	Q Q Q A Q Q Q Q Q Q Q Q						
Pro-arme Sequenz III	α-	108	T L Q Q I L Q Q Q L I P C R D V V L Q Q H N I A H A S S Q V L – – – – – Q Q S S Y						
	γ-	145	F I Q P S L Q Q Q L N P C K N L L L Q Q C R P V S L V S S L W – S M I W P Q S A C						
	LMW	115	V V Q P S I L Q Q L N P C K V F L Q Q Q C S P V A M P Q R L A R S Q M L Q Q S S C						
	α-		Q Q L Q Q L C C Q Q L F Q I P E Q S R C Q A I H N V V H A I I L						
	γ-		Q V M R Q Q C C Q Q L A Q I P Q Q L Q C A A I H S V V H S I S M						
	LMW		H V M Q Q Q C C Q Q L P Q I P Q Q S R Y E A I R A I I Y S I I L						
Gln-reiche Sequenz IV	α-	176	H H H Q Q Q Q Q Q P S S Q V S Y Q Q P Q E Q Y P S G Q V S F Q S S Q Q N						
	γ-	216	Q E Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q Q G M R I L L P L Y Q Q Q Q V G Q G T L						
	LMW	188	Q E Q Q Q V Q G S I Q S Q Q Q Q P Q Q L G Q C V S Q P Q Q Q S Q Q Q L G Q Q P Q Q Q Q						
Pro-arme Sequenz V	α-	212	P Q A Q G S V Q P Q Q L P Q F Q E I R N L A L Q T L P A M C N V Y I P P Y C S T T I A P F G						
	γ-	253	V Q G Q G I I Q P Q Q P A Q L E A I R S L V L Q T L P T M C N V Y V P P E C S I I K A P F A						
	LMW	231	L A Q G T F L Q P H Q I A Q L E V M T S I A L R I L P T M C S V N V P L Y R T T T S V P F G						
C-terminale Sequenz	α-	258	I F G T N						
	γ-	299	S I V T G I G G Q						
	LMW	277	V G T G V G A Y						

[a] Die Abschnitte der wiederkehrenden und prolinarmen Sequenzen sind nach bestmöglicher Homologie angeordnet (-: Zwischenraum zur Maximierung der Homologie). Cysteinreste (C) sind fett gedruckt.

[b] Römische Zahlen: Einteilung in Sequenz-Abschnitte (cf. Abb. 15.10)

Als N-terminale Sequenzen wurden für LMW-Untereinheiten die Folgen SHIPGL oder SCISGL (s-Typ) und METSCI oder METSHI (m-Typ) ermittelt. Aus den bisher bekannten Gesamtsequenzen kann man ersehen, daß die LMW-Untereinheiten von Glutenin typische N-terminale, C-terminale, Gln-reiche und wiederkehrende Sequenzabschnitte aufweisen (Tab. 15.18). In den übrigen Sequenzabschnitten entsprechen sie weitgehend den α- und γ-Gliadinen. Die wiederkehrenden Peptideinheiten bestehen am häufigsten aus der Folge Q_nPPFS mit n = 2–10. Diese Einheiten werden bis zu 20mal wiederholt, und das hydrophobe Tripeptid PPF wird teilweise variiert (z.B. durch PVL, PLP). Aus den wiederkehrenden Sequenzen resultiert der gegenüber α- und γ-Gliadinen erhöhte Anteil von Ser an der Gesamtzusammensetzung.

15.2.1.4 Struktur des Weizenklebers

15.2.1.4.1 Disulfid-Bindungen

α- und γ-Gliadine sind vorwiegend monomere Proteine, die infolgedessen nur intramolekulare Disulfidbindungen enthalten. Glutenine sind dagegen Protein-Aggregate aus HMW- und LMW-Untereinheiten mit Molmassen von etwa 200 000

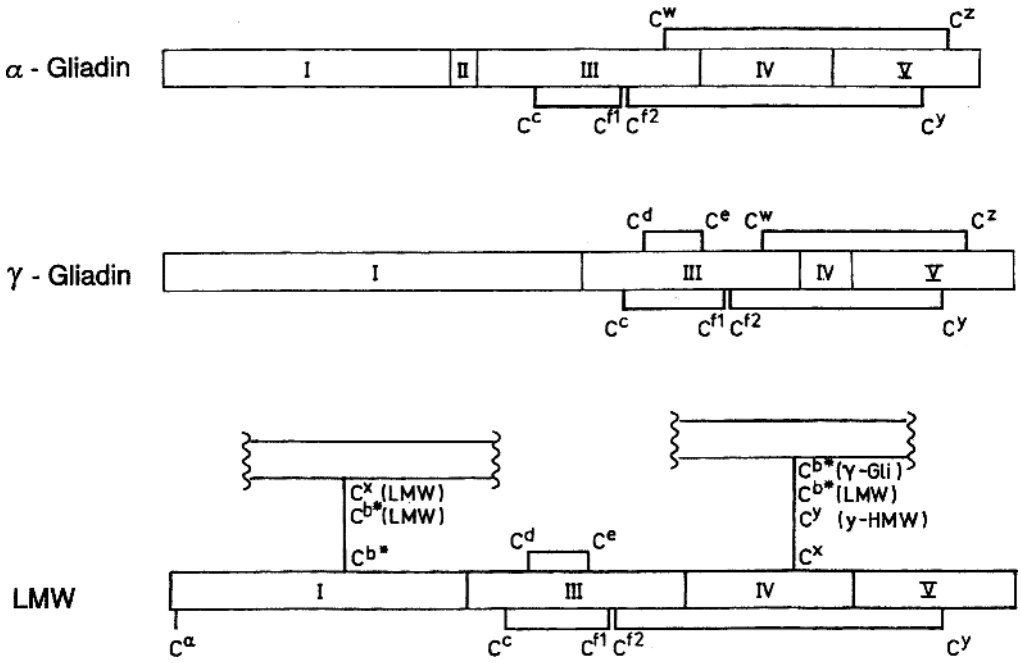


Abb. 15.10. Schematische Darstellung der Disulfid-Strukturen von α-Gliadinen, γ-Gliadinen und LMW-Untereinheiten (nach *Köhler* et al., 1993). Abschnitte *I–V* (cf. Tab. 15.18)

bis zu einigen Millionen, die durch intermolekulare Disulfidbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen und andere Kräfte stabilisiert werden.

Im vergangenen Jahrzehnt ist es gelungen, Ort und Art der Disulfidbindungen soweit aufzuklären, daß der Bauplan der Kleberproteine zu erkennen ist. Wir wollen zunächst α- und γ-Gliadine sowie LMW-Untereinheiten anhand von zwei sich ergänzenden Schemata betrachten. Abb. 15.10 zeigt, von welchen Cysteinresten intra- und intermolekulare Disulfidbindungen ausgehen. Abb. 15.11 verdeutlicht den Grad der Verwandtschaft in den Disulfidstrukturen.

In Abb. 15.10 u. Abb. 15.12 sind die Cysteinreste (C) im N-Terminus der Sequenz mit den ersten Buchstaben und die im C-Terminus mit den letzten Buchstaben des Alphabets markiert. Homologe Cysteinreste tragen denselben Buchstaben.

In den α- und γ-Gliadinen sind Disulfidbindungen in den Abschnitten III–V anzutreffen, in den LMW auch noch im Abschnitt I (Abb. 15.10). Im γ-Gliadin konzentrieren sich vier intramolekulare Disulfidbindungen auf einen relativ engen Sequenzbereich, so daß ein kompaktes Strukturelement aus den drei kleinen Ringen A, B, C und einem großen Ring D entsteht (Abb. 15.11 a). Die Disulfid-Struktur des α-Gliadins steht in Beziehung zu der des γ-Gliadins. Da die Disulfidbindung C^d/C^e fehlt (Abb. 15.10), öffnen sich die kleinen Ringe A und B zu einem größeren Ring AB (Abb. 15.11 b). LMW-Untereinheiten enthalten zwar die kleinen Ringe A und B, doch da die Disulfidbindung C^w/C^z fehlt (Abb. 15.10), weitet sich Ring D zum Ring CD (Abb. 15.11c).

Aus sterischen Gründen können die Cysteinreste C^{b*} und C^x in den LMW-Untereinheiten keine intramolekularen Disulfidbindungen eingehen, sondern stehen für intermolekulare Disulfidbindungen zur Verfügung, vorzugsweise mit anderen LMW- und HMW-Untereinheiten (Abb. 15.10).

HMW-Untereinheiten vom x-Typ enthalten vier und solche vom y-Typ sieben Cysteinreste (Tab. 15.17). Bis auf den Rest C^y im y-Typ liegen alle Reste in den Abschnitten A und C (Abb. 15.12). Im x-Typ bilden die Reste C^a und C^b eine intramolekulare Disulfidbindung (Abb. 15.12), C^d und C^z stehen für intermolekulare Verknüpfungen zur Verfügung. Der y-Typ enthält fünf Cysteinreste

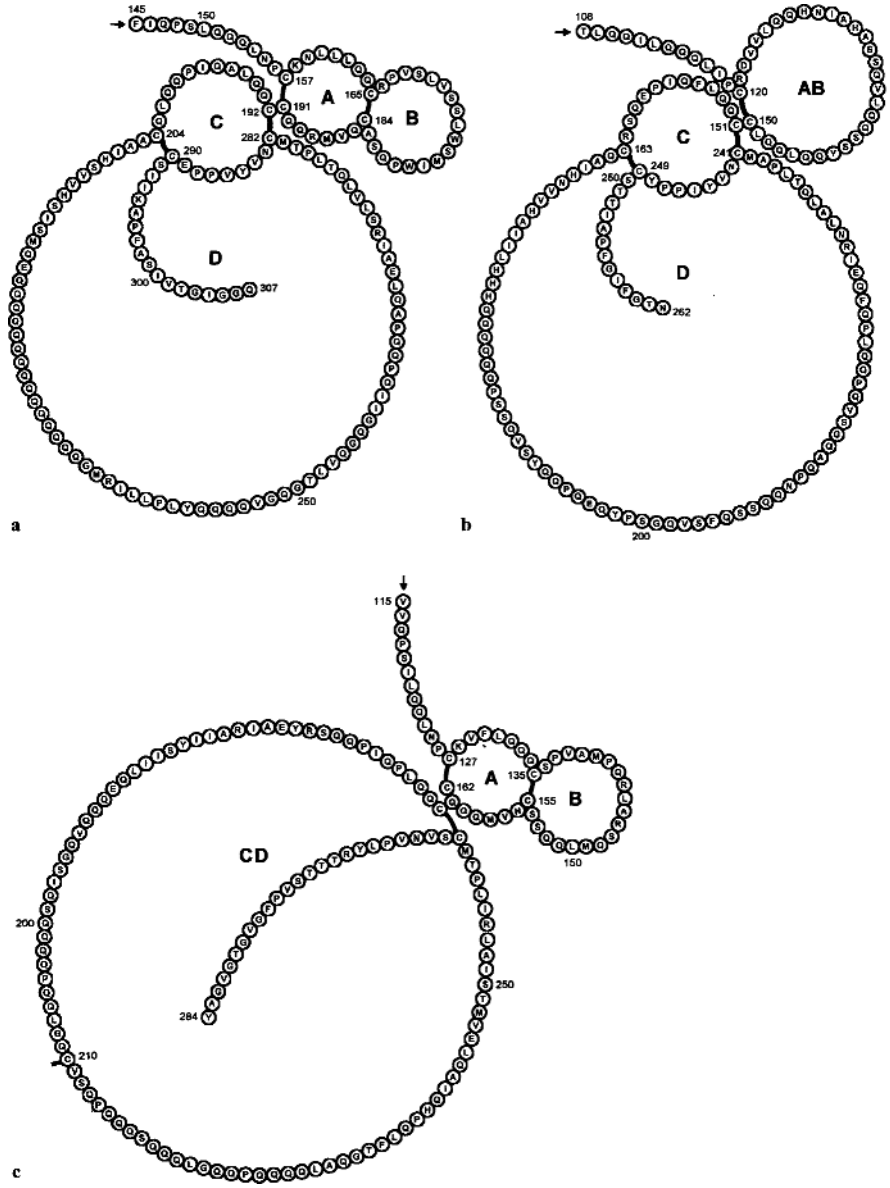


Abb. 15.11. Schematische zweidimensionale Strukturen der C-terminalen Abschnitte von γ-Gliadin (**a**), α-Gliadin (**b**) und LMW-Untereinheiten (**c**) (nach *Müller* u. *Wieser*, 1997)

im Abschnitt A und je einen in den Abschnitten B und C (Abb. 15.12). Bisher konnten intermolekulare Disulfidbindungen zu weiteren HMW-Untereinheiten vom y-Typ nachgewiesen werden sowie zu LMW-Untereinheiten (Abb. 15.12).

Es ist aufgefallen, daß aus einem Mehl geringe Mengen von α-, γ- und ω-Gliadinen nicht mit wäßrigem Alkohol extrahierbar sind, sondern bei den Gluteninen verbleiben. Es wird vermutet, daß diese Proteine durch Punktmutation eine ungerade Zahl von Cysteinresten enthalten, so daß ein Rest für eine intermolekulare Disulfidbindung zur Verfügung steht. Tatsächlich wurde beobachtet, daß LMW-Untereinheiten mit γ-Gliadinen, in de-

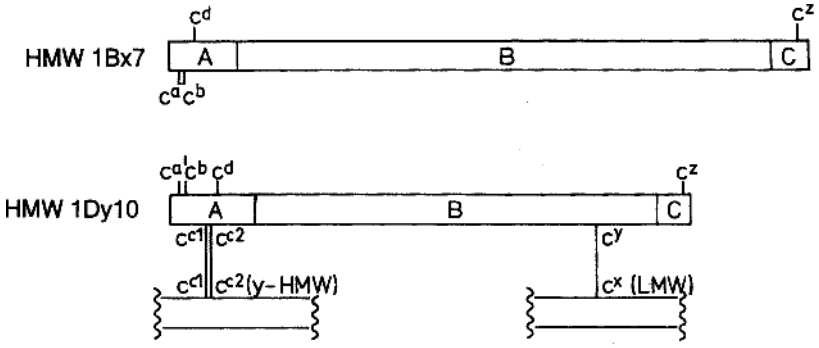


Abb. 15.12. Schematische Darstellung der Disulfid-Strukturen von HMW-Untereinheiten des x- und y-Typs (nach *Köhler* et al., 1993). Abschnitte *A–C* (cf. Tab. 15.17). Nomenklatur der Cysteinreste wie in Abb. 15.10

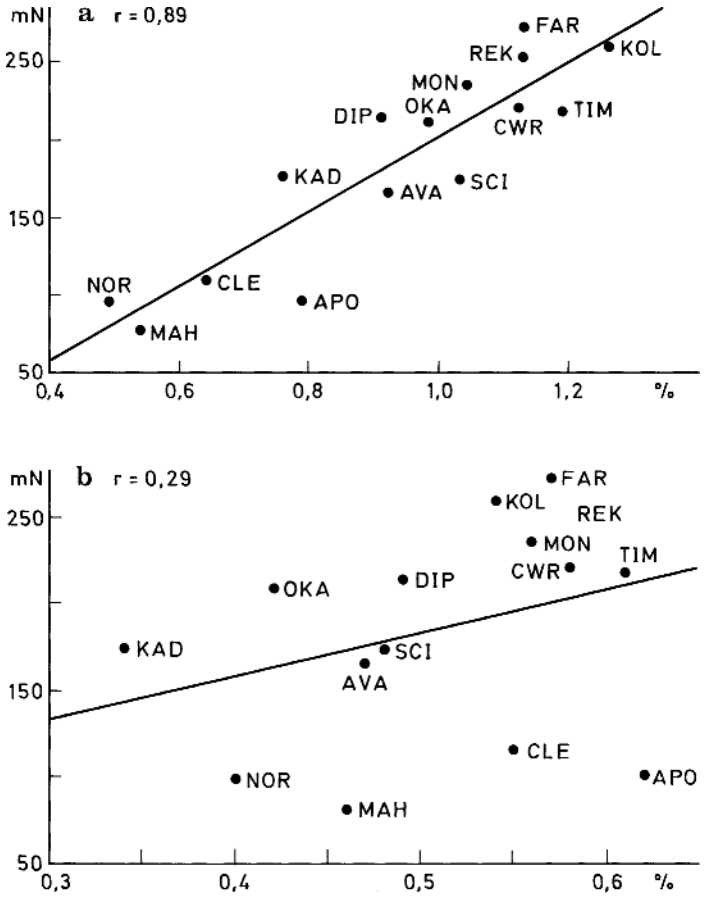


Abb. 15.13. Korrelation zwischen dem maximalen Dehnwiderstand von Teigen aus verschiedenen Weizensorten im Zugversuch und der Konzentration an HMW-Untereinheiten (%, bezogen auf Mehl) vom x- **a** und y-Typ **b** (nach *Wieser* et al., 1992).

nen 9 statt 8 Cysteinreste vorkommen, z.B. über eine Brücke von C^x nach C^{b*} verknüpft sind (Abb. 15.10).

15.2.1.4.2 Beitrag der Kleberproteine zur Backqualität

Untersuchungen über die Struktur und Menge der Kleberproteine in Weizensorten mit unterschiedlichen Teig- und Backeigenschaften erlauben eine Abschätzung der Beiträge einzelner Kleberproteine zur Qualität. Entscheidendes Merkmal ist die Eignung zum Aufbau möglichst hochmolekularer Proteinaggregate. Besonders prädestiniert dafür scheint der x-Typ der HMW-Untereinheiten zu sein, da er z.B. über die Cysteinreste C^d und C^z (Abb. 15.12) die Möglichkeit hat, lineare Polymere zu bilden. Dies schlägt sich in der engen Beziehung (Korrelationskoeffizient $r > 0{,}8$) zwischen seiner Menge und der Festigkeit von Teigen nieder (Abb. 15.13).

Der wesentlich niedrigere Koeffizient beim y-Typ ($r < 0{,}3$; Abb. 15.13) deutet an, daß eine Quervernetzung über C^{c1}/Ch^{c2} bzw. von C^y mit LMW-Untereinheiten (Abb. 15.12) sich nicht besonders positiv auf die Teigkonsistenz auswirkt.

Neben den HMW-Untereinheiten vom x-Typ leisten auch die LMW-Untereinheiten einen positiven Beitrag zur Teig- und Kleberfestigkeit ($r = 0{,}58 – 0{,}85$). Es ist anzunehmen, daß die von C^{b*} und C^x ausgehende Neigung zur Polymerisation hierfür verantwortlich ist (Abb. 15.10). Allerdings ist für den gleichen Effekt etwa die doppelte Menge an LMW-Untereinheiten im Mehl notwendig. Grund hierfür könnte sein, daß die Bindungen von C^{b*} und C^x nicht streng gerichtet, sondern variabel sind. So bindet C^x auch an γ-Gliadin mit ungerader Zahl an Cysteinresten (cf. 15.2.1.4.1), was bei der Polymerisation von Kleberproteinen, die möglicherweise beim Anteigen stattfindet, zum Kettenabbruch führen würde.

Monomere Gliadine (cysteinfreie ω-Gliadine, α- und γ-Gliadine mit gerader Zahl von Cysteinresten) werden als „Lösungsmittel“ oder „Schmiermittel“ für die aggregierten Glutenine angesehen und für die Viskosität von Teig und Kleber verantwortlich gemacht. Dementsprechend ist nicht die absolute Menge an Gliadinen mit den rheologischen Eigenschaften von Teig und Kleber korreliert, sondern ihr Mengenverhältnis zu den Gluteninen (Abb. 15.14). Die homologe Anordnung der intramolekularen Disulfidbindungen von α- und γ-Gliadinen spiegelt sich in ihren ähnlichen Beiträgen zu den rheologischen Teig- und Klebereigenschaften wider.

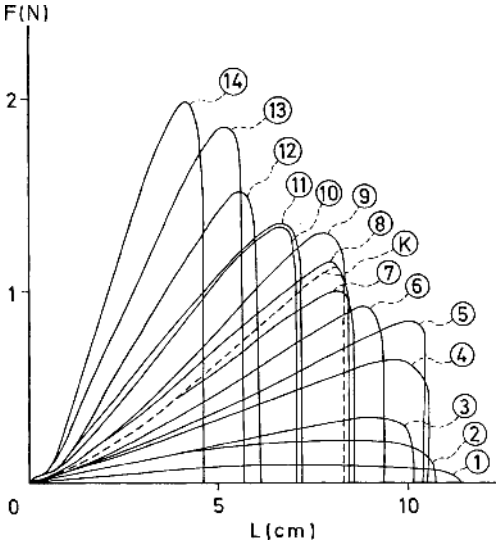


Abb. 15.14. Zug-Dehnungs-Kurven von Klebern mit unterschiedlichem Gliadingehalt (Kleber K) aus einem handelsüblichen Weizenmehl wurde mit 70%igem wäßrigen Ethanol extrahiert. Das extrahierte Gliadin und das zurückbleibende Glutenin wurden nach Gefriertrocknung in unterschiedlichen Mengenverhältnissen wieder gemischt und hydratisiert.

Gliadingehalte der Kleber: K) 33,9%, *1*) 55,9%, *14*) 22,6%; die Gliadingehalte der übrigen Proben liegen dazwischen; nach *Kim* et al., 1988).

Zusammenfassend kann man feststellen, daß in der Phase der Teigbereitung und Kleberbildung die konkurrierenden Abläufe von Kettenaufbau und Kettenabbruch maßgebliche Faktoren für die Teigeigenschaften sind und entscheidend von der Art der Disulfidbindungen abhängen. Für eine hohe Teig- und Kleberfestigkeit ist eine ausreichende Menge an polymerisierbaren Kleberproteinen (HMW-Untereinheiten vom x-Typ, LMW-Untereinheiten) bei möglichst geringen Mengen an Terminatoren (niedermolekulare Thiolverbindungen, Gliadine mit ungerader Anzahl von Cysteinresten, evtl. auch HMW-Untereinheiten vom y-Typ) notwendig.

15.2.1.5 Puroindoline

Das Weizenendosperm enthält zwei basische, cystinreiche Proteine, die Puroindoline a und b (PIN-a und -b). Der Name leitet sich ab von dem Vorkommen tryptophanreicher Abschnitte in den Aminosäuresequenzen: Trp-Arg-Trp-Trp-Lys-Trp-Trp-Lys in PIN-a und Trp-Pro-Thr-Trp-Trp-Lys in PIN-b.

PIN-a besteht aus einer Peptidkette mit 115 Resten (M_r 12 479) und fünf Disulfidbrücken. Zu 60% sind die Peptidketten von PIN-a und -b homolog. Es hat sich herausgestellt, daß die Puroindoline identisch sind mit den basischen Friabilinen, die an der Oberfläche der Stärkekörner entdeckt worden sind. PIN-a und -b sind positiv geladen und binden mit hoher Affinität negativ geladene Phospholipide.

PIN-a bildet auch mit Glykolipiden stabile Komplexe, PIN-b ist dafür weniger geeignet. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Indolylreste der tryptophanreichen Abschnitte an der Stabilisierung der Komplexe beteiligt sind, wobei sich zwischen dem Indol-NH und den OH-Gruppen der Glykolipide Wasserstoffbrücken ausbilden. Die größere Stabilität der PIN-a gegenüber den PIN-b Komplexen beruht demnach auf dem längeren tryptophanreichen Abschnitt.

Besonders in Gegenwart polarer Weizenlipide werden Schäume von PIN-a und in geringerem Umfang auch von PIN-b stabilisiert. PIN-a ist darin den Eiklarproteinen deutlich überlegen wie folgender Vergleich zeigt. Mit 0,3 mg PIN-a/ml wurde nach einer Abtropfzeit von 5 min eine Schaumdichte von 0,028 erreicht, von Eiklarproteinen waren dazu 1,25 mg/ml erforderlich.

Für den Backprozeß wird erwartet, daß die Puroindoline die schaumartige Textur des Teigs vor der Destabilisierung durch Lipide schützen.

15.2.2 Enzyme

Von den im Getreidekorn vorkommenden Enzymen werden diejenigen beschrieben, die bei der Verarbeitung eine Rolle spielen oder von denen eine Mitwirkung an Reaktionen, die für die Qualität der Getreideprodukte ausschlaggebend sind, zumindest erwartet wird.

15.2.2.1 Amylasen

α- und β-Amylasen kommen in allen Getreidearten vor. Von besonderem Interesse sind die Amylasen in Roggen und Weizen, da die Teiglockerung durch Hefe ein Optimum an beiden Aktivitäten erfordert (cf. 15.4.1.4.8). Im reifen Korn erreicht insbesondere die α-Amylaseaktivität ein Minimum, um bei der Keimung wieder anzusteigen. Die Keimruhe ist beim Roggen im Unterschied zum Weizen nur wenig ausgeprägt. Ungünstige Erntebedingungen (hohe Feuchtigkeit und Temperatur) begünstigen eine vorzeitige Keimung („*Auswuchs*"), die äußerlich noch nicht zu erkennen ist. Die α-Amylaseaktivität steigt an, so daß beim Backprozeß die Stärke zu weit abgebaut wird; es stellen sich die unter 15.4.1.2 erwähnten Brotfehler ein.

Aus Weizen wurden durch Affinitätschromatographie und Chromatofokussierung zwei α-Amylasen, α-AI und α-AII, isoliert, die bei der SDS-PAG-Elektrophorese noch eine Reihe multipler Formen ergeben. Das Konzentrationsverhältnis beider α-Amylasen ist entwicklungsbedingt. Nach der Blüte erscheint zunächst in den äußeren Schichten des Korns α-AI, die dann mit zunehmender Reife abnimmt. Schon vor der Keimruhe sind geringe Aktivitäten von α-AII nachweisbar, die bei der Keimung sehr stark zunehmen. Tab. 15.19 zeigt, daß die beiden α-Amylasen sich im pH-Optimum, in

Tabelle 15.19. Amylasen im Weizen

Eigenschaften	α-Amylase I	α-Amylase II	β-Amylase
pH-Optimum	3,6–5,75	5,5–5,7	5,4–6,2
Molmasse	37 000[a]	21 000[a]	64 200[b]
Isoelektrischer Punkt	4,65–5,11	6,05–6,20	4,1–4,9

[a] Gelchromatographie, [b] Ultrazentrifugation.

der Molmasse und im isoelektrischen Punkt unterscheiden. Die α-AII ist temperaturstabiler. Das pH-Optimum der α-Amylase im keimenden Roggen liegt in einem ähnlichen Bereich wie das von α-AII des Weizens. Durch pH-Absenkung bei der Sauerteigführung (cf. 15.4.2.2) wird deshalb die α-Amylase teilweise gehemmt.
Eigenschaften der im Weizen vorkommenden β-Amylase sind in Tab. 15.19 angeführt.

15.2.2.2 Proteinasen

Saure Endo-Peptidasen (pH-Optimum 4–5) wurden in Weizen, Roggen und Gerste nachgewiesen und im Hinblick auf ihre Substratspezifität charakterisiert. Proteinasen des Weizens sind an der Erweichung des Klebers durch Hydrolyse von Peptidbindungen beim Backprozeß beteiligt.

15.2.2.3 Lipasen

Die Enzyme kommen in unterschiedlichen Konzentrationen in sämtlichen Getreidearten vor. Bei der Carboxylester-Hydrolase, die aus Weizenkeimen leicht isoliert werden kann, handelt es sich nicht um eine Lipase, sondern um eine Esterase (zum Unterschied cf. 3.7.1.1). Da die Aktivität im ruhenden Samen gering ist, aber beim Keimen stark zunimmt und mit einem fluorochromen Substrat, z.B. Fluoreszeindibutyrat, sehr empfindlich erfaßt werden kann, beruht darauf eine Methode zum schnellen Nachweis von „Auswuchs“ bei Weizen und Roggen.
Außer der Esterase enthält Weizen noch eine Lipase, die sich in der Kleie anreichert. Am Anstieg der freien Fettsäuren, der bei der Lagerung von Mehl beobachtet wird, sind aber meist auch Lipasen beteiligt, die aus dem Stoffwechsel von Mikroorganismen stammen.
Hafer enthält im Vergleich zu den übrigen Getreidearten besonders viel Lipase, die nach Zerkleinerung oder Quetschung der Körner sehr aktiv ist. Aus den vorkommenden Acyllipiden setzt sie u.a. Linolsäure frei, aus der ein Enzym mit Lipoxygenase- und Lipoperoxidaseaktivität ein Gemisch bitter schmeckender Hydroxyfettsäuren bildet (Abb. 15.15). Durch eine thermische Inaktivierung der beteiligten Enzyme („Präparierung“) wird der Qualitätsabfall verhindert (cf. 15.3.2.2.2).

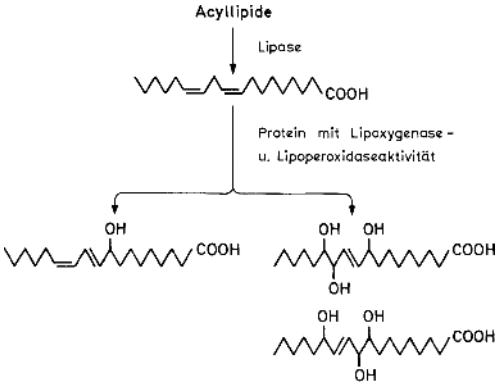


Abb. 15.15. Bildung von Bitterstoffen im Hafer (Schwellenwerte cf. 3.7.2.4.1)

Bei der Lipid-Extraktion müssen die relativ hohen Phospholipase-D-Aktivitäten im reifen Getreide beachtet werden, denn das Enzym transferiert wie unter 3.7.1.2.1 angegeben, den Phosphatidylrest von Phospholipiden auf Alkohole, die zur Extraktion von Lipiden angewandt werden. Bei einer Extraktion mit kochendem wassergesättigten Butanol wird das Enzym inaktiviert. Eine Phospholipase, die beide Acylreste im Lecithinmolekül hydrolysiert („Phospholipase B“), macht sich im keimenden Getreide bemerkbar. Sie beeinflußt beim Bier die Schaumstabilität (cf. 20.1.7.9).
Bei der Herstellung und Lagerung von Eierteigwaren können die Phospholipasen B und D den Phospholipidgehalt erniedrigen.

15.2.2.4 Phytase

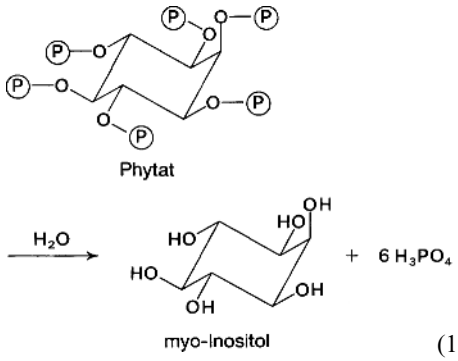
Cerealien enthalten etwa 1% Phytat [myo-Inositol(1,2,3,4,5,6)hexakisphosphat], das ca. 70% des im Korn vorkommenden Phosphors bindet. Da es vor allem in der Aleuronschicht

Tabelle 15.20. Phytatgehalt von Weizenmehl

Ausmahlungsgrad	Phytat (mg/kg)[a]
70%	53
85%	451
92%	759

[a] Bezug: Trockensubstanz.

vorkommt, hängt sein Gehalt im Mehl vom Ausmahlungsgrad ab (Tab. 15.20). Ein Teil davon wird bei der Teigführung gestuft bis zum myo-Inositol hydrolysiert:



(15.1)

Die Phytasen stammen aus dem Getreide (Tab. 15.21), werden aber auch von Mikroorganismen, z.B. der Hefe, synthetisiert. Dies hat zur Folge, daß in einem Weißbrot aus einem Mehl mit 1,2 g Phytat/kg 85–90% abgebaut wird, wenn der Backprozeß 1 Stunde dauert. In einem Roggenvollkornbrot (10 g Phytat/kg) sind es 25–35% und bei Verlängerung des Backprozesses auf 4 Stunden 40–50%.

Eine partielle Hydrolyse des Phytats zum myo-Inositoltetrakis- und -triphosphat ist ernährungsphysiologisch erwünscht. Im Unterschied zum Phytat bilden diese niedriger phosphorylierten myo-Inositole nicht so stabile Komplexe mit Kationen, so daß die Resorption von Zink-, Eisen-, Calcium- und Magnesiumionen nicht behindert wird. Auf der anderen Seite besitzen sie aber noch die positiven nutritiven Eigenschaften des Phytats.

Tabelle 15.21. Phytaseaktivität und Phytatgehalt von Cerealien

Getreideart	Phytaseaktivität[a]	Phytatgehalt[b]
Weizen	180	12,4
Triticale	650	12,9
Roggen	2 800	11,8
Gerste	350	11,9
Hafer	48	11,3
Mais	9	9,2

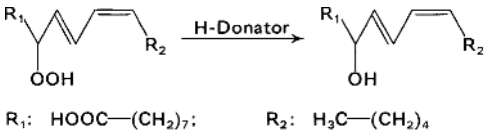
[a] Aktivität: Einheiten/g Cerealie.
[b] Gehalt: mg/g Cerealie.

15.2.2.5 Lipoxygenasen

Die Getreidearten enthalten Lipoxygenasen (cf. 3.7.2.2), die, mit Ausnahme des Enzyms aus Roggen, bevorzugt 9-Hydroperoxysäuren aus Linolsäure bilden. Obwohl das Enzym aus Weizen zu den spezifisch reagierenden LOX gehört und deshalb Carotinoide nur sehr langsam cooxidiert, kann diese Reaktion bei der Herstellung von Teigwaren einen Verlust an gelber Farbe herbeiführen. Die Lipoxygenase wird deshalb in diesem Fall durch Hitze inaktiviert.

Ob die endogene Lipoxygenase den Backprozeß bei der Herstellung von Weizengebäck beeinflußt, ist unklar. Durch einen Zusatz von Sojalipoxygenasepräparaten kann dagegen eine deutliche Mehlverbesserung erreicht werden (cf. 15.4.1.4.3).

Wie in Abb. 15.11 aufgezeigt, enthält der Hafer eine Lipoxygenase mit Lipoperoxidaseaktivität. Sie reduziert die primär gebildeten Hydroperoxide mit phenolischen Verbindungen als H-Donatoren zu den entsprechenden Hydroxysäuren:



(15.2)

15.2.2.6 Peroxidase, Katalase

Beide Enzyme kommen verbreitet im Getreide vor. Die pH-Aktivitätskurven der Enzyme aus Weizen zeigen, daß bei den üblichen pH-Werten eines Teiges um 6,3 die Katalase noch mit 40–50% und die Peroxidase mit weniger als 10% der Aktivität am pH-Optimum (Peroxidase pH 4,5; Katalase pH 7,5) wirksam sind. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß die oxidative Vernetzung von Pentosanen (Abb. 15.19), die von der Peroxidase katalysiert wird, im Teig eine wesentliche Rolle spielt.

Als Hämverbindungen beschleunigen Peroxidase und Katalase die nichtenzymatische Oxidation der Ascorbinsäure zur Dehydroascorbinsäure. Sie sind dadurch möglicherweise an der Verbesserung der Backeigenschaften von Weizenmehl durch Ascorbinsäure beteiligt (cf. 15.4.1.5.1).

Tabelle 15.22. Aktivität der Glutathion-Dehydrogenase (GSH-DH) in Weizenmehlen

Weizensorte	GSH-DH[a]
Kranich	17,3
Kolibri	13,2
Benno	15,4
Mephisto	16,1
Diplomat	13,2
Jubilar	16,1
Caribo	12,5

[a] Aktivität bei pH 6,5 (25 °C): μmol L-*threo*-Ascorbinsäure pro Minute und g Mehl.

Tabelle 15.24. Vorkommen niedermolekularer Thiole in einem Weizenmehl[a]

Thiol	Konzentration (nmol/g Mehl)
Glutathion (GSH)	100
Glu-Cys	17
Cys-Gly	5
Cystein	13

[a] Herkunft: DNS (Asche 0,78%).

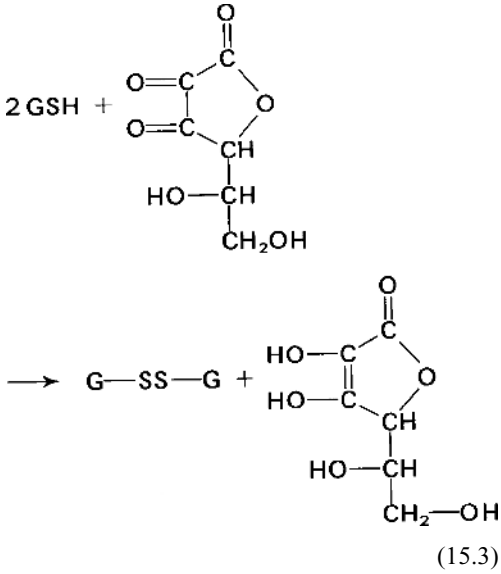
Tabelle 15.23. Substratspezifität der Glutathion-Dehydrogenase (GSH-DH) aus Weizen

Substrat	Relative Aktivität (%)	Kinetische Konstanten	
		V_M (nkat/ml)	K_M (mmol/l)
H-Donator			
Glutathion (GSH)	100	362[a]	1,8
Cystein	0	0	n.a.
Cysteinylglycin (Cys-Gly)	0	1,3[b]	n.a.
γ-Glutamylcystein (Glu-Cys)	n.a.	37[a]	5,5
H-Akzeptor[c]			
Dehydroascorbinsäure (DHAsc)[d]			
L-*threo*	100	275[e]	0,14
L-*erythro*	67	n.a.	n.a.
D-*erythro*	60	305	1,2
D-*threo*	16	n.a.	n.a.

[a] Konz. der L-*threo*-DHA: 0,5 mol/l.
[b] Reaktionssystem: L-*threo*-DHA 0,5 mmol/l, Cys-Gly 34 mmol/l.
[c] Reaktionssystem: H-Akzeptor 0,29 mmol/l, GSH 0,5 mmol/l.
[d] Strukturen der entsprechenden Ascorbinsäurediastereomere, cf. 15.4.1.4.1.
[e] Konz. des GSH: 3 mmol/l.
n.a.: nicht analysiert.

15.2.2.7 Glutathion-Dehydrogenase

Das Enzym katalysiert die Oxidation von Glutathion (GSH) mit Dehydroascorbinsäure als H-Acceptor (cf. Formel 15.4).
Aus Weizenmehl, in dem relativ hohe Aktivitäten vorkommen (Tab. 15.22), wurde das Enzym isoliert. Es ist spezifisch gegenüber dem H-Donator (Tab. 15.23), denn es oxidiert nur GSH und mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit auch γ-Glutamylcystein aber weder Cysteinylglycin noch Cystein, die auch im Weizenmehl vorkommen (Tab. 15.24). Gegenüber dem H-Acceptor ist die Spezifität nicht so ausgeprägt. So zeigt Tab. 15.23, daß alle vier diastereomeren Formen der Dehydroascorbinsäure umgesetzt werden, allerdings mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die Substratspezifität stimmt mit der unterschiedlichen Wirksamkeit der diastereomeren Dehydroascorbinsäuren bei der Mehlverbesserung überein (cf. 15.4.1.4.1).



(15.3)

15.2.2.8 Polyphenoloxidasen

Im Getreide kommen Polyphenoloxidasen bevorzugt in den äußeren Schichten der Körner vor. Bei Weizen wurden Enzyme, die nur Kresolase-Aktivität (cf. 2.3.3.2) zeigten und als Tyrosinasen bezeichnet wurden, von Polyphenoloxidasen durch Chromatographie und präparative Gelelektrophorese getrennt.
Polyphenoloxidasen können bei Vollkornmehlen eine Bräunung verursachen.

15.2.2.9 Ascorbinsäureoxidase

In Weizenmehlen kommt eine Ascorbinsäureoxidase (AO) vor (Tab. 15.25), die L-*threo*- und D-*erythro*-Ascorbinsäure mit vergleichbaren Geschwindigkeiten oxidiert. Zusätzlich wurde in Mehlextrakten eine Substanz gefunden, die L-*threo*-Ascorbinsäure bei pH 10 mit maximaler Geschwindigkeit oxidiert. Im Unterschied zur AO nimmt ihre Aktivität nicht bei einer Inkubation mit Proteasen ab oder wird durch einen Zusatz der AO-Inhibitoren KCN und NaF gehemmt. Offensichtlich katalysiert sie eine nichtenzymatische Oxidation der Ascorbinsäure.

Tabelle 15.25. Aktivität der Ascorbinsäureoxidase (AO) in Weizenmehlen

Weizensorte	AO[a]
Domino	60
Otane	40
Norseman	39
Amethyst	30
Saphire	21
Brock	18

[a] Aktivität bei pH 6,2 (25 °C): nmol L-*threo*-Ascorbinsäure pro Minute und g Mehl.

15.2.2.10 Arabinoxylan-Hydrolasen

In wäßrigen Extrakten von Weizenmehlen wurden Arabinoxylan-Hydrolasen mit den synthetischen Substraten p-Nitrophenyl-β-D-xylopyranosid und p-Nitrophenyl-α-L-arabinofuranosid nachgewiesen. Ein wasserlösliches Arabinoxylan ergab bei der Inkubation Arabinose und Xylose als Haupt- sowie Xylobiose und Xylotetraose als Nebenprodukte. Die Ergebnisse zeigen, daß in Weizenmehlen niedrige Aktivitäten von Arabinofuranosidase, Xylosidase und endo-Xylanase vorkommen.

15.2.3 Andere Stickstoffverbindungen

Weizen enthält Glutathion und Cystein frei als Thiolverbindungen (GSH, CSH) und in oxidierter Form (GSSG, CSSC) sowie in proteingebundener Form (GSSP, CSSP) (Tab. 15.26). Aus GSSP und CSSP können GSH bzw. CSH durch Reduktion, z.B. mit Dithioerythrit, freigesetzt werden.
Für Glutathion wurde gezeigt, daß es überwiegend im Keimling und in der Aleuronschicht lokalisiert ist. Mit steigendem Ausmahlungsgrad nimmt deshalb seine Konzentration im Mehl zu (Tab. 15.27).
Beim Anteigen reagiert GSH sehr schnell unter Disulfidaustausch mit den Mehlproteinen PSSP:

$$GSH + PSSP \rightleftharpoons PSSG + PSH \qquad (15.4)$$

Werden hochmolekulare Kleberproteine gespalten, so sinkt die Viskosität des Teigs. Rheologische Messungen von Mehl/Wasser-Teigen zeigen die Wirkung von GSH (Abb. 15.16). Die Konzentration des GSH in der Mehlprobe ist mit 124 nmol/g relativ hoch. Bei einem Zusatz von 100

Tabelle 15.26. Reduziertes (GSH), oxidiertes (GSSG) und proteingebundenes Glutathion (PSSG), gesamtes Glutathion (GSS) sowie Cystein (CSH) und CSS[a]

Weizensorte	Asche (Gew.-%)	Konzentration (nmol/g Mehl)					
		GSH	GSSG	PSSG	GSS	CSH	CSS
DNS	0,78	100	n.a.	n.a.	279	13	159
Maris Huntsman	0,68	81	n.a.	n.a.	232	9	145
Kanzler	0,62	35	n.a.	n.a.	180	8	118
Fresco[b]	n.a.	31	24	131	210	n.a.	n.a.
Norman[b]	n.a.	74	15	73	177	n.a.	n.a.
Mercia[b]	n.a.	74	27	102	230	n.a.	n.a.
Haven[b]	n.a.	18	20	89	147	n.a.	n.a.

[a] CSS besteht aus Cystein, Cystin und Cystein, das nur über Disulfidbrücken nicht aber über Peptidbindungen mit Weizenproteinen verknüpft ist.
[b] Ausmahlungsgrad 64–68%.
n.a.: nicht analysiert.

Tabelle 15.27. Glutathionkonzentration in Abhängigkeit vom Ausmahlungsgrad

Weizensorte	Asche (Gew.-%)	Glutathion[a]	
		GSH	Insgesamt[b]
CWRS[c]	0,54	16	172
	0,71	35	348
	1,44	60	575
DNS[c]	0,59	41	175
	0,78	110	345
	1,57	215	657
Maris	0,55	20	185
Huntsman	0,68	94	273
	1,73	210	435

[a] Berechnet als GSH in nmol/g bezogen auf Trockenmasse.
[b] Summe von GSH, GSSG und GSSP.
[c] Herkunftsbezeichnungen:
Canadian Western Red Spring (CWRS),
Dark Northern Spring (DNS).

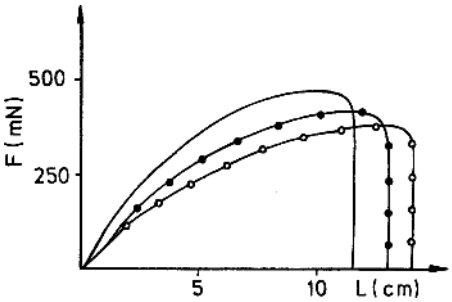


Abb. 15.16. Einfluß von reduziertem (GSH) und oxidiertem Glutathion (GSSG) auf die rheologischen Eigenschaften von Weizenteigen (nach *Hahn* u. *Grosch*, 1998). Zugversuche mit Teigen aus 10 g Mehl DNS (0,76% Asche, 15,5% Protein, 124 nmol/g GSH), Wasser, 2% NaCl und folgenden Zusätzen (nmol/g Mehl): GSH (100; ○ – ○), GSSG (50; ● – ●), Kontrolle ohne Zusatz (–). F: Kraft, L: Weg

nmol/g GSH nimmt die Festigkeit des Teigs ab. Auch GSSG ist aktiv, jedoch nicht so stark wie GSH (Abb. 15.16), da es erst zum GSH reduziert werden muß, z.B. von Proteinen mit freien SH-Gruppen (PSH, cf. Formel 15.5), bevor es wie in Formel 15.4 angegeben, aggregierte Kleberproteine depolymerisieren kann.

$$GSSG + PSH \rightleftharpoons GSSP + GSH \qquad (15.5)$$

Auch Cystein ist rheologisch aktiv; Cystin nach Disulfidaustausch, z.B. mit PSH.
Zur Identifizierung der Disulfidbindungen in den Kleberproteinen, die vom endogenen GSH durch Disulfidaustausch gespalten werden, wurde Mehl unter Zusatz von ^{35}S-GSH angeteigt. Durch den Einsatz hoher spezifischer Radioaktivität konnte der Zusatz so gering gehalten werden, daß er gegenüber dem im Mehl vorkommenden GSH nicht ins Gewicht fiel. Vom ^{35}S-GSH wurden die Disulfidbindungen markiert, die entsprechend der in Formel 15.4 angegebenen Reaktion gespalten werden. Gefunden wurde, daß GSH beim Antei-

Tabelle 15.28. Zusammensetzung von Stärke-Lipiden

	Weizen	Mais[a]	Amylomais[a]	Wachsmais[a]
	(% bzw. mg/100 g)[b]			
Unpolare Lipide	6	60	73	88
Sterinester	2	3	9	7
Triacylglyceride	15	5	16	12
Diacylglyceride	7	3	16	6
Monoacylglyceride	8	12	13	5
Freie Fettsäuren	27	380	650	105
Glykolipide	5	1	5	6
Steringlykoside	3	7	13	3
Monogalactosyldiacylglyceride	4		}	1
Monogalactosylmonoacylglyceride	10		18 }	
Digalactosyldiacylglyceride	11			2
Digalactosylmonoglyceride	24		17	3
Phospholipide	89	39	22	6
Lysophosphatidylethanolamin	104	17	16	1
Lysophosphatidylglycerin	23	6	7	Spur
Lysophosphatidylcholin	783	226	183	8
Lysophosphatidylserin }	26	8	6	Spur
Lysophosphatidylinosit }				
Lipide, insgesamt	1 047	667	964	153

[a] Der Amylosegehalt der Stärke beträgt 23% (Mais), 70% (Amylomais) und < 5% (Wachsmais).

[b] Angaben bei den Verbindungsklassen in % unter Bezug auf die gesamte Menge an Lipid und bei den einzelnen Verbindungen in mg pro 100 g Trockenmasse.

gen sehr spezifisch reagiert, denn mit Anteilen von je 47% werden die intermolekularen Disulfidbindungen, die bei den LMW von C^{b*} bzw. C^{x} ausgehen (Abb. 15.10) reduziert, intramolekulare Disulfidbindungen werden kaum angegriffen. Da nur eine Spaltung intermolekularer Disulfidbindungen den Kleber und damit den Teig schwächen kann, wird die starke rheologische Wirkung von GSH verständlich. Die Spezifität des GSH ist sehr bemerkenswert, da pro g Mehl 50–100 nmol GSH etwa 9 000 nmol/g PSSP gegenüberstehen, die nur zu etwa 10% intermolekulare Disulfidbindungen enthalten.

15.2.4 Kohlenhydrate

15.2.4.1 Stärke

Das Hauptkohlenhydrat, die Stärke (cf. Tab. 15.6), kommt als Reservestoff nur im Mehlkörper vor, wobei die Form und Größe der Stärkekörner charakteristisch sind für die einzelnen Getreidearten. Im Stärkekorn sind die Polysaccharidmoleküle radial angeordnet. Durch den Wechsel amorphen (vorzugsweise Amylose) und semi-krastallinen Schichten (Amylopektin) ergeben sich Unterschiede im Brechungsindex, die im Mikroskop zu erkennen sind.

Wird Stärke in wäßriger Suspension erhitzt, so quellen die Körner und verlieren schließlich ihre Gestalt; sie verkleistern. Der Temperaturbereich, in dem dieser Vorgang abläuft, und der Grad der Quellung bei einer bestimmten Temperatur sind charakteristisch (cf. 4.4.4.14.1) und können zur Differenzierung von Stärken mit herangezogen werden. Im Backprozeß absorbiert die Stärke ca. 45% Wasser.

Die Getreidestärken bestehen etwa aus 25% Amylose und 75% Amylopektin (cf. Tab. 4.20). Die chemischen Strukturen dieser Polysaccharide

sind unter 4.4.4.14.3 und 4.4.4.14.4 dargestellt. In bestimmten Züchtungen, z.B. im Wachsmais, enthält die Stärke praktisch nur Amylopektin; umgekehrt ist eine andere Maissorte sehr reich an Amylose (Tab. 4.20). Beim Erhitzen quillt die Stärke aus Wachsgetreide sehr stark und die aus der zuletzt genannten Maisvariante nur wenig (Tab. 4.20 und Abb. 4.31).

Heterobestandteile der Stärken sind Lipide (Tab. 15.28) und etwa 0,5% Protein. Die Lipide sind eingeschlossen von den Helices der Amylose. Sie bestehen bei der Weizenstärke überwiegend aus Lysolecithin (Tab. 15.28) und sind mit heißem wassergesättigten Butanol aus der partiell verkleisterten Stärke extrahierbar, wobei die Lipide aus der Amylosehelix durch das Butanol verdrängt werden.

Die in der Stärke eingeschlossenen Lipide verzögern die Quellung und erhöhen die Verkleisterungstemperatur; sie beeinflussen damit auch das Backverhalten und wahrscheinlich auch die Eigenschaften des Gebäcks.

15.2.4.2 Nicht-Stärke-Polysaccharide

Das Getreide enthält noch weitere Polysaccharide, deren Mengen im Mehlkörper weit hinter der Stärke zurückbleiben (cf. Tab. 15.29). Es handelt sich dabei um Pentosane, Cellulose, β-Glucane und Glucofructane. Bei den Nicht-Stärke-Polysacchariden handelt es sich überwiegend um Gerüstsubstanzen der Zellwände, die in den äußeren Partien des Kornes in höheren Konzentrationen eingelagert sind als im Inneren. Mit steigendem Ausmahlungsgrad wächst deshalb ihr Anteil im Mehl (cf. Beispiel Roggen in Tab. 15.36).

Aus ernährungsphysiologischer Sicht werden die löslichen und unlöslichen Nichtstärke-Polysaccharide und das Lignin (cf. 18.1.2.5.1) auch als Ballaststoffe (*„dietary fiber“*, „Nahrungsfasern“) bezeichnet. Die wichtigsten Quellen für Ballaststoffe sind Cerealien und Leguminosensamen; bei Obst und Gemüse ist der Anteil relativ gering.

Tabelle 15.29. Verteilung (%) der Kohlenhydrate im Weizen

	Mehlkörper	Keim	Kleie
Pentosane und Hemicellulosen	2,4	15,3	43,1
Cellulose	0,3	16,8	35,2
Stärke	95,8	31,5	14,1
Zucker	1,5	36,4	7,6

15.2.4.2.1 Pentosane

Der Pentosangehalt der Getreidearten ist unterschiedlich. Roggenmehle sind besonders reich (6–8%) im Vergleich zu Weizenmehlen (1,5–2,5%). Ein Teil (25–33% beim Weizen, 15–25% beim Roggen) ist löslich in Wasser.

Die lösliche Pentosanfraktion, die im Vergleich zu den wasserlöslichen Getreideproteinen etwa 15–20mal mehr Wasser bindet, bildet hochviskose Lösungen. Sie besteht überwiegend (ca. 85%) aus einem linearen Arabinoxylan und daneben aus einem in 80%igem Ethanol löslichen hochverzweigten Arabinogalactanpeptid. Für die Struktur des mit Wasser extrahierbaren Arabinoxylans (We-AX) ist eine Kette aus D-Xylopyranose-Einheiten typisch, deren OH-Gruppen in 2- und 3-Stellung mit L-Arabinofuranose glykosidisch verknüpft sind (Abb. 15.17). Durch milde Säurehydrolyse oder Behandlung mit einer α-L-Arabinofuranosidase können die Arabinosereste abgespalten werden; es entsteht ein wasserunlösliches Xylan. Ein Teil des Arabinoxylans ist infolge Vernetzung der Ketten in Wasser unlöslich (WU-AX), kann aber durch eine alkalische oder enzymatische Hydrolyse löslich werden. Das Grundgerüst des Arabinogalactanpeptids ist aus β(1→3)- und β(1→6)-verknüpften Galactopyranose-Einheiten aufgebaut; α-glykosidisch gebunden

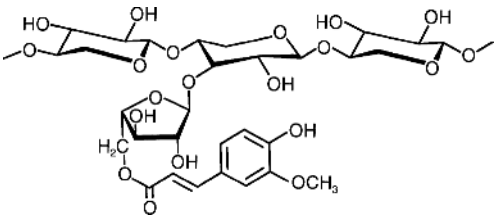


Abb. 15.17. Ausschnitt aus der Struktur eines wasserlöslichen Arabinoxylans aus Weizen. Eine Xylose im (1→4)-β-Xylan-Abschnitt ist in Position 3 mit einer 5-O-*trans*-Feruloyl-α-L-arabinofuranose verknüpft

enthält es noch zusätzlich Arabinofuranosereste. Die Bindung zum Peptid wird durch 4-trans-Hydroxyprolin hergestellt. Die We-AX verursachen in einem Teig bis zu 25% der Wasserbindung. Sie erhöhen die Viskosität und dadurch die Stabilität der Gasbläschen. Die Wirkung der WU-AX wird hingegen negativ beurteilt. Sie bilden physikalische Sperren gegen den Kleber und destabilisieren die Gasbläschen. Entsprechend wird das Backergebnis positiv beeinflußt durch Endoxylanasen, die bevorzugt die WU-AX hydrolysieren. Da Inhibitoren im Weizen vorkommen, die die Aktivität zugesetzter Endoxylanasen hemmen, ist man bemüht, mit Hilfe von *molecular engineering* mikrobielle Enzyme zu produzieren, die nicht auf diese Inhibitoren ansprechen.

Die unlöslichen Pentosane aus Roggen quellen sehr stark bei Wasserzugabe. Sie beeinflussen dadurch positiv die teigrheologischen Eigenschaften und das Backverhalten beim Roggen und erhöhen im Gebäck die „Saftigkeit" der Krume. Ein Stärke-Pentosan-Gewichtsverhältnis von 16:1 ist für Roggenmehle optimal.

Bei der Behandlung mit H_2O_2/Peroxidase gelieren Pentosanlösungen. Verantwortlich ist die in kleinen Mengen (ca. 0,2%) vorhandene Ferulasäure. Es läuft eine Phenoloxidation ab (Abb. 15.18), die zu einer Molekülvergrößerung führt. Solche Vernetzungen sowie ein geringerer Gehalt an Arabinofuranoseverzweigungen werden für die Unlöslichkeit der Hauptmengen der Pentosane verantwortlich gemacht.

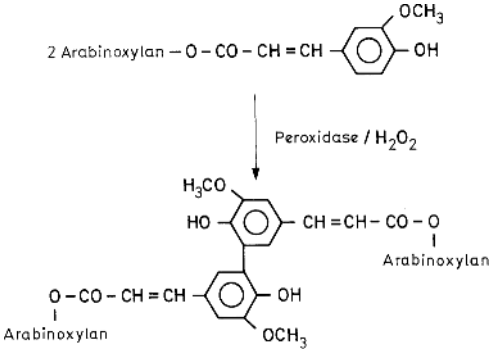


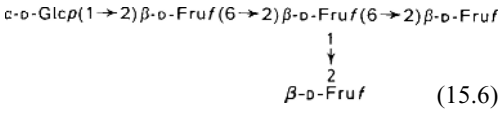
Abb. 15.18. Oxidative Vernetzung von Pentosanen

15.2.4.2.2 β-Glucane

Der β-Glucangehalt von Cerealien ist unterschiedlich: Gerste 3–7%, Hafer 3,5–4,9%, Weizen und Roggen nur 0,5–2%. Die β-Glucane sind lineare Polysaccharide, deren D-Glucopyranose-Einheiten β-1,3 und β-1,4 verknüpft sind. Polysaccharide vom β-Glucantyp werden auch als *Lichenine* bezeichnet. Von den β-Glucanen der Gerste gehen 38–69% und von denen des Hafers 65–90% in 2 h bei 38 °C in Lösung. Der daraus resultierende starke Anstieg in der Viskosität erschwert z.B. bei der Bierbereitung die Filtration der Würze.

15.2.4.2.3 Glucofructane

Weizenmehl enthält 1% wasserlösliche, nichtreduzierende Oligosaccharide mit Molekulargewichten bis etwa 2 000, die aus D-Glucose und D-Fructose bestehen. Das im Durumweizen dominierende Glucofructan hat wahrscheinlich folgende Struktur:



(15.6)

15.2.4.2.4 Cellulose

Sie gehört zu den Nebenbestandteilen der Kohlenhydratfraktion des Mehlkörpers (cf. Tab. 15.29).

15.2.4.3 Zucker

Mono-, Di- und Trisaccharide sowie niedermolekulare Abbauprodukte der Stärke kommen in re-

Tabelle 15.30. Mono- und Oligosaccharide im Weizenmehl

Verbindung	(%)
Raffinose	0,05–0,17
Glucodifructose	0,20–0,30
Maltose	0,05–0,10
Saccharose	0,10–0,40
Glucose	0,01–0,09
Fructose	0,02–0,08
Oligosaccharide[a]	1,2–1,3

[a] In 80%igem Ethanol lösliche Fraktion.

lativ geringen Konzentrationen im Weizen (Tab. 15.30) und in anderen Getreidearten vor.
Soweit es sich um Abbauprodukte der Stärke handelt, erhöhen sich deren Konzentrationen bei der Teigführung (cf. 15.4.2.5). Mono-, Di- und Trisaccharide sind für die Teiglockerung durch die Hefe von Bedeutung (cf. 15.4.1.6.1).

15.2.5 Lipide

In Getreidekörnern kommen relativ geringe Mengen an Lipiden vor, doch gibt es artenbedingte Unterschiede (Tab. 15.6). So ist der Mehlkörper im Hafer lipidreicher (6–8%) als im Weizen (1,6%; cf. Tab. 15.8). Aus diesem Unterschied resultiert der insgesamt höhere Lipidgehalt des Hafers.
Bevorzugt gespeichert werden die Lipide im Keimling, der bei Mais und Weizen als Quelle für die Ölgewinnung dient (cf. 14.3.2.2.4), und außerdem in der Aleuronschicht.
Die Getreidelipide unterscheiden sich nicht sehr wesentlich in der Fettsäurezusammensetzung (Tab. 15.31); Linolsäure dominiert in allen Fällen. Etwas näher sollen die Lipide des Weizens betrachtet werden, die, da von großem Einfluß auf den Backvorgang, besonders eingehend untersucht worden sind.
Ein Weizenkorn wiegt 30–42 mg und enthält 0,92−1,24 μg Lipid. Der Keimling und die Aleuronzellen sind reich an Triglyceriden, die als Sphärosomen vorliegen, während im Endosperm die Phospho- und Glykolipide überwiegen.
Weizenmehl enthält je nach Ausmahlungsgrad 1,5–2,5% Lipid. Durch Schütteln mit einem polaren Lösungsmittel, z.B. wassergesättigtem Butanol, gehen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten die Nicht-Stärke-Lipide in Lösung, die etwa 75% der Lipide umfassen (Abb. 15.19). Der Rest sind die Stärke-Lipide (cf.15.2.3.1).

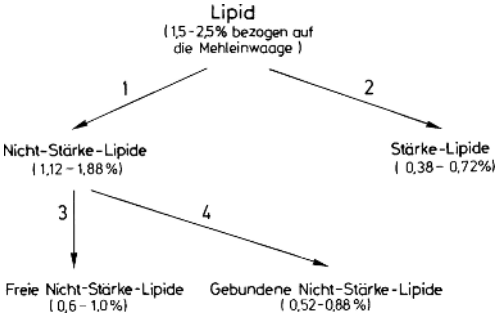


Abb. 15.19. Unterscheidung der Lipide des Weizenmehles auf Grund der Löslichkeit. Extraktion des Mehles:
1 mit wassergesättigtem Butanol (WSB) bei Raumtemperatur, *2* mit WSB bei 90–100 °C, *3* mit Petrolether und anschließend *4* mit WSB

Nicht-Stärke- und Stärke-Lipide des Weizens unterscheiden sich in der Zusammensetzung (cf. Tab. 15.28 und Tab. 15.32). In den Nicht-Stärke-Lipiden überwiegen Triacylglyceride und Digalactosyldiacylglyceride, während in den Stärke-Lipiden Lysophosphatide, in denen der Acylrest meist die Position 1 einnimmt, als Hauptkomponenten auftreten. Bei Stärken aus verschiedenen Zuchtformen von Mais wird deutlich, daß der Lipidgehalt mit sinkendem Amylosegehalt abnimmt (Tab. 15.28). Die Anteile der Verbindungsklassen an den Nicht-Stärke-Lipiden sind vom Ausmahlungsgrad abhängig: Steigt dieser, so nimmt der Triacylglyceridgehalt zu, da vermehrt Partien des Keimlings in das Mehl übergehen.

Tabelle 15.31. Mittlere Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%) der Acyllipide aus Cerealien

	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
Weizen		20	1,5	1,5	14	55	4
Roggen		18	< 3	1	25	46	4
Mais		17,7		1,2	29,9	50,0	1,2
Hafer	0,6	18,9		1,6	36,4	40,5	1,9
Gerste	2	22	< 1	< 2	11	57	5
Hirse		14,3	1,0	2,1	31,0	49,0	2,7
Reis	1	< 28	6	2	35	39	3

Die rheologischen Eigenschaften von Teigen werden von den Nicht-Stärke-Lipiden mitbestimmt. Die Nicht-Stärke-Lipide werden durch Extraktion mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität in freie und gebundene Lipide unterteilt. Die zuerst genannte Fraktion enthält 90% der unpolaren und 20% der polaren Lipide, die in Tab. 15.32 aufgeführt sind. Beim Anteigen des Mehls werden die Glykolipide vollständig und die übrigen Lipide zu 70–80% von dem sich bildenden Kleber gebunden. Das Ausmaß der Bindung der Triacylglyceride hängt von den Knetbedingungen ab. Eine intensive Sauerstoffbelüftung und ganz besonders der Zusatz von Lipoxygenase (cf. 15.4.1.4.3) setzen die Bindung herab.

Die zunehmende Bindung der Lipide beim Übergang vom Mehl zum Teig, die sich in ihrer abnehmenden Extrahierbarkeit äußert, wird mit folgender Hypothese erklärt:

Im Mehl liegen die neutralen Lipide als Sphärosomen vor, deren Membranen von einem Teil der Phospholipide gebildet werden. Die Sphärosomen können mit unpolaren Lösungsmitteln extrahiert werden. Die übrigen Phospholipide und sämtliche Glykolipide bilden invers hexagonale Phasen (cf. 8.15.2.2), die nur teilweise extrahierbar sind. Beim Anteigen hat der Wasserzusatz die Umwandlung der invers hexagonalen in eine laminare Phase zur Folge, die dann eine Mikroemulsion der neutralen Lipide stabilisiert. Die Vesikel der Mikroemulsion sind vom Netzwerk der Kleberproteine eingeschlossen und dadurch schwer extrahierbar. Wird der Teig in Wasser suspendiert, so treten die Lipide in der sich nach Ultrazentrifugation abscheidenden wäßrigen Phase erst dann auf, wenn das Gerüst der Kleberproteine durch Reduktion, z.B. mit Dithiothreit, zerstört worden ist.

Andere Hypothesen, in denen die abnehmende Extrahierbarkeit der freien Lipide mit einer selektiven Bindung z.B. der Glykolipide an die Stärke und das Gluten erklärt werden, haben sich nicht bestätigt.

Das Gashaltevermögen von Teigen und, nach Durchschreiten eines Minimums, auch das Gebäckvolumen (Abb. 15.20) werden von den polaren Lipiden positiv beeinflußt. Zwei Effekte werden zur Erklärung angenommen: Die polaren Lipide reichern sich in der Grenzschicht gas/flüssig an und stabilisieren die Gasbläschen gegen Koaleszens. Außerdem dichten die Lipidvesikel die

Tabelle 15.32. Nicht-Stärke-Lipide im Weizenmehl

	mg/100 g[a]
Unpolare Lipide (59%)	
Sterinester	43
Triacylglyceride	909
Diacylglyceride	67
Monoacylglyceride	53
Freie Fettsäuren	64
Glykolipide (26%)	
Steringlykoside	18
Monogalactosyldiacylglyceride	115
Monogalactosylmonoacylglyceride	17
Digalactosyldiacylglyceride	322
Digalactosylmonoglyceride	52
Phospholipide (15%)	
N-Acyl-phosphatidyl-ethanolamin	95
N-Acyl-lysophosphatidylethanolamin	33
Phosphatidylethanolamin Phosphatidylglycerin	19
Phosphatidylcholin	96
Phosphatidylserin Phosphatidylinosit	9
Lysophosphatidylglycerin	5
Lysophosphatidylcholin	29

[a] Bezogen auf Trockenmasse.

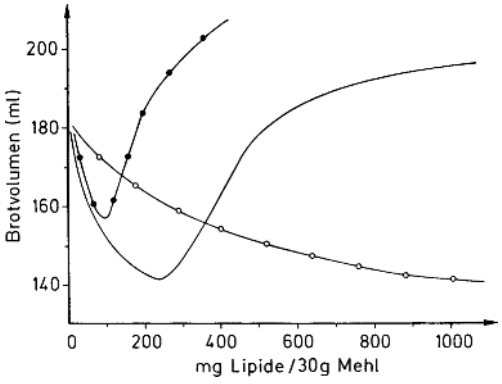


Abb. 15.20. Einfluß von freien Nicht-Stärke-Lipiden auf das Backverhalten von entfettetem Weizenmehl (nach *Morrison*, 1976)
— Lipide (gesamt); – ○ – ○ – Unpolare Lipide; – ● – ● – Polare Lipide

Poren ab, die beim Kneten in den Proteinfilmen entstanden sind. Die unpolaren Lipide beeinflussen dagegen bei den meisten Weizensorten das Backergebnis negativ (Abb. 15.20).

Zu den Nebenbestandteilen der Getreidelipide gehören *Carotinoide* und *Tocopherole*. Weizenmehl enthält im Durchschnitt 5,7 mg/kg Carotinoide. Mehle aus Durumweizen, deren gelbliche Tönung stärker ist, liegen mit 7,3 mg/kg höher. Das Hauptpigment Lutein (cf. 3.8.4.1.2) kommt frei und verestert (Mono- und Diester) mit den in Tab. 15.31 angegebenen Fettsäuren vor. Außer Lutein wurden noch β-Carotin, β-*apo*-Carotinal, Cryptoxanthin, Zeaxanthin und Antheraxanthin (Strukturen in 3.8.4.1) nachgewiesen.

Mais enthält je nach Sorte 0,6–57,9 mg/kg Carotinoide mit Lutein und Zeaxanthin als Hauptverbindungen.

Die Zusammensetzung der Tocopherole des Weizens (Tab. 15.33) zeigt, daß man die Anteile der Keim- und Aleuronlipide an den Nicht-Stärke-Lipiden über β-T bzw. β-T-3 als Markersubstanzen bestimmen kann. Gefunden wurden Werte von ca. 25%, die aber in Abhängigkeit vom Mahlprozeß und vom Ausmahlungsgrad starken Schwankungen unterliegen können.

Tabelle 15.33. Tocopherolgehalt von Kornteilen des Weizens

Kornteil	Tocopherole in mg/kg			
	α-T	β-T	α-T-3	β-T-3
Keimling	256	114	n.n.	n.n.
Aleuronschicht	0,5	n.n.	10	69
Mehlkörper	0,07	0,10	0,45	13,5

15.3 Getreidevermahlung

15.3.1 Weizen und Roggen

Zur Qualitätskontrolle der Rohstoffe und der Mahlprodukte gehört in der Regel eine Wasser-, Protein- und Mineralstoffbestimmung. Die Absorptionsbanden von Lebensmitteln im nahen Infrarot (0,8−2,6 μm) sind für eine schnelle Grundanalytik (Wasser, Protein, Fett, Kohlenhydrate u.a.) geeignet.

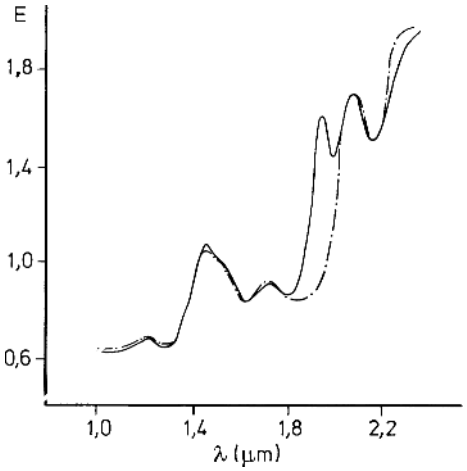


Abb. 15.21. Absorption von gemahlenem Weizen im nahen Infrarot. Probe getrocknet (— · — · —) und mit 9 Gew.-% Wasser (—)

Im nahen IR erscheinen die Obertöne von CH-, OH- und NH-Valenzschwingungen. Lebensmittel ergeben deshalb eine Vielzahl von Absorptionsbanden, die aber bestimmten Bestandteilen zugeordnet und deren Intensitäten rechnerunterstützt zur Menge der Inhaltsstoffe in Beziehung gesetzt werden können. Abb. 15.21 zeigt als Beispiel die Absorption von Weizen im nahen IR.

Die wasserhaltige Probe absorbiert zusätzlich bei 1,94 μm, so daß nach Abzug der Absorption des getrockneten Weizens und nach Kalibrierung eine Bestimmung des Wassergehaltes möglich ist. Weitere Inhaltsstoffe, die in Lebensmitteln über eine Messung im nahen Infrarot bestimmt werden können, sind in Tab. 15.34 zusammengestellt.

Bei der Entwicklung von Methoden für diese Materialien stand die Messung der IR-Reflexion zunächst im Vordergrund, weil sie technisch einfacher durchgeführt werden kann. Da reproduzierbare Ergebnisse nur erhalten werden, wenn die Oberfläche und die Granulation der Proben konstant sind, ergeben sich hier Fehlerquellen. Durch eine Verbesserung der Aufnahmetechnik können aber inzwischen Lebensmittel, wie z.B. Getreidekörner, im Bereich 0,8−1,1 μm durchstrahlt werden, so daß der Wasser- und Proteingehalt bei unzerkleinerten Proben auch über eine Messung der Transmission bestimmt werden kann. Messungen im nahen IR werden in der Lebensmitteltechnik

Tabelle 15.34. Beispiele für photometrische Messungen im nahen Infrarot zur quantitativen Analyse von Lebensmitteln

Bestandteil	Lebensmittel
Wasser	Fleisch, Getreide, Kontrolle der Trocknung bei Obst u. Gemüse, Schokolade, Kaffee
Protein	Fleisch, Getreide, Milch und Milchprodukte
Fett	Fleisch, Getreide, Milch- und Milchprodukte, Ölsaaten
Mineralstoffe	Getreide, Fleisch
Stärke	Getreide
Pentosane	Weizen
β-Glucane	Gerste
Lysin	Weizen, Gerste

zur schnellen Qualitätskontrolle von Rohstoffen und Produkten verbreitet angewandt (Tab. 15.34).

15.3.1.1 Lagerung

Ohne Verlust an Qualität kann Getreide zwei bis drei Jahre gelagert werden, wenn der Wassergehalt der Körner, der nach dem Drusch 20–24% beträgt, auf mindestens 14% reduziert wird. Der geringe Wassergehalt verhindert den Verderb durch Mikroorganismen, insbesondere durch Mykotoxinbildner, und er bremst den Stoffwechsel des Korns erheblich, d.h. die Atmung ist gering.

Das Wasser wird dem Getreide im Rieseltrockner, der von Heißluft bzw. von Verbrennungsabgasen (60–80 °C) durchströmt wird, langsam entzogen (etwa 4% pro Durchgang), damit keine Schädigung des Korns durch Schrumpfung eintritt. Getreide mit höherem Wassergehalt kann über kürzere Zeit gelagert werden, wenn durch Kühlung ein Qualitätsabfall verhindert wird.

Zur Schädlingsbekämpfung wird das Getreide begast. Eingesetzt werden Aluminium- und Magnesiumphosphide, die sich optimal bei 20 °C und 75% rel. Feuchtigkeit unter Abgabe von PH_3 zersetzen. Außerdem wird noch die Begasung mit HCN, Methylbromid oder Ethylenoxid angewandt.

Weizen und Roggen eignen sich zur Herstellung von Backwaren, insbesondere Brot, und werden als Brotgetreide zusammengefaßt. Die übrigen Getreidearten dienen bei Backwaren nur als Zusätze und werden überwiegend in anderer Weise verwendet, u.a. als Brei und Fladen.

15.3.1.2 Vermahlung

Ziel der Vermahlung ist in erster Linie die Gewinnung solcher Mehle, die ganz überwiegend aus den Bestandteilen des Mehlkörpers bestehen. Die äußeren Partien des Korns einschließlich Keimling und Aleuronschicht (cf. Abb. 15.2) müssen dazu abgetrennt werden. Diese Forderung ist nicht so einfach zu erfüllen, da die Furche des Getreidekorns und die unterschiedliche Größe der Aleuronzellen kein einfaches Abschälen der äußeren Partien erlaubt. Das Korn wird deshalb vorsichtig aufgebrochen (geschrotet), die Bruchstücke werden nach Korngröße sortiert und getrennt weiter zerkleinert.

Zur Vorbereitung der Vermahlung wird das Getreide durch Klassierung nach Größe und spezifischem Gewicht gereinigt (Abtrennung von Unkrautsamen, Mutterkorn, Strohteilen, Staub, verdorbenen Körnern, Erde u.a.). Eine Wäsche des Getreides wird heute nur noch selten durchgeführt, da sie das Wachstum von Mikroorganismen begünstigt.

Zur Vorbereitung des Mahlvorgangs gehört das Netzen, ein 3–24stündiges Einweichen in Wasser, denn im befeuchteten Korn (Wassergehalt 15–17%) ist die Trennung des Mehlkörpers von der Schale und vom Keimling erleichtert. Diesem Zweck dient auch eine Konditionierung von Weizen bei höheren Temperaturen (bis 65 °C), die schneller als das Netzen durchgeführt werden kann und die außerdem eine Verfestigung des Klebers bewirkt.

Die Körner werden gestuft vermahlen. Jede Passage umfaßt die Zerkleinerung durch Druck- und Scherkräfte im Walzenstuhl und die Trennung der Mahlprodukte nach der Teilchengröße durch Sieben im Plansichter (Abb. 15.22).

In den Walzenstühlen werden Größe, Riffelung, Umdrehungszahl und Abstand der verschieden schnell und entgegengesetzt laufenden Walzen dem Gut angepaßt. So ergeben sich, bedingt durch die verschiedenartigen Kornstrukturen, Unterschiede bei der Vermahlung von Weizen und Roggen, denn der Mehlkörper des ersteren

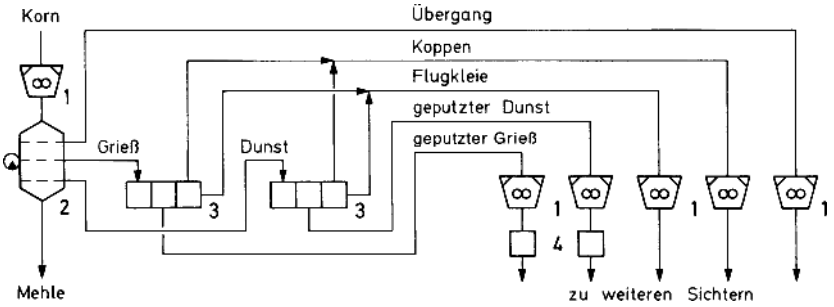


Abb. 15.22. Vermahlung von Getreide (*1*: Walzenstühle, *2*: Sichter, *3*: Putzmaschinen, *4*: Auflöser)

ist brüchig und der des letzteren zäh. Roggen ist deshalb für eine Schrotung auf Grieß weniger geeignet als Weizen, bei dem die ersten Passagen auf Grießbildung und weitere auf Mehlbildung eingestellt werden.

Beim Roggen fällt der freiliegende Keimling schon bei der Reinigung ab, beim Weizen erst im Plansichter. Die Schalen und wesentliche Teile der Aleuronschicht werden als Kleie abgetrennt.

Bei der Vermahlung wird ein Teil (ca. 5–8%) der Stärkekörner mechanisch beschädigt. Das Ausmaß hängt sowohl von der Art und Intensität des Mahlens als auch von der Kornhärte ab; je härter die Kornstruktur, um so größer die Schädigung. Da die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme beim Anteigen und der enzymatische Abbau der Stärke mit zunehmender Beschädigung wachsen, ist sie von Bedeutung für den Backprozeß und in einem begrenzten Umfang erwünscht. Zur Messung der Stärkebeschädigung wird die mit einer Natriumsulfatlösung extrahierbare Amylose oder der ohne Verkleisterung, z.B. bei 30 °C, durch α- und/oder β-Amylase abbaubare Stärkeanteil bestimmt. Auch über eine Bestimmung der Kornhärte, z.B. durch Infrarotreflexionsmessung, kann die beim Mahlvorgang zu erwartende Stärkebeschädigung abgeschätzt werden.

15.3.1.3 Mahlprodukte

Nach dem Partikeldurchmesser unterteilt man müllereitechnisch die Mahlprodukte in Schrot (>500 μm), Grieß (200−500 μm), Dunst (120−200 μm) und Mehl (14−120 μm). Griffige Mehle, deren Partikel zwischen den Fingern noch fühlbar sind, werden von den feineren schliffigen Mehlen (mittlere Korngröße 40 bis 50 μm) unterschieden.

Die aus den einzelnen Passagen hervorgehenden Mehle unterscheiden sich erheblich in den Backeigenschaften, die u.a. sowohl von der Sorte (hier bestehen insbesondere beim Weizen große Unterschiede; cf. 15.4.1.1) als auch davon abhängen, ob die Passage aus dem inneren oder dem äußeren Teil des Endosperms bzw. des Mehlkörpers stammt. Die Passagenmehle werden deshalb in der Mühle getrennt auf ihre Backeigenschaften untersucht und entsprechend den Ergebnissen zu Handelsmehlen gemischt, wobei eine evtl. vorgeschriebene Typisierung (siehe weiter unten) zu beachten ist. Tab. 15.35 gibt einige Hinweise zu den Mahlerzeugnissen.

Die chemische Zusammensetzung der Mehle ist vom Ausmahlungsgrad (Gewichtsmenge Mehl aus 100 Gewichtsteilen Getreide) abhängig (Tab. 15.36). Mit zunehmendem Ausmahlungsgrad sinkt der Stärkegehalt und es steigen die überwiegend in den Randschichten des Korns vorkommenden Bestandteile, wie Mineralstoffe, Vitamine und Ballaststoffe. Bei gleichem Ausmahlungsgrad enthalten Roggenmehle einen höheren Anteil der im Korn vorkommenden Mineralstoffe und Vitamine als Weizenmehle (Abb. 15.23), doch ist zu beachten, daß dieser Unterschied bei einigen B-Vitaminen, z.B. Niacin, durch das insgesamt höhere Vorkommen im Weizen (cf. Tab. 15.6) ausgeglichen wird.

In Deutschland werden Brotgetreidemehle auf der Basis des Aschegehaltes typisiert: Mehltype = Aschegehalt (Gew.-%) in der Trockensubstanz ×1 000. In Tab. 15.36 sind Beispiele für Weizen- und Roggenmehltypen mit dem jeweiligen

Tabelle 15.35. Mahlerzeugnisse aus Weizen und Roggen

Standardmehl	Übliches Handelsmehl zur Herstellung verschiedener Backwaren.
Spezialmehl	Besondere Eignung für spezielle Gebäckarten, z.B. kleberstarke Weizenmehle für Toastbrot; kleberarme Weizenmehle für Sandkuchen, Mürbegebäck.
Fertigmehl	Spezialmehl einschließlich der Rohstoffe (Milch-, Eipulver, Zucker usw.), die von der Rezeptur für eine bestimmte Backware vorgeschrieben werden.
Backschrot	Aus geschältem Getreide (ohne Keimling und Fruchtschale).
Vollkornschrot bzw. -mehl	Aus ungeschältem Getreide (einschl. Keimling).

Tabelle 15.36. Mittlere Zusammensetzung[a] von Weizen- und Roggenmehl

A. Weizen

	Type				
	405	550	812	1 050	1 700[b]
	Ausmahlungsgrad[c]				
	40–56%	64–71%	76–79%	82–85%	100%
Stärke	82,3	81,8	78,1	77,8	69,2
Protein (N ×5,8)	11,7	12,3	13,0	12,9	12,7
Lipid	1,0	1,2	1,5	2,0	2,3
Ballaststoffe[d]	4,7	5,0	5,6	6,0	13,4
Mineralst. (Asche)	0,41	0,55	0,81	1,05	1,7

B. Roggen

	Type				
	815	997	1 150	1 370	1 740
	Ausmahlungsgrad[c]				
	69–72%	75–78%	79–83%	84–87%	90–95%
Stärke	74,8	73,5	71,3	71,1	68,6
Protein (N × 5,8)	7,5	8,03	9,6	9,6	11,7
Lipid	n.a.	1,3	1,5	1,7	1,8
Ballaststoffe[d]	7,6	10,1	9,3	10,5	16,2
Mineralst. (Asche)	0,82	1,0	1,15	1,37	1,74

[a] Gew.-% bezogen auf Trockenmasse (mittlerer Wassergehalt von Weizen- u. Roggenmehlen: 13 Gew.-%).
[b] Weizenbackschrot.
[c] Ungefähre Angaben.
[d] Unverdauliche Kohlenhydrate (wasserlöslich und -unlöslich), Lignin.
n.a., nicht analysiert.

Tabelle 15.37. Proteingehalt eines Weizenmehles in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Partikelgröße µm	Anteil am Mehl (Gew.-%)	Proteingehalt (Gew.-%)
0–13	4	19
3–17	8	14
17–22	18	7
22–28	18	5
28–35	9	7
> 35	43	11,5

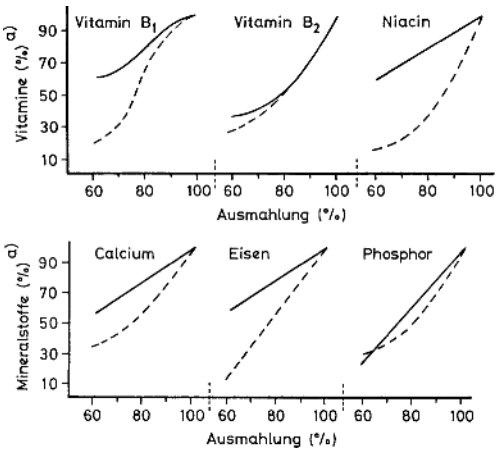


Abb. 15.23. B-Vitamine und Mineralstoffe in Abhängigkeit vom Ausmahlungsgrad (nach Lebensmittellexikon, 1979). — Roggen, - - - Weizen
[a] Bezogen auf den Gehalt im Korn

Ausmahlungsgrad, dem sie in etwa entsprechen, und mit der chemischen Zusammensetzung angegeben. Tab. 15.35 gibt Hinweise auf die Verwendung.

Protein- und Stärkegehalt sind auch von der Partikelgröße abhängig (Tab. 15.37). Mehle für Spezialzwecke (Tab. 15.35) können deshalb auf Grund unterschiedlicher Partikelgröße und unterschiedlicher Dichten von Protein und Stärke durch Windsichten in eine protein- und eine stärkereiche Fraktion klassiert werden.

Das Handelsprodukt *Grieß* wird aus dem Mehlkörper des Hartweizens (Durumweizen) und daneben auch aus Weichweizen gewonnen. Hartgrieß ist formstabiler beim Kochen; er dient hauptsächlich zur Herstellung von Teigwaren. Auf Grund des niedrigen Ausmahlungsgrades enthält Grieß relativ wenig Mineralstoffe und Vitamine.

15.3.2 Weitere Getreidearten

15.3.2.1 Mais

Das vom Keim befreite Endosperm wird zu Grieß für Breie (Polenta) und zu Mehl für Maisfladen (Tortilla) vermahlen. Maisflocken (Cornflakes) werden aus einem gekochten süßen Maisbrei durch Trocknung, Flockierung und Rösten hergestellt. Ähnliche Produkte gibt es auch aus Hirse, Reis und Hafer.

15.3.2.2 Spelzgetreide

Reis, Hafer und Gerste werden zur Abtrennung der Spelzen (cf. 15.1.4) einem besonderen Schälprozeß unterworfen.

15.3.2.2.1 Reis

Die Vermahlung von Reis umfaßt folgende Arbeitsgänge: *Rohreis* (Paddyreis) → Schälen der Spelzen → *Braunreis* → Schleifen und Polieren zur Entfernung der Frucht- und Samenschale (Silberhäutchen), des Keimlings und der Aleuronschicht → *polierter Reis (Weißreis)*. Außer Voll- oder Ganzreis (Ausbeute 45–55%) fallen Bruch bzw. Mehl (20–35%) und Spelzen bzw. Kleie (20–24%) an.

Durch Behandlung mit Talkum (ein Magnesiumsilikat) und mit einer 50%igen Glucoselösung wird glasierter Weißreis hergestellt.

Weißreis ist im Vergleich zum Rohreis sehr arm an Vitaminen (cf. Tab. 15.38) und Mineralstoffen. Ein im Nährwert verbessertes Produkt wird

Tabelle 15.38. Vitamingehalt in Rohreis, Weißreis und Parboiled Reis

	B-Vitamine (mg/kg)		
	Thiamin	Riboflavin	Niacin
Rohreis	3,4	0,55	54,1
Weißreis	0,5	0,19	16,4
Parboiled Reis	2,5	0,38	32,2

durch das *Parboiling-Verfahren* gewonnen, das ursprünglich zur Erleichterung der Ablösung der Spelzen entwickelt worden ist:
Rohreis → Einweichen in heißem Wasser, Dämpfen im Autoklaven, Trocknen und Polieren → *Parboiled Reis*.
Bei dieser Behandlung, die etwa mit 25% der Welternte durchgeführt wird, kommt es zu folgenden Veränderungen: Die Stärke verkleistert, retrogradiert aber zum Teil wieder bei der Trocknung. Enzyme werden durch die Hitze inaktiviert, was eine Hemmung der enzymatischen Hydrolyse der Lipide bei einer Lagerung des Reises zur Folge hat. Die Öltröpfchen (cf. 3.3.1.5) werden gesprengt und die Lipide wandern zum Teil aus dem Endosperm in die äußeren Schichten der Reiskörner. Da gleichzeitig Antioxidantien zerstört werden, ist Parboiled Reis anfälliger gegen eine Lipidperoxidation. Mineralstoffe und Vitamine diffundieren demgegenüber aus den äußeren Kornschichten ins Innere des Endosperms und bleiben so nach der Abtrennung der Aleuronschicht erhalten (Tab. 15.38). Die schon erwähnten Veränderungen der Stärke wirken sich in einer Verringerung der Kochzeit aus.
Im Unterschied zu Europa und den USA sind in Asien Reissorten beliebt, die beim Kochen ein „popcornartiges" Aroma entwickeln. Es beruht auf einer Bildung von 2-Acetyl-1-pyrrolin, dessen Konzentration in den aromatischen Reissorten (gekocht) 550–750 μg/kg und in den aromaarmen Sorten < 8 μg/kg beträgt.

15.3.2.2.2 Hafer

Zur Herstellung von Haferflocken dienen folgende Schritte: Die Körner (12–16% Wassergehalt) werden gedämpft und dann bei 90–100 °C in 2–3 h auf einen Wassergehalt von 7–10% gedarrt. Spelzen, Frucht- und Samenschale werden abgeschält bzw. -poliert. Nochmaliges Dämpfen, Quetschen zwischen Glattwalzen und Trocknung der feuchten Haferflocken auf einen Wassergehalt von 10–11% schließen sich an. Die Ausbeute beträgt 55–65%. Bei den hydrothermischen Verfahrensschritten werden die Enzyme inaktiviert, die an der Bildung von Bitterstoffen beteiligt sind (cf. 15.2.2.3). (E,E,Z)-2,4,6-Nonadienal verursacht das getreideartige, süße Aroma von Haferflocken. Es hat eine äußerst niedrige Geruchsschwelle und geht aus Linolensäure hervor.

15.3.2.2.3 Gerste

Abtrennung der Spelzen, der Frucht- und Samenschale ergibt Graupen, die weiter zerkleinert auch als Grütze oder feine Graupen in den Handel kommen.

15.4 Backwaren

Backwaren (Übersicht in Tab. 15.39) werden aus Mahlerzeugnissen des Weizens, Roggens und in geringem Umfang auch aus anderen Getreidearten unter Zusatz von Wasser, Kochsalz, Lockerungsmitteln und gegebenenfalls von weiteren Stoffen (Fett, Milch, Zucker, Eier u.a.) hergestellt, wobei folgende Arbeitsgänge Anwendung finden:

- Auswahl und Vorbereitung der Rohstoffe,
- Teigbereitung und -bearbeitung,
- Backen,
- Maßnahmen zur Qualitätserhaltung.

15.4.1 Rohstoffe

Von den Rohstoffen bzw. den sonstigen Bestandteilen von Rezepturen werden hier nur das Mehl und diejenigen Zusätze besprochen, die sich auf die rheologischen Eigenschaften des Teigs und/oder das Backverhalten auswirken. Im Vordergrund stehen dabei die Mittel zur Mehlverbesserung und zur Teiglockerung.
Die Charakterisierung der Rohstoffe und der Zusätze erfolgt in der Praxis durch Messungen der rheologischen Teigeigenschaften und durch Backversuche. In grundlegenden Untersuchungen ist man darüber hinaus bestrebt, die Bestandteile des Mehles und ihre Reaktionen herauszufinden, die das Verhalten bei der Teigbereitung und beim Backprozeß bestimmen.

15.4.1.1 Weizenmehl

Benötigt werden Mehle, deren Backeigenschaften im Hinblick auf die gewünschte Backware (cf. Tab. 15.35) optimal sind. Stark beeinflußt wird die

Tabelle 15.39. Einteilung der Backwaren

Brot, einschließlich Kleingebäck	Ganz oder überwiegend aus Getreidemahlerzeugnissen, mittlerer Wassergehalt 15%. Zusätze an Zucker, Milch und/oder Fetten betragen insgesamt weniger als 10%. Kleingebäck unterscheidet sich von Brot allein durch Größe, Form und Gewicht.
Feine Backwaren, einschließlich Dauerbackwaren	Aus Getreidemahlerzeugnissen mit mindestens 10% Fett und/oder Zucker sowie weiteren Zusätzen. In den Dauerbackwaren ist der Wassergehalt stark reduziert.

Backqualität sowohl von der Weizensorte (vgl. Beispiele in Tab. 15.41) als auch von den Anbaubedingungen (Klima, Standort) sowie von der Lagerdauer der Mehle und den Bedingungen, die bei der Lagerung herrschen. Bei der Qualitätskontrolle spielt deshalb die Kennzeichnung der Backeigenschaften eine besondere Rolle.

Die Teilchengröße und die Farbe werden sensorisch geprüft. Griffige Mehle (cf. 15.3.1.3) stammen aus harten, kleberreichen Weizensorten. Im Unterschied zu den sog. glatten Mehlen nehmen sie das Wasser langsam auf und ergeben trockene Teige.

Die Farbunterschiede von Mehlen sind gut zu erkennen, wenn angefeuchtete Proben auf schwarz gefärbtem Untergrund betrachtet werden (*Pekar*-Probe).

15.4.1.1.1 Chemische Untersuchungen

Der *Säuregrad* des Mehles (verbrauchte Menge an 0,1 mol/l NaOH/10 g; Titration gegen Phenolphthalein) hängt vom Ausmahlungsgrad ab; er liegt zwischen 2,0 (Type 405) und 5,5 (Type 1800). Ein zu niedriger Säuregrad deutet häufig auf schlecht ausgereifte Mehle hin. Säuregrade > 7,0 lassen auf mikrobiellen Verderb schließen.

Die *Klebermenge*, die nach Auswaschen eines Teigs verbleibt, der aus 10 g Mehl und 6 ml 2%iger NaCl-Lösung geknetet worden ist, gibt einen Hinweis auf die Mehlqualität. Bei einer zu geringen Klebermenge (< 20%) ist die maschinelle Verarbeitung der Teige häufig beeinträchtigt und es treten Gebäckfehler auf. Aber auch ein relativ hoher Gehalt an Feuchtkleber bietet keine Gewähr für gute Backeigenschaften (Sorte „*Maris Huntsman*“ in Tab. 15.41).

Das Quellvermögen des Klebers wird über den *Sedimentationswert* nach *Zeleny* bestimmt. Das Mehl wird dazu im Aliquot einer Mischung bestehend aus Milchsäure (3,8 g), Isopropanol (200 ml) und Wasser (800 ml) aufgeschlämmt. Je größer das Volumen des überwiegend aus dem Kleber und Stärke bestehenden Sediments ist, um so besser sollen die Backeigenschaften sein.

Bei Mehlen aus einer Weizensorte, die unter gleichen klimatischen Bedingungen und Bodenverhältnissen kultiviert worden ist, korreliert der *Proteingehalt* mit dem Gebäckvolumen (Abb. 15.24). Bei Mehlen aus verschiedenen Weizensorten ist diese lineare Beziehung nicht gegeben, denn die Regressionsgeraden unterscheiden sich in der Steigung (Abb. 15.24).

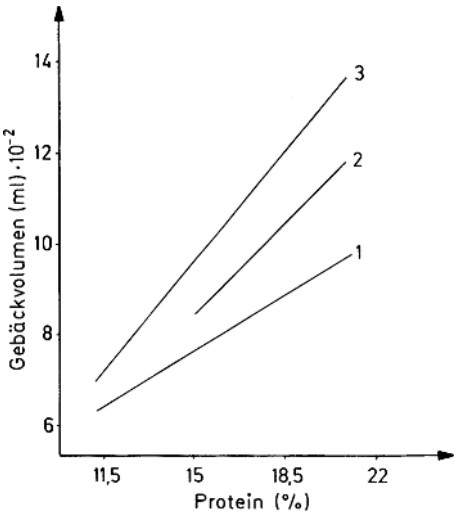


Abb. 15.24. Beispiele für die Beziehung zwischen dem Proteingehalt von Mehlen und dem Gebäckvolumen (nach *Pomeranz*, 1977). Amerikanische Winterweizen: *1 Chiefkan, 2 Blackhull, 3 Nebred*. Die Regressionslinien basieren auf zahlreichen Proben

Tabelle 15.40. Konzentration an SH- und SS-Gruppen in Mehlen aus verschiedenen Weizensorten

Sorte	SH	SS	SS/SH
	(μmol pro g Mehl)		
Kolibri	1,15	12,5	10,9
Caribo topfit	0,88	12,2	13,9
Starker kanadischer Weizen	0,95	13,4	14,1
Inlandweizen I[a]	0,75	10,2	13,6
Inlandweizen II[a]	1,05	12,6	12,0
CWRS[b]	1,26	12,9	10,2

[a] Mehlmischungen aus dem Handel.

[b] CWRS: *Canadian Western Red Spring* (Herkunftsbezeichnung).

Hier kommen die in Abschnitt 15.2.1.4 behandelten Parameter ins Spiel, die für die Klebereigenschaften verantwortlich sind, also z.B. Art, Menge und Polymerisationsgrad der HMW- und LMW-Untereinheiten des Glutenins sowie das Gliadin/Glutenin-Verhältnis.

Insgesamt sind die Kenntnisse über die Struktur des Weizenklebers soweit gediehen, daß Aussagen über sortenbedingte Unterschiede in den technologischen Eigenschaften möglich sind.

Weizensorten unterscheiden sich im Gehalt an *Thiol*- und *Disulfid-Gruppen* (Tab. 15.40). Davon ausgehend, daß die Stabilität eines Teigs durch einen Disulfidaustausch zwischen niedermolekularen SH-Peptiden und den Kleberproteinen stark beeinflußt wird, hat man eine positive Korrelation zwischen der Konzentration an SH- und SS-Gruppen im Mehl bzw. dem daraus berechneten Quotienten und dem Backverhalten erwartet. Gefunden wurden niedrige Korrelationskoeffizienten (ca. 0,6). Dies entspricht der Beobachtung (cf. 15.4.1.4.1), daß die Verhältnisse wesentlich komplizierter sind und nicht über eine einfach zu bestimmende Kenngröße erfaßt werden können.

Von den Enzymaktivitäten im Mehl werden bei der Qualitätskontrolle die Amylasen bestimmt: Bei der *Fallzahl* nach *Hagberg* und *Perten* sinkt unter definierten Bedingungen ein stempelförmiger Rührer in den aus der Mehlprobe hergestellten Kleister ein. Gemessen wird die für eine vorgegebene Strecke benötigte Zeit. Während das Ergebnis bei dieser Methode auch von der Stabilität der Stärkekörner gegenüber einem enzymatischen Angriff abhängt, werden über den *Dextrinwert* nach *Lemmerzahl*, der die Hydrolyse eines Standarddextrins durch einen Mehlextrakt vorsieht, nur die Amylasen erfaßt. Die zu erwartende Triebkraft eines Mehles (cf. 15.4.1.6.1) wird über die *Maltosezahl* (sog. diastatische Kraft) ermittelt, bei der eine quantitative Analyse der reduzierenden Zucker vor und nach Inkubation (27 °C, 1 h) einer Suspension des Mehles erfolgt. Mehle mit Maltosezahlen < 1,0% gelten als triebschwach; bei Werten über 2,5% muß mit verminderten Backeigenschaften infolge Auswuchs gerechnet werden.

15.4.1.1.2 Physikalische Untersuchungen

Die in der Praxis verbreiteten Instrumente zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von Teigen lassen sich einteilen in registrierende Teigkneter und in Zug-Dehnungs-Instrumente. Mit dem *Brabender Farinographen* (Abb. 15.25)

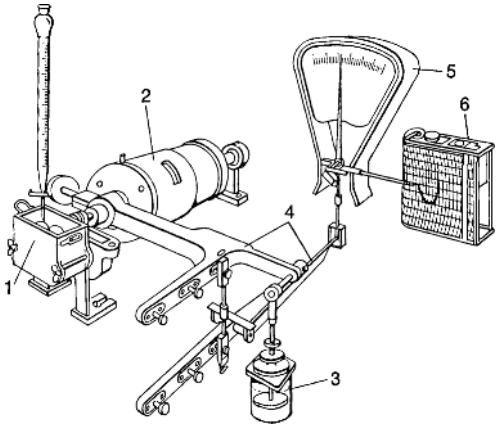


Abb. 15.25. Farinograph (nach *Rohrlich* u. *Thomas*, 1967).

Das Gerät besteht aus einem temperierbaren Kneter (*1*), der von einem freipendelnd gelagerten Elektromotor mit Getriebe (*2*) angetrieben wird. Bei laufendem Kneter wird der Widerstand, den die Knetschaufeln in dem zu untersuchenden Teig finden, von einem durch Öl gedämpften (*3*) Hebelsystem (*4*) auf eine Waage (*5*) übertragen und von einem Schreiber (*6*) als Kraft-Zeit-Diagramm („Farinogramm") registriert

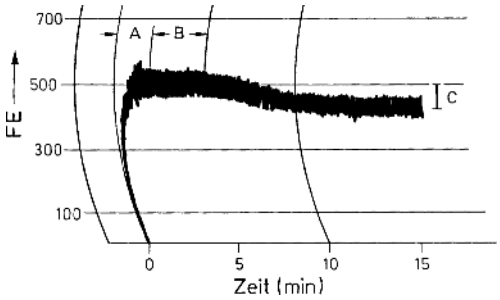


Abb. 15.26. Farinogramm. Für die Beurteilung eines Mehles sind maßgebend: *A* Teigentwicklungszeit, *B* Teigstabilität (Konsistenz verändert sich nicht), *C* Erweichungsgrad: Abnahme der Konsistenz innerhalb eines bestimmten Zeitraumes; hier 12 min. FE: Farinogramm-Einheiten

wird die Herstellung eines Teigs verfolgt. Gemessen wird die zur Einstellung einer definierten Konsistenz (Normalkonsistenz) erforderliche Wasseraufnahme des Mehles unter Aufzeichnung eines Kraft-Zeit-Diagramms, das die in Abb. 15.26 angegebenen Merkmale aufweist. Kleberstarke Mehle nehmen in der Regel mehr Wasser auf und zeigen eine längere Teigentwicklung und -stabilität als kleberschwache Mehle (Tab. 15.41). Entsprechende Ergebnisse werden mit dem *Swanson and Working Mixographen* erhalten.

Im *Brabender Extensographen* werden standardisierte Teigstücke durch einen Hebelarm bis zum Reißen gedehnt (Abb. 15.27). Das Kraft-Weg-Diagramm (Abb. 15.29) gibt Auskunft über den zu erwartenden Stand des Teiges, sein Gashaltevermögen und die Gärtoleranz. Von den Beispielen in Tab. 15.41 besitzt die Sorte „*Monopol*“ einen starken Kleber. Bei der Sorte „*Nimbus*“ ist der Kleber kurz, was in einer geringeren Dehnbarkeit zum Ausdruck kommt. Bei der Sorte „*Maris Huntsman*“ mit einem sehr weichen Kleber sind insbesondere der Dehnungswiderstand, aber auch die Dehnbarkeit erniedrigt, so daß die Dehnungsfläche sehr klein ausfällt.

Tabelle 15.41. Untersuchungen von Weizenmehlen

	Weizensorte[a]		
	Monopol	*Nimbus*	*Maris Huntsman*
Protein (% TM.)[b]	13,2	11,6	11,8
Feuchtkleber (%)	35,1	24,7	34,3
Farinogramm[c]			
Wasseraufnahme (%)	59,2	54,8	59,8
Teigentwicklung (min)	5,0	1,0	2,0
Teigstabilität (min)	5,0	1,5	0,5
Teigerweichung[d] (FE)	30	80	130
Kurzextensogramm[e]			
Dehnungsfläche (cm^2)	143	75	17
Dehnungswiderstand (EE)	700	680	110
Dehnbarkeit (mm)	170	92	100
Backversuch			
Teigoberfläche	etw. feucht, normal	normal	feucht, schmierig
Teigelastizität	normal	etwas kurz	nachlassend
Gebäckvolumen (ml)	738	630	510

[a] Weizensorten, die in bezug auf die Herstellung von Brot sehr gute („*Monopol*“), mittelmäßige („*Nimbus*“) und sehr schlechte Eigenschaften („*Maris Huntsman*“) aufweisen.
[c] Erläuterungen in Abb. 15.26; Teigkonsistenz: 500 FE.
[d] Gemessen nach 10 min.
[e] Erläuterungen in Abb. 15.29.

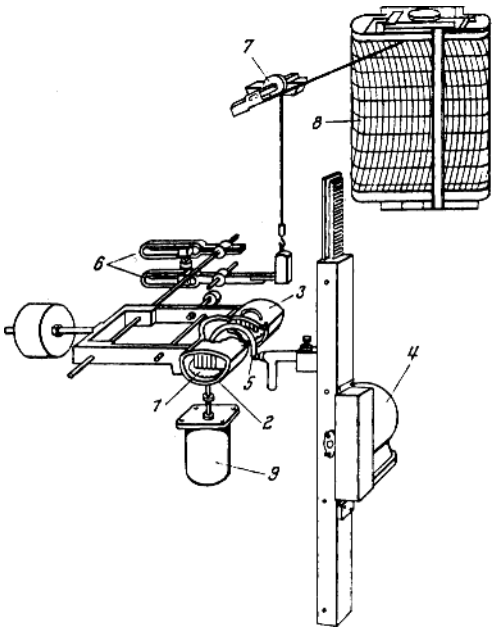


Abb. 15.27. Extensograph (nach *Rohrlich* u. *Thomas*, 1967). Das zylinderförmige Teigstück (*1*), fixiert durch Teighalteklammern (*3*) in einer Teigschale (*2*), wird von einem Hebel (*5*) mit gleichbleibender Geschwindigkeit (Antriebsmotor *4*) senkrecht nach unten gedehnt. Kräfte, die der Teigdehnung entgegenwirken, werden über das Hebelsystem (*6*) auf das Waagensystem (*7*) übertragen und registriert (*8*). Ölgefäß (*9*) zur Dämpfung ruckartiger Bewegungen, die beim Reißen des Teigstrangs auftreten können

Ähnliche Ergebnisse werden mit dem vor allem in Frankreich verbreiteten *Chopin Extensographen* oder *Alveographen* erhalten. Hier wird ein auf einer Lochplatte montiertes Teigstück zu einer Kugel aufgeblasen. Der Druck in der Teigkugel wird über der Zeit aufgetragen (cf. Abb. 15.28). Im Gegensatz zum *Brabender Extensographen* erfolgt eine Dehnung des Teiges in zwei Dimensionen. Aus der maximalen Höhe und der Breite des Alveogramms folgen wie beim Extensogramm Dehnwiderstand und Dehnbarkeit des Teiges.

15.4.1.1.3 Backversuche

Einen direkten Aufschluß über das Backverhalten eines Mehles ergeben unter standardisierten Bedingungen durchgeführte Backversuche.

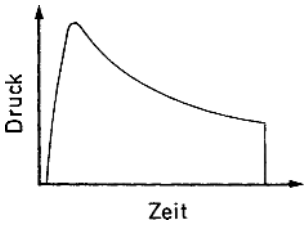


Abb. 15.28. Alveogramm (cf. Text)

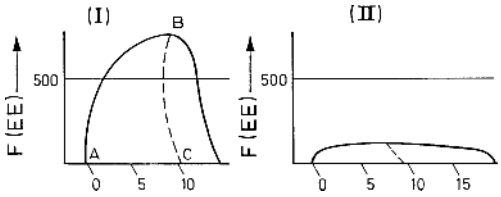


Abb. 15.29. Kurze Extensogramme von einem normalen (**I**) und einem fließenden Teig (**II**). Für die Beurteilung sind maßgebend: Dehnungswiderstand: Höhe der Kurve im Maximum (*B–C*) in Extensogramm-Einheiten (EE). Dehnbarkeit: Abschnitt *A–C* der Grundlinie in mm. Dehnungsfläche: Fläche *A–B–C–A* (cm^2); sie steht in Beziehung zur Energie, die bis zum Erreichen des maximalen Dehnungswiderstandes aufgebracht werden muß. Extensogrammzahl: Quotient von Dehnungswiderstand zur Dehnbarkeit

Neben dem Gebäckvolumen (Beispiele in Tab. 15.41) werden die Gebäckform, die Ausbildung und Elastizität der Krume und der Geschmack beurteilt. Backversuche werden im allgemeinen mit 1 000 g Mehl/Gebäckstück durchgeführt.
Zur Untersuchung der Wirkung von Mehlinhaltsstoffen und von Zusatzstoffen, die aufwendig präpariert werden müssen und zur Bewertung neu gezüchteter Sorten, von denen zunächst nur wenige Körner vorliegen, sind auch „Mikrobackversuche“, die den Einsatz von 10 g Mehl/Gebäckstück vorsehen, entwickelt worden (Beispiel in Abb. 15.35). Steht noch weniger Material zur Verfügung, reichen auch noch 2 g. Die Probe wird im Mixograph geknetet und in einer Kapsel verbacken.

15.4.1.2 Roggenmehl

Die Bestimmung der *Fallzahl* (cf. 15.4.1.1.1) und die Untersuchung im *Amylographen* sind

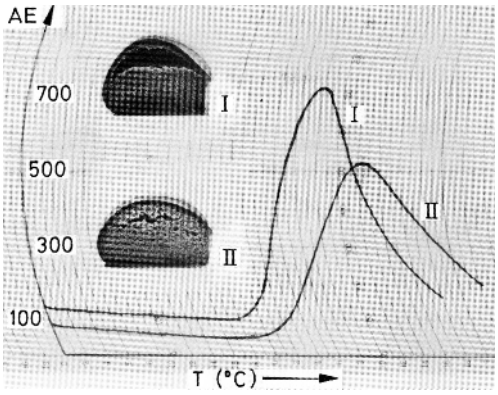


Abb. 15.30. Amylogramme von zwei Roggenmehlen (nach *H. Stephan*, 1976)

	Verkleisterungsmaximum	Verkleisterungsendtemperatur	α-Amylase
Mehl *I*	720 AE	67 °C	hoch
Mehl *II*	520 AE	73,5 °C	niedrig

AE: Amylogramm-Einheiten.

die wichtigsten Methoden für die Erfassung des Backverhaltens von Roggenmehl, das in hohem Maße von den Verkleisterungseigenschaften der Stärke und dem Vorkommen von α-Amylase abhängt. So ist die Fallzahl um so kleiner, je höher die α-Amylaseaktivität ist.

Beim *Amylographen* handelt es sich um ein Rotationsviskosimeter. Gemessen wird die Änderung der Viskosität einer wäßrigen Suspension des Mehles in Abhängigkeit von der Temperatur. Die erhaltene Kurve, das Amylogramm (Abb. 15.30), zeigt zunächst bei steigender Temperatur eine geringe Abnahme und dann durch zunehmende Verkleisterung der Stärke einen Anstieg in der Viskosität bis zu einem Maximalwert. Dieser Wert und die Endtemperatur der Verkleisterung (Temperatur bei Erreichen des Maximums) werden abgelesen.

In Roggenmehlen mit einem ausgeglichenen Backverhalten ist das Verhältnis zwischen der α-Amylaseaktivität und der Beschaffenheit der Stärke optimal. Ein zu geringer Stärkeabbau während des Backprozesses beeinträchtigt sowohl den Geschmack als auch die Krumenstruktur, denn die Membranen der Bläschen, die bei der Teiglockerung vom Treibgas gebildet werden und sich beim Backprozeß zu einem elastischen Krumengefüge verfestigen, enthalten neben Pentosanen, Proteinen und intakten Stärkekörnern noch verkleisterte und partiell hydrolysierte Stärke.

Zu hohe α-Amylaseaktivitäten durch Auswuchs oder eine zu große Temperaturdifferenz zwischen der Inaktivierung des Enzyms (ca. 75 °C) und dem Ende der Stärkeverkleisterung führen ebenfalls zu einem Brotfehler, da beim Backprozeß zu viel Stärke abgebaut wird. Die Membranen der Gasbläschen verflüssigen sich zu stark, so daß das Gas entweichen kann. Es sammelt sich in einem Hohlraum unterhalb der Kruste (Abb. 15.30, I).

15.4.1.3 Lagerung

Nach der Vermahlung erreichen Roggenmehle in 1–2 Wochen und Weizenmehle in 3–4 Wochen ihre vollen Backeigenschaften. Beim Weizenmehl führen oxidative Prozesse während der „Reifung" zu einem festeren (kürzeren) Kleber. Dabei nehmen die Konzentrationen an endogenem Glutathion (GSH, GSSG), das die Stabilität des Klebers beim Anteigen senkt (cf. 15.2.3) und PSSG ab, wobei die Geschwindigkeit von der Weizensorte abhängt.

Mehle mit einem Wassergehalt $< 12\%$ können bei 20 °C/rel. Luftf. $< 70\%$) über ein halbes Jahr gelagert werden, ohne daß wesentliche Veränderungen in den Backeigenschaften eintreten.

Begasen des Mehles mit Cl_2, ClO_2, NOCl, N_2O_4 oder NO, bzw. eine Behandlung mit Dibenzoyl oder Acetonperoxid führt zum Abbau der Carotinoide; das Mehl wird gebleicht. Die Einwirkung von Cl_2, NOCl, ClO_2 und Acetonperoxid ist mit weitergehenden, im einzelnen noch nicht geklärten Reaktionen verbunden, aus denen eine Verbesserung der Backeigenschaften bei kleberschwachen Mehlen resultiert.

15.4.1.4 Beeinflussung der Backeigenschaften von Weizenmehlen durch Zusätze

Die Backeigenschaften von Weizenmehlen sind sehr unterschiedlich (cf. Beispiele in Tab. 15.41).

Im traditionell arbeitenden Betrieb kann der Bäcker die Schwankungen in der Rohstoffqualität durch handwerkliches Geschick in weiten Grenzen ausgleichen, indem er Rezeptur, Teigführung und Backprozeß flexibel auf das gewünschte Produkt abstimmt.

Die Massenproduktion im automatisierten Großbetrieb läuft dagegen nur ökonomisch, wenn Störungen, z.B. durch schwankende Eigenschaften der Rohstoffe weitgehend vermieden werden. Hier sind deshalb Zusätze notwendig, die das Mehl im Hinblick auf die Verarbeitungseigenschaften (z.B. eine verkürzte Teigführung bei niedrigem Energieaufwand) und auf die Qualität des Produkts standardisieren.

Durch Zugabe geringer Mengen an Ascorbinsäure, Alkalibromat oder enzymaktivem Sojamehl können kleberschwache Mehle z.B. im Hinblick auf die Herstellung von Brot und Brötchen verbessert werden. Der Teig wird trockner, Dehnungswiderstand, Knettoleranz und Gärstabilität nehmen zu. Außerdem steigt das Gebäckvolumen und es verbessert sich die Krumenstruktur. Ascorbinsäure und Lipoxygenase benötigen Sauerstoff für ihre Wirkung, die in diesen beiden Fällen deshalb besonders stark von der Intensität abhängt, mit der der Teig geknetet wird.

Durch Zusatz von Cystein oder von Proteinasen kann umgekehrt der Kleber erweicht werden. Aus solchen weichen, sehr plastischen Teigen, die sich mit geringem Energieaufwand verformen lassen, werden u.a. Kekse hergestellt.

Zusätze, die sich auf die Teigrheologie und/oder das Backergebnis auswirken, sind auch Emulgatoren, Fette, Kochsalz, Milch- und Sojaprodukte, α-Amylase- und Proteinasepräparate sowie Stärkesirup.

15.4.1.4.1 Ascorbinsäure

Zur Mehlverbesserung werden 2–10 g Ascorbinsäure (Asc) pro 100 kg eingesetzt. Der Teig wird fester (Abb. 15.31) und trockener und das Gebäckvolumen steigt in den meisten Fällen an. In gleicher Weise ist auch das Oxidationsprodukt, die Dehydroascorbinsäure (DHAsc) wirksam (Tab. 15.42), deren Anwendung aber unwirtschaftlich wäre. In dem Beispiel in Abb. 15.31 wird ein Teig durch einen Asc-Zusatz von 40 mg/kg stärker verfestigt als von 20 mg/kg. Eine weitere Erhöhung des Zusatzes auf 80 oder gar 160 mg/kg steigert jedoch nicht mehr die Wirkung. Im Unterschied zu Oxidationsmitteln wie Bromat wird demnach keine Überdosierung beobachtet.

Beim Anteigen oxidiert die dem Mehl zugesetzte Asc sehr schnell zur DHAsc (Abb. 15.32). Diastereomere der Asc werden dabei mit der gleichen Geschwindigkeit umgesetzt. Demgegenüber unterscheiden sich sowohl die

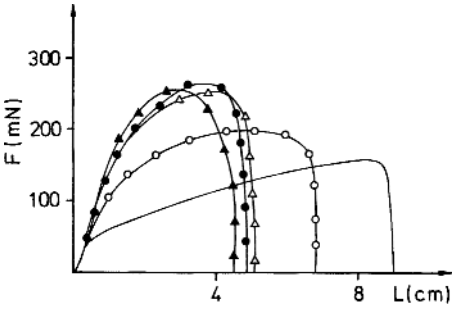


Abb. 15.31. Rheologische Eigenschaften von Weizenteigen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzter L-*threo*-Ascorbinsäure (Asc) (nach *Kieffer*, unveröffentlicht).
Zugversuche mit Teigen aus 10 g Mehl der Sorte Flair. Zusatz von Asc (mg/kg): 20 (○—○), 40 (●—●), 80 u. 120 (▲—▲), 160 (△ — △). Kontrolle ohne Zusatz: —

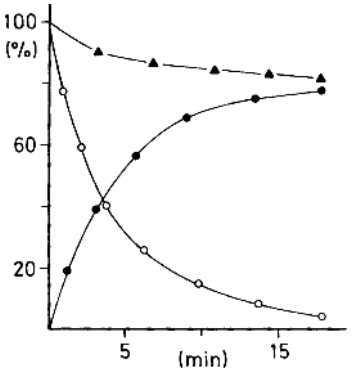


Abb. 15.32. Oxidation von Ascorbinsäure beim Anteigen von Weizenmehl (nach *Nicolas* et al., 1980).
○—○—○ Ascorbinsäure, ●—●—● Dehydroascorbinsäure, ▲—▲ Summe aus Ascorbin- u. Dehydroascorbinsäure

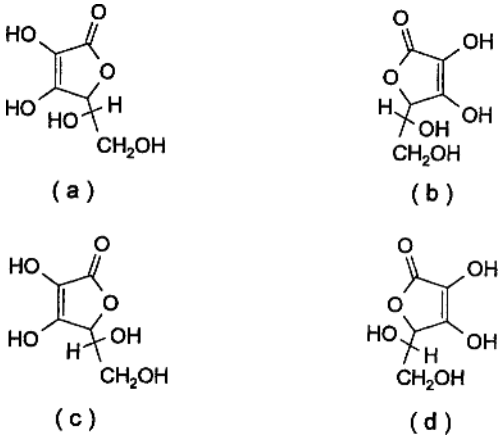


Abb. 15.33. Chemische Strukturen stereoisomerer Ascorbinsäuren (Asc).
(a) L-*threo*-Asc (Vitamin C), (b) D-*threo*-Asc, (c) D-*erythro*-Asc (Isoascorbinsäure), (d) L-*erythro*-Asc

Tabelle 15.42. Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften eines Weizenteiges durch Zusätze

Zusatzstoff (0,15 μmol/g Mehl)	Dehnungswiderstand[a] (%)	Dehnbarkeit[a] (%)
Kontrolle (ohne Zusatz)	100	100
Cystein	63	106
Glutathion (reduzierte Form)	56	105
L-*threo*-Ascorbinsäure	147	58
D-*erythro*-Ascorbinsäure	122	86
L-*erythro*-Ascorbinsäure	118	93
D-*threo*-Ascorbinsäure	94	88
L-*threo*-Dehydroascorbinsäure	145	56

[a] Relative Angaben.

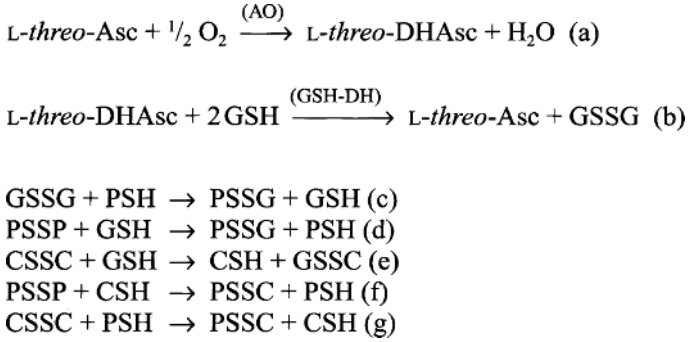


Abb. 15.34. Reaktionen bei der Mehlverbesserung durch Ascorbinsäure (nach *Grosch* u. *Wieser*, 1999). Asc, Ascorbinsäure; DHAsc, Dehydroascorbinsäure; AO, Ascorbinsäureoxidase; GSH-DH, Glutathion-Dehydrogenase; GSH, reduziertes Glutathion; GSSG, oxidiertes Glutathion; CSH, Cystein; CSSC, Cystin; PSSP, Kleberproteine

vier diastereomeren Asc (Stereochemie in Abb. 15.33) als auch die entsprechenden DHAsc in der Wirkung als Mehlverbesserungsmittel. Wie in Tab. 15.42 gezeigt, verfestigt die L-*threo*-Asc (Vitamin C) einen Teig am stärksten. Die beiden *erythro*-Asc reagieren schwächer und die D-*threo*-Asc ist nahezu unwirksam. Da diese Unterschiede mit der Substratspezifität der im Mehl vorkommenden GSH-Dehydrogenase (cf. 15.2.2.7) übereinstimmen, wird eine Beteiligung dieses Enzyms an der Mehlverbesserung durch Asc-Zusatz angenommen, die entsprechend Abb. 15.34 erklärt wird.

Durch eingekneteten Luftsauerstoff wird zunächst die Asc zur DHAsc oxidiert (Reaktion a in Abb. 15.34). Beschleunigt wird die Reaktion durch eine Ascorbinsäureoxidase (cf. 15.2.2.9) und andere Faktoren. Anschließend (Reaktion b) wird das im Mehl vorhandene GSH zum Disulfid oxidiert. Diese Reaktion verläuft sehr schnell, da sie von einem Enzym, der GSH-DH (cf. 15.2.2.7), die DHAsc als Co-Faktor benötigt, katalysiert wird. Dabei entsteht wieder Asc, was zur Folge hat, daß relativ geringe Mengen Asc zur Mehlverbesserung ausreichen. Das aus Reaktion (b) hervorgehende GSSG kann mit Kleberproteinen einen SH/SS-Austausch vollziehen (Reaktion c), der, das wurde nachgewiesen, bei Zusatz von Asc

besonders schnell erfolgt. Über das Intermediat GSSG wird demnach GSH als Terminator von Polymerisationsreaktionen in die Kleberproteine eingebaut. Aus der Reaktion (c) hervorgehendes GSH wird wiederum umgehend oxidiert. Die Reaktionssequenz (a → b → c) kommt zum Stillstand, wenn alles GSH als GSSG vorliegt bzw. in Kleberproteine eingebaut ist. Somit wird das GSH dem Teig weitgehend entzogen, bevor es die Kleberproteine durch SH/SS-Austausch depolymerisieren kann. Wird es nicht dem Teig entzogen, dann laufen die Reaktionen (d)–(f) ungehindert ab. Im Unterschied zur Reaktion (c) kann Reaktion (d) zu einer Erweichung des Teigs führen, denn GSH spaltet sehr spezifisch intermolekulare Disulfidbindungen der Kleberproteine (cf. 15.2.3).

Die in Tab. 15.43 und 15.44 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß das freie Cystein beim Anteigen sehr schnell zunimmt. Dies wird durch Reaktion (e) in Abb. 15.34 erklärt, in der GSH mit im Mehl vorhandenem Cystin reagiert. Cystein steigt an und kann seinerseits Kleberproteine depolymerisieren (Reaktion f). Wird jedoch L-*threo*-Asc dem Teig zugesetzt, dann wird GSH so schnell oxidiert (Reaktion b), daß die dazu vergleichsweise langsame Reaktion (e) stark gehemmt wird, so daß Cystein nur wenig ansteigt (Tab. 15.43 und 15.44). Entsprechend der Substratspezifität der GSH-DH (cf. 15.2.2.7) ist D-*erythro*-Asc nahezu unwirksam; Cystein steigt an und GSH nimmt ab wie im Versuch ohne Zusatz (Tab. 15.43). Das Reaktionsschema in Abb. 15.34 erklärt auch die Erfahrung des Backgewerbes, daß man die Konsistenz eines Teigs durch Zusatz von Cystein nahezu unabhängig von anwesender L-*threo*-Asc senken kann, denn Reaktion (f) wird durch die nur auf GSH ausgerichtete Substratspezifität der GSH-DH nicht verhindert. Reaktion (g) wird durch einen Zusatz von L-*threo*-Asc gefördert, da die Reduktion von Cystin (Reaktion e) durch Abfangen des GSH gehemmt ist. Infolgedessen kann Cystin entsprechend Reaktion (g) mit Kleberproteinen einen SS/SH-Austausch eingehen, so daß wie in Modellversuchen nachgewiesen, PSSC ansteigt.

Das Reaktionsschema in Abb. 15.34 erklärt auch die Beobachtung, wonach Asc bei der Herstellung von Gebäck nicht überdosiert werden kann. Die Wirkung der Asc kommt in dem Moment zum Stillstand, wenn alles GSH gebunden als GSSP bzw. GSSG vorliegt. Eine Erhöhung der Asc ist dann wirkungslos (cf. Abb. 15.31).

Tabelle 15.43. Einfluß von L-*threo*- und D-*erythro*-Ascorbinsäure (Asc) auf die Konzentration von Cystein (CSH) und Glutathion in einem Weizenteig

Probe[a]	Zusatz (30 mg/kg)	CSH (nmol/g)	GSH
Mehl	Ohne	13	100
Teig	Ohne	42	44
Teig	L-*threo*-Asc	28	20
Teig	D-*erythro*-Asc	41	39

[a] Herstellung des Teiges: DNS-Mehl (0,78% Asche, 10 g) und Wasser (6,5 ml) bei 30 °C 2 min kneten; Teig mit flüssigem Stickstoff übergießen und gefriertrocknen; CSH und GSH durch Isotopenverdünnungsanalyse bestimmen.

Tabelle 15.44. Konzentrationsveränderungen von Glutathion (GSH) und Cystein (CSH) in Teigen bei Zusatz von L-*threo*-Ascorbinsäure oder Bromat

Zusatz[a]	GSH (nmol/g)			CSH (nmol/g)		
	Knetzeit (min) bei 30 °C					
	3	9	9 + 20[b]	3	9	9 + 20[b]
Ohne	57	22	17	68	28	31
L-*threo*-Asc (30 mg/kg)	11	6	2	26	17	19
$KbrO_3$ (50 mg/kg)	40	20	11	52	26	27

[a] Das verwendete Mehl DNS enthielt 124 nmol/g GSH und 22 nmol/g Cystein.

[b] Teigruhe 20 min.

15.4.1.4.2 Bromat, Azodicarbonamid

Ein Zusatz von Alkalibromat verhindert ebenfalls eine zu starke Erweichung des Klebers beim Anteigen des Mehls, da es einen Teil des endogenen Glutathions zum Disulfid oxidiert. Bromat reagiert dabei langsamer als Ascorbinsäure (Tab. 15.44). Nach einer Knetzeit von 3 min ist GSH von 124 nmol/g auf einen Gehalt von 40 nmol/g gesunken und Cystein von 22 nmol/g auf 52 nmol/g gestiegen. Diese Mengen liegen relativ nahe bei den entsprechenden Werten im Teig ohne Zusatz. Bei Zusatz von Asc verbleiben dagegen nur 11 nmol/g GSH und auch Cystein steigt nur geringfügig an. Die Reaktionen von Bromat im Teig sind noch nicht geklärt. Modellversuche weisen daraufhin, daß es Kleberproteine durch Bildung intermolekularer Disulfidbindungen verknüpfen kann. Die Oxidation des GSH wäre dann nicht der entscheidende Schritt bei der Mehlverbesserung. Bromat kann im Unterschied zur Asc überdosiert werden, was auch zeigt, daß hier ein anderer Mechanismus wirksam sein muß. Beim Backprozeß wird Bromat vollständig zum Bromid reduziert; eine Bromierung von Mehlbestandteilen findet nicht statt.
Azodicarbonamid ist als Mehlbehandlungsmittel von Interesse,

$$H_2N—CO—N=N—CO—NH_2 \qquad (15.7)$$

da es sowohl die Teigeigenschaften kleberschwacher Mehle verbessert als auch den Energieaufwand beim Kneten reduziert (cf. Abb. 15.40). Die Einzelheiten seiner Wirkung sind unbekannt.

15.4.1.4.3 Lipoxygenase

Bei der Herstellung von Weißbrot erhöht enzymaktives Sojamehl durch die Wirkung der darin vorkommenden unspezifischen Lipoxygenase die Knettoleranz des Teiges und verbessert das Backergebnis (Abb. 15.35). Im Unterschied zu der im Mehl bereits vorhandenen Lipoxygenase (cf. 3.7.2.2) kann das Soja-Enzym aus den Acyllipiden des Weizens Peroxyradikale freisetzen, die dann andere Inhaltsstoffe cooxidieren (cf. 3.7.2.2). Erkennbar ist die Cooxidation an der schnellen Bleichung der Carotinoide beim Anteigen von Weizenmehlen, die enzymaktive Sojapräparate enthalten. Bei der Herstellung von Weißbrot ist die Bleichung erwünscht.
Welche Verbindungen außer den Carotinoiden cooxidiert werden und dadurch zur Verbesserung der Backeigenschaften beitragen, ist noch unbekannt.
Die Anwendung von enzymaktivem Sojamehl ist durch die bei der Katalyse entstehenden geruchsaktiven Verbindungen (cf. 3.7.2.2) auf Mengen unter 2% begrenzt.

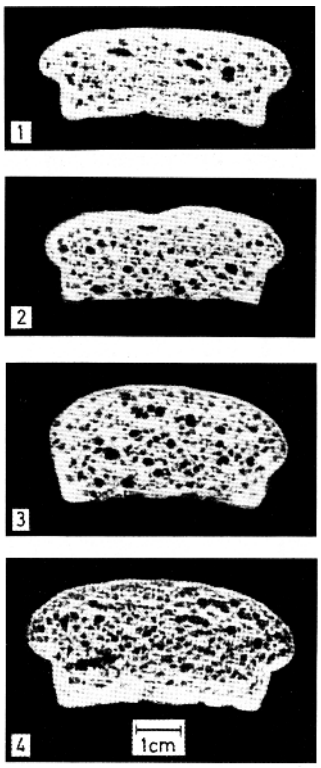


Abb. 15.35. Verbesserung von Weizenmehl durch die unspezifische Lipoxygenase aus Sojabohnen[a] (nach *Kieffer* u. *Grosch*, 1979).
Zusätze: *1* ohne (Gebäckvolumen 31 ml); *2* Extrakt aus entfettetem Sojamehl, dessen Lipoxygenase durch Hitze inaktiviert ist (31 ml); *3* Extrakt aus entfettetem Sojamehl mit 290 U Lipoxygenase[b] (35 ml); *4* Gereinigte Typ-II-Lipoxygenase mit 285 U Aktivität[b] (37 ml)
[a] Ergebnisse von Backversuchen im kleinen Maßstab mit je 10 g Mehl der Sorte „*Clement*".
[b] Eine Enzym-Einheit (U) = 1 μmol $\cdot$ min^{-1} Sauerstoff mit Linolsäure als Substrat.

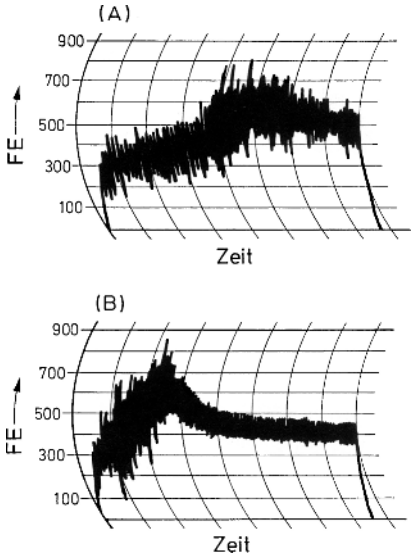


Abb. 15.36. Farinogramme: Wirkung von L-Cysteinhydrochlorid auf ein kleberstarkes Mehl (nach *Finney* et al., 1971).
A Kontrolle ohne Zusatz; **B** Cystein (120 ppm)

15.4.1.4.4 Cystein

Cystein, das in der Form des Hydrochlorids angewandt wird, erweicht den Kleber durch Disulfidaustausch mit der Gluteninfraktion; der Dehnungswiderstand des Teiges sinkt und die Dehnbarkeit nimmt zu (cf. Tab. 15.42). Farinogramme von Teigen, die mit und ohne Zusatz von Cystein hergestellt worden sind, zeigen eine Abnahme sowohl der Teigentwicklungszeit als auch der Teigstabilität (Abb. 15.36). Kleberstarke Mehle ergeben bei optimalem Cysteinzusatz auch ein höheres Gebäckvolumen, da der Teig vom Treibgas leichter gelockert werden kann. Glutathion (GSH) und Natriumsulfit verursachen ähnliche Effekte wie Cystein.

15.4.1.4.5 Proteinasen

Proteinasepräparate mikrobieller oder pflanzlicher Herkunft (cf. 2.7.2.2.1) werden zur Teigerweichung eingesetzt. Die Auswirkungen auf die Teigrheologie, die auf einer Endohydrolyse von Kleberproteinen beruht, hängen von der Art des angewandten Präparates ab. Bei gleicher Aktivität gegenüber Hämoglobin als Testprotein baut z.B. eine aus Schimmelpilzen isolierte

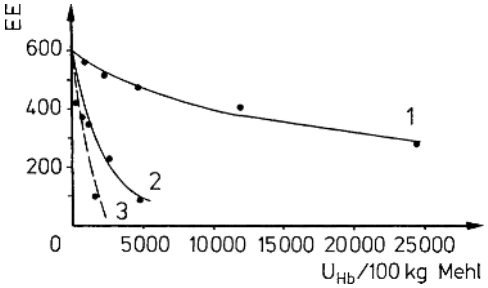


Abb. 15.37. Einfluß von Proteinasepräparaten auf den Dehnungswiderstand (in Extensogramm-Einheiten EE) eines Weizenmehlteiges (nach *Spröß-ler*, 1980)
Proteinasepräparat: *1* aus Schimmelpilzen, *2* Papain, *3* aus Bakterien. U_{HB}: Einheit der Proteinaseaktivität gemessen mit Hämoglobin als Substrat

Proteinase den Kleber weniger ab und senkt den Dehnungswiderstand eines Teigs entsprechend geringer als ein Präparat aus Bakterien, von dem eine noch stärkere Wirkung ausgeht als von Papain (Abb. 15.37).
Auf Grund der hohen Dosiertoleranz ist die Pilzproteinase zur Optimierung kleberstarker Brot- und Brötchenmehle geeignet. Das Enzym aus Bakterien wird dagegen bei der Herstellung von Keksen und Waffeln eingesetzt, da kleine Teigstücke nach weitgehendem Kleberabbau besonders flach und formstabil hergestellt werden können und sich die Gebäckqualität (Porung, Bruchfestigkeit) verbessert.
Die in Tab. 15.45 angegebenen Daten für mit und ohne Zusatz von Papain hergestellte Weißbrote zeigen einen erhöhten Anstieg der freien Aminosäuren in der Krume bei Proteinasezusatz. Solange die Proteinase beim Backprozeß noch

Tabelle 15.45. Auswirkungen eines Zusatzes von Papain bei der Herstellung von Weißbrot (Werte in μmol/g Trockensubstanz)

Inhaltsstoffe		ohne Papain	mit Papain
Freie Aminosäuren	Teig	183	186
	Krume	182	272
	Kruste	10	15
Flüchtige Carbonylverbindungen	Kruste	158	217

aktiv ist, setzt sie Aminosäuren aus den Proteinen des Mehles frei, die besonders in der Kruste durch *Strecker*-Abbau (cf. 4.2.4.4.7) in flüchtige Carbonylverbindungen überführt werden. Das Aroma wird dadurch verstärkt und die Bildung von Melanoidinen durch nichtenzymatische Bräunungsreaktionen wird gefördert.

15.4.1.4.6 Kochsalz

Zur Abrundung des Geschmacks werden einem Teig etwa 1,5% NaCl zugesetzt. Wie andere Salze, die aus kleinen Ionen bestehen (z.B. Natriumfumarat, Natriumphytat), erhöht es die Teigstabilität. Geladene Aminosäurereste von Kleberproteinen, die durch elektrostatische Abstoßung die Aggregation zu größeren Einheiten und deren Stabilisierung über hydrophobe Wechselwirkungen und H-Brücken erschweren, werden von den Ionen des Salzes neutralisiert.

15.4.1.4.7 Emulgatoren, Fette

Die Backeigenschaften des Mehls sind positiv korreliert mit dem Gehalt an polaren Lipiden, insbesondere an Glykolipiden (cf. 15.2.5). Weiter verbessert werden die Teigeigenschaften, das Backergebnis und die Frischhaltung (cf. 15.4.4) durch Zusätze von Emulgatoren wie Rohlecithine, Mono- und Diacylglyceride und von Derivaten, in denen die OH-Gruppe(n) der zuletzt genannten Verbindungen mit Essig-, Wein-, Milch-, Monoacetyl- oder Diacetylweinsäure verestert sind (cf. 3.3.2 und 8.15.3.1). Zur Erklärung der Wirkung beim Backprozeß werden die unter 15.2.5 dargestellten Hypothesen diskutiert.
Ein Zusatz von Triacylglyceriden vermindert in den meisten Fällen das Gebäckvolumen etwas.

Tabelle 15.46. Auswirkung von Backfetten auf das Gebäckvolumen

Weizenmehl	Gebäckvolumen[a] (ml)	
	ohne Fett	mit 3% Fett
I	64,5	81,0
II	73,3	71,8
III[b]	51,6	46,3

[a] Backversuche im kleinen Maßstab (10 g Mehl).
[b] Mehl mit sehr schlechten Backeigenschaften.

Es gibt aber auch Ausnahmen. So wird bei dem in Tab. 15.46 aufgeführten Mehl der Sorte I nach Zusatz von 3% Backfett eine erhebliche Steigerung im Gebäckvolumen erzielt. Emulgatoren werden auch dem Teig zugesetzt, um die Alterung der Krume zu verzögern (cf. 15.4.4).

15.4.1.4.8 α-Amylase

Mehl enthält nur sehr geringe Mengen an Zukkern, die von der Hefe metabolisiert werden können (cf. Tab. 15.30). Zusätze (1–2%) an Saccharose oder Stärkesirup sind erforderlich, damit die Hefe ausreichend wachsen und das für die Teiglockerung notwendige CO_2 produzieren kann.
Eine gleichmäßige Lockerung über einen längeren Zeitraum steigert die Qualität vieler Backwaren; die Porung wird feiner und gleichmäßiger und die Krume zeigt größere Elastizität.
Mehl, das nicht durch Auswuchs geschädigt ist, enthält etwas β-Amylase, aber sehr wenig α-Amylase (cf. 15.2.2.1), so daß bei der Teigführung nur in einem geringen Umfang Stärke zur vergärbaren Maltose abgebaut wird. Einen Einblick in den Stärkeabbau gibt die Maltose-Zahl (cf. 15.4.1.1.1). Durch zugesetzte α-Amylase in Form von Malzmehlen oder Präparaten mikrobieller Herkunft wird die kontinuierliche Hydrolyse der Stärke gesteigert.
Da bei der Keimung des Getreides u.a. die α-Amylaseaktivität und auch der Gehalt an Maltose und Glucose ansteigen, fördern Malzmehle das Hefewachstum im Teig. Bei kleberschwachen Mehlen kann sich allerdings die im Malz vorkommende proteolytische Aktivität negativ auswirken. Frei von solchen Aktivitäten stehen α-Amylasen aus bestimmten Mikroorganismen zur Verfügung (cf. 2.7.2.2.2). Das Beispiel in Tab. 15.47 zeigt die unterschiedliche Wirkung von α-Amylasepräparaten verschiedener Herkunft auf das Backergebnis. Während Malz und Pilzamylase bei diesem Mehl zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen, kann die hitzestabile α-Amylase aus *Bac. subtilis*, die in der Ofenphase noch lange aktiv ist, leicht überdosiert werden.
Die durch die kombinierte Wirkung von α- und β-Amylase gebildete Maltose steht auch als Reaktionspartner für die nichtenzymatische Bräunung zur Verfügung. Dies wirkt sich günstig auf die Farbe der Kruste und auf das Aroma aus. Au-

Tabelle 15.47. Einfluß von Präparaten mit α-Amylaseaktivität auf das Backergebnis

α-Amylasepräparat		Weißbrot		
Herkunft	Aktivität[a] (Einheiten)	Volumen (ml)	Krume	
			Porung	Textur
Ohne Zusatz		2 400	mittel	mittel
Weizenmalz	140	2 790	gut	gut
	560	3 000	gut	gut
	1 120	2 860	mittel	gut
Asp. oryzae	140	2 750	sehr gut	sehr gut
	560	2 900	gut	gut
	1 120	2 950	mittel	mittel
Bac. subtilis	7	2 600	gut	gut
	35	2 600	gut	mittel
	140	2 640	schlecht	sehr schlecht

[a] α-Amylase-Einheiten in 700 g Mehl.

ßer zur Standardisierung der Backeigenschaften werden α-Amylasen dem Mehl zugesetzt, um die Alterung der Krume zu verzögern (cf. 15.4.4).

15.4.1.4.9 Milch- und Sojaprodukte

In Kombination mit den bisher besprochenen Zusätzen enthalten Backmittel Milchprodukte (Magermilch, Buttermilch, Molke, Casein) in trockener oder flüssiger Form und/oder Sojaerzeugnisse (Vollsoja oder entfettete Soja). Die dadurch dem Teig zugesetzten Proteine erhöhen die Wasserbindung und ergeben eine weichere, saftigere Krume.

15.4.1.5 Beeinflussung der Backeigenschaften von Roggenmehlen durch Zusätze

Bei Roggenmehlen kann eine Verbesserung der Wasseraufnahme bzw. -bindung durch Zusatz (2–4%) von Quellmehl sowie eine künstliche Teigsäuerung erforderlich und von Interesse sein.

15.4.1.5.1 Quellmehl

Aus gemahlenem Getreide (Weizen, Roggen, Reis, Hirse u.a.) werden Quellmehle durch Verkleisterung der Stärke (Kochen und Dämpfen im Autoklaven), Trocknung und Nachvermahlung hergestellt und mitunter durch Zusatz von Johannisbrotkernmehl, Guarmehl oder Alginat verschnitten.

15.4.1.5.2 Säuerungsmittel

Roggenmehl wird mit saurer Teigführung (cf. 15.4.2.2) verbacken.
Eine künstliche Säuerung erfolgt durch Zugabe von Milch-, Essig-, Wein-, Citronensäure bzw. von sauren Natrium- und Calciumsalzen der Ortho- und Pyrophosphorsäure.
Andere Präparate zur Teigsäuerung – die sog. Trocken- oder Fertigsauer – bestehen aus Quellmehlen, die mit Sauerteigkonzentraten oder mit von Milchsäurebakterien vergorenen Getreidemaischen vermischt sind. Ihr Säuregrad (Definition cf. 15.4.1.1.1) liegt im Bereich 100 bis 1 000.

15.4.1.6 Zusätze zur Teiglockerung

Teige, die nur aus Mehl und Wasser bestehen, ergeben ein dichtes Fladengebäck. Brot und anderes Gebäck mit poröser Krume erfordern eine Lokkerung des Teigs. Bei Weizenteigen für Brot und Brötchen erfolgt sie durch Hefe und bei Teigen für feine Backwaren durch Backpulver. Roggenteige werden meist mit Hilfe einer Sauerteiggärung gelockert.

15.4.1.6.1 Hefe

Eingesetzt werden bestimmt Mengen (Tab. 15.48) obergäriger Hefe der Gattung *Saccharomyces cerevisiae*. Während die Normalhefe Saccharose im Vergleich zu Maltose bevorzugt abbaut, metabolisieren spezielle Schnelltriebhefen die beiden Disaccharide gleich schnell, so daß sich die Gärzeiten verkürzen.

Tabelle 15.48. Verwendete Hefemengen bei Brot und anderem Gebäck

Gebäck	Hefemenge[a] (%)
Roggenbrot	0,5–1,5
Roggenmischbrot[b]	1,0–2,0
Weizenmischbrot[b]	1,5–2,5
Weizenbrot	2,0–4,0
Stuten	4,0–6,0
Zwieback	6,0–10,0

[a] Bezogen auf die Mehlmenge.
[b] cf. Tab. 15.51.

Bei den Hefen differieren die Temperaturoptima für das Wachstum (24–26 °C) und die Gärung (28–32 °C); der optimale pH-Wert beträgt 4,0−5,0. Die Hefe bildet außer CO_2 und Ethanol, die den Teig lockern, u.a. noch eine Reihe von Aromastoffen (cf. 5.3.2.1). Ob die Hefe beim Wachstum auch Substanzen abgibt, die die Teigrheologie beeinflussen, ist unklar; für Proteinasen wird dies verneint.

15.4.1.6.2 Chemische Lockerungsmittel

Unter Einwirkung von Wasser, Säure und Wärme setzen Backpulver im Verlauf der Teigführung und beim Backprozeß CO_2 frei. Sie bestehen aus einer CO_2-Quelle, meist Natriumhydrogencarbonat, und einem Säureträger, z.B. NaH_2PO_4. Phosphatfreie Backpulver enthalten Glucono-δ-lacton, Kaliumhydrogentartrat oder Citronensäure bzw. deren saures Ca-Salz als Säureträger. Ein Trennmittel (bis 30%) aus Mais-, Reis-, Weizen- oder Tapiokastärke bzw. Weizenmehl verhindert eine vorzeitige CO_2-Entwicklung. Angeboten werden auch mit Vanillin oder Ethylvanillin aromatisierte Backpulver. Für 500 g Mehl soll das Backpulver 2,35−2,85 g CO_2 (etwa 1,25 l) entwickeln.
Für flache Dauergebäcke wird NH_4HCO_3 angewandt; Leb- und Honigkuchen meist in Verbindung mit Pottasche (K_2CO_3). Manche Rezepturen sehen bei Lebkuchen ein Gemisch aus Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumcarbamat ($H_2NCOONH_4$) im Verhältnis 1:1 vor. Oberhalb 60 °C zersetzt es sich in NH_3, CO_2 und Wasser.

15.4.2 Teigherstellung

15.4.2.1 Hefeteigführung

15.4.2.1.1 Direkte Hefeführung

Mehl, Wasser, Hefe, Salz und andere Zutaten werden unmittelbar zu einem Teig verarbeitet.

15.4.2.1.2 Indirekte Hefeführung

In einem gut belüfteten Vorteig, der Mehl, Wasser und etwas Zucker enthält, wird die Hefe bei 25–27 °C vermehrt. Nach einer bestimmten Reifezeit wird der Vorteig unter Zugabe der restlichen Mehl- und Flüssigkeitsmenge und weiterer Zutaten zum Hauptteig verarbeitet.
Für die kontinuierliche indirekte Führung sind spezielle flüssige Vorteige entwickelt worden, deren pH bei 5,0–5,3 liegt und die zur Ausbildung eines volleren Aromas bei Temperaturen bis zu 38 °C inkubiert werden. So gereifte Gärteige werden laufend einem Kneter zugeführt, der kontinuierlich den Hauptteig knetet.

15.4.2.2 Sauerteigführung

Durch Säuerung (Absenken des pH auf 4,0−4,3) wird Roggenmehl backfähig (cf. 15.1.5) und es entstehen über enzymatische Prozesse Geruchs- und Geschmacksstoffe, die für Roggenbrot charakteristisch sind.
Im Sauerteig werden Hefen (*Saccharomyces cerevisae, Saccharomyces minor* u.a.), die in erster Linie für die Teiglockerung verantwortlich sind, und eine kompliziert zusammengesetzte Bakterienflora, in der die Milchsäurebildner *Lactobac. plantarum, Lactobac. San Francisco* und *Lactobac. brevis* dominieren, vermehrt.
Der Sauerteig kann nach verschiedenen Techniken geführt werden, die sich erheblich im Zeitbedarf unterscheiden (Abb. 15.38).

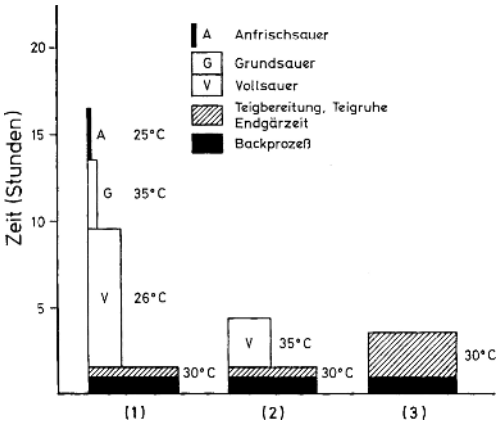


Abb. 15.38. Zeitbedarf verschiedener Sauerteigführungen (nach *Rothe*, 1974).
1 Dreistufige Führung, *2* Kurzsauer, *3* Teigsäuerungsmittel

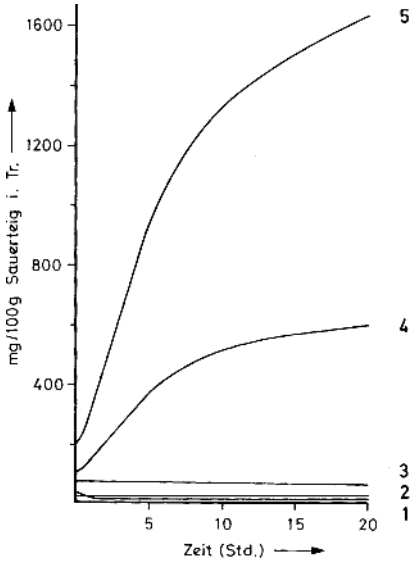


Abb. 15.39. Verlauf der Säurebildung in einem Sauerteig bei 30 °C (nach *Rabe*, 1980)
1 Malat, *2* Pyruvat, *3* Citrat, *4* Acetat, *5* Lactat

Die *mehrstufige Führung* berücksichtigt die unterschiedlichen Anforderungen, die von Hefen und Bakterien an Temperatur und Feuchtigkeit gestellt werden. So wachsen die Hefen bei ca. 26 °C und die interessierenden Bakterien bei 35 °C optimal.
Zum Anstellen der dreistufigen Führung wird eine wäßrige Mehlsuspension mit Vollsauer beimpft (Abb. 15.38). Nach Reife der ersten Stufe wird unter Zugabe von Mehl und Wasser der Grundsauer bei 35 °C und der Vollsauer bei 26 °C geführt.
Die in Abb. 15.38 angegebenen Inkubationsbedingungen sind nur Anhaltspunkte. Abweichungen der Temperatur beeinflussen das Spektrum der Gärprodukte: Bei warmer Führung (30 bis 35 °C) wird bevorzugt Milchsäure gebildet (Abb. 15.39), bei kühler Führung (20–25 °C) entsteht mehr Essigsäure. Angestrebt wird ein „Gärungsquotient" Milchsäure/Essigsäure von 80:20, da eine zu hohe Konzentration an Essigsäure einen stechend sauren Geschmacksfehler ergibt.
Der Anteil Roggenmehl im fertigen Gebäck bestimmt die Menge an reifem Sauerteig (Vollsauer), die bei der Teigbereitung eingesetzt wird. Bezogen auf das Roggenmehl erfordert z.B. Roggenbrot 35–45% und Roggenmischbrot 40 bis 60% Sauerteig.

Reduzierte Führungen nehmen auf die Entwicklung der Hefen keine Rücksicht. Es wird nur noch eine Sauerstufe mit relativ viel Anstellgut angesetzt, die dann nach etwa drei Stunden reif ist (Abb. 15.38). Nach Zusatz von Hefe ist dieser „Kurzsauer" einsatzbereit. Mischungen von Teigsäuerungsmitteln (cf. 15.4.1.5.2) und Hefe, evtl. in Kombination mit Sauerteig, erlauben weitere Zeiteinsparungen (Abb. 15.38).
Bei den reduzierten Führungen sind zwar die für den säuerlichen Geschmack notwendigen Konzentrationen an organischen Säuren im Endprodukt vorhanden, doch herrscht ein Defizit an anderen wesentlichen Aromastoffen bzw. an Vorläufern, aus denen beim Backprozeß Aromastoffe entstehen. So werden bei einer mehrstufigen Führung des Sauerteigs z.B. Proteine des Mehls in größerem Umfang von Proteinasen der Mikroflora bis zu den freien Aminosäuren hydrolysiert, die dann beim Backprozeß über die *Maillard*-Reaktion Aromastoffe liefern.

15.4.2.3 Kneten

Kennzeichnend für den Knetprozeß sind die Phasen: Mischen der Rohstoffe und Zutaten, Teigentwicklung und -plastifizierung.
Knetenergie, Teigeigenschaften und Gebäckvolumen hängen zusammen. Für jeden Teig durchläuft das Gebäckvolumen in Abhängigkeit von der zugeführten Knetenergie ein Maximum (Abb. 15.40), das bei einem kleberschwachen Mehl niedriger liegt als bei einem kleberstarken und das durch Zusätze zur Mehlverbesserung beeinflußt werden kann. Von den in Abb. 15.40 gezeigten Beispielen senkt Azodicarbonamid (cf. 15.4.1.4.2) den Energiebedarf besonders stark.
Geht die Knetung über das Maximum hinaus, so wird der Teig feuchter, beginnt an der Wand des Knetbottichs zu kleben und sein Gashaltevermögen läßt nach (cf. 15.4.2.5, Abb. 15.44, *14* und *56*). Weizenmehle benötigen zur Teigentwicklung etwa doppelt so lange Knetzeiten wie Roggenmehle.
Die zum Kneten verwendeten Maschinen werden nach der Knetdauer in Schnell-, Intensiv- und

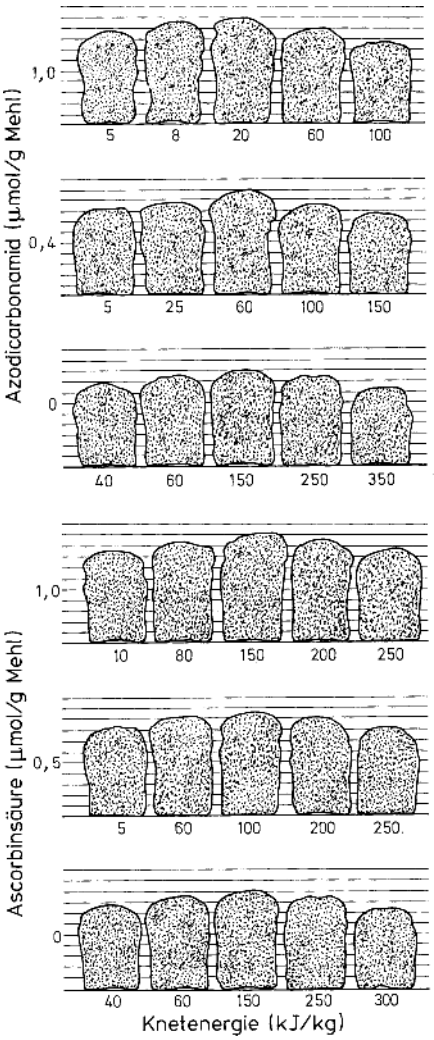


Abb. 15.40. Abhängigkeit des Gebäckvolumens von der Knetenergie (nach *Frazier* et al. 1979)

Hochleistungskneter oder Mixer eingeteilt (Tab. 15.49), doch sind die Grenzen fließend. Mit zunehmender Knetgeschwindigkeit steigt die Teigtemperatur (Tab. 15.49), die gegebenenfalls durch Kühlung auf 20–30 °C bzw. 26–33 °C (Mixer) gehalten wird.

Vom Mixer wird der Teig nicht im eigentlichen Sinne geknetet, sondern zerrissen und zerschnitten. Dies kann sich negativ auf die Teigstabilität auswirken, so daß mit solchen Teigen zwar Kastenbrote (hier wird der Teig durch die Form abgestützt), aber keine frei geschobenen Brote gebacken werden können.

Tabelle 15.49. Beispiele für Knetbedingungen bei der Herstellung von Weißbrotteigen

Kneter	Umdrehungszahl (min^{-1})	Knetzeit (min)	Teigerwärmung[a] ΔT (°C)
Schnellkneter	60–75	20	2
Intensivkneter	120–180	10	5
Hochleistungskneter	450	3–5	
Mixer	1 440	1	9
Mixer	2 900	0,75	14

[a] Während der Knetzeit.

Neben Chargenknetern werden auch kontinuierlich arbeitende Knetanlagen verwendet. Komponentenmischung und Knetung erfolgen hier über zwei mit Misch- und Knetelementen bestückte, gegenläufige Wellen.

Die zum Einsatz kommenden Teigteilmaschinen arbeiten nach dem Prinzip der Kammerteilung: Die abgetrennte Teigmenge ist durch das Kammervolumen regelbar, die Füllung der Kammer erfolgt über die Saugwirkung des Kolbens und die Förderung des Teiges über Schnecken, Kolben oder Greifer.

Nach der Portionierung wird der Teig automatisch durchgearbeitet (gewirkt), indem das Teigstück, durch Leitbleche geführt bzw. spiralförmig um einen zylinder- oder kegelförmigen Metallkörper in rollender Bewegung herumgeführt wird.

15.4.2.4 Gärführung

Zur Entwicklung der Hefe und damit des Triebs durchlaufen biologisch gelockerte Teige mehrere Gärstufen (Abb. 15.41). Nach der ersten Gare wird der Teig geteilt, die einzelnen Stücke werden gewogen und gewirkt. Auf eine kurze Zwischengare folgen Formgebung und Stückgare. Im Ofen wird das Teigstück dann auf das Endvolumen hochgetrieben (Ofentrieb).

Die Hefe produziert CO_2 und Ethanol, die, soweit sie sich nicht in der wäßrigen Phase des Teigs lösen, die Luftbläschen ($10^2 - 10^5/mm^3$) dehnen, die beim Kneten im Teig entstanden sind. Bei ei-

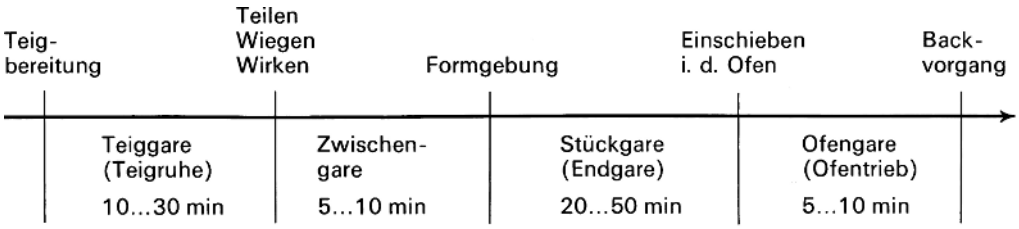


Abb. 15.41. Gärführung biologisch gelockerter Teige (nach *Büskens*, 1978). Temperatur: 26–32 °C

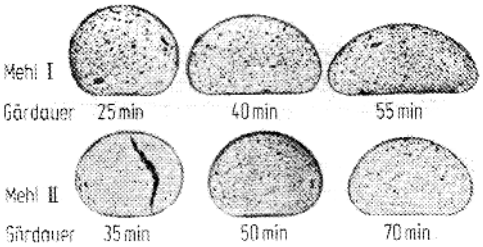


Abb. 15.42. Einfluß der Gärdauer auf das Backergebnis (Roggenmischbrote aus zwei Mehlen mit unterschiedlichen Backeigenschaften, nach *H. Büskens*, 1978)

nem Kastenweißbrot steigt dadurch das Volumen während der Teig-, Zwischen- und Stückgare auf das 4- bis 5fache und weiter während des Ofentriebs auf das 5- bis 7fache.

Die Dauer der Gare ist unterschiedlich. Sie hängt von der Mehlsorte (cf. Abb. 15.42), den Zutaten, der Hefekonzentration und der Ofentemperatur ab. Die Beschaffenheit des Mehls bestimmt die Gärtoleranz, d.h. die Zeit nach der die Gare frühestens oder spätestens abgebrochen und das Teigstück in den Ofen geschoben werden muß; Teige aus kleberschwachem Mehl garen z.B. schnell, besitzen aber nur eine geringe Gärtoleranz.

Die Teigruhe (cf. Abb. 15.41) kann stark gekürzt werden, wenn der Teig mit hoher Energie geknetet wird und/oder wenn durch schnell wirkende Zusätze (z.B. Mischungen aus Bromat, Ascorbinsäure und Cystein) die Teigstruktur in die gewünschte Richtung gelenkt wird und relativ große Hefemengen eingesetzt werden. Auf dieser Grundlage sind „*No-Time-Verfahren*" entwickelt worden, die einen ununterbrochenen Teigstrom produzieren.

Die während der Teigbearbeitung erforderlichen Ruhezeiten (Zwischen- und Endgare) werden bei kontinuierlich arbeitenden Backstraßen in klimatisierten Gärräumen realisiert, durch welche die Teigstücke auf Gärgehängen ruhend mit definierter Geschwindigkeit gefördert werden.

15.4.2.5 Vorgänge bei der Teigbildung und Teigverfestigung

15.4.2.5.1 Teigbildung

Bezogen auf das Mehl wird ein Brotteig mit etwa 70% Wasser angestellt. Die Höhe der Wasseraufnahme, die von der Mehlsorte abhängt, bestimmt den Umfang ablaufender Reaktionen mit, da ein steigender Wassergehalt die Beweglichkeit der Reaktionspartner fördert. Ein Beispiel ist der enzymatische Abbau der Stärke zu reduzierenden Zuckern (Abb. 15.43)

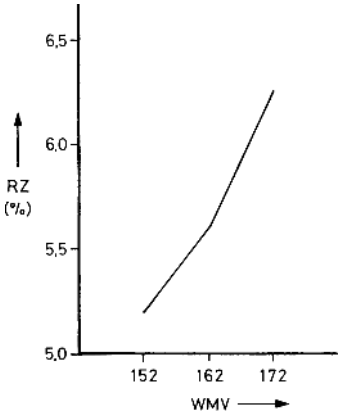


Abb. 15.43. Gehalt an reduzierenden Zuckern in der Weizenmischbrotkrume in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Teigs (nach *Wassermann* u. *Dörfner*, 1971)

WMV = Wasser-Mehl-Verhältnis:

$$\frac{(\text{Mehl} + \text{Wasser}) \times 100}{\text{Mehl}}$$

RZ: Reduzierende Zucker als Maltose

Beim Anteigen von Weizenmehl sind im Licht- und Elektronenmikroskop starke Veränderungen in der Anordnung der wasserunlöslichen Proteine zu erkennen: Betrachtet man eine Weizenmehlpartikel lichtmikroskopisch unter Wasser, dann ist praktisch keine Proteinstruktur zu erkennen (Abb. 15.44, *1a*). Streckung der Partikel in einer Richtung durch Bewegen des Deckglases gegen den Objektträger läßt zahlreiche Proteinstränge mit eingelagerten Stärkekörnern sichtbar werden, die in der Streckrichtung orientiert sind *(1b, 1c)* und die teilweise mit einem Ende am Glas haften *(2)*. Führt man kreisförmige Bewegungen mit dem Deckglas aus, dann kommt es zu einer zweidimensionalen Beanspruchung der Proteinstränge, unter Freisetzung des größten Teils der Stärke *(3)* und *(4)*. Aufgrund der Klebrigkeit des Proteins lassen sich die Stränge durch weitere Drehbewegungen leicht zu einer Kugel aggregieren. Eine weitere Möglichkeit, die Proteinstruktur darzustellen, ist die Spreitung von Mehlpartikeln an der Wasseroberfläche *(5)*. Proteinstränge, die während der Hydratisierung radial aus dem Mehlpartikel herauswachsen, sind durch Proteinfilme verbunden und dadurch gebogen. Nach geeigneter Fixierung dieser Strukturen lassen sich die Proteinfilme selektiv mit 60% Ethanol entfernen und die Stränge verlieren ihre gespannte Strukrur *(8)*. Die ethanollöslichen Gliadine und die strangförmigen unlöslichen Glutenine liegen möglicherweise bereits im Korn getrennt vor.

Rasterelektronenmikroskopisch erscheint bei höherer Vergrößerung eine Mehlpartikel, aus der die Stärke mit Hilfe von Amylase entfernt wurde, wie ein Proteinschwamm *(6)*, in den die Stärkekörner eingelagert waren. Eindimensionale Streckung liefert Stränge *(7)*. Im Teig sind ähnliche Strukturen des Klebers zu erkennen wie in den Mehlpartikeln, jedoch bilden die Proteine aufgrund der starken mechanischen Bearbeitung anders zusammengesetzte Aggregate, die reißfester sind.

Im reifen, trocknen Korn sind die Kleberproteine in den Endospermzellen als Partikel eingelagert, deren Durchmesser in Abhängigkeit von der Weizensorte 1–10 μm betragen. Daneben können diese Partikel in der Zelle noch zu Aggregaten mit einem Durchmesser von bis zu 50 μm fusionieren. Zu Beginn des Knetprozesses werden die Partikel und Aggregate hydratisiert und sie bilden aufgrund ihrer kohäsiven Eigenschaften netzartige Strukturen *(10)*. Die außergewöhnliche Kohäsivität der Kleberproteine geht von ihrem hohen Glutamingehalt aus, der die Bildung zahlloser H-Brücken ermöglicht. Durch die mechanische Bearbeitung im Kneter werden die Proteine zunehmend in engen Kontakt gebracht, so daß sie zu größeren Netzwerken aggregieren *(12)*. Im Teig treten durch die geringe Menge an freiem Wasser starke Scherkräfte auf. Die Proteine werden dadurch wie in einer Kugelmühle mit anderen Mehlinhaltsstoffen vermischt und können mit ihnen reagieren. Mit zunehmender Knetdauer werden die Wechselwirkungen zwischen den Kleberptoteinen immer stärker und dadurch die Strukturen immer dichter *(14)* bis der Knetwiderstand ein Maximum erreicht, das im Farinographen gemessen werden kann. Durch den hohen Gehalt an Stärke (70% des Teigs), die im Teig homogen verteilt vorliegt, sind die netzartigen Strukturen noch sehr dünn (Abb.15.46a). Durch Überkneten werden diese Strukturen teilweise wieder abgebaut *(56)*, was die Stützfunktion des Klebers schwächt. Wird der Kleber zweidimensional zu einer dünnen Membran gedehnt, so beginnt er zu perforieren *(15)* und bildet bei fortschreitender Entspannung möglichst runde Stränge, deren energetischer Zustand bedingt durch die geringe Oberfläche niedriger ist als derjenige der Membranen. Das zusammenhängende Klebergerüst, das auf diese Weise entsteht, ist für das Gashaltevermögen von Weizenteigen verantwortlich, wobei möglichst dicke aber unter dem Druck der Gärgase leicht dehnbare Stränge für die Teigstabilität von Vorteil sind.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie kann bei noch höherer Vergrößerung gezeigt werden, daß die Oberfläche ungedehnter Proteinstränge, die infolge Auswaschung des Gliadins mit großem Überschuß an Wasser im wesentlichen aus Glutenin bestehen dürften, eine irreguläre, globuläre Struktur besitzt *(18)*. Durch zweidimensionale Streckung wird die globuläre Oberfläche abgeflacht *(19)* und es treten plättchenartige Formen auf *(20)*, die parallel zur Streckungsebene angeordnet sind und weniger

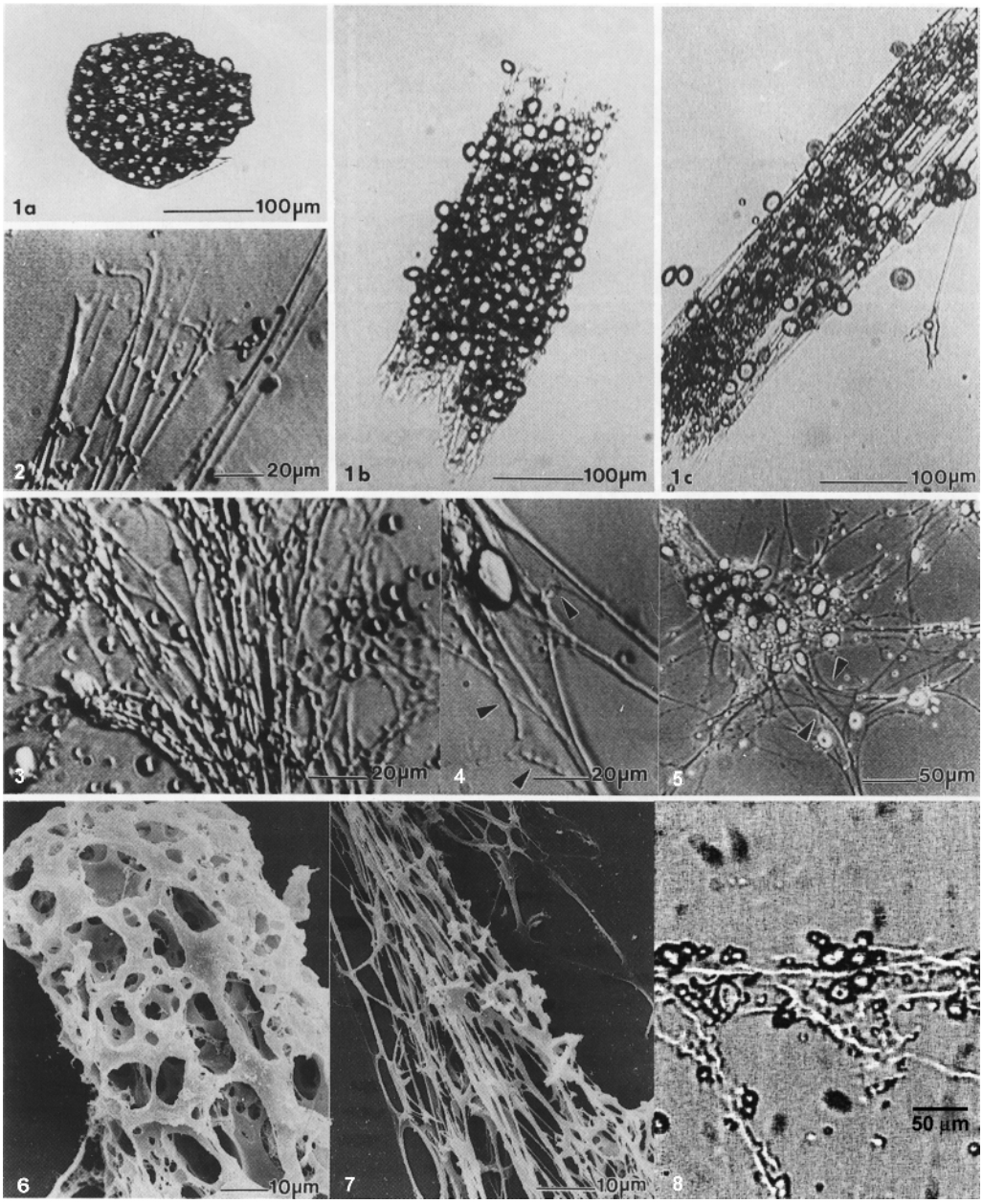


Abb. 15.44. *1–5 Lichtmikroskopie*; la: Einzelne Mehlpartikel in Wasser; 1b: Mehlpartikel, leicht gedehnt durch Bewegen des Deckglases; 1c: Mehlpartikel stark gedehnt; 2: Gedehnte Proteinstränge, mit einem Ende am Glas klebend; 3: Netzwerk von Proteinsträngen nach zweidimensionaler Dehnung einer Mehlpartikel; 4: Proteinfilm (Pfeile) zwischen gebogenen Proteinsträngen; 5: Mehlpartikel auf Wasseroberfläche gespreitet, Proteinfilme zwischen gebogenen Proteinsträngen (Pfeile); *6–17, 56–57 Rasterelektronenmikroskopie*; 6: Mehlpartikel ungedehnt, Löcher von enzymatisch entfernter Stärke; 7: Mehlpartikel gedehnt (Stärke entfernt); 8: Gespreitetes Präparat *(5)* mit 60% Ethanol gewaschen.

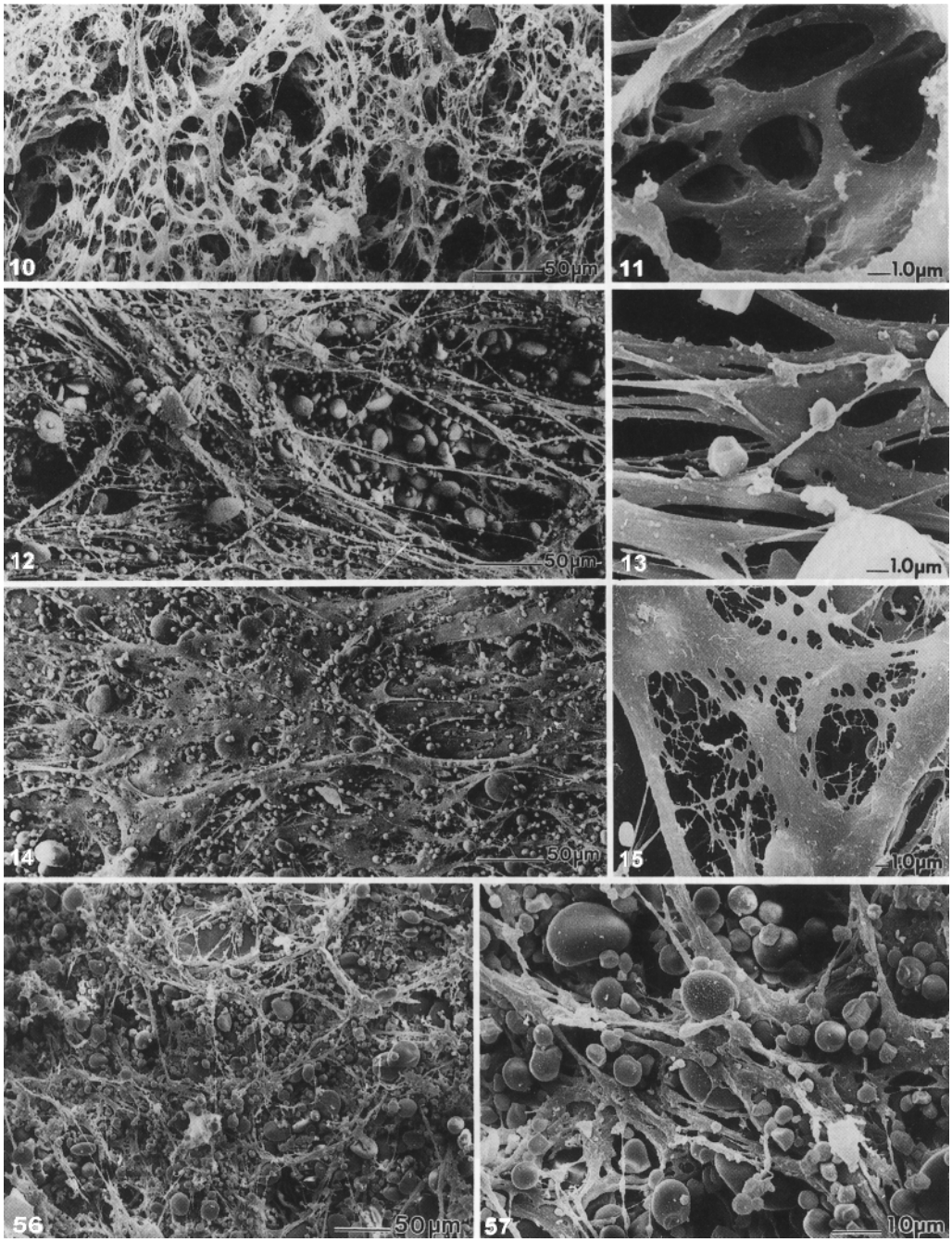


Abb. 15.44. (Fortsetzung 1)
10: Teig nach Wasserzugabe (Stärke entfernt), nicht geknetet, praktisch ungedehntes, zusammenhängendes Proteinnetzwerk; 11: Detail aus 10; 12: Gekneteter Teig mit gedehntem Netzwerk; 13: Detail aus 12, beginnende Filmbildung zwischen Proteinsträngen; 14: Optimal gekneteter Teig; 15: Detail aus 14 mit teilweise perforiertem Proteinfilm; 56: Stark überkneteter Teig mit kurzen unregelmäßigen Proteinsträngen; 57: Detail aus 56

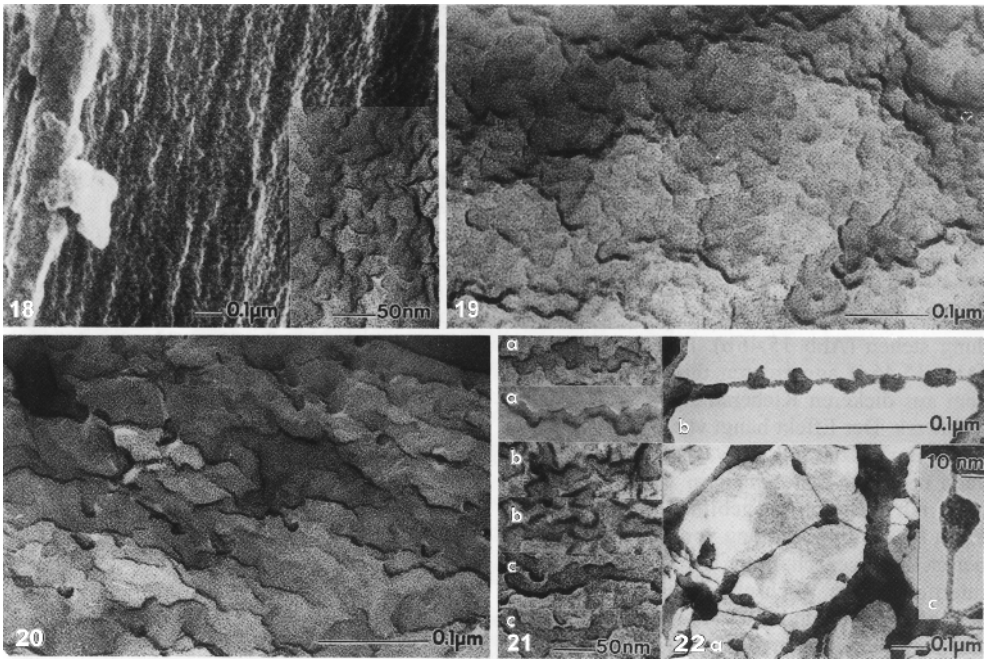


Abb. 15.44. (Fortsetzung 2)
18–22: Transmissionselektronenmikroskopie; 18: Leicht gedehnter Kleberproteinstrang mit rauher Oberfläche, vergrößerter Ausschnitt; 19: Stärker gedehnter Proteinstrang mit im Vergleich zu 18 glatterer Oberfläche; 20: Plättchenartige Strukturen auf einem stark gedehnten Kleberfilm; 21: Proteinfäden auf einem Kleberfilm in a) Wasser, b) Triethylaminlösung, c) Dithioerythritlösung; 22: a) Stark gedehnte Proteinfibrillen mit Verdickungen, b, c) in höherer Vergrößerung

als 10 nm dick sind. Wahrscheinlich handelt es sich bei den globulären Oberflächenstrukturen um stark geknäuelte, strangförmige Proteine, die durch mechanische Beanspruchung aufgefaltet und infolge intermolekularer Wechselwirkungen in Form übereinandergelagerter Schichten stabilisiert werden.

Diese Proteinfäden haben Durchmesser von 10−30 nm und sehen ähnlich aus, unabhängig von der Art der Präparation, z.B. in Wasser *(21a)*, in Triethylamin *(21b)* oder in Dithioerythritlösung *(21c)*. Durch eindimensionale Streckung werden einzelne Proteinfäden stellenweise zu Fibrillen auseinandergezogen, die einschließlich der zur Stabilisierung aufgedampften Metallschichten Durchmesser von nur 3 nm haben *(22 a, b, c)*.

Zusammenfassend läßt sich die Teigbildung anhand der mikroskopischen Aufnahmen wie folgt beschreiben: Die einzelnen Mehlpartikeln bestehen aus einer schwammartigen Proteinmatrix, in die Stärke eingelagert ist. Nach Wasserzugabe wird das Matrixprotein klebrig und bewirkt, daß die Mehlpartikeln, befördert durch die Knetung, zu einer kontinuierlichen Struktur zusammenhaften. Gleichzeitig wird die Proteinmatrix gedehnt und an den Verzweigungspunkten der Stränge kommt es zur Bildung von Proteinfilmen, die in einem optimal gekneteten Teig das vorherrschende Strukturelement sind und zum Gashaltevermögen beitragen dürften. Bei weiterem Kneten perforieren die Filme zunehmend unter Bildung von kurzen, unregelmäßigen Proteinsträngen, die für einen überkneteten Teig charakteristisch sind.

15.4.2.5.2 Teigverfestigung

Wird ein bis zum Optimum gekneteter Weizenteig nach einer Entspannungszeit von 3 min oder

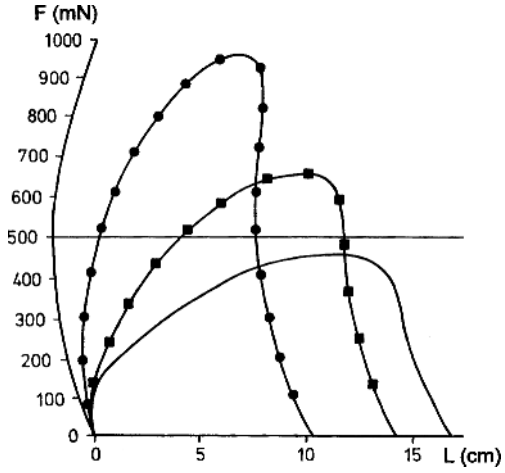


Abb. 15.45. Zugversuche mit Teigen aus Mehlen der Weizensorte Soisson (nach *Kieffer* u. *Stein*, 1999). Teig nach 45 min Ruhe ohne Scherung (■—■), Teig mit Scherung nach 135 min (●—●), Teig ohne Scherung (—) nach 135 min

länger durchgewalkt, gerollt oder geformt, d.h. im Vergleich zum Kneten einer relativ schwachen Scherung unterworfen, so erhöht sich der Dehnwiderstand bei Zugversuchen im Extensographen (Abb. 15.45).

Mikroskopische Untersuchungen zeigen, daß eine Entmischung von Stärke und Kleber stattfindet. Während im frisch gekneteten Teig Stärke und Kleber homogen verteilt sind (Abb. 15.46a), entspannt sich in der nachfolgenden Teigruhe der Kleber und zieht sich zu Inseln zusammen, die nur wenig miteinander in Verbindung stehen (Abb. 15.46b). Bei der Scherung (Abb. 15.46c) aggregieren diese Inseln zu einem aus dickeren Klebersträngen bestehenden Netzwerk. Die Größe dieses Effektes hängt von der Weizensorte ab. Bei Sorten mit schwachem Kleber ist er auch nach der Scherung fein verteilt und das Netz nur schwach ausgebildet. Die treibende Kraft für die Entmischung von Stärke und Kleber ist die Eigenschaft der Kleberproteine, über intermolekulare Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrücken und hydrophobe Wechselwirkungen, zu aggregieren. Roggen enthält weniger Kleberproteine als Weizen. Bei der Teigentwicklung wird ihre Aggregation zudem noch durch Pentosane behindert, daß kein Klebernetzwerk entstehen kann.

Backversuche haben ergeben, daß die Teigstabilität während der Gärphase besser, die Gebäckform runder und das Gebäckvolumen größer sind, wenn durch die Scherung des Teigs eine deutliche Entmischung von Stärke und Kleber auftritt.

15.4.3 Backprozeß

15.4.3.1 Bedingungen

In Tab. 15.50 sind für einige Arten von Gebäck die Ofentemperaturen und Backzeiten zusammengestellt. Davon mitunter abweichend werden Roggen- und Roggenmischbrote bei hoher Temperatur kurz vorgebacken, z.B. 1–3 min bei etwa 400 °C, und dann bei bis auf 150 °C absinkender Temperatur nachgebacken. Der Einfluß auf die Qualität folgt aus Tab. 15.51. Beim kontinuierlichen Prozeß werden meist Durchlauföfen mit Umwälzheizung eingesetzt. Als Transportband dienen häufig Gitter (Netzbandofen).

Bei den in Tab. 15.50 aufgeführten Ofentemperaturen entsteht in der äußeren Schicht der Teigstücke ein steiler Temperaturgradient 200 °C → 120 °C, da der Wärmetransport im Teig nur langsam erfolgt. Im Innern des Gebäcks wird gegen Ende der Backzeit, je nach Stabilität der Kruste gegenüber dem Anstieg des Wasserdampfdrucks, eine Temperatur von 98 bis 106 °C erreicht. Das beim Anteigen zugesetzte Wasser verdampft nur im Krustenbereich. Durch Diffusion des Wassers ins Innere des Brotes kann der Wassergehalt in der frischen Krume sogar etwas höher als im Teig sein. Von Einfluß auf das Backergebnis ist auch die Wasserdampfkonzentration im Ofen. Sie wird durch die Schwadengabe reguliert.

Durch das bei der Krustenbildung verdampfende Wasser tritt ein Backverlust auf, der in Abhängigkeit von der Form und Größe des Gebäckes und vom Backprozeß bei Brot 8—14% des Teiggewichtes beträgt.

15.4.3.2 Chemische und physikalische Veränderungen – Bildung der Krume

Die schaumige Textur des Teigs wandelt sich durch den Backprozeß in die schwammige Textur

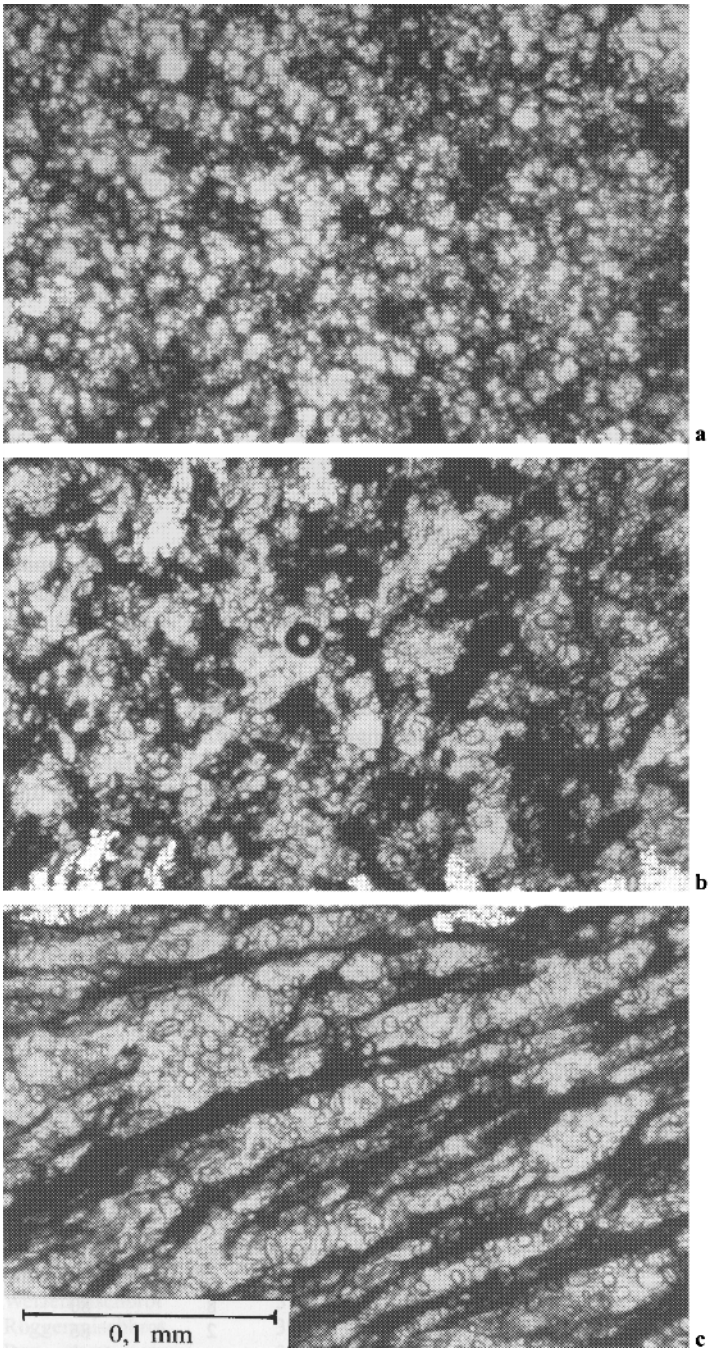


Abb. 15.46. Gefrierschnitt (Dicke: 40 μm) von Teig der Mehlsorte Soisson (nach *Kieffer* u. *Stein*, 1999). **a**) Teig, frisch geknetet; **b**) Teig, 45 min entspannt; **c**) Teig nach 135 min und Scherung

Tabelle 15.50. Backzeiten und Backtemperaturen

Backware	Gewicht (g)	Backzeit (min)	Ofentemperatur (°C)
Kleingebäck (Brötchen)	45	18–20	250–240
Weizenbrot, freigeschoben	500	25–30	240–230
Weizenbrot, Kasten	500	35–40	240–230
Weizenbrot, freigeschoben	1 000	40–50	240–220
Roggenmischbrot, freigeschoben	1 500	55–65	250–200
Roggenbrot freigeschoben	1 500	60–70	260–200
Pumpernickel, Kasten	3 000	16–24 h.	180–100

Tabelle 15.51. Einfluß von Backzeit und Backtemperatur auf die Qualität von Roggenschrotbrot

Backzeit (min)	90	180	270
Backtemperatur (°C)	240–210	210–185	185–160
Brotvolumen (ml)	142	142	140
Krustenstärke (mm)	4	5	6
Geschmack	roh, wenig aromatisch	aromatisch	vollmundig, aromatisch

der Krume. Folgende Vorgänge sind daran beteiligt:

Bis ca. 50 °C produziert die Hefe CO_2 und Ethanol mit zunächst noch steigender Geschwindigkeit. Gleichzeitig verdampfen Wasser und Ethanol, die zusammen mit freigesetztem CO_2 die bereits vorhandenen Gasbläschen ausdehnen und damit das Volumen des Gebäcks weiter vergrößern. Parallel dazu nimmt im unteren Temperaturbereich die Viskosität des Teigs stark ab, erreicht bei ca. 60 °C ein Minimum, um dann steil anzusteigen (Abb. 15.47). Dieser Anstieg wird einerseits durch die Quellung der Stärke und den damit verbundenen Austritt von Amylose und andererseits durch die Denaturierung der Proteine verursacht. Die Vorgänge haben zur Folge, daß oberhalb von etwa 60 °C die Dehnungsspannung des Teiges und der Druck in den Gasbläschen stark ansteigen (Abb. 15.47). Die Membranen geben nach, werden durchlässig, so daß CO_2, Ethanol und Wasserdampf entweichen können und das Gebäckvolumen wieder etwas abfällt,

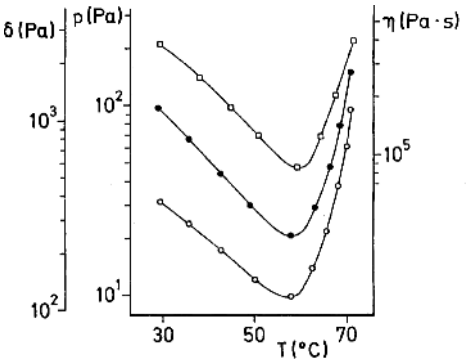


Abb. 15.47. Viskosität (η, □–□) und Dehnungsspannung (Δ, ○ – ○) eines Weizenteigs sowie Druck (p, ●–●) in den Gasbläschen in Abhängigkeit von der Temperatur beim Backprozeß (nach *Bloksma*, 1990)

bis die denaturierten Proteine mit aufgequollener und partiell verkleisterter Stärke ein stabiles Krumengerüst gebildet haben, das von Poren bis herab zu 3 μm Durchmesser durchzogen ist.

Dünnwandige Membranen, die unter Dehnung einen größeren Temperaturanstieg überstehen können ohne gasdurchlässig zu werden, sind die Voraussetzung für ein Gebäck mit großem Volumen und gleichmäßiger, feiner Porung. Ein relativ großer Anteil hochmolekularer Gluteline im Kleber wirkt sich hier günstig aus. Teige aus Weizensorten mit schlechten Backeigenschaften werden schon bei einer relativ niedrigen Temperatur gasdurchlässig und das Gebäckvolumen bleibt entsprechend klein.

Das Ausmaß der Stärkequellung hängt von der Wassermenge ab, die beim Anteigen des Mehles bevorzugt von den Prolaminen, Glutelinen und Pentosanen gebunden wird. Beim Backprozeß stellen diese einen Teil des Wassers für die Quellung der Stärke zur Verfügung. Quillt zu wenig Stärke, so entsteht eine brüchige Krume, quillt zu viel Stärke, so wird die Krume schmierig.

Im Unterschied zur Krume verkleistert die Stärke an der Oberfläche der Kruste fast vollständig, wenn bei hoher Luftfeuchtigkeit, d.h. unter Schwadengabe gebacken wird.

Untersuchungen an Gluten/Stärke-Mischungen, denen der Emulgator Stearyl-2-lactylat zugesetzt war, zeigen oberhalb 50 °C einen Übergang dieses „Lipids" vom Gluten zur Stärke (Tab. 15.52). Offensichtlich fördert das Aufquellen bzw. die Verkleisterung der Stärke, die oberhalb 50 °C einsetzt, die Bindung der Lipide.

Das spezifische Volumen von Weißbrot ist größer als das von Roggenbrot (Tab. 15.53). Entsprechend ist die Roggenbrotkrume fester und weniger elastisch. Offensichtlich können die Pentosane den Mangel an Texturierung, der auf die Roggenproteine zurückgeht, nicht voll ausgleichen (cf. 15.1.5).

Der Denaturierung der Proteine geht beim Backprozeß eine Beschleunigung der Enzymkatalyse während der Phase des Ofentriebs (cf. 15.4.2.4) voraus. Einzelheiten über die ablaufenden Reaktionen sind nur für den Stärkeabbau bekannt (cf. 15.4.1.2).

Die Vitamine der B-Gruppe nehmen beim Backprozeß unterschiedlich ab. Beim Weißbrot betragen die Verluste für Thiamin 20% (Mehltype 550) bis 50% (Mehltype 1150), für Riboflavin 6–14% und für Pyridoxin 0–15%.

Bei den relativ hohen Temperaturen, die in den äußeren Partien der Teigstücke herrschen, wird die Stärke zu Dextrinen, Mono- und Disacchariden abgebaut. Karamellisierungsreaktionen und nichtenzymatische Bräunung führen zur Farbbildung. Es entsteht die Kruste, deren Dicke von der Backtemperatur und -zeit (Tab. 15.51) sowie von der Art des Gebäcks (Tab. 15.54) abhängt. Über die Zusammensetzung einiger Brotsorten informiert Tab. 15.55.

Tabelle 15.52. Einfluß der Temperatur auf die Bindung von Stearyl-2-lactylat (SSL) durch eine Mischung aus Gluten und Stärke[a]

T (°C)	SSL frei[b]	SSL gebunden[b] an	
		Gluten	Stärke
30	22,0	64	14
40	20,0	66	14
50	22,0	62	16
60	20,0	6	74
70	16,0	6	78
80	12,0	8	80
90	12,0	2	86

[a] Mischung aus 17,9 g Stärke, 2,7 g Gluten und 0,103 g SSL.
[b] Werte in % bezogen auf SSL insgesamt.

Tabelle 15.53. Spezifisches Volumen[a] von Brot

	(ml/g)
Toastbrot	3,5–4,0
Weißbrot	3,3–3,7
Weizenmischbrot[b]	2,5–3,0
Roggenmischbrot[b]	2,1–2,6
Roggenbrot	1,9–2,4

[a] Spezifisches Volumen = Volumen/Gewicht.
[b] cf. Tab. 15.63.

Tabelle 15.54. Verhältnis Krume/Kruste bei verschiedenen Brotsorten

Brot	Krume (%)	Kruste (%)
Brötchen (50 g)	72,5	27,5
Stangenweißbrot	68,5	31,5
Kastenweißbrot (500 g)	75,0	25,0
Freigeschobenes Weißbrot (500 g)	73,8	26,2
Freigeschobenes Roggenmischbrot (1 000 g)	73,3	26,7
Angeschobenes Roggenmischbrot (1 000 g)	84,5	15,5

Tabelle 15.55. Chemische Zusammensetzung einiger Brotsorten

Brot	Wasser (%)	Protein (N × 5,8) (%)	Verdauliche Kohlenhydrate (%)	Ballaststoffe (%)	Lipid (%)	Mineralstoffe (%)
Weißbrot	38,3	7,6	49,7	3,2	1,2	1,6
Weizenmischbrot	37,6	6,2	47,7	4,6	1,1	1,5
Roggenmischbrot	39,1	6,4	43,7	6,1	1,1	1,8
Roggenbrot	38,1	6,2	45,8	6,5	1,0	1,6
Roggenvollkornbrot	42,0	6,8	38,7	8,1	1,2	1,5
Knäckebrot	7,0	9,4	66,1	14,6	1,4	2,3

15.4.3.3 Aroma

15.4.3.3.1 Weißbrotkruste

Die Aromastoffe, die das Aromaprofil von einem Baguettelaib (Tab. 15.56) hervorrufen, stammen aus der Kruste. Sie sind in Tab. 15.57 aufgeführt. 2-Acetyl-1-pyrrolin verursacht die röstige Note im Aromaprofil, die *Strecker*-Aldehyde Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal die malzige. Für den fettigen Eindruck sind in erster Linie (E)-2-Nonenal und 1-Octen-3-on verantwortlich.

Das Aroma von Baguette ist nicht stabil. Schon vier Stunden nachdem die Brote den Ofen verlassen haben, sind die Intensitäten der malzigen und süßen Noten im Aromaprofil stark abgesunken und es überwiegt die fettige Note (Tab. 15.56). Verursacht werden diese Veränderungen durch Unterschiede in den Abdampfraten der Aromastoffe. Zur Bestimmung dieser Raten wurden zu den in Tab. 15.58 angegebenen Zeiten die Mengen der Aromastoffe, die in 15 min von einem Baguettelaib abdampfen, gesammelt und dann gemessen. Die Ergebnisse in Tab. 15.58 zeigen, daß in Übereinstimmung mit den Veränderungen im Aromaprofil die Abdampfraten der malzig riechenden Aldehyde Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal stetig abnehmen. Dies hat auch zur Folge, daß Aromastoffe wie das fettig riechende (E)-2-Nonenal mit der Zeit stärker wahrzunehmen sind. Die Intensität der fettigen Note nimmt aber auch zu, weil die

Tabelle 15.56. Aromaprofil von Baguette nach 1 h und nach 4 h[a]

Aromaqualität	Intensität[b] nach	
	1 h	4 h
Röstig	1,8	1,9
Malzig	1,9	0,4
Süß	1,2	0
Fettig	1,0	2,3

[a] Nach Verlassen des Ofens wurden die Baguetten 1 h bei Raumtemperatur gekühlt, dann in Aluminiumfolie verpackt und weitere 3 h bei Raumtemperatur gelagert.

[b] Die Intensität jeder Aromaqualität wurde von 0–3 (stark) bewertet. Mittelwerte von fünf Prüfern.

Tabelle 15.57. Aromastoffe der Kruste von Baguette[a]

Verbindung	Konzentration (μg/kg)	Aromawert[b]
Methylpropanal	1 750	31
2-Methylbutanal	962	18
3-Methylbutanal	335	26
Methional	29	107
Dimethyltrisulfid	5,1	59
2,3-Butandion	1 320	203
2-Acetyl-1-pyrrolin	16	2 191
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	3,2	19
Hexanal	214	7
1-Octen-3-on	6,6	150
(E)-2-Nonenal	87	164
(E,E)-2,4-Decadienal	56	21

[a] Nach Verlassen des Ofens wurden die Baguetten auf Raumtemperatur gekühlt (1 h), dann wurde die Kruste abgetrennt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und analysiert.

[b] Auf der Basis der Geruchsschwelle der Verbindung auf Stärke.

Tabelle 15.58. Konzentrationen von Aromastoffen im Headspace von Baguetten in Abhängigkeit von der Lagerung bei Raumtemperatur[a]

Aromastoff	Konzentration (ng/l Luft) nach		
	1 h	2,5 h	4 h
Methylpropanal	830	536	400
2-Methylbutanal	320	230	170
3-Methylbutanal	150	85	68
2,3-Butandion	980	705	670
2-Acetyl-1-pyrrolin	3,7	3,3	3,7
Hexanal	216	237	254
(E)-2-Nonenal	28	36	44
(E,E)-2,4-Decadienal	7,8	6,5	6,6

[a] Zur Bestimmung der Konzentration wurde die Luft über dem Baguettelaib 15 min gesammelt.

Tabelle 15.59. Abnahme (%) von 2-Acetyl-1-pyrrolin in der Kruste von Weißbrot während der Lagerung

Zeit (h)	2-Acetyl-1-pyrrolin
0	0
3	46
24	77
168	89

Abdampfrate des (E)-2-Nonenals ansteigt (Tab. 15.58), möglicherweise durch den Zerfall von Linolsäurehydroperoxiden, die beim Backprozeß entstanden sind. 2-Acetyl-1-pyrrolin verdampft gleichmäßig (Tab. 15.58); entsprechend stabil ist die Intensität der Röstnote während der Lagerung von 4 h (Tab. 15.56). Die Verluste an diesem Aromastoff in der Weißbrotkruste bei längerer Lagerung zeigt Tab. 15.59.

Das Aroma wird durch die Rezeptur, aber auch durch die Gärführung beeinflußt; z.B. nehmen die *Strecker*-Aldehyde zu und diejenigen aus der Lipidperoxidation nehmen ab, wenn der Teig bei tieferer Temperatur reift (Tab. 15.60). Eine Verlängerung des Knetprozesses und die dadurch bedingte Erhöhung der Teigtemperatur führen dazu, daß die Konzentrationen der *Strecker*-Aldehyde in der Kruste abnehmen (Abb. 15.48).

Tabelle 15.60. Einfluß der Gärzeit und -temperatur auf die Konzentration von Aromastoffen in der Baguettekruste[a]

Aromastoff	Konzentration (μg/kg)	
	Baguette I	Baguette II
2-Acetyl-1-pyrrolin	16	14
Methylpropanal	1 733	4 331
2-Methylbutanal	1 147	1 487
3-Methylbutanal	426	680
Methional	31	49
1-Octen-3-on	3,8	2,1
(E)-2-Nonenal	61,8	40,4

[a] Der Teig I wurde 2 h 40 min bei 26 °C fermentiert, Teig II 2 h bei 22 °C und dann 18 h bei 4 °C.

15.4.3.3.2 Weißbrotkrume

In Verdünnungsanalysen wurden 3-Methylbutanol, 2-Phenylethanol, Methional, (E)-2-Nonenal und (E,E)-2,4-Decadienal als die wichtigsten Aromastoffe der Baguettekrume identifiziert. Davon sind die Aromastoffe, die die hefige Aromanote verursachen, von Interesse. Sie wurden bei einem Vergleich von zwei Baguetten erkannt, die mit unterschiedlich zusammengesetzten Vorteigen gebacken worden waren. Die Krume von Baguette I roch angenehm hefig, in II war diese Note nur schwach ausgeprägt und es trat ein ranziger Aromafehler auf. Tab. 15.61 zeigt,

Tabelle 15.61. Aromastoffe der Weißbrotkrume – Vergleich von zwei Broten mit unterschiedlicher Teigführung[a]

Verbindung	Konzentration (mg/kg)	
	Brot I	Brot II
2-Phenylethanol	11,8	2,87
3-Methylbutanol	18,1	9,7
2-/3-Methylbuttersäure	0,55	1,5

[a] Rezeptur (kg): Mehl (I: 4,15; II: 4,9), Wasser (I: 2,27; II: 2,825), Salz (I, II: 0,11), Hefe (I: 0,125; II: 0,325), Vorteig (I: 2,005 von A; II: 0,5 von B). Vorteig A: Suspension aus Mehl (1 kg) Wasser (1 kg) und Hefe (5 g) wurde 15 h bei 30 °C inkubiert. Vorteig B: Teig aus Mehl (250 g), Wasser (175 g) und Hefe (75 g) wurde wie A inkubiert.

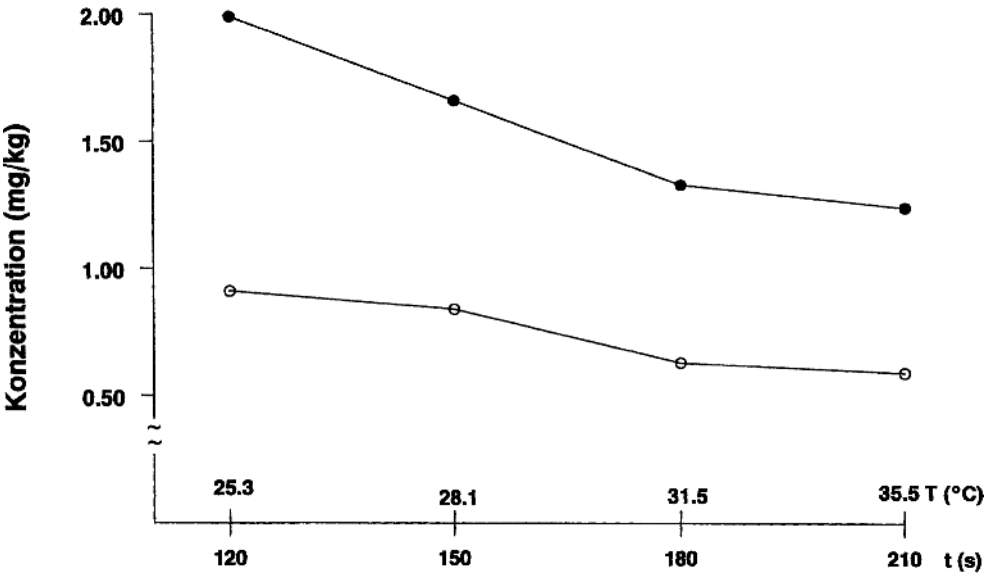
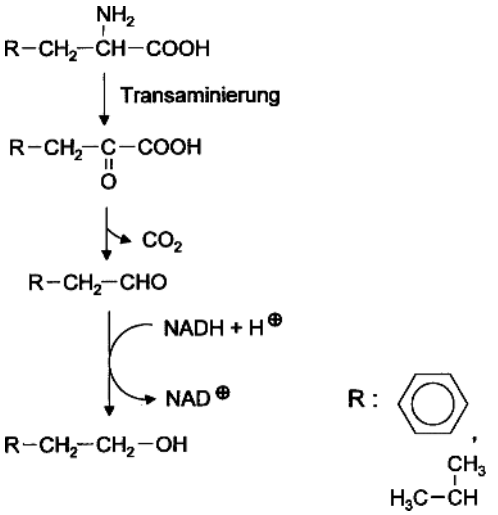


Abb. 15.48. Einfluß der Knetintensität auf die Teigtemperatur und auf die Konzentrationen von 2- und 3-Methylbutanal in der Baguettekruste. 2-Methylbutanal (●–●), 3-Methylbutanal (○–○). Abszisse: Knetzeit (s) und Teigtemperatur T (°C) (nach *Zehentbauer* u. *Grosch*, 1998)

daß die Konzentrationen des 2-Phenyl-ethanols und des 3-Methylbutanols, die blumig/hefig bzw. alkoholisch riechen in I höher sind als in II. Die höhere Konzentration der schweißigen 2-/3-Methylbuttersäure in II verursacht den ranzigen Aromafehler. Eine niedrige Hefekonzentration in einem flüssigen Vorteig, die bezogen auf den fertigen Teig I nur 1,5% im Vergleich zu 4,6% im Teig II betragen hat, ist die Voraussetzung für eine optimale Bildung der beiden Alkohole, deren Verlauf in Abb. 15.49 dargestellt ist. Die Kurven zeigen, daß unter den gewählten Bedingungen die Konzentrationen der beiden Aromastoffe nach acht Stunden ein Plateau erreichen. Ihre Vorläufer, Phenylalanin und Leucin, die aus dem Mehl stammen und von der Hefe über den *Ehrlich*-Weg (cf. Formel 15.7) zu den Aromastoffen abgebaut werden, sind nach dieser Zeit umgesetzt oder die Biokonversion kommt zum Stillstand, weil der Hefe wichtige Nährstoffe zunehmend fehlen.



(15.7)

Die Krume enthält zwar die Vorläufer für die Röstaromastoffe 2-Acetyl-1-pyrrolin und 2-Acetyltetrahydropyridin (cf. 5.3.1.6), jedoch reicht die Temperatur beim Backprozeß nur in der Kruste aus, sie zu bilden. Wird Weißbrot aber getoastet, dann entstehen die beiden Aromastoffe mit zunehmender Bräunung (Abb. 15.50), wobei 2-Acetyl-1-pyrrolin wesentlich stärker ansteigt. Von den Aromastoffen aus der *Maillard*-Reaktion erscheint auch noch 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon mit einem hohen Aromawert. Bei

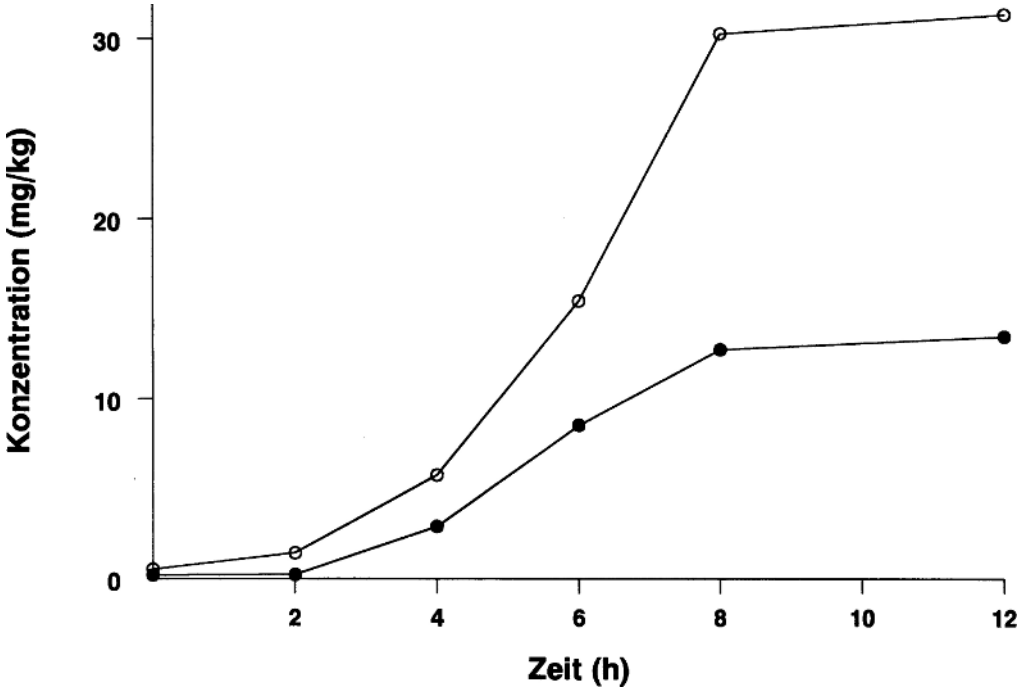


Abb. 15.49. Zeitlicher Verlauf der Bildung von 2-Phenylethanol (●—●) und 3-Methylbutanol (○—○) in einem Vorteig (nach *Gassenmeier* u. *Schieberle*, 1995): Mehl (50 g), Wasser (50 g) und Hefe (0,25 g) wurden bei 30 °C inkubiert

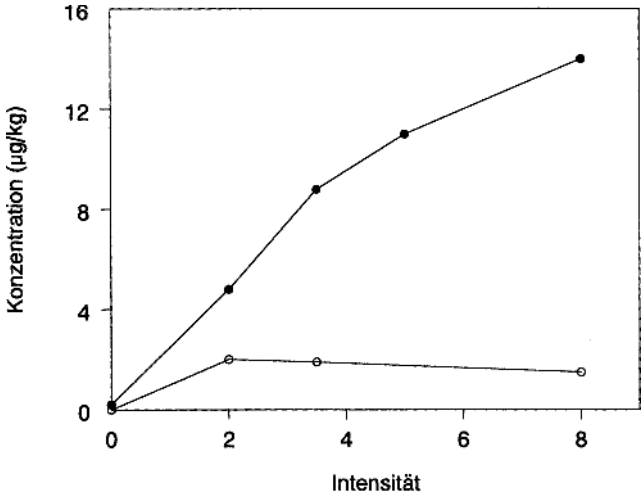


Abb. 15.50. Bildung von 2-Acetyl-1-pyrrolin (●—●) und 2-Acetyltetrahydropyridin (○—○) beim Toasten von Weißbrot (nach *Rychlik* u. *Grosch*, 1996)
Abszisse: Intensität der Bräunung (Note 8: sehr stark)

ballaststoffangereichertem Toastbrot ist 2-/3-Methylbuttersäure ein kritischer Aromastoff. Ein Zusatz von Hafer- ist gegenüber Weizenkleie vorzuziehen, da sie weniger 2-/3-Methylbuttersäure liefert und somit ein ranzig/schweißiges Fehlaroma vermieden wird.

Wichtige Vorläufer des 2-Acetyl-1-pyrrolins sind Ornithin und 2-Oxopropanal (cf. 5.3.1.7), die

Tabelle 15.62. Konzentrationen von Aromastoffen in den Krusten von Weißbrot und Roggenbrot

Verbindung	Konzentration (μg/kg)	
	Weißbrot	Roggenbrot
2-Acetyl-1-pyrrolin	19	0,8
3-Methylbutanal	1 406	3 295
Methional	51	480
(E)-2-Nonenal	56	45
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	1 920	4 310

überwiegend aus dem Stoffwechsel der Hefe stammen. In der Krume sind die Konzentrationen des 2-Acetyl-1-pyrrolins und des 2-Acetyltetrahydropyridins um den Faktor 30 niedriger als in der Kruste, weil nur im Krustenbereich die Temperatur ausreicht für eine Freisetzung der Aromastoffe bzw. ihrer Vorläufer aus der Hefe.

15.4.3.3.3 Roggenbrotkruste

Verdünnungsanalysen zeigen, daß am Aroma der Roggenbrotkruste mit hohen FD-Faktoren beteiligt sind: Methional, 2-/3-Methylbutanal, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F), 2-Furfurylthiol, (Z)-4-Heptenal, 1-Octen-3-on, (Z)-1,5-Octadien-3-on, Phenylacetaldehyd, 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin, (E)-β-Damascenon. Der Unterschied im Krustenaroma von Weiß- und Roggenbrot ist dadurch bedingt, daß die Roggenbrotkruste wesentlich mehr 3-Methylbutanal, Methional und HD3F aber weniger 2-Acetyl-1-pyrrolin enthält (Tab. 15.62). Auch 2-Furfurylthiol trägt nur zum Aroma der Roggenbrotkruste bei.

15.4.4 Veränderungen bei der Lagerung

Die Qualität von Brot verändert sich schnell bei der Lagerung. Die Kruste verliert durch Adsorption von Wasserdampf an Rösche. Aromastoffe, die im ofenfrischen Brot überwiegend in der Gasphase vorkommen, verflüchtigen sich zum Teil aus der Krustenzone oder sie werden mehr und mehr von den Helices der Amylose eingeschlossen bzw. von Proteinen adsorbiert. Bei einem erneuten Erhitzen (Aufbacken) werden solche Aromastoffe

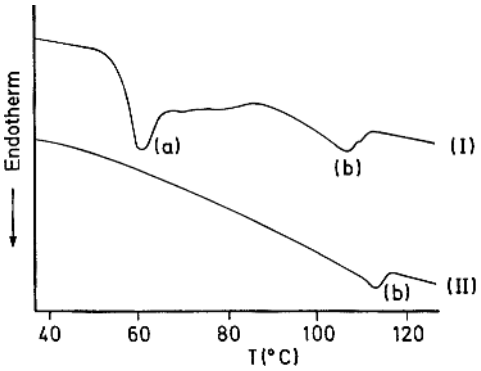


Abb. 15.51. DSC-Thermogramme von Weizenstärke in Wasser (45:55, g/g); *I*: native Stärke, *II*: verkleisterte Stärke (nach *Slade* u. *Levine*, 1991)

wieder frei. Am Brotaroma sind auch sehr labile Verbindungen beteiligt, z.B. 2-Acetyl-1-pyrrolin, die bei der Lagerung durch Oxidation oder andere Reaktionen schnell abnehmen (Tab. 15.59).

Auch das Krumengefüge wandelt sich, wenn auch langsamer. Die Krume wird fester, ihre Saftigkeit und Elastizität gehen verloren und sie zerbröselt leichter. Dieses Altbackenwerden beruht in erster Linie auf einer Retrogradation der Stärke (cf. 4.4.4.14.2), die bei der Amylose und beim Amylopektin mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verläuft.

Beim Erkalten des Brotes bildet die hochmolekulare Amylose sehr schnell ein dreidimensionales Netzwerk und die kristallinen Ordnungszustände der Amylose/Lipid-Komplexe nehmen zu. Diese Vorgänge stabilisieren die Krume.

Das Amylopektin befindet sich dagegen in einem amorphen Zustand, da die im Mehl vorhandenen kristallinen Bereiche im Unterschied zu den kristallinen Amylose/Lipid-Komplexen beim Backen schmelzen. Thermogramme einer wäßrigen Stärkesuspension (Abb. 15.51) zeigen die Unterschiede in den Schmelzpunkten. Im Vergleich zur nativen Stärke (I) fehlt im Thermogramm von verkleisterter Stärke (II) der durch das Schmelzen von kristallinem Amylopektin bedingte endotherme Peak *a* bei 60 °C. Der Schmelzpunkt der Amylose/Lipid-Komplexe (ca. 110 °C, Peak *b* in Kurve II) wird dagegen beim Backen im Innern des Brotes nicht erreicht.

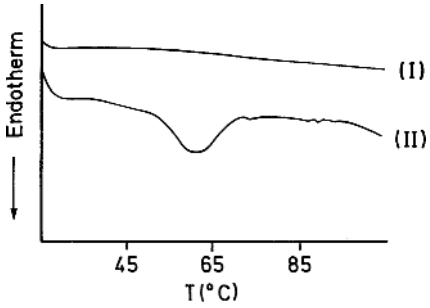


Abb. 15.52. DSC-Thermogramme von Weißbrot: I, ofenfrisch; II, nach einwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur (nach *Slade* u. *Levine*, 1991)

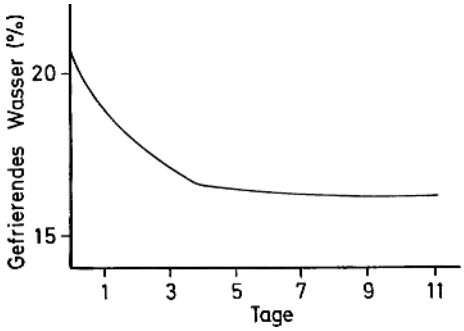


Abb. 15.53. Abnahme des gefrierenden Wassers bei der Lagerung von Weißbrot. Das Brot wurde zur Vermeidung einer Austrocknung bei Raumtemperatur verkapselt gelagert (nach *Slade* u. *Levine*, 1991)

Die Alterung der Weißbrotkrume beginnt mit der Bildung kristalliner Strukturen beim Amylopektin; der endotherme Peak bei 60 °C erscheint wieder im Thermogramm von gelagertem Weißbrot (Abb. 15.52). Es entsteht ein Ordnungszustand, der dem der B-Stärke (cf. 4.4.14.2) entspricht und der bis zu 27% Kristallwasser bindet, das der amorph vorliegenden Stärke und den Proteinen entzogen wird. Die Krume verliert dadurch ihre Elastizität und wird altbacken. Der Anteil des Wassers, der gefrieren kann, nimmt entsprechend dem Übergang in das nichtgefrierende Kristallwasser bei der Lagerung von Weißbrot ab (Abb. 15.53).

Die Bildung von Kristallkeimen, die sehr schnell bei 0 °C verläuft und unterhalb von −5 °C unterbleibt (Abb. 15.54), bestimmt die Geschwindigkeit mit der Amylopektin retrogradiert.

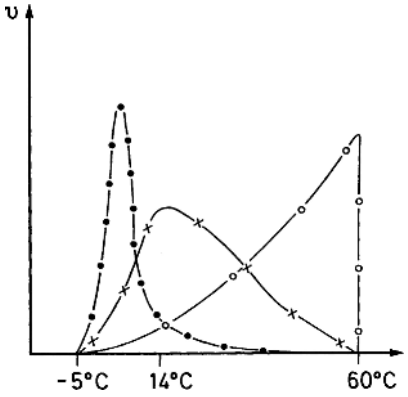


Abb. 15.54. Geschwindigkeit der Kristallisation von B-Stärke in Abhängigkeit von der Temperatur: (●—●) Bildung von Kristallkeimen, (○—○) Kristallwachstum, (x—x) Kristallbildung insgesamt (nach *Slade* u. *Levine*, 1991)

Die Keime wachsen kurz vor Erreichen des Schmelzpunktes (60 °C) am schnellsten (Abb. 15.54) und der aus diesen Vorgängen insgesamt resultierende Alterungsprozeß erreicht etwa bei 14 °C ein Maximum. Aufgrund dieses Verlaufs kann die Alterung der Weißbrotkrume durch eine Lagerung unterhalb von −5 °C verhindert werden, doch muß dabei die kritische Temperatur für die Bildung von Kristallkeimen sehr schnell unterschritten werden.

Auch Temperaturen oberhalb von 14 °C hemmen die Alterung, z.B. verlangsamt eine Erhöhung der Lagertemperatur, von 21 °C auf 35 °C, die Retrogradation des Amylopektins um den Faktor vier. Parallel dazu verbessert sich der Frischezustand der Krume, doch verflacht das Aroma. Auch ein erhöhter Protein- oder Pentosangehalt verzögert die Retrogradation.

Die Methode der Wahl für lange Frischhaltung ist in der Regel ein Zusatz von Emulgatoren, z.B. Monoacylglyceriden oder Stearyl-2-lactylat. Beim Backprozeß wird der Emulgator von beiden Komponenten der Stärke gebunden, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß (Abb. 15.55). Aus Stärke/Monoacylglycerid-Addukten können weniger Kohlenhydrate extrahiert werden als aus Stärke allein. Dieser Effekt trägt wahrscheinlich auch zur Erhöhung der Kochfestigkeit von Teigwaren nach Zusatz von Monoacylglyceriden bei (cf. 15.5).

Tabelle 15.63. Brotarten

Nr.	Brotart	Hinweise zur Rezeptur
1.	Weizenbrot (Weißbrot)	Mind. 90% Weizenanteile, Schrotanteil < 10%; gegebenenfalls unter Zusatz von Milchprodukten, Zucker und Fetten
2.	Weizenmischbrot	50–89% Weizenanteil, Roggenmahlerzeugnisse, sonst wie 1.
3.	Roggenmischbrot	50–89% Roggenanteil, Weizenmahlerzeugnisse, sonst wie 1.
4.	Roggenbrot	Mind. 90% Roggenmehl, bis 10% Weizenmehl; weitere Zusätze wie 1.
5.	Roggen-Vollkornbrot	Aus Mehl, das sämtliche Bestandteile des Roggenkornes enthält, auch ganze Körner; andere Roggen- und Weizenerzeugnisse < 10%.

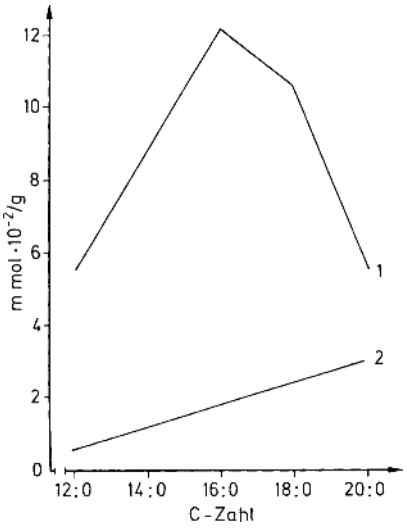


Abb. 15.55. Bildung von Komplexen zwischen Monoacylglyceriden und Amylose (*1*) oder Amylopektin (*2*) (nach *Knightly*, 1977).
Abszisse: C-Zahl des gesättigten Acylrestes. Ordinate: Monoglycerid (MG) gebunden an Amylose bzw. Amylopektin (mmol $\times 10^{-2}$ MG/g Polysaccharid)

Die Alterung der Krume wird auch durch bakterielle α-Amylase verzögert. Das Enzym spaltet von Amylopektin verzweigte Oligosaccharide ab, die aus 19–24 Glucoseeinheiten bestehen. Die Ausbildung kristalliner Strukturen wird dadurch behindert.

15.4.5 Brotarten

Aus der großen Vielfalt der Brotarten sind in Tab. 15.63 einige Beispiele angegeben, die größere wirtschaftliche Bedeutung haben. Daten zur chemischen Zusammensetzung sind in Tab. 15.55 enthalten.
Zu den Brotsorten, die bevorzugt aus Roggenschrot hergestellt werden, gehören Knäckebrot und Pumpernickel.

Knäckebrot ist ein Flachbrot, das bevorzugt aus Roggenschrot hergestellt wird. Zur Herstellung wird der Teig eisgekühlt, unter Anwendung eines Kompressors schaumig geschlagen, dünn ausgewalzt und 8–10 min in einem Durchlaufofen gebacken. Durch Trocknung wird der Wassergehalt, der noch 10–20% beträgt, auf 5% gesenkt. Neben der hier skizzierten rein mechanischen Lockerung durch Einschlagen von Luft oder Stickstoff werden auch biologisch gelockerte Teige (Hefe- oder Sauerteig) zu Knäckebrot verarbeitet.
Flachbrot wird auch über vollautomatische Kochextrusionsanlagen produziert. Diese Extrusionstechnik ist in der Snackfood- und Stärkeindustrie seit einigen Jahren erfolgreich eingeführt. Kernstück der Anlagen sind Einschnecken- oder Doppelschneckenextruder mit gleichsinnig oder gegenläufig drehenden Schnecken. Der Prozeß wird überwiegend als Hochtemperatur-Kurzzeit-Erhitzung geführt. Durch Zusammenwirken von Druck, Temperatur und Scherkräften wird das Material aufgeschlossen (partielle Stärkeverkleisterung), um dann durch die Düsenkopfplatte verformt zu werden. Der plötzliche Druckabfall an der Düsenmündung führt zur Expansion, wobei Wasser verdampft und die Ausbildung der gewünschten lockeren und blasigen Struktur bewirkt wird.

Pumpernickel stammt aus Westfalen. Der sauer geführte Teig wird in abgedichteten Öfen mehr gekocht als gebacken (cf. Tab. 15.50). Bei der langen Erhitzung wird die Stärke in erheblichem

Umfang zu Dextrinen und zu Maltose abgebaut, die für den süßlichen Geschmack verantwortlich ist. Außerdem ist die Melanoidinbildung stark erhöht.

15.4.6 Feine Backwaren

War die Herstellung von feinen Backwaren bis vor einigen Jahren noch die Domäne des Konditoreihandwerks, so ist heute die Bedeutung der großindustriellen Fertigung erheblich gewachsen. Generell läßt sich die bei der Brotherstellung beschriebene Verfahrenstechnik für die Herstellung von feinen Backwaren adaptieren. So werden von den einschlägigen Maschinenfirmen für die verschiedensten Fein- und Dauerbackwaren praktisch vollautomatisch arbeitende Produktionsstraßen angeboten.

15.5 Teigwaren

15.5.1 Rohstoffe

Teigwaren werden aus Weizengrießen und -dunsten (cf. 15.3.1.3), deren Ausmahlungsgrad 70% nicht übersteigt, mit und ohne Ei hergestellt. Bevorzugter Rohstoff ist der Durumweizen, der im Vergleich zum Weichweizen koch- und bißfestere und auf Grund des höheren Gehaltes an Carotinoiden (cf. 15.2.5) auch intensiver gelb gefärbte Teigwaren ergibt. In der Mischung schlagen die Eigenschaften des Weichweizens oberhalb eines Anteils von 30% deutlich durch.
In den sog. Eierteigwaren (chemische Zusammensetzung in Tab. 15.64) verbessern 2–4 Eier pro kg Grieß die Kochfestigkeit und Farbe.

Tabelle 15.64. Zusammensetzung von Eierteigwaren (4 Eier auf 1 kg Mehl)

Bestandteil	%	Bestandteil	%
Wasser	11,1	Kohlenhydrate	70,0
Protein(N × 5,8)	12,3	Ballaststoffe	3,4
Fett	2,9	Mineralstoffe	1,0

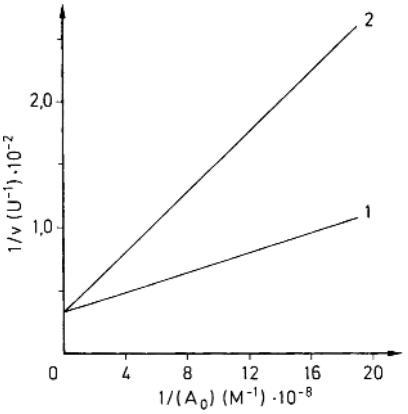


Abb. 15.56. Kompetitive Hemmung der Weizenlipoxygenase durch Ascorbinsäure (nach *Walsh* et al., 1970).
Bestimmung der Aktivität mit Linolsäure als Substrat (*1*) ohne, (*2*) mit Ascorbinsäure ($2 \cdot 10^{-6}$ mol/l)

15.5.2 Zusätze

Cysteinhydrochlorid (ca. 0,01%) erniedrigt die Misch- bzw. Knetzeit um 15–20% (cf. 15.4.1.4.4). Da Cystein die Bildung von Melanoidinen bei der nichtenzymatischen Bräunung hemmt, drängt es auch die grauen und bräunlichen Verfärbungen zurück.
Monoglyceride (ca. 0,4%) erhöhen die Kochfestigkeit durch Komplexierung von Amylose und Amylopektin (cf. 15.4.4).

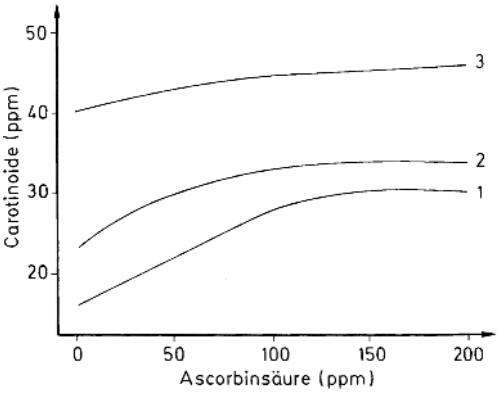


Abb. 15.57. Stabilität der Carotinoide in Teigwaren aus drei Sorten Durumweizen in Abhängigkeit von zugesetzter Ascorbinsäure (nach *Walsh* et al., 1970).
1–3: Durumweizensorten

Ascorbinsäure hemmt kompetitiv die im Weizen vorkommende Lipoxygenase (Abb. 15.56). Obwohl das Enzym zu den Lipoxygenasen mit hoher Regio- und Stereospezifität gehört (cf. 3.7.2.2) und deshalb Carotinoide nur sehr langsam cooxidiert, reicht diese geringe Aktivität bei dem relativ langen Prozeß der Teigwarenherstellung dafür aus, daß Carotinoide in erheblichem Umfang zerstört werden. Durch Zugabe von Ascorbinsäure wird die Cooxidation gehemmt (Abb. 15.57).

15.5.3 Herstellung

Teigwaren werden kontinuierlich mit einem aus Mischtrog und Presse bestehenden Extruder im Vakuum (zur Verzögerung des oxidativen Abbaus der Carotinoide) produziert.

Im Mischtrog wird der Grieß unter Zugabe von Wasser (ca. 30%), das gegebenenfalls Ei oder Eipulver enthält, zu Teigkrümeln (⌀1–3 mm) gerührt, die im Schneckengang des Extruders bei 150–200 bar zu einer Masse gepreßt werden, die von den Durchlaßöffnungen des Pressenkopfes zu Teigsträngen geformt wird.

Die Trocknung ist der schwierigste Teil des Prozesses, denn die Oberfläche der Teigwaren darf nicht vor dem Kern erhärten; Risse und Brüche wären die Folge. Nachdem die frischgeformten Teigstränge zunächst äußerlich soweit abgetrocknet worden sind, daß sie nicht mehr zusammenkleben, erfolgt die weitere Trocknung bei 45–60 °C entweder sehr langsam oder auch gestuft. Nach der Vortrocknung, die den Wassergehalt auf 20–24% senkt, folgt zum Ausgleich des Wassergehaltes in den inneren und äußeren Partien der Teigstränge eine Pause, an die sich dann die Endtrocknung auf 11–13% Wasser anschließt.

15.6 Literatur

Acker, L.: Phospholipases of cereals. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 85, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1985

Ali, M.R., D'Appolonia, B.L.: Einfluß von Roggenpentosanen auf die Teig- und Broteigenschaften. Getreide Mehl Brot *33*, 334 (1979)

Aman, P., Graham, H.: Analysis of total and insoluble mixed-linked (1 → 3), (1 → 4)-β-D-Glucans in barley and oats. J. Agric. Food Chem. *35*, 704 (1987)

Amend, T., Belitz, H.-D.: Gluten formation studied by the transmission electron microscope. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *191*, 184 (1990)

Amend, T., Belitz, H.-D.: Electron microscopic studies on protein films from wheat and other sources at the air/water interface. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *190*, 217 (1990)

Amend, T., Belitz, H.-D.: The formation of dough and gluten – a study by scanning electron microscopy. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *190*, 401 (1990)

Amend, T., Belitz, H.-D.: Mikroskopische Untersuchungen von Mehl/Wasser-Systemen. Getreide Mehl Brot *43*, 296 (1989)

Autorenkollektiv: Lebensmittel-Lexikon. VEB Fachbuchverlag: Leipzig. 1979

Barnes, P.J. (Ed.): Lipids in cereal technology. Academic Press: New York. 1983

Bernardin, J.E.: Gluten protein interaction with small molecules and ions – the control of flour properties. Bakers Dig. *52*, Aug. 1978, p. 20

Bhattacharya, K.R., Ali, S.Z.: Changes in rice during parboiling, and properties of parboiled rice. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 105, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1985

Bietz, J.A., Wall, J.S.: Identity of high molecular weight gliadin and ethanol-soluble glutenin subunits of wheat: relation to gluten structure. Cereal Chem. *57*, 415 (1980)

Biliaderis, C.G., Tonogai, J.R.: Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels. J. Agric. Food Chem. *39*, 833 (1991)

Bleukx, W., Roels, S.P., Delcour, J.A.: On the presence and activities of proteolytic enzymes in vital wheat gluten. J. Cereal Sci. *26*, 183 (1997)

Bloksma, A.H.: Dough structure, dough rheology, and baking quality. Cereal Foods World *35*, 237 (1990)

Bloksma, A.H.: Rheology of the breadmaking process. Cereal Foods World *35*, 228 (1990)

Brose, E., Becker, G., Bouchain, W.: Chemische Backtriebmittel. Chemische Fabrik Budenheim. Rudolf A. Oetker, Budenheim, 1996

Bushuk, W. (Ed.): Rye: Production chemistry, and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1976

Büskens, H.: Die Backschule – Fachkunde für Bäcker. 7. Aufl., Verlag W. Girardet: Essen. 1978

Buttery, R.G., Ling, L.C., Mon, T.R.: Quantitative analysis of 2-acetyl-1-pyrroline in rice. J. Agric. Food Chem. *34*, 112 (1986)

Dubreil, L., Compoint, J.-P., Marion, D.: Interaction of puroindolines with wheat flour polar lipids determines their foaming properties. J. Agric. Food Chem. *45*, 108 (1997)

Finney, K.F., Tsen, C.C., Shogren, M.D.: Cysteine's effect on mixing time, water absorption, oxidation requirement, and loaf volume of Red River 68. Cereal Chem. *48*, 540 (1971)

Fox, P.F., Mulvihill, D.M.: Enzymes in wheat, flour, and bread. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. V, p. 107, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1982

Gassenmeier, K., Schieberle, P.: Potent aromatic compounds in the crumb of wheat bread (French-type). Influence of preferments and studies on the formation of key odorants during dough processing. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *201*, 241 (1995)

Greiner, R., Jany, K.-D.: Ist Phytat ein unerwünschter Inhaltsstoff in Getreideprodukten? Getreide Mehl Brot *50*, 368 (1996)

Groesaert, H., Brijs, K., Veraverbeke, W.S., Courtin, C.M., Gegruers, K., Delcour, J.A.: Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. Trends Food Sci. Technol. 16, 12 (2005)

Grosch, W., Schieberle, P.: Flavor of cereal products – a review. Cereal Chem. *74*, 91 (1997)

Grosch, W., Wieser, H.: Redox reactions in wheat dough as affected by ascorbic acid. J. Cereal Sci. *29*, 1 (1999)

Hebeda, R.E., Zobel, H.F.: Baked good freshness. Marcel Dekker, New York, 1996

Hoseney, R.C.: Principles of cereal science and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1986

Houston, D.F. (Ed.): Rice, chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1972

ICC-Standards: Standard-Methoden der Internationalen Gesellschaft für Getreidechemie (ICC). Verlag Moritz Schäfer: Detmold

Inglett, G.E. (Ed.): Maize, recent progress in chemistry and technology. Academic Press: New York. 1982

Inglett, G.E., Munck, L. (Eds.): Cereals for food and beverages, recent progress in cereal chemistry and technology. Academic Press: New York. 1980

Jackson, E.A., Holt, L.M., Payne, P.I.: Characterization of high-molecular weight gliadin and low-molecular weight glutenin subunits of wheat endosperm by two-dimensional electrophoresis and the chromosomal location of their controlling genes. Theor. Appl. Genet. *66*, 29 (1983)

Juliano, B.O.: Rice. Chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1985

Kasarda, D.D., Okita, T.W., Bernardin, J.E., Baekker, P.A., Nimmo, C.C., Lew, E.J.-L., Dietler, M.D., Greene, F. C.: Nucleic acid (cDNA) and amino acid sequences of alpha-type gliadins from wheat (*Triti-cum aestivum*). Prov. Natl. Acad. Sci. USA *81*, 4712 (1984)

Kieffer, R., Grosch, W.: Verbesserung der Backeigenschaften von Weizenmehlen durch die Typ II-Lipoxygenase aus Sojabohnen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *170*, 258 (1980)

Kieffer, R., Stein, N.: Demixing in wheat doughs – Its influence on dough and gluten rheology. Cereal Chem. *76*, 688 (1999)

Kirchhoff, E., Schieberle, P.: Einfluß der Sauerteigtrocknung auf die Konzentrationen wichtiger Aromastoffe in Sauerteig und Brotkrume. Getreide Mehl und Brot *52*, 273 (1998)

Köhler, P., Belitz, H.-D., Wieser, H.: Disulphide bonds in wheat gluten: further cystine peptides from high molecular wheight (HMW) and low molecular weight (LMW) subunits of glutenin and from γ-gliadin. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *196*, 239 (1993)

Krause, J., Müller, U., Belitz, H.-D.: Charakterisierung von Weizensorten durch SDS-Polyacrylamid-Elektrophorese (SDS-

PAGE) und zweidimensionale Elektrophorese (2D-PAGE) der Glutenine. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *186*, 398 (1988)

Kruger, J.E., Marchylo, B.A.: A comparison of the catalysis of starch components by isoenzymes from the two major groups of germinated wheat-α-amylase. Cereal Chem. *62*, 11 (1985)

Lorenz, K.: The history, development, and utilization of Triticale. Crit. Rev. Food Technol. *5*, 175 (1974)

MacRitchie, F.: Physicochemical aspects of some problems in wheat research. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. III, p. 271, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1980

Maga, J. A.: Bread staling. Crit. Rev. Food Technol. 5, 443 (1974)

Marchylo, B.A., Kruger, J.E., Hatcher, D.W.: Quantitative reversed-phase high-performance liquid chromatographic analysis of wheat storage proteins as a potential quality prediction tool. J. Cereal Sci. *9*, 113 (1989)

Morris, C.F., Greenblatt, G.A., Bettge, A.D., Malkawi, H.I.: Isolation and characterization of multiple formes of friabilin. J. Cereal Sci. *21*, 167 (1994)

Morrison, W.R.: Lipide in Mehl, Teig und Brot. Getreide Mehl Brot *30*, 244 (1976)

Morrison, W.R.: Cereal lipids. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. II, p. 221, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1978

Morrison, W.R.: Recent progress on the chemistry and functionality of flour lipids. In: Wheat end-use properties (Salovaara, H., Ed.) Proc. Symp. ICC'89. University of Helsinki, Helsinki, pp. 131–149 (1989)

Müller, S., Wieser, H.: The location of disulphide bonds in monomeric γ-type gliadins. J. Cereal Sci. *26*, 169 (1997)

Payne, P.I., Harris, P.A., Law, C.N., Holt, L.M., Blackman, J.A.: The high-molecular-weight subunits of glutenin: structure, genetics and relationship to bread-making-quality. Ann. Technol. Agric. *29*, 309 (1980)

Payne, P.I., Corfield, K.G., Holt, L.M., Blackman, J.A.: Correlation between the inheritance of certain high-molecular-weight subunits of glutenin and bread-making quality in progenies of six crosses of bread wheat. J. Sci. Food Agric. *32*, 51 (1981a)

Payne, P.J., Holt, L.M., Lano, C.N.: Structural and genetical studies on the high-molecular weight subunits of wheat glutenin. Part 1: Allelic variation in subunits amongst varieties of wheat (*Triticum aestivum*). Theor. Appl. Genet. *60*, 229 (1981b)

Payne, P.I., Holt, L.M., Jackson, E.A., Law, C.N.: Wheat storage proteins: their genetics and their potential for manipulation by plant breeding. Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B *304*, 359 (1984)

Payne, P. I., Holt, L.M., Jarvis, M.G., Jackson, E.A.: Two-dimensional fractionation of the endosperm proteins of bread wheat (*Triticum aestivum*): biochemical and genetic studies. Cereal Chem. *62*, 319 (1985)

Pomeranz, Y. (Ed.): Wheat: Chemistry and technology. Volumes I and II. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1988

Pomeranz, Y.: Wheat is unique. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1989

Pomeranz, Y.: Cereals and cereal products. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A6, p. 93, Verlag VCH, Weinheim, 1986

Rabe, E.: Organische Säuren in unterschiedlich geführten Broten. Getreide Mehl Brot *34*, 90 (1980)

Raunum, P.: Potassium bromate in bread making. Cereal Foods World *37*, 253 (1992)

Rohrlich, M., Brückner, G.: Das Getreide. I. und II. Teil, 2. Aufl., Verlag Paul Parey: Berlin. 1966/1967

Rohrlich, M., Thomas, B.: Getreide und Getreidemahlprodukte. In: Handbuch der Lebensmittelchemie (Hrsg.: Schormüller, J.), Bd. V/1. Teil, Springer-Verlag: Berlin. 1967

Rychlik, M., Grosch, W.: Identification and quantification of potent odorants formed by toasting of wheat bread. Lebensm. Wiss. Technol. *29*, 515 (1996)

Sauer, D.B.: Storage of cereal grains and their products. American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, Minn., 1992

Schieberle, P., Grosch, W.: Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread

crusts using a stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. *35*, 252 (1987)

Schieberle, P., Grosch, W.: Potent odorants of the wheat bread crumb. Differences to the crust and effect of a longer dough fermentation. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *192*, 130 (1991)

Schuh, C., Schieberle, P.: Characterization of (E,E,Z)-2,4,6-nonatrienal as a character impact aroma compound of oat flakes. J. Agric. Food Chem. 53, 8699 (2005)

Seibel, W. (Ed.): Feine Backwaren. Paul Parey: Berlin, 1991

Seilmeier, W., Belitz, H.-D., Wieser, H.: Separation and quantitative determination of high-molecular subunits of glutenin from different wheat varieties and genetic variants of the variety Sicco. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *192*, 124 (1991)

Shewry, P.R., Miflin, B.J.: Seed storage proteins of economically important cereals. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 1, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1985

Shewry, P.R., Tatham, A.S.: Disulphide bonds in wheat gluten proteins. J. Cereal Sci.*25*, 207 (1997)

Slade, W., Levine, H.: Beyond water activity – Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *30*, 115 (1991)

Spicher, G., Pomeranz, Y.: Bread and other baked products. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A4, p. 331, Verlag VCH, Weinheim, 1985

Sprößler, B.: Wirkung von Proteinasen beim Zusatz zum Mehl. Getreide Mehl Brot *35*, 60 (1981)

Stear, C.A.: Handbook of breadmaking technology. Elsevier Applied Science, London, 1990

Tan, S.L., Morrison, W.R.: The distribution of lipids in the germ, endosperm, pericarp and tip cap of amylomaize, LG-11 hybrid maize and waxy maize. J. Am. Oil Chem. Soc. *56*, 531 (1979)

Tatham, A.S., Shewry, P.R.: The conformation of wheat gluten proteins. The secondary structures and thermal stabilities of α-, β-, γ- and ω-gliadins. J. Cereal Sci. *3*, 103 (1985)

Walsh, D.E., Youngs, V.L., Gilles, K.A.: Inhibition of durum wheat lipoxygenase with L-ascorbic acid. Cereal Chem. *47*, 119 (1970)

Wassermann, L., Dörffner, H.H.: Der Einfluß des Wasser-Mehl-Verhältnisses in Brotteigen auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der daraus hergestellten Brote. Brot Gebäck *25*, 148 (1971)

Watson, S.A., Ramstad, P.E.: Corn. Chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1987

Webster, F.H.: Oats. Chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists. St. Paul, Minn. 1986

Wieser, H., Belitz, H.-D.: Amino acid compositions of avenins separated by reversed-phase high-performance chromatography. J. Cereal Sci. *9*, 221 (1989)

Wieser, H., Seilmeier, W., Belitz, H.-D.: Characterization of ethanol-extractable reduced subunits of glutenin separated by reversed-phase high-performance liquid chromatography. J. Cereal Sci. *12*, 63 (1990)

Wieser, H., Seilmeier, W., Belitz, H.-D.: Use of RP-HPLC for a better understanding of the structure and the functionality of wheat gluten proteins. In: Bietz, J., Kruger, J. (Eds.) HPLC of cereal and legume proteins. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn., 1994, pp. 235

Wood, P.J., Siddiqui, I.R., Paton, D.: Extraction of high-viscosity gums from oats. Cereal Chem. *55*, 1038 (1978)

Youngs, V.L., Peterson, D.M., Brown, C.M.: Oats. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. V, p. 49, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1982

Zehentbauer, G., Grosch, W.: Apparatus for quantitative headspace analysis of the characteristic odorants of baguettes. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *205*, 262 (1997)

Zehentbauer, G., Grosch, W.: Crust aroma of baguettes I and II. J. Cereal Sci. *28*, 81 u. 93 (1998)

16 Hülsenfrüchte

16.1 Einführung

Reife Samen von Pflanzen aus der Familie *Fabaceae* dienen unter der Sammelbezeichnung „Hülsenfrüchte“ oder „Leguminosen“ der menschlichen Ernährung. Halbreife Erbsen und Bohnen rechnen dagegen zum Gemüse (cf. Kapitel 17). Über die Produktion der wichtigsten Hülsenfrüchte informiert Tab. 16.1

Die Hülsenfrüchte enthalten relativ viel Protein (Tab. 16.2). Sie sind deshalb für die Eiweißversorgung insbesondere der Entwicklungsländer unentbehrlich. Sojabohnen und Erdnüsse gehören zu den Ölsaaten (cf. 14.3.2.2.5), gewinnen aber auch in den Industrieländern als Rohstoffe für Proteine ständig an Bedeutung.

Im Hinblick auf die biologische Wertigkeit mangelt es den Proteinen aus Hülsenfrüchten mehr oder weniger an den schwefelhaltigen Aminosäuren (Tab. 16.3 u. Tab. 1.8).

In Lebensmittelrohstoffen kommen antinutritive Stoffe vor, z.B. allergene Proteine, Proteinaseninhibitoren, Lectine, cyanogene Glykoside. Da solche Substanzen in großer Vielfalt in Leguminosen identifiziert worden sind, werden sie in diesem Kapitel beschrieben.

16.2 Einzelne Inhaltsstoffe

16.2.1 Proteine

Aus Sojabohnen können etwa 80% der Proteine bei pH 6,8 extrahiert werden, von denen der überwiegende Teil beim Ansäuern auf pH 4,5 wieder ausfällt (cf. Abb. 1.47). Zur technischen Gewinnung der Sojaproteine wird diese pH-Abhängigkeit der Löslichkeit genutzt.

Eine Fraktionierung der Proteine aus Hülsenfrüchten auf Grund der Löslichkeit mit dem von *T.B. Osborne* bei Cerealien angewandten Verfahren (cf. 15.2.1.2) ergibt nur drei Fraktionen: Albumine, Globuline und Gluteline, wobei die Globuline vorherrschen (Tab. 16.4).

16.2.1.1 Globuline

Der hohe Gehalt der Samen an Globulinen deutet darauf hin, daß es sich bei den Proteinen vorwiegend um Reservestoffe handelt, die bei der Keimung mobilisiert werden.

Aus der Globulinfraktion können durch Ultrazentrifugation oder Chromatographie zwei in allen Leguminosen vorkommende Hauptkomponenten, das *Vicilin* (Sedimentationskoeffizient ~ 7 S) und das *Legumin* (~ 11 S) abgetrennt werden. Einzelne Legumine werden unter Bezug auf die Herkunft gesondert bezeichnet, z.B. Glycinin (Sojabohne), Arachin (Erdnuß).

Die Molekulargewichte und Sedimentationskonstanten von 7 S- und 11 S-Globulinen aus verschiedenen Leguminosen sind in Tab. 16.5 angegeben.

Die 11 S-Globuline entstehen aus einem Proteinvorläufer mit $M_r \sim 60\,000$, der durch Spaltung einer Peptidbindung zwischen Asn(417) und Gly(418) in ein saures α-Polypeptid (pI ~ 5) und ein basisches β-Polypeptid (pI $\sim 8{,}2$) zerlegt wird (cf. Tab. 16.6), die über eine Disulfidbrücke zwischen Cys(92) und Cys(424) zusammenhängen und gemeinsam als eine Untereinheit aufgefaßt werden. Sechs derartige Untereinheiten treten zum 11 S-Globulin zusammen, wobei offensichtlich die hydrophoben β-Polypeptide den Kern der Untereinheiten bzw. der Gesamtstruktur bilden. Über die Tertiär- und Quartärstruktur ist wenig bekannt.

Die Aminosäuresequenzen der Untereinheiten von 11 S-Globulinen einer Reihe von Leguminosen sind dagegen bekannt. Sie wurden überwiegend aus den Nucleotidsequenzen der codierenden Nucleinsäuren abgeleitet. In Tabelle 16.6 sind als Beispiele die Sequenzen

Tabelle 16.1. Produktion von Hülsenfrüchten (reife Samen) 1996 (1 000 t)

Erdteil	Hülsenfrüchte insgesamt[a]	Bohnen[b]	Saubohnen	Erbsen
Welt	60 453	18 438	4 247	11 914
Afrika	9 914	2 845	1 152	342
Amerika, Nord-, Mittel-	8 692	3 105	47	3 907
Amerika, Süd-	3 882	3 566	109	89
Asien	27 873	8 140	1 889	2 012
Europa	8 484	742	775	5 223
Ozeanien	1 708	40	275	342

Erdteil	Kichererbsen	Linsen	Sojabohnen	Erdnüsse[c]
Welt	8 583	3 822	204 266	35 723
Afrika	337	81	1 054	8 807
Amerika, Nord-, Mittel-	291	1 161	88 656	2 148
Amerika, Süd-	7	9	86 520	709
Asien	7 747	2 385	25 520	24 006
Europa	87	53	2 442	9
Ozeanien	114	133	74	44

[a] Außer Sojabohnen und Erdnüsse
[b] Außer Saubohnen
[c] Mit Schalen
[d] Weltproduktion = 100%

von Legumin J aus der Erbse *(Pisum sativum)* und Glycinin A_2B_{1a} aus der Sojabohne *(Glycine max)* aufgeführt. Zwischen den 11 S-Globulinen verschiedener Leguminosen bestehen Homologien. Variable Regionen finden sich vorwiegend im sauren α-Polypeptid, während das basische β-Polypeptid konservativ ist, mit geringer Variabilität im C-terminalen Bereich. Konservierte Reste sind gleichmäßig über die Sequenz verteilt. Die α/β-Spaltstelle ist in allen bisher untersuchten Proteinen konserviert (cf. Tab. 16.7), so daß die Spaltung der Proteinvorläufer offensichtlich durch die gleiche, sehr spezifische, bisher aber nicht näher charakterisierte Proteinase, erfolgt. Die 11 S-Globuline sind, von einigen Ausnahmen abgesehen, nicht glykosidiert.

Die 7 S-Globuline sind aus drei Untereinheiten mit $M_r \sim 50\,000$ aufgebaut, die identisch oder verschieden sein können (homo- und heteropolymere Formen). Die Informationen über die Tertiär- und Quartärstruktur sind bisher gering. Die Untereinheiten können aus bis zu drei Polypeptiden (α, β, γ) bestehen, die aus der intakten Untereinheit (Vorläuferprotein) durch Proteolyse hervorgehen. Da die Aminosäuresequenzen der α/β- (239/240 in Tab. 16.8) und β/γ-Spaltstellen (376/377 in Tab. 16.8) variabel sind (Tab. 16.9), werden – im Gegensatz zu den Untereinheiten der 11 S-Globuline – intakte Untereinheiten und Untereinheiten mit nur einer gespaltenen Bindung beobachtet. So wird die Bindung zwischen N(376) und D(377) im Vicilin 47k gespalten, entsprechende ED-Bindungen in anderen Vicilinen dagegen offensichtlich nicht (cf. Tab. 16.9).

Die Aminosäuresequenzen von Untereinheiten der 7 S-Globuline sind für eine Reihe von Leguminosen bekannt und wurden überwiegend aus Nucleotidsequenzen der codierenden Nucleinsäuren abgeleitet. Tab. 16.8 bringt als Beispiel die Sequenzen von Phaseolin aus der Gartenbohne *(Phaseolus vulgaris)*, Vicilin aus der Erbse *(Pisum sativum)* und β-Conglycinin (β) aus der Sojabohne *(Glycine max)*. Zwischen den Proteinen verschiedener Leguminosen bestehen

Tabelle 16.1. (Fortsetzung)

Land	Hülsenfrüchte[a] insgesamt	Land	Bohnen[b]	Land	Saubohnen
Indien	14 500	Brasilien	2 998	China	1 800
China	4 929	Indien	2 900	Äthiopien	427
Kanada	4 580	China	1 759	Ägypten	400
Brasilien	3 018	Myanmar	1 550	Frankreich	362
Myanmar	2 448	Mexiko	1 400	Australien	275
Nigeria	2 367	USA	807	UK	160
Frankreich	2 083	Uganda	545	Sudan	140
Mexiko	1 752	Kenia	400	Marokko	103
Russ. Föd.	1 684	Indonesien	318	Deutschland	64
Australien	1 668	Weißrussland	308	Italien	60
Türkei	1 638	Korea, Dem. Rep	300	Spanien	60
USA	1 568	Tansania	280	Σ(%)[d]	90
Äthiopien	1 044	Türkei	260		
UK	968	Σ(%)[d]	75		
Pakistan	953				
Σ(%)[d]	75				

Land	Erbsen	Land	Kichererbsen	Land	Linsen
Kanada	3 338	Indien	5 770	Indien	1 792
Frankreich	1 671	Türkei	650	Kanada	962
Russ. Föd.	1 243	Pakistan	548	Türkei	560
China	1 060	Iran	310	USA	190
Indien	800	Mexiko	240	Nepal	159
USA	559	Myanmar	230	China	150
Ukraine	492	Äthiopien	136	Australien	132
Deutschland	464	Australien	114	Syrien	125
Australien	240	Spanien	57	Iran	125
UK	288	Kanada	51	Bangladesch	122
Σ(%)[d]	85	Σ(%)[d]	94	Σ(%)[d]	95

Land	Sojabohnen	Land	Erdnüsse[c]
USA	85 484	China	14 385
Brasilien	49 205	Indien	6 500
Argentinien	31 500	Nigeria	2 937
China	17 600	USA	1 933
Indien	5 500	Indonesien	1 450
Paraguay	3 584	Sudan	1 200
Kanada	3 480	Myanmar	715
Bolivien	1 670	Senegal	465
Indonesien	731	Vietnam	451
Russ. Föd.	555	Chad	450
Σ(%)[d]	97	Σ(%)[d]	85

Sequenzhomologien, die ausgeprägter als bei den 11S-Globulinen sind. Variable Domänen finden sich in den N- und C-terminalen Bereichen, aber nicht im Inneren der Strukturen.

Die 7 S-Globuline sind in unterschiedlichem Maße glykosidiert. Der Kohlenhydratanteil beträgt 0,5–1,4% bei Vicilin aus Erbsen, 1,2–5,5% bei Phaseolin aus Gartenbohnen und

Tabelle 16.2. Übersicht über die chemische Zusammensetzung[a] von Hülsenfrüchten (reife Samen)

Name	Systematischer Name	Roh-protein[b] (%)	Lipid (%)	Verdauliche Kohlenhydrate (%)	Ballast-stoffe (%)	Mineral-stoffe (%)
Sojabohne	*Glycine hyspida max*	41,0	19,6	7,6	24,0	5,5
Erdnuß	*Arachis hypogaea*	31,4	50,7	7,9	12,3	2,7
Erbse	*Pisum sativum*	25,7	1,4	53,7	18,7	2,9
Gartenbohne	*Phaseolus vulgaris*	24,1	1,8	54,1	19,2	4,4
Feuerbohne („runner bean“)	*Phaseolus coccineus*	23,1	2,1	n.a.	n.a.	3,9
Urdbohne („black gram“)	*Phaseolus mungo*	26,9	1,6	46,3	n.a.	3,6
Mungobohne („green gram“)	*Phaseolus aureus*	26,7	1,3	51,7	21,7	3,8
Limabohne	*Phaseolus lunatus*	25,0	1,6	n.a.	n.a.	3,9
Kichererbse („chick pea“)	*Cicer arietinum*	22,7	5,0	54,6	10,7	3,0
Sau-(Pferde-)bohne („broad bean“)	*Vicia faba*	26,7	2,3	n.a.	n.a.	3,6
Linse	*Lens culinaris*	26,6	1,6	57,6	11,9	3,6

[a] Mittewerte (Gew.-% i. d. TM).
[b] N x 6,25
n.a.: nicht analysiert.

Tabelle 16.3. Essentielle Aminosäuren (g/16 g N) in Hülsenfrüchten

Aminosäure	Sojabohne	Saubohne
Cystin	1,3	0,8
Methionin	1,3	0,7
Lysin	6,4	6,5
Isoleucin	4,5	4,0
Leucin	7,8	7,1
Phenylalanin	4,9	4,3
Tyrosin	3,1	3,2
Threonin	3,9	3,4
Tryptophan	1,3	n.a.
Valin	4,8	4,4

n.a.: nicht analysiert.

Tabelle 16.4. Hülsenfrüchte: Proteinverteilung (%) auf die *Osborne*-Fraktionen

Fraktionen	Soja-bohne	Erdnuß	Erbse	Mungo-bohne	Sau-bohne
Albumine	10	15	21	4	20
Globuline	90	70	66	67	60
Gluteline	0	10	12	29	15

Tabelle 16.5. 7 S- und 11 S-Globuline aus Hülsenfrüchten

Leguminose	7 S-Globulin		11 S-Globulin	
	Sedimentationskoeffizient	Molekulargewicht	Sedimentationskoeffizient	Molekulargewicht
Sojabohne	7,9 ($S_{20,w}$)	193 000	12,3 ($S_{20,w}$)	360 000
Erdnuß	8,7 (S_{20})	190 000	13,2 ($S_{20,w}$)	340 000
Erbse	8,1 (S_{20})		13,1 (S_{20})	398 000
Gartenbohne	7,6 ($S_{20,w}$)	140 000	11,6 ($S_{20,w}$)	340 000
Saubohne	7,1 ($S_{20,w}$)	150 000	11,4 ($S_{20,w}$)	328 000

2,7–5,4% bei β-Conglycinin aus Sojabohnen. Die Strukturen der Oligosaccharidreste sind teilweise bekannt. Beim β-Conglycinin sind z.B. 6–8 Mannosereste in verzweigter Struktur über zwei N-Acetylglucosaminreste an Asn gebunden. Die 11 S- und 7 S-Globuline zeigen eine stark vom pH-Wert und von der Ionenstärke abhängige Neigung zu reversibler Dissoziation/Assoziation unter nicht-denaturierenden Bedingungen. Nach ihrem Verhalten kann man sie verschiedenen Typen zurechnen. Die 11 S-Globuline sind relativ

Tabelle 16.6. Aminosäuresequenzen von α/β-Untereinheiten[a] der 11 S-Globuline 1) Legumin J *(Pisum sativum)* und 2) Glycinin A_2B_{1a} *(Glycine max)*

```
   1                 10                  20                  30                  40                  50                  60
1  L A T S S E F D R L - - - N Q C Q L D S I N A L E P D H R V V S E A G L T E T W N P N H P E L K C A G V S L I R R T I D
2  - - - - - - - L R E Q A Q Q N E C Q I Q K L N A L K P D N R I E S E G G F I E T W N P N N K P F Q C A G V A L S R C T L N
   61                70                  80                  90                  100                 110                 120
1  P N G L H L P S F S P S P Q L I F I I Q G K G V L G L S F P G C P E T Y E E P R S S Q S R Q - - E S R Q - - - - - - - Q
2  R N A L R R P S Y T N G P Q E I Y I Q Q G N G I F G M I F P G C P S T Y Q E P Q E S Q - - Q R G - R S Q - - - R - - P Q
   121               130                 140                 150                 160                 170                 180
1  Q G - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - D S H Q K V R R F R K G D I I A I P S G I P Y W T Y N H G
2  - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - D R H Q K V H R F R E G D L I A V P T G V A W W M Y N N E
   181               190                 200                 210                 220                 230                 240
1  D E P L V A I S L L D T S N I A N Q L D S T P R V F Y L G G N P E T E F P E T Q E E Q Q G R H R - Q K H S Y P V G R R S
2  D T P V V A V S I I D T N S L E N Q L D Q M P R R F Y L A G N Q E Q E F - L K Y Q Q Q Q Q G - - - - - - - - - G S Q S Q K
   241               250                 260                 270                 280                 290                 300
1  G H H - Q Q E E E S E Q Q N E G N S V L S G F S S E F L A Q T F N T E E D T A K R L R S P R D E - R S - Q I V R V E G G
2  G K - - Q Q E E E - - - - N E G S N I L S G F A P E F L K E A F G V N M Q I V R N L Q G E N E E E D S G A I V T V K G G
   301               310                 320                 330                 340                 350                 360
1  L R I I K G - - R - - T - - - - - - - - - - - - - - E E - E K - E Q - - S H - - - - - - S H S H R E E K E E - - - - - - - -
2  L R V T A P A M R K P - - - - Q Q - - - - - - E - E D D D D E E E Q - P - - Q - C V E T - D K G C Q - - - - - - - - - - - -
   361               370                 380                 390                 400                 410                 420
1  - - - - - - - - - - - - - - - E E E E E E D E E E - - - - - - - K Q - R S - - - - - - - - - - - E E - R - - - - - - - K N G L E
2  R - - - - - - Q S K R S R - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - N G I D
   421               430                 440                 450                 460                 470                 480
1  E T I C S A K I R E N I A D A A R A D L Y N P R A G R I S T A N S L T L P V L R Y L R L S A E Y V R L Y R N G I Y A P H
2  E T I C T M R L R Q N I G Q N S S P D I Y N P Q A G S I T T A T S L D F P A L W L L K L S A Q Y G S L R K N A M F V P H
   481               490                 500                 510                 520                 530                 540
1  W N I N A N S L L Y V I R G E G R V R I R S C E L P T N T M F D N K L R K G H L V V V P Q N F V V A E Q A G E E E G L E
2  Y T L N A N S I I Y A L N G R A L V Q V V N C N - G - E R V F D G E L Q E G G V L I V P Q N F A V A A K S Q S D N - F E
   541               550                 560                 570                 580                 590                 600
1  Y V V F K T N D R A A V S - H V Q Q - - - V F R A T P S E V L A N A F G L R Q R Q V T E L K L S G N R G P M - V H - P -
2  Y V S F K T N D R P - S I G N L A G A N S L L N A L P E E V I Q H T F N L K S Q Q A R Q V K - - N N N - P F S F L V P P
   601               610                 620
1  R - S Q S Q S H
2  Q E S Q - - R R A V A
```

[a] Das α-Polypeptid endet mit Asn (417), daß *a*β-Polypeptid beginnt mit Gly (418). Die beiden Polypeptide hängen über eine Disulfidbindung zwischen Cys (92) und Cys (424) zusammen. Die beiden übrigen Cys-Reste des α-Polypeptids (16,49) bilden wahrscheinlich eine intramolekulare Disulfidbrücke.
–: Zwischenraum zur Maximierung der Homologie.

Tabelle 16.7. Aminosäuresequenzen in der Umgebung der α/β-Spaltstelle (417/418 in Tab. 16.6) von Untereinheiten verschiedener 11S-Globuline (– Zwischenraum zur Maximierung der Homologie; ... Sequenz nicht bekannt)

Protein	420
Legumin J *(Pisum sativum)*	– – K N G L E E T I C S
Legumin A *(Pisum sativum)*	D – – N G L E E T V C T
Glycinin A_2B_{1a} *(Glycine max)*	– – – N G I D E T I C T
Glycinin $A_5A_4B_3$ *(Glycine max)*	E T R N G V E E N I C T
Glycinin A_3B_4 *(Glycine max)*	Q T R N G V E E N I C T
Glycinin $A_{1a}B_{1b}$ *(Glycine max)*	– – – N G I D E T I C T
Glycinin $A_{1b}B_2$ *(Glycine max)*	. . . N G I D E T I C T
Cruciferin *(Brassica napus)*	– – – N G L E E T I C S
Legumin β_1 *(Vicia faba)*	D – – N G L E E T V C T
Legumin B *(Vicia faba)*	– – R N G L E E T I C S
Avenin *(Avena sativa)*	– – – N G L E E N F C D
Glutelin *(Oryza sativa)*	N G L D E T F C T

stabiler als die 7 S-Globuline. Sie assoziieren merklich nur im Bereich des isoelektrischen Punktes, an dem bei niedriger Ionenstärke eine isoelektrische Fällung erfolgt (cf. 16.3.1.2.1). Wird bei pH 7,6 die Ionenstärke von $\mu = 0{,}5$ auf $\mu < 0{,}1$ gesenkt, so dissoziiert das 11S-Globulin der Sojabohne stufenweise (α,β: saure bzw. basische Proteine):

$$11\,S(6\,\alpha\,\beta) \rightarrow 7{,}5\,S(3\,\alpha\,\beta) \rightarrow 3\,S(\alpha\,\beta) \quad (16.1)$$

Nach Reduktion der Disulfidbindungen in Gegenwart von Harnstoff oder SDS erfolgt die Dissoziation in die Monomeren:

$$(\alpha\,\beta) \rightarrow \alpha + \beta \quad (16.2)$$

Das gleiche Verhalten zeigen die 7 S-Globuline der Sojabohne, deren Molekulargewichte infolgedessen, wie in Abb. 16.1 gezeigt wird, stark vom pH und von der Ionenstärke abhängen.

Die thermische Stabilität der 11 S- und 7 S-Globuline ist unterschiedlich: Während in 10%iger Salzlösung das 7 S-Globulin bei 99 °C koaguliert, bleibt das 11 S-Globulin in Lösung. Bei $\mu = 0{,}001$ gilt das Umgekehrte. Da dissoziierte Proteine leichter thermisch koagulierbar sind als assoziierte, folgt daraus, daß das 11 S-Globulin bei niedriger Ionenstärke, wie oben gezeigt, durch Dissoziation destabilisiert, das 7 S-Globulin unter diesen Bedingungen dagegen durch Assoziation stabilisiert wird.

Die Aminosäurezusammensetzung der beiden Hauptglobuline aus Sojabohnen ist, abgesehen vom Methioningehalt, sehr ähnlich (Tab. 16.10). Größere Differenzen bestehen im Kohlenhydratgehalt, der beim 7 S-Globulin mit 5% höher liegt als beim 11 S-Globulin mit < 1%.

Die Leguminosenproteine zeigen ein ausgeprägtes Gelbildungsvermögen, wobei die Geleigenschaften vom eingesetzten Protein und von den Herstellungsbedingungen (pH-Wert, Ionenart, Ionenstärke, Temperatur) abhängen. Sie sind auch zur Herstellung von Schäumen und Emulsionen geeignet.

Im pH-Bereich 4–10 ist das 7 S-Globulin im Vergleich zum 11 S-Globulin der bessere Emulgator im Hinblick auf die Kapazität (Abb. 16.2) und die Stabilität einer O/W-Emulsion. Partielle Säurehydrolyse verbessert die Emulgatoreigenschaften.

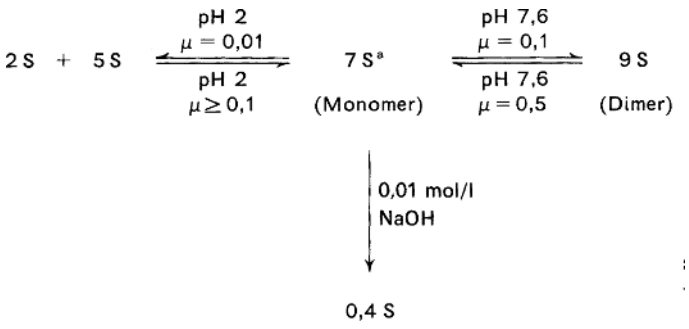


Abb. 16.1. Dissoziation und Aggregation des 7 S-Globulins aus Sojabohnen
[a] Molekulargewicht: 193 000.

Tabelle 16.8. Aminosäuresequenzen von Untereinheiten[a] der 7 S-Globuline 1) β-Conglycinin α′ *(Glycine max)*, 2) Phaseolin *(Phaseolus vulgaris)* und 3) Vicilin *(Pisum sativum)*

```
   1          10         20         30         40         50
1b ----DEDEEQDKESQESEGSESQREPRRHKNKNPFHFNSKR-FQTLFKNQ
2  ATSLREEEE----SQD----------------NPFYFNSDNSWNTLFKNQ
3  ----------R-------SDPQ---------NPFIFKSNK-FQTLFENE
   51         60         70         80         90         100
1  YGHVRVLQRFNKRSQQLQNLRDYRILEFNSKPNTLLLPHHADADYLIVIL
2  YGHIRVLQRFDQQSKRLQNLEDYRLVEFRSKPETLLLPQQADAELLLVVR
3  NGHIRLLQKFDQRSKIFENLQNYRLLEYKSKPHTIFLPQHTDADYILVVL
   101        110        120        130        140        150
1  NGTAILTLVNNDDRDSY-NLQSGDA-L-----RVPAGTTFYVVNPDNDEN
2  SGSAILVLVKPDDRREYFFLTQGDNPIFSDNQKIP----------------
3  SGKAILTVLKPDDRNSF-N-ERGDT-I-----KLP----------------
   151        160        170        180        190        200
1  LRMIAGTTFYVVNPDNDENLRMITLAIPVNKPERFESFFLSSTQAQQSYL
2  ----AGTIFYLVNPDPKEDLRIIQLAMPVNNPQ-IHEFFLSSTEAQQSYL
3  ----AGTIAYLVNRDDNEELRVLDLAIPVNRPGQLQSFLLSGNQNQQNYL
   201        210        220        230        240        250
1  QGFSKNILEASYDTKFEEINKVLFGREEGQQ-Q---G---EER----LQE
2  QEFSKHILEASFNSKFEEINRVLF-EEEGQQ-------------EEGQQE
3  SGFSKNILEASFNTDYEEIEKVLL-EEHEKETQHRRSLKD-KR-QQSQEE
   251        260        270        280        290        300
1  SVIVEISKKQIRELSKHAKSSSRKTISSEDKPFNLGSRDPIYSNKLGKLF
2  GVIVNIDSEQIEELSKHAKSSSRKSHS---KQ-D----NTI-GNEFGNLT
3  NVIVKLSRGQIEELSKNAKSTSKKSVSSESEPFNLRSRGPIYSNEFGKFF
   301        310        320        330        340        350
1  EIT-QRN-PQLRDLDVFLSVVDMNEGALFLPHFNSKAIVVLVINEGEANI
2  ERT-D-N-----S-LNVLISSIEMKEGALFVPHYYSKAIVILVVNEGEAHV
3  EITPEKN-PQLQDLDIFVNSVEIKEGSLLLPHYNSRAIVIVTVNEGKGDF
   351        360        370        380        390        400
1  ELVGIK-----------EQQQRQQQ---EEQ--P-----LEVRKYRAELS
2  ELVGPK-----------GN----KE-------------T-LEFESYRAELS
3  ELVGQR----------NENQQEQRKEDDEEEEQGEEEINKQVQNYKAKLS
   401        410        420        430        440        450
1  EQDIFVIPAGYPVMVNATSDLNF-F-AFG-----INAENNQRNFLAGSKD
2  KDDVFVIPAAYPVAIKATSNVNF--TGFG-----INANNNNRNLLAGKTD
3  SGDVFVIPAGHPVALKASSNLDL-L-GFG-----INAENNQRNFLAGDED
   451        460        470        480        490        500
1  NVISQIPSQV--QE---LAFPRSAKDIENLIKSQ-SESYFVDA----QPQ
2  NVISSIGRALDGKDVLGLTFSGSGEEVMKLINKQ-SGSYFVDGHHHQQEQ
3  NVISQVQRPV--KE---LAFPGSAQEVDRILENQ-KQSHFADA----QPQ
   501        510        520        530
1  QKEE-GN-----KGRKGPLSSILRAF-Y
2  QK---GSHQQEQQKGRKG-------AFVY
3  QRE-RGS--RE-TRDR---LSSV
```

[a] α/β-Spaltstelle: 239/240, β/γ-Spaltstelle: 376/377; – – Zwischenraum zur Maximierung der Homologie

[b] Zur Verdeutlichung der Homologie wurde beim β-Conglycin der N-Terminus in der Tabelle weggelassen. Er besteht aus folgender Sequenz:

V E E E E E C E E G Q I P R P R P Q H P E R E R Q Q H G E K E E D E G
E Q P R P F P F P R P R Q P H Q E E E H E Q K E E H E W H R K E E K
H G G K G S E E E Q D E R E H P R P H Q P H Q K E E E K H E W H K
Q E Q K H Q G K E S E E E E E D Q

Tabelle 16.9. Aminosäuresequenzen in der Umgebung der α/β-(239/240 in Tab. 16.8) und β/γ-Spaltstelle (376/377 in Tab. 16.8) von Untereinheiten verschiedener 7S-Globuline
(– Zwischenraum zur Maximierung der Homologie)

Protein	α/β240	β/γ 377
Phaseolin *(Phaseolus vulgaris)*	– –	– –
Vicilin *(Pisum sativum)*	K D	E D
Convicilin *(Pisum sativum)*	R D	E D
Vicilin 50k *(Pisum sativum)*	R D	E D
Vicilin 47k *(Pisum sativum)*	K D	N D
β-Conglycinin α′ *(Glycine max)*	– –	– –
β-Conglycinin β *(Glycine max)*	– –	– –
α-Gossypulin B *(Gossypium sp.)*	– –	– –

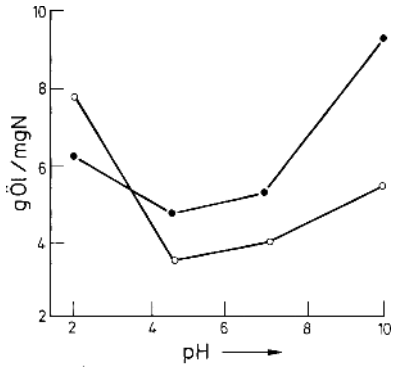


Abb. 16.2. Globuline aus Sojabohnen als Emulgatoren (nach *Aoki* et al., 1980).
Die Kapazität einer O/W-Emulsion wurde nach Zugabe von (– ○ – ○ –) 11 S-Globulin und (– ● – ● –) 7 S-Globulin in Abhängigkeit vom pH gemessen

Tabelle 16.10. Aminosäurezusammensetzung von 7 S- und 11 S-Globulinen aus der Sojabohne

Aminosäure	g AS/100 g Protein	
	7 S-Globulin	11 S-Globulin
Asx	11,18	13,10
Thr	3,14	3,37
Ser	4,79	4,16
Glx	17,54	18,03
Pro	5,21	5,40
Gly	3,37	3,97
Ala	3,66	3,55
Cys	1,52	1,44
Val	4,68	5,05
Met	0,43	1,84
Ile	4,99	4,69
Leu	8,15	7,17
Tyr	3,51	4,05
Phe	5,55	5,73
His	2,32	2,22
Lys	6,26	4,88
Arg	7,37	7,75

16.2.1.2 Allergene

Von Lebensmittelallergien spricht man, wenn die krankhaften Symptome nach Nahrungsaufnahme als Folge von immunologischen Reaktionen auftreten. Alle anderen Reaktionen, denen keine immunologisch-spezifischen Mechanismen zugrunde liegen, werden als Lebensmittelintoleranzen klassifiziert. Es wird geschätzt, daß 1–2% der Erwachsenen und bis zu 8% der Kinder unter einer Lebensmittelallergie leiden. Eine Lebensmittelallergie entwickelt sich bei genetisch disponierten Personen über zwei Stufen. In der ersten, der Sensibilisierung, löst das Allergen (= Antigen, cf. 2.6.3) Reaktionen aus, die zur Bildung allergenspezifischer Antikörper aus der Immunglobulinklasse E (IgE) führen. Dieser Vorgang verläuft ohne erkennbare Veränderung im Zustand der betroffenen Person. In der 2. Stufe bindet das Allergen an IgE-Moleküle, was eine Freisetzung pharmakologisch aktiver Mediatoren zur Folge hat, z.B. von Histamin, Leucotrienen, Prostaglandin D_2. Die Mediatoren können Entzündungen starten. Die Spezifität der IgE erstreckt sich auf bestimmte Strukturmerkmale des Allergens. Dementsprechend können die IgE in einer Kreuzreaktion nicht nur mit dem Antigen reagieren, das die IgE erzeugt hat, sondern auch mit anderen Antigenen, die in Teilstrukturen mit dem Sensibilisator übereinstimmen. Beispielsweise produzieren über den Atmungsweg eingedrungene Birkenpollen IgE, die in einer Kreuzreaktion mit Proteinen aus Äpfeln, Haselnüssen, Sellerie oder Karotten eine Allergie auslösen können.
Vom Antigen ist ein Bezirk von 5–7 Aminosäureresten für die Bindung an die IgE verantwortlich. Er wird als Epitop bezeichnet. Es handelt sich dabei entweder um einen Abschnitt der Sequenz

Tabelle 16.11. Beispiele für Allergene in pflanzlichen Lebensmitteln

Lebensmittel	Allergen	Molekulargewicht	Merkmale	Stabilität[a]
Erdnuß	Ara h1	$6{,}3-6{,}6 \times 10^4$	7S-Globulin (Vicilin), Glykoprotein	hoch
	Ara h2	17 000	Glykoprotein	mittel
Sojabohne	Glycinin	$3{,}5-3{,}6 \times 10^5$		mittel
	β-Conglycinin	156 000	Glykoprotein	unbekannt
	2S-Globulin	18 000		mittel
	Kunitz-Trypsin-Inhibitor	21 500		mittel
Senf	Sin a1	14 000	2S-Albumin	hoch
Reis	16 kDa-Allergen	16 000	Albumin	mittel
Selleriewurzel	Api g1	ca. 16 000		gering
Selleriewurzel	Profilin	$1{,}5-1{,}6 \times 10^4$	2 Isoformen	mittel
Apfel	Mal d1	$1{,}7-1{,}8 \times 10^4$		gering
Apfel	Mal d3	11 410		hoch
Pfirsich	Pru p1	9178		hoch
Aprikose	Pru ar3	9178		hoch
Kirsche	Pru av3	9200		hoch

[a] Thermische Stabilität.

(*linear epitope*) oder, was häufiger der Fall ist, um Aminosäurereste, die durch Faltung des Proteins zueinander in Nachbarschaft gerückt sind (*conformational epitope*).

Neben der Sensibilisierung bei der Inhalation von Allergenen, kann sie auch im Verdauungstrakt erfolgen. Die allergene Wirkung von Milch-, Ei- und Fischproteinen sowie von manchen Proteinen pflanzlicher Herkunft bei entsprechend disponierten Personen wird darauf zurückgeführt.

Von den pflanzlichen Lebensmitteln können vor allem Erdnüsse und andere Leguminosen, Haselnüsse und andere Nüsse, Sellerie und einige Gewürze allergen sein. Beispiele für einige gut charakterisierte Allergene aus pflanzlichen Lebensmitteln sind in Tab. 16.11 zusammengestellt. Einige Allergene, z.B. Mal d1 (Tab. 16.11) zeigen einen hohen Grad an Übereinstimmung in der Sequenz mit den Hauptallergenen von Birkenpollen, vielen anderen Stein- und Kernobstsorten, Sellerie (Api g1) und Karotte. Die thermische Stabilität der Allergene ist unterschiedlich (Tab. 16.11). Während Allergene der Sojabohne die Garung durch Mikrowellen (25 min) überstehen, ist das Allergen Api g1 so thermolabil, daß es nach 30 min (100 °C) in der Sellerie nicht mehr nachweisbar ist.

16.2.2 Enzyme

Von den Enzymen beanspruchen die verschiedenen Formen der Lipoxygenase (cf. 3.7.1.2.2) besonderes lebensmittelchemisches Interesse, da sie das Aroma von Leguminosen stark beeinflussen. Die Urease kommt in relativ hoher Konzentration in Sojabohnen vor und katalysiert die Hydrolyse von Harnstoff:

$$H_2N-CO-NH_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3 \quad (16.3)$$

Der Nachweis einer Hitzebehandlung von Sojapräparaten kann über eine Bestimmung dieses Enzyms erfolgen.

16.2.3 Inhibitoren für Proteinasen und Amylasen

16.2.3.1 Vorkommen und Eigenschaften

Inhibitoren von Hydrolasen, die selbst Proteine sind und mit den Enzymen stöchiometrische, inaktive Komplexe bilden, sind in Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren verbreitet. Außer der eingehend untersuchten Gruppe von Proteinasenhemmern, sind einige Proteine mit Hemmwirkung gegen Amylasen bekannt.

Tabelle 16.12. Proteinaseninhibitoren tierischen und pflanzlichen Ursprungs

Quelle/Inhibitor	Molekular-gewicht	Hemmung von[a] T	CT	P	Bs	AP	SG	PP
Tierische Gewebe								
Rinderpankreas *Kazal* Inhibitor	6 153	+	−	−				
Kunitz Inhibitor	6 512	+	+	−	−	−	+	
Hühnerei Ovomucoid	27–31 000	+	−		−			
Ovoinhibitor	44–52 000	+	+	−	+	+		
Ficin-Papain-Inh.	12 700	−	−	+	−			
Pflanzliche Gewebe								
Cruciferae								
Raphanus sativus[b]	8–11 200	+	±	−	+	+		
Brassica juncea[b]	10–20 000	+	±					
Leguminosae								
Arachis hypogaea[b]	7 500–17 000	+	+					
Cicer arietinum	12 000	+	+					
Glycine max								
Kunitz Inhibitor	21 500	+	+	−	−			
Bowman-Birk Inhibitor	8 000	+	+	−	+			
P. coccineus[b]	8 800–10 700	+	+					
P. lunatus[b]	8 300–16 200	+	+	−	−	±		
P. vulgaris[b]	8–10 000	+	+	−	−			
Pisum sativum[b]	8–12 800	+	+					
Vicia faba[b]	23 000	+	+					
Convolvulaceae								
Ipomoea batatas[b]	23–24 000	+	−	−	−	−		
Solanaceae								
Solanum tuberosum[b]	22–42 000[c]	±	±	−	±	±	±	±
Bromeliaceae								
Ananas comosus[b]	5 500	+	+					
Gramineae								
Hordeum vulgare[b]	14–25 000	±	−	−	±	±	±	
Oryza sativa[b]		±	−	+				
Secale cereale[b]	10–18 700	+	+	−				
Triticum aestivum[b]	12–18 500	±	−	−				
Zea mays[b]	7–18 500	+	+	−				

[a] T: Trypsin, CT: α-Chymotrypsin, P: Papain, Bs: *Bacillus subtilis* Proteasen, AP: *Aspergillus spp.* Proteasen, SG: *Streptomyces griseus* Proteasen, PP: *Penicillium spp.* Proteasen; +: gehemmt, –: nicht gehemmt, ±: gehemmt durch einige Inhibitoren der jeweiligen Quelle.

[b] Die Eigenschaften verschiedener Inhibitoren sind zusammengefaßt.

[c] Untereinheiten 6–10 000.

Aus der großen Zahl der bekannten Proteinaseninhibitoren sind lebensmittelchemisch nur die in Lebensmitteln vorkommenden Verbindungen von Interesse, vor allem die Inhibitoren in Eiklar, Pflanzensamen und -knollen. In Tab. 16.12 sind die wichtigsten Quellen von Proteinaseninhibitoren zusammengestellt, deren Molekulargewichte zwischen 6 000 und 50 000 liegen. Die Spezifität gegenüber Proteinasen variiert beträchtlich. Einige Inhibitoren hemmen nur Trypsin; viele

sind gegenüber Trypsin und Chymotrypsin aktiv, und andere hemmen zusätzlich mikrobielle oder pflanzliche Proteinasen, z.B. Subtilisin oder Papain. Proteinaseninhibitoren sind oft in den Samen von Pflanzen lokalisiert, aber nicht darauf beschränkt. Besonders hohe Konzentrationen enthalten die Samen von Leguminosen (Sojabohne ca. 20 g/kg, weiße Bohne ca. 3,6 g/kg, Kichererbse ca. 1,5 g/kg, Mungobohne ca. 0,25 g/kg), die Knollen der Solanaceae (Kartoffel ca. 1–2 g/kg) und die Getreidekörner (ca. 2–3 g/kg). Der Inhibitorgehalt hängt sehr stark von Sorte, Reifungsgrad und Lagerzeit ab.

In vielen Fällen kommt in pflanzlichem Material nicht nur ein Inhibitor vor, sondern eine Reihe von Inhibitoren, die sich im isoelektrischen Punkt, meist aber auch in der Spezifität gegenüber Proteinasen, spezifischen Aktivität und thermischen Stabilität unterscheiden. So wurden z.B. bisher in mehr als 30 Leguminosen bis zu 9 Inhibitoren nachgewiesen und bis zu 5 Inhibitoren in mehr oder weniger reiner Form isoliert.

Inhibitorhaltiges Material kann zu Ernährungsstörungen führen. So wurde bei Ratten und Hühnern nach der Verfütterung von rohem Sojamehl eine Hyperblasie des Pankreas beobachtet, die aber reversibel ist. Die Folge der vermehrten Sekretion von Pankreassaft ist eine vermehrte Stickstoffausscheidung mit den Faeces. Weiterhin treten Wachstumsstörungen auf, die durch Methionin, Threonin und Valin zu beheben sind. Aus diesem Befund ist zu schließen, daß die Ursache der Wachstumsverzögerung in einem Defizit an bestimmten Aminosäuren zu sehen ist, das wiederum Folge der erhöhten N-Ausscheidung ist. Insgesamt scheinen aber die möglichen Wirkungen der Proteinaseninhibitoren noch nicht völlig verstanden zu sein.

16.2.3.2 Struktur

Viele Proteinaseninhibitoren wurden isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Das reaktive Zentrum enthält häufig eine Peptidbindung, die für das gehemmte Enzym spezifisch ist, z.B. Lys-X oder Arg-X im Fall von Trypsininhibitoren, und Leu-X, Phe-X oder Tyr-X im Fall von Chymotrypsininhibitoren (Tab. 16.13; 16.14). Es sind aber auch Inhibitoren bekannt, die Trypsin und Chymotrypsin hemmen und nur eine trypsinspezifische Peptidbindung im reaktiven Zentrum enthalten, wie z.B. die *Kunitz*-Inhibitoren aus Rinderpankreas und Sojabohne (cf. Tab. 16.14). Einige „double-headed“ Inhibitoren enthalten zwei verschiedene reaktive Zentren, die z.B. beide gegen Trypsin oder aber gegen Trypsin und Chymotrypsin gerichtet sind. Ein Beispiel für letzteren Typ sind die in Leguminosen verbreiteten *Bowman-Birk*-Inhibitoren (cf. Tab. 16.14). Ihre reaktiven Zentren sind in zwei homologen Domänen der Peptidkette lokalisiert, die über eine Disulfidbrücke jeweils einen 29gliedrigen Ring bilden (cf. 1.4.2.3.2). Auf diese Weise sind die Zentren für einen Kontakt mit dem Enzym exponiert. Ein aktives Zentrum kann auch durch eine andere geeignete Konformation exponiert werden. Das ist z.B. beim *Kunitz*-Inhibitor der Sojabohne der Fall.

Tabelle 16.13. Reaktive Zentren in Inhibitoren vom *Bowman-Birk* Typ

Gehemmtes Enzym	Reaktives Zentrum	Vorkommen
Trypsin	Lys-X	Adzukibohne (API II)
		Kichererbse
		Gartenbohne (GBI I)
		Limabohne (LBI IV)
		Sojabohne (BBI)
		Wisteria (Inhibitor II)
	Arg-X	Gartenbohne (GBI II)
		Sojabohne (Inhibitor CII)
α-Chymotrypsin	Leu-X	Limabohne (LBI IV)
		Sojabohne (BBI)
	Tyr-X	Adzukibohne (API II)
		Kichererbse
	Phe-X	Gartenbohne (PVI 3)
		Limabohne (LBI IV)
Elastase	Ala-X	Gartenbohne (GBI II)
		Sojabohne (Inhibitor CII)

Röntgenstrukturanalysen des Trypsin-Inhibitor-Komplexes zeigten, daß 12 Aminosäurereste des Inhibitors am Kontakt mit dem Enzym beteiligt sind, darunter die Sequenz Ser(61)-Phe(66) mit dem reaktiven Zentrum Arg(63)-Ile(64).

Der „double-headed“ *Bowman-Birk*-Inhibitor aus Sojabohnen wurde durch Bromcyan (Met(27)-Arg(28)) und Pepsin (Asp(56)-Phe(57)) in zwei Fragmente gespalten (cf. Abb. 1.25), die jeweils

Tabelle 16.14. Aminosäuresequenzen im Bereich der reaktiven Zentren von Proteinaseninhibitoren

Inhibitor	Sequenzen um das reaktive Zentrum[a]	Gehemmtes Enzym[b]
Rinderpankreas, *Kazal* Inh.	18 NGCPRIYNPVCG	T
Kunitz Inh.	15 TGPCKARIIRYF	T, CT
Sojabohne, *Kunitz* Inh.	63 SPSYRIRFIAEG	T, CT
Bowman-Birk Inh.	16 CACTKSNPPQCR	T
	43 CICALSYPAQCF	CT
Limabohne, Inhibitor IV	26 C(L/A)CTKSIPPQCR	T
	53 CICTLSIPAQCV	CT
Kartoffel, Untereinheit A	60 PVVGMDFRCDRV	CT
Mais	25 GIPGRLPPLZKT	T

[a] Reaktives Zentrum unterstrichen.
[b] T: Trypsin, CT: α-Chymotrypsin.

ein reaktives Zentrum enthielten und demzufolge nur ein Enzym hemmten, mit Restaktivitäten von 84% (Trypsin) bzw. 16% (Chymotrypsin) gegenüber dem nativen Inhibitor.
Modifizierungen des reaktiven Zentrums eines Inhibitors führen zu Eigenschaftsänderungen. So kann beim *Kunitz*-Inhibitor aus Sojabohnen Arg(63) gegen Lys ausgetauscht werden ohne Änderung des Hemmverhaltens, während die Substitution durch Trp die Hemmung von Trypsin aufhebt und die von Chymotrypsin steigert. Ile(64) kann ohne Aktivitätsänderung durch Ala, Leu oder Gly ersetzt werden, während Einschub eines Aminosäurerestes, z.B. Arg(63)-Glu(63a)-Ile(64), jede Hemmwirkung aufhebt und den Inhibitor zu einem normalen Substrat für Trypsin macht.

16.2.3.3 Physiologische Funktion

Die biologischen Funktionen der meisten Proteinaseninhibitoren pflanzlichen Ursprungs sind unbekannt. Während der Keimung von Samen oder Knollen wurde sowohl ein Anstieg als auch ein Abfall der Inhibitorkonzentration beobachtet, aber nur in einigen Fällen eine Hemmung endogener Enzyme. Wahrscheinlich sind die Inhibitoren wirksam gegen die Schädigung von Pflanzen durch höhere Tiere, Insekten und Mikroorganismen. Das wird aus der Hemmung von Proteinasen der Gattungen *Tribolium* und *Tenebrio* geschlossen und aus dem Anstieg der Inhibitorkonzentration in Blättern von Tomaten und Kartoffeln nach Infektion mit Kartoffelkäfern oder ihren Larven. Proteinaseninhibitoren

aus Kartoffeln hemmen auch Proteinasen von Mikroorganismen aus verfaulten Kartoffeln, z.B. von *Fusarium solani*.

16.2.3.4 Aktivität gegenüber Humanenzymen

Üblicherweise wird die Inhibitoraktivität mit kommerziellen, tierischen Enzymen bestimmt, also z.B. mit Rindertrypsin oder Rinderchymotrypsin. Die Beurteilung einer potentiellen Wirkung der Inhibitoren auf die menschliche Gesundheit setzt aber voraus, daß die Hemmung der Humanenzyme bekannt ist. Aus vorliegenden Daten folgt, daß Humantrypsin durch Inhibitoren aus Leguminosen im allgemeinen im gleichen Umfang oder etwas weniger gehemmt wird als Rindertrypsin. Humanchymotrypsin wird dagegen von den meisten Leguminosen wesentlich stärker gehemmt. Ovomucoid und Ovoinhibitor aus Eiklar sowie der *Kazal*-Inhibitor aus Rinderpankreas hemmen die Humanenzyme nicht. Der *Kunitz*-Inhibitor aus Rinderpankreas hemmt Trypsin aber nicht Chymotrypsin vom Menschen.
Die erhaltenen Daten hängen sehr stark ab vom verwendeten Substrat, vom Enzympräparat und von den Reaktionsbedingungen, z.B. vom Verhältnis Enzym/Inhibitor. Die Stabilität eines Inhibitors bei der Magenpassage muß für die Beurteilung einer potentiellen Wirkung ebenfalls in Rechnung gestellt werden (cf. Tab. 16.15).

Tabelle 16.15. Stabilität von Inhibitoren[a] gegen Pepsin bei pH 2

Quelle/Inhibitor	Restaktivität[b] (%)
Sojabohne, *Kunitz* Inhibitor	0
Bowman-Birk Inhibitor (BBI)	100
Extrakt	30–40
Limabohne, BBI-Typ Inhibitor	70–93
Weiße Bohne, BBI-Typ Inhibitor	100
Kintoki Bohne, BBI-Typ Inhibitor	100
Linse, BBI-Typ Inhibitor	83–100
Kichererbse, Inhibitoren	100
Ackerbohne, Trypsin-Chymotrypsin-Inhibitor	100
Mattenbohne, Trypsin-Inhibitor	91
Ackerbohne, Trypsin-Inhibitor	100

[a] Unterschiedliche Inkubationszeiten.
[b] Gegen Rinder- und Human-Trypsin und -Chymotrypsin.

So wird z.B. der *Kunitz*-Inhibitor der Sojabohne durch Magensaft des Menschen völlig inaktiviert, der *Bowman-Birk*-Inhibitor aus der gleichen Quelle dagegen nicht.
Aus den verfügbaren Daten folgt, daß die vom Menschen durchschnittlich produzierte Tagesmenge an Trypsin und Chymotrypsin durch Extrakte aus 100 g rohen Sojabohnen oder 200 g Linsen bzw. anderen Hülsenfrüchten vollständig hemmbar ist.

16.2.3.5 Inaktivierung

Viele Arbeiten befassen sich mit der Inaktivierung der Proteinaseninhibitoren im Zuge der Lebensmittelverarbeitung. Im allgemeinen sind die Inhibitoren thermolabil, so daß sie durch geeignete Erhitzungsverfahren mehr oder weniger weitgehend inaktiviert werden können, wobei aber sowohl das Ausgangsmaterial als auch die Prozeßparameter (Zeit, Temperatur, Druck, Wassergehalt der Probe) von großem Einfluß sind (Tab. 16.16). Dämpfen von Sojabohnen über 9 min bei 100 °C bewirkt z.B. eine 87%ige Zerstörung der Inhibitoren (Tab. 16.17).
Eine Abnahme der Inhibitoraktivität kann auch durch Einweichen erreicht werden. Ein anschließender thermischer Schritt kann dann unter milderen Bedingungen erfolgen.
Die Verarbeitung von Sojabohnen zu Proteinisolaten, texturiertem Protein oder Fleischsurrogaten führt zu einer Absenkung der Inhibitoraktivität gegen Trypsin, doch können noch merkliche Restaktivitäten vorhanden sein (Tab. 16.18).
Sojabohnen befördern das Wachstum von Ratten in gleichem Maße wie Casein, wenn etwa 90% der Inhibitoraktivität ausgeschaltet worden sind (Tab. 16.19).

16.2.3.6 Amylaseninhibitoren

Relativ thermostabile Proteine mit Hemmwirkung gegen Pankreasamylase kommen in wäßrigen Extrakten von weißen Bohnen, Weizen und Roggen vor. Aufgrund der hohen Thermostabilität ist Inhibitoraktivität auch in Frühstückscerealien und Brot nachweisbar.
Der Amylaseninhibitor der weißen Bohne hat keinen meßbaren Einfluß auf die Stärkeverdau-

Tabelle 16.16. Inaktivierung von Trypsininhibitoren durch Erhitzen

Material	Prozeß	Inaktivierung (%)
Sojamehl	Dampf, 100 °C, 9 min	87
Sojabohnen	10% $Ca(OH)_2$, 80 °C, 1 h	100
Weiße Bohne	Autoklavieren, 100 °C, 5 min	80
	Autoklavieren, 121 °C, 30 min	100
	Trocken rösten, 196–204 °C, 20–25 s	75
Weiße Bohne	Schnellkochen, 15 min	89
Goabohne	Autoklavieren	92
	Einweichen + Autoklavieren	95
Kichererbse	Autoklavieren	54
Ackerbohne	Autoklavieren, 120 °C, 20 min	90
Urdbohne	Kochen, 100 °C, 10 min	15
	Autoklavieren, 108 °C, 10 min	27
	Autoklavieren, 116 °C, 10 min	38
Augenbohne	Kochen, 90–95 °C, 45 min	52
	Autoklavieren, 121 °C, 15 min	11
	Toasten, 210 °C, 30 min	44
	Toasten, 240 °C, 30 min	22
Erdnuß	Feuchtes Erhitzen, 100 °C, 15 min	100

Tabelle 16.17. Inaktivierung von Trypsininhibitoren der Sojabohne durch Dämpfen (100 °C)

Dämpfen (min)	Trypsininhibitor	
	Konzentration (mg/g Sojamehl)	Inaktivierung (%)
0	40	0
3	30	25
6	16,5	59
9	5,2	87
12	1,7	96
15	0,9	98

Tabelle 16.18. Inhibitoraktivität einiger Sojaprodukte gegenüber Rindertrypsin[a]

Produkt	Extraktion mit	
	0,125 mol/l H_2SO_4	0,01 mol/l NaOH
Unbehandelte Sojabohnen (Caloria)	51,5	33,7
Supro G 10	6,8	15,6
Soyflour	1,1	8,7
TVP U 110 chunks	0	4,1
Flocosoya	0	1,9

[a] 50%ige Hemmung von mg Trypsin/g Produkt; Substrat: N^{α}-Benzoyl-L-arginin-p-nitroanilid.

Tabelle 16.19. Einfluß von Trypsininhibitoren der Sojabohne auf das Wachstum von Ratten

Trypsininhibitor		Körpergewicht (g)	Protein Efficiency Ratio (PER)
Menge (mg/100 g Diät)	Inaktivierung (%)		
887	0	79	1,59
532	40	111	2,37
282	68	121	2,78
119	87	148	3,08
Kontrolle (Casein)		145	3,35

ung des Menschen, infolge seiner Instabilität im Magen und der Tatsache, daß er nur nach Präinkubation mit dem Enzym in Abwesenheit von Stärke wirksam wird. Darüber hinaus sind die mit der Nahrung im Durchschnitt aufgenommenen Inhibitormengen klein gegenüber der vorhandenen Amylaseaktivität.

Tabelle 16.20. Lectine in Lebensmitteln

Quelle	Molekulargewicht	Untereinheiten	Glykankomponente		Spezifität[a]
			% Kohlenhydrat	Bausteine	
Sojabohne	122 000	4	6,0	D-Man, D-GlcNAc	D-GalNAc, D-Gal
Gartenbohne	98 000–138 000	4	4,1	GlcN, Man	D-GalNAc
Schwertbohne[b]	112 000	4	0		α-D-Man
Linse	52 000	2	2,0	GlcN, Glc	α-D-Man, α-D-Glc
Erbse	53 000	4	0,3		α-D-Man, α-D-Glc
Erdnuß	11 000	4	0		α-D-Gal
Kartoffel	20 000		5,2	Ara	D-GlcNAc
Weizen	26 000		4,5	Glc, Xyl, Hexosamin	D-GlcNAc

[a] Präzipitiert Biopolymere, die den angegebenen Baustein enthalten (Polysaccharide, Glykoproteine, Lipopolysaccharide).

[b] *Canavalia ensiformis*.

16.2.3.7 Schlußfolgerungen

Zusammenfassend ist festzustellen, daß viele Lebensmittel im rohen Zustand Inhibitoren für Hydrolasen enthalten. Im allgemeinen inaktivieren die in Industrie und Haushalt üblichen Erhitzungsprozesse die Inhibitoren mehr oder weniger vollständig, so daß eine Schädigung der menschlichen Gesundheit nicht zu erwarten ist. Aufgrund der sehr unterschiedlichen thermischen Stabilität der Inhibitoren ist aber eine ständige und sorgfältige Kontrolle von Rohstoffen und Produkten notwendig, insbesondere wenn neue Materialien und Prozesse Anwendung finden.

16.2.4 Lectine

Lectine sind zuckerbindende, sich von Antikörpern und Enzymen unterscheidende Proteine. Sie sind in Pflanzen weit verbreitet, z.B. in mehr als 600 Leguminosen-Spezies. Ein Nachweis beruht darauf, daß sie sich an Erythrocyten haften und sie präzipitieren (*Agglutination*). Dabei ist zu beachten, daß manche Lectine (z.B. aus Pintobohnen) nur Erythrocyten agglutinieren, die mit Pronase oder Trypsin behandelt worden sind. Alternativ können Lectine durch Präzipitation von Polysacchariden und Glykoproteinen erfaßt werden. Die Beispiele in Tab. 16.20 zeigen, daß bevorzugt Biopolymere gebunden werden, die N-Acetylgalactosamin enthalten, doch gibt es auch auf andere Zucker ausgerichtete Spezifitäten.

Bis auf Ausnahmen sind die Lectine Glykoproteine, die meist aus mehreren Untereinheiten bestehen (cf. Tab. 16.20) und die dann bei Veränderung des pH oder der Ionenstärke leicht dissoziieren. Ein Merkmal der Aminosäurezusammensetzung ist das Überwiegen von sauren Aminosäuren und von Hydroxyaminosäuren sowie das Fehlen bzw. der geringe Gehalt an Methionin.

Tierversuche ergaben, daß die Toxizität häufig nicht mit der Hämagglutininaktivität parallel geht. So sind z.B. das Lectin aus der Sojabohne und das aus der Gartenbohne toxisch, nicht aber das aus der Erbse und Linse. Diese und andere Beobachtungen deuten darauf hin, daß nicht die Hämagglutininaktivität, sondern andere Wirkungen für die Toxizität verantwortlich sind. Eine toxische Wirkung hat ihren Ursprung in der zumindest partiellen Resistenz der Lectine gegen eine Proteolyse *in vivo*. Nach Erreichen des Darmtraktes heften sich einige Lectine an Epithelzellen der Darmzotten und gelangen in den Interzellularraum, was schwere Schädigungen des Stoffwechsels zur Folge hat.

Durch Erhitzen werden die Lectine in den Hülsenfrüchten inaktiviert und die toxischen Wirkungen verschwinden. Nach 10 min Erhitzung auf 100 °C waren z.B. Sojabohnen frei von Lectinaktivität. In manchen Leguminosen sind die Lectine aber wesentlich stabiler.

Tabelle 16.21. Ausgewählte Kohlenhydrate[a] in Mehlen aus Hülsenfrüchten

Mehl aus	Glucose	Saccharose	Raffinose	Stachyose	Verbascose	Stärke
Gartenbohne	0,04	2,23	0,41	2,59	0,13	51,6
Saubohne	0,34	1,55	0,24	0,80	1,94	52,7
Linse	0,07	1,81	0,39	1,85	1,20	52,3
Mungobohne	0,05	1,28	0,32	1,65	2,77	52,0
Sojabohne[b]	0,01	4,5	1,1	3,7		0,62

[a] Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse. [b] Entfettetes Mehl.

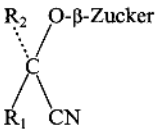
16.2.5 Kohlenhydrate

Mit einem Anteil von 75–80% überwiegt die Stärke in der Kohlenhydratfraktion der in Tab. 16.21 aufgeführten Hülsenfrüchte und auch in Erbsen. Soja macht eine Ausnahme (Tab. 16.21), enthält aber Arabinoxylane und Galactane (3,6% bzw. 2,3%). Bei Erdnüssen besteht die Kohlenhydratfraktion etwa zu einem Drittel aus Stärke.
Oligosaccharide kommen in den Hülsenfrüchten im Vergleich zu den Cerealien in höheren Konzentrationen vor, wobei Saccharose, Stachyose und Verbascose zu den Hauptverbindungen zählen (Tab. 16.21). Die Oligosaccharide und Pentosane verursachen nach dem Genuß von Hülsenfrüchten Flatulenz, da sie von anaerob im Darm wachsenden Mikroorganismen zu Monosacchariden hydrolysiert und dann unter Bildung von CO_2, CH_4 und H_2 weiter abgebaut werden. Modellversuche haben gezeigt, daß phenolische Inhaltsstoffe (z.B. Ferula- und Syringasäure) den Stoffwechsel solcher Mikroorganismen und damit die Entstehung von Flatulenz hemmen.

16.2.6 Cyanogene Glykoside

In der Limabohne sowie in einigen anderen pflanzlichen Lebensmitteln kommen cyanogene Glykoside vor (Tab. 16.22), die aus den angegebenen Aminosäuren entstehen. Wie bei der Biosynthese der Glucosinolate (cf. 17.1.2.6.5) wird zunächst ein Aldoxim gebildet, das dann entsprechend dem in Abb. 16.3 vorgeschlagenen Reaktionsweg in ein cyanogenes Glykosid überführt wird.
Zur Entgiftung werden die Samen zerkleinert und angefeuchtet. Die Glykoside zerfallen und die entstandene Blausäure (cf. Tab. 16.23) wird nach Ablauf der Inkubationszeit durch Erhitzen vertrieben.
Eingeleitet wird der Abbau der cyanogenen Glykoside durch eine β-Glucosidase (Abb. 16.4), die in den Zellen vom Substrat getrennt lokalisiert ist, aber mit ihm durch das Aufreißen von Zellstrukturen bei der Zerkleinerung des Samens in Kontakt kommt.

Tabelle 16.22. Cyanogene Glykoside



Glykosid Name	Struktur		Zucker	Vorläufer-Aminosäure	Vorkommen (Samen)
	R_1	R_2			
Linamarin	CH_3	CH_3	Glucose	Val	Limabohne Leinsamen Cassava
(R)-Lotaustralin	C_2H_5	CH_3	Glucose	Ile	wie Linamarin
(R)-Prunasin	Phenyl	H	Glucose	Phe	Prunusarten
(R)-Amygdalin	Phenyl	H	Gentiobiose	Phe	Bittere Mandeln Aprikosen Pfirsich Apfel
(S)-Dhurrin	HO—Phenyl	H	Glucose	Tyr	Sorghumarten

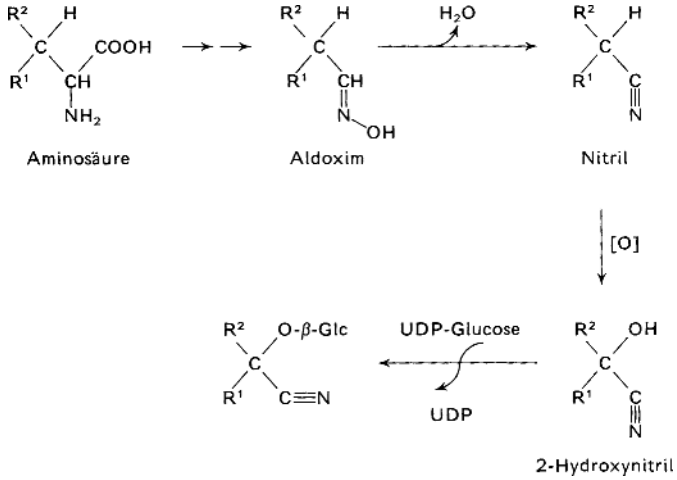


Abb. 16.3. Biosynthese cyanogener Glucoside

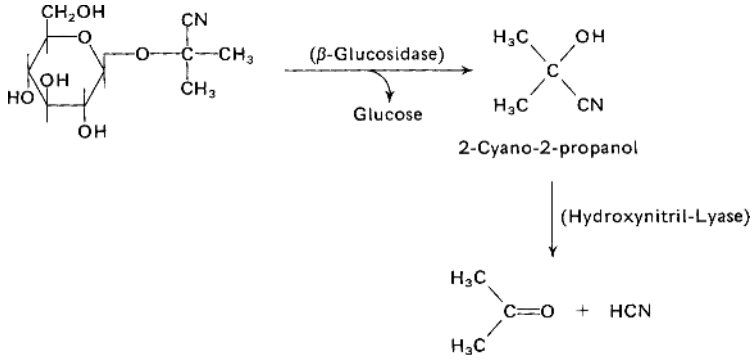


Abb. 16.4. Limabohne: Abbau des Linamarins unter Freisetzung von Blausäure

Tabelle 16.23. Menge an gebundener Blausäure in Lebensmitteln, die cyanogene Glucoside enthalten

Lebensmittel	HCN (mg/100 g)
Limabohne[a]	210–310
Bittere Mandeln	280–310
Sorghum spp.	250
Cassava	110
Erbse	2,3
Bohne	2,0
Kichererbse	0,8

[a] In den USA sind Varietäten gezüchtet worden, die nur noch 10 mg HCN/100 g Samen enthalten.

Die Substratspezifität der β-Glucosidase ist auf das Aglykon ausgerichtet. So hydrolysiert das im Glykosidasengemisch „Emulsin“ in bitteren Mandeln vorkommende Enzym nicht nur Amygdalin, sondern auch andere cyanogene Glykoside, die sich vom Phenylalanin und Tyrosin ableiten, nicht aber Linamarin.

Wie in Abb. 16.4 gezeigt, geht aus der Hydrolyse ein Hydroxynitril hervor, das nicht stabil ist und langsam in die entsprechende Carbonylverbindung und HCN zerfällt. Die meisten Samen enthalten aber eine Hydroxynitril-Lyase, die diese Reaktion beschleunigt.

Tabelle 16.24. Lipide aus Hülsenfrüchten[a]: Fettsäurezusammensetzung (Gew.-%)

Fettsäure	Gartenbohne	Kichererbse	Saubohne	Linse
14:0	0,22	1,3	0,6	0,85
16:0	21,8	8,9	9,3	23,2
18:0	4,7	1,6	4,9	4,6
20:0	0,53	0,03	0,7	2,3
22:0	2,9	0	0,42	2,7
24:0	1,1	0	0	0,85
16:1 (9)	0,21	0,05	0	0,15
18:1 (9)	11,6	35,4	33,8	36,0
18:2 (9, 12)	29,8	51,1	42,1	20,6
18:3 (9, 12, 15)	27,4	1,7	6,4	1,6
20:1	0,02	0	0,7	1,9

[a] In Tab. 14.11 ist die Fettsäurezusammensetzung des Sojaöls und der Erdnußbutter angegeben.

Tabelle 16.25. Vitamine und Mineralstoffe in Hülsenfrüchten[a]

	Sojabohne	Erbse	Gartenbohne	Erdnuß
Vitamine				
Tocopherole	127	12		202
B_1	8,2	1,2	4,5	9,0
B_2	4,3	0,64	1,6	1,5
Nicotinamid	20,8	9,5	20,8	153
Pantothensäure	15,9	2,9	9,7	26
B_6	9,9	0,64	2,8	3,0
Mineralstoffe				
Na	33	8,0	20	52
K	$1{,}4 \times 10^4$	$1{,}2 \times 10^3$	$1{,}3 \times 10^4$	$7{,}1 \times 10^3$
Mg	$2{,}1 \times 10^3$	132	$1{,}3 \times 10^3$	$1{,}6 \times 10^3$
Ca	$2{,}1 \times 10^3$	96	$1{,}1 \times 10^3$	590
Fe	71	7,4	60,4	21,1
Zn	42	10,6	26	30,7
P	$4{,}9 \times 10^3$	432	$4{,}3 \times 10^3$	$3{,}7 \times 10^3$
Cl	58	160	248	70

[a] Angaben in mg/kg.

16.2.7 Lipide*

Triacylglyceride überwiegen auch in der Lipidfraktion von Leguminosen, deren Fettgehalt so gering ist (cf. Tab. 16.2), daß sie als Fettrohstoffe nicht in Frage kommen. Beispiele für die Fettsäurezusammensetzung zeigt Tab. 16.24.

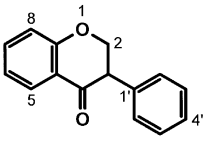
* Die Zusammensetzung der Soja- und Erdnußlipide wird in den Kapiteln 3 und 14 besprochen.

16.2.8 Vitamine, Mineralstoffe

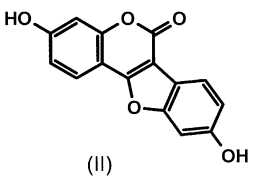
Über den Gehalt einiger Leguminosen an Vitaminen und Mineralstoffen informiert Tab. 16.25. Neben B-Vitaminen sind die beiden Ölsaaten reich an Tocopherolen.

16.2.9 Phytoestrogene

Die Isoflavone Daidzein (Ia in Formel 16.4), Genistein (Ib) und Glycitein (Ic) sowie Coumestrol (II) werden gemeinsam mit den Lignanen (cf. 18.1.2.5.7) als Phytoestrogene bezeichnet, da sie an Östrogenrezeptoren andocken können. Entsprechend sind sie Konkurrenten für das endogene Östrogen, jedoch mit geringerer Aktivität. Quellen der Isoflavone sind Soja und Sojaprodukte (Tab. 16.26). Daneben kommen sie in vielen pflanzlichen Lebensmitteln in Spuren vor.



(Ia) Daidzein: 4' - OH, 7 - OH
(Ib) Genistein: 4' - OH, 5 - OH, 7 - OH
(Ic) Glycitein: 4'- OH, 6 - OCH_3, 7 - OH



(II) (16.4)

16.2.10 Saponine

Saponine sind grenzflächenaktive Inhaltsstoffe von Pflanzen, die durch saure Hydrolyse in einen Kohlenhydratanteil und ein Aglykon zerlegt werden (Formel 16.5).

$$\text{Saponin} \xrightarrow{H_2O(H^{\oplus})} \text{Sapogenin} + \text{Monosaccharide} \qquad (16.5)$$

Tabelle 16.26. Daidzein (Dai), Genistein (Gen), Glycitein (Gly) und Coumestrol (Cou) in Soja[a]

Lebensmittel	Dai	Gen	Gly	Cou
Sojabohne	566	442	28,1	0,015
Sojamilch	9,2	18	1,7	0,006
Sojasprossen	2,7	5,1	0,045	n.n.
Tempeh	69,7	107	5,7	0,006
Tofu	93,4	170	7,3	0,007
Miso	44,2	59,0	8,0	0,024
Sojaprotein	25,3	59,7	3,1	0,005

[a] Angaben in mg/kg
n.n.: nicht nachgewiesen

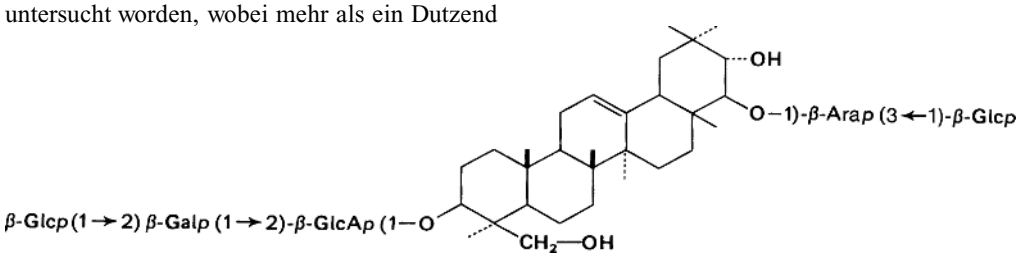
Tabelle 16.27. Saponingehalt von Lebensmitteln

Lebensmittel	Saponin (g/kg TM)
Kichererbse	56
Sojabohne	43
Gartenbohne	4,5–21
Erdnuß	6,3
Linse	3,7–4,6
Saubohne	3,5
Erbse	11
Spinat	47
Spargel	15
Haferbrei	1,0

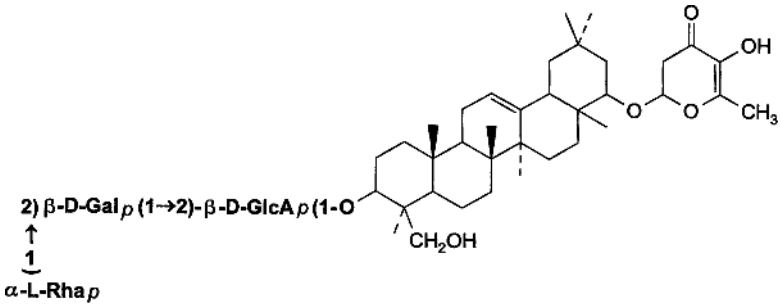
Die Kohlenhydratkette besteht aus 1 bis 8 Monosacchariden oder Uronsäuren. Sie ist meist verzweigt und oft durch eine Pentose, z.B. Arabinose, terminiert. Es gibt Saponine mit einer Kohlenhydrat-Kette (Monodesmoside) und mit zwei voneinander unabhängigen Ketten (Bisdesmoside).

Nach der Struktur des Aglykons gibt es zwei Gruppen: pentacyclische Triterpene und Steroid-Sapogenine. Die zuerst genannte Gruppe ist in Leguminosen anzutreffen, der Hauptquelle für Saponine in Lebensmitteln (Tab. 16.27). Ein Steroid-Sapogenin kommt z.B. im Hafer vor, der aber auch Vertreter der ersten Gruppe enthält. Die Saponine der Soja sind bisher am intensivsten untersucht worden, wobei mehr als ein Dutzend identifiziert worden sind. Als Beispiele sind die Strukturen von zwei Sojasaponinen aus der A- (Bisdesmoside) und B-Reihe (Monodesmoside) in den Formeln 16.6 und 16.7 dargestellt. Saponine der B-Reihe enthalten am C_{22} einen 2,3-Dihydro-2,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-on Rest (Formel 16.7).

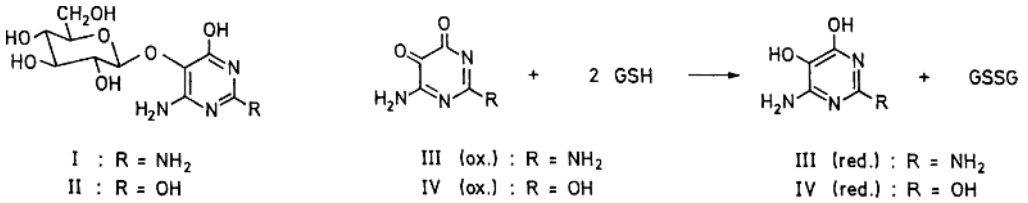
In Soja und anderen Leguminosen tragen Saponine zum charakteristischen Geschmack bei. Im neutralen pH-Bereich sind sie hitzestabil. Da ein erheblicher Anteil der Saponine in der Samenschale und im Hypokotyl vorkommt, verbessert sich der Geschmack von Sojaprodukten, z.B. Tofu, wenn diese Partien entfernt werden.



(16.6)



(16.7)



(16.8)

Eine Reihe von Saponinen ist hämolytisch aktiv, wobei neben dem Aglykon der Zuckerrest eine Rolle spielt. Monodesmoside Triterpensaponine sind aktiver als die bidesmosiden; ein längerer Zuckerrest und eine Verzweigung schwächen die Wirkung.

Steroid-Saponine und im geringeren Umfang Triterpensaponine komplexieren Cholesterin, Ergosterin und 7-Dehydrocholesterin nicht aber Vitamin D. Da Saponine sehr schlecht absorbiert werden, ist ihre toxische Wirkung zu vernachlässigen. Auch bei Vegetariern, die höhere Mengen an Saponinen mit der Nahrung aufnehmen, sind keine negativen Erscheinungen zu beobachten.

16.2.11 Sonstige Inhaltsstoffe

Die Saatplatterbse, *Lathyrus sativus*, die u.a. in Indien in Trockenzeiten angebaut wird, enthält β-N-Oxalyl-α,β-diaminopropionsäure (cf. XXXVII in Tab. 17.5). Die Verbindung löst, möglicherweise auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit Glutaminsäure, die als Neurolathyrismus bezeichnete Krankheit aus, die zur Paralyse der unteren Gliedmaßen führt und von der allein 1975 mehr als 100 000 Fälle beschrieben wurden. Das Diaminopropionsäurederivat kann weitgehend entfernt werden durch Kochen der Samen in einem Überschuß von Wasser, das dann verworfen wird, oder durch Einweichen der Samen über Nacht und anschließendes Dämpfen, Rösten oder Trocknen an der Sonne. Das aus den getrockneten Samen erhaltene Mehl hat 24–28% Protein mit einem hohen Lysingehalt und kann für ein ungelockertes indisches Brot („chapatis“) verwendet werden.

Die Ackerbohne, *Vicia faba*, enthält die Glucoside Vicin (Formel 16.8, I) und Convicin(II), deren Aglykone Divicin (III) und Isouramil (IV) durch β-Glykosidasen des Verdauungstraktes freigesetzt werden können und in der oxidierten Form eine schnelle Oxidation von Glutathion in Erythrocyten bewirken (cf. Formel 16.8), die ein genetisch bedingtes Defizit an Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase haben und deshalb mangels NADPH nicht in der Lage sind, mit Hilfe der Glutathion-Reductase wieder reduziertes Glutathion bereitzustellen. Als Folge des Mangels an reduziertem Glutathion treten hämolytische Erscheinungen auf, die als Favismus bezeichnet werden. Der erwähnte genetische Defekt ist besonders bei Menschen im Nahen Osten verbreitet. Da *Vicia faba* in dieser Region für die Proteinversorgung eine große Rolle spielt, ist man bestrebt, Varianten zu züchten, die diese toxischen Glucoside nicht enthalten, oder geeignete Behandlungsverfahren zu ihrer Entfernung zu entwickeln (Einweichen, Erhitzen).

16.3 Verarbeitung, Produkte

16.3.1 Sojabohnen, Erdnüsse

16.3.1.1 Aromafehler

Die Herstellung und Lagerung von Produkten aus den beiden Ölsaaten ist häufig durch ranzige, bohnige und bittere Aromafehler behindert, die durch flüchtige aromaaktive Carbonylverbindungen, z.B. (Z)-3-Hexenal, (Z)-1,5-Octadien-3-on, 3-Methyl-2,4-nonandion, verursacht werden. Die Verbindungen entstehen durch Peroxidation von Linolensäure, die von dem Enzym Lipoxygenase und/oder von Häm(in)proteinen beschleunigt wird (cf. 3.7.2.2). Im Fall des Dions sind Furanfettsäuren die Vorläufer (cf. 14.3.2.5). Die Lipidperoxidation ist auch an der Bildung eines weiteren sehr potenten Aromastoffes be-

Tabelle 16.28. Thermische Inaktivierung von Lipoxygenase und Peroxidase in Erdnüssen

Hitzebehandlung			Enzymaktivität (%)	
Art	Temp. (°C)	Zeit (min)	Peroxidase	Lipoxygenase
Kontrollversuch			100	100
Trockene Hitze	110	60	48	7
Dampf	100	2	35	0
Dampf	100	6	8	0
Dampf	100	30	1	0

teiligt, der grasige Fehlnoten bei Sojaprodukten hervorruft, dem 2-Pentylpyridin. Entfettete Sojaproteinisolate enthielten 60–510 μg/kg von dieser Verbindung, was bei einer Geruchsschwelle von 0,012 μg/kg (Wasser) Aromawerten von $5 \times 10^3 - 4{,}25 \times 10^4$ entspricht.

Eine Möglichkeit, den Qualitätsabfall zu bremsen, ist die thermische Inaktivierung der Katalysatoren. Tab. 16.28 zeigt am Beispiel Erdnuß, daß eine längere Behandlung mit Wasserdampf zur Inaktivierung der Peroxidase notwendig ist. Eine Denaturierung der Lipoxygenase, die unter den in Tab. 16.28 angegebenen Bedingungen schon nach 2 min erfolgt, reicht allein nicht aus zur Erzielung einer befriedigenden Lagerstabilität. Die Peroxidase und wahrscheinlich noch andere Katalysatoren müssen auch ausgeschaltet werden (Abb. 16.5).

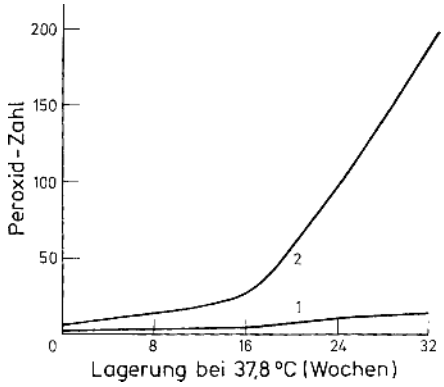


Abb. 16.5. Lagerstabilität von Erdnußflocken (nach *Mitchell* u. *Malphrus*, 1977).
Behandlung der Erdnußflocken mit Wasserdampf von 100 °C:30 min (*1*), 5 min (*2*)

Eine weitere Maßnahme zur Erzielung geschmacklich einwandfreier Produkte, die insbesondere bei der Gewinnung von Proteinpräparaten angewandt wird, ist die vollständige Abtrennung der Lipide. Der Rest an Lipiden, der in Sojaflocken nach der Extraktion mit Hexan noch verbleibt (cf. 14.3.2.2.1), wird durch Nachextraktion mit Hexan-Ethanol (82 : 18 v/v) entfernt.

16.3.1.2 Einzelne Produkte

Aus Sojabohnen und Erdnüssen werden Proteinpräparate gewonnen. In Asien werden Sojabohnen allein oder zusammen mit Getreide zu einer Vielzahl von fermentierten Produkten verarbeitet. Die folgende Darstellung gibt einige Beispiele.

16.3.1.2.1 Sojaeiweiß

Einen Überblick über die wichtigsten Verfahrensschritte bei der Sojaverarbeitung gibt Abb. 16.6.

Die Gewinnung von Proteinkonzentraten erfolgt überwiegend aus flockiertem und entfettetem Sojamehl, dem Rückstand der Ölgewinnung (cf. 14.3.2.2.1). Sie umfaßt Einweichen der Flocken in Wasser, Ansäuern auf pH 4–5 (cf. 16.2.1), Abtrennung löslicher Inhaltsstoffe durch Zentrifugation, Waschen und Trocknen des Rückstands. Isolate mit höherem Proteingehalt werden gewonnen, indem aus dem Sojamehl mit Wasser oder verdünntem Alkali (pH 8–9) zunächst die löslichen Inhaltsstoffe extrahiert und anschließend die Proteine durch Einstellen auf pH 4–5 aus dem Extrakt wieder gefällt werden. Texturiert und aromatisiert (cf. 1.4.7) werden sie als Fleischsurrogate angeboten.

Die Zusammensetzung von Proteinkonzentraten und -isolaten ist in Tab. 16.29 gegenübergestellt. Der Gehalt an essentiellen Aminosäuren entspricht dem der Sojabohne (cf. Tab. 16.3).

Tabelle 16.29. Zusammensetzung von Sojaproteinkonzentrat und Sojaproteinisolat (%)

Produkt	Protein	Rohfaser	Asche
Konzentrat	72	3,5	5,5
Isolat	95,6	0,2	4,0

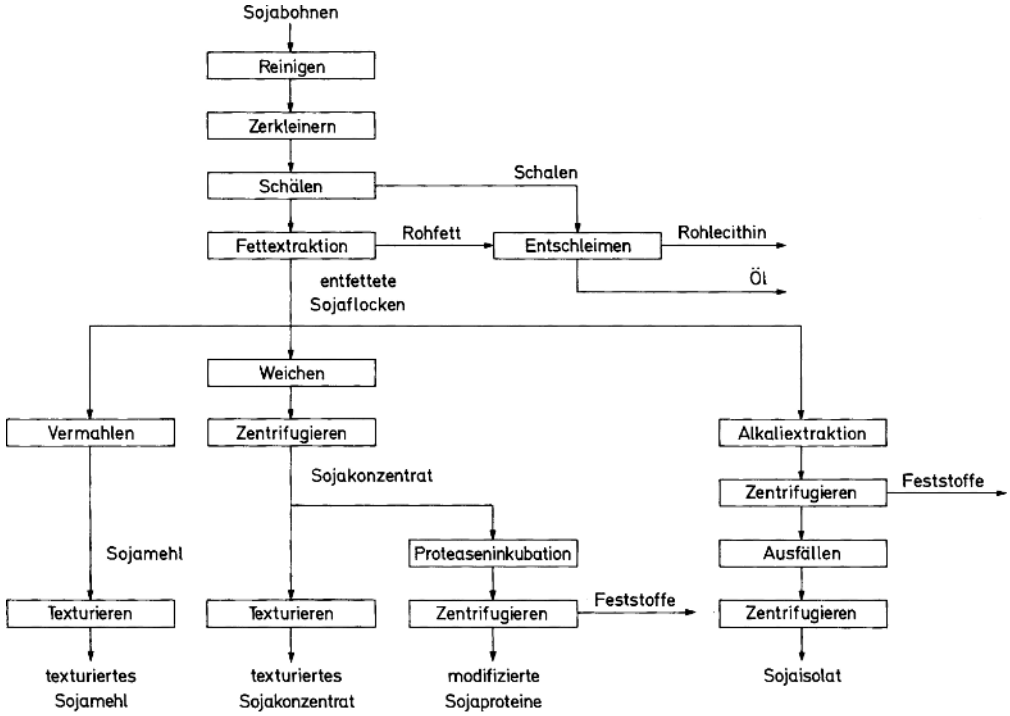


Abb. 16.6. Sojaverarbeitung

Zur Verbesserung der Proteinversorgung oder zur Hebung der Verarbeitungsqualität (Erhöhung der Wasserbindung; Stabilisierung von O/W-Emulsionen, die bei der Verarbeitung höheren Temperaturen ausgesetzt werden müssen) wird Sojaeiweiß u.a. bei der Herstellung von Fleischwaren, Kindernahrungsmitteln und Backwaren eingesetzt. Ein Zusatz zu Getränken, deren pH bei 3 liegt, erfordert eine bessere Löslichkeit in diesem pH-Bereich. Sie kann durch eine partielle Hydrolyse mit Papain (cf. 2.7.2.2.1) erreicht werden.

16.3.1.2.2 Sojamilch

Sojabohnen, gequollen in Wasser, werden unter Einstellung eines Wasserüberschusses von 10 : 1 g/g gemahlen. Durch Erhitzen nahe am Kochpunkt für 15–20 min wird die Suspension pasteurisiert, die Lipoxygenasen und Proteinaseninhibitoren werden inaktiviert.
Sojamilch, angereichert mit Calcium und Vitaminen, ist für die Ernährung von Säuglingen von Bedeutung, die keine Kuhmilch vertragen (etwa 7% in den USA).

16.3.1.2.3 Tofu

Aus Sojamilch wird mit Calciumsulfat (3 g/kg) bei 65 °C langsam ein Gel („Sojaquark“) gefällt, das durch leichtes Abpressen zwischen Holzrosten isoliert wird. Ein Waschvorgang schließt sich an. Der Wassergehalt des Produkts liegt bei 88%. In der Trockenmasse enthält Tofu 55% Protein und 28% Fett. In China und einigen anderen Ländern Asiens leistet Tofu, das frisch, getrocknet oder in Fett gebacken unter Zusatz von Sojasoße verzehrt wird, den größten Beitrag zur Eiweißversorgung.

16.3.1.2.4 Sojasoße (Shoyu)

Zur Herstellung dieser Würzsoße (Abb. 16.7) wird entfettetes Sojamehl nach Befeuchtung und Erhitzen im Autoklaven (45 min) mit geröstetem und gequetschtem Weizen gemischt. Das Mischungsverhältnis ist in Japan auf 1:1 festgelegt, in China sind Abweichungen bis 4:1

üblich, wobei ein zunehmender Sojaanteil die Qualität des Produktes mindert. Nach Beimpfung mit *Aspergillus oryzae* und *Aspergillus soyae* wird das Gemisch, dessen Wassergehalt bei 26% liegt, zunächst 24 h bei 30 °C und dann weitere 48 h unter Anstieg der Temperatur auf 40 °C inkubiert. In diesem Ansatz, dem „Koji", wird durch Zugabe einer 22,6%igen NaCl-Lösung, ein Salzgehalt von 18% eingestellt. Die so erhaltene Maische („Moromi") gärt spontan unter Beteiligung von Milchsäurebildnern (u.a. *Pediococcus halophilus*) und später von Hefen (u.a. *Saccharomyces spp., Torulopsis spp.*) oder nach Beimpfen mit *Lactobacillus delbrueckii* und Stämmen der Hefe *Hansenula*. Zur Vermeidung des Wachstums unerwünschter Anaerobier erfolgt die Gärung unter guter Belüftung. Sie ist langwierig und erfolgt gestuft, z.B. 15 °C (1 Monat), 28 °C (4 Monate), 15°C (1 Monat). Hochwertige Erzeugnisse reifen mehrere Jahre. Nach der Fermentation wird die Sojasoße (pH 4,6) filtriert, bei 65 °C bis 80 °C pasteurisiert und für den Export mit Benzoesäure konserviert.

Bei der Fermentation produzieren die Mikroorganismen extrazelluläre Hydrolasen, die in den Rohstoffen die Proteine, Kohlenhydrate und Nucleinsäuren spalten. Sojasoße enthält 1,5% Stickstoff (davon 60% Aminostickstoff) und 4,4% reduzierende Zucker. Die N-haltige Fraktion besteht aus 40–50% Aminosäuren (Glutaminsäure überwiegt mit 1,2% bezogen auf das Produkt), 40–50% Peptiden, 10–15% Ammoniak und weniger als 1% Protein. Außerdem enthält Sojasoße Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen wie Ethanol (1,2%), Milch-, Bernstein- und Essigsäure.

Produkte minderer Qualität sind mit Würzen verschnitten, die durch Säurehydrolyse (cf. 12.7.3.5) aus den oben genannten Rohstoffen hergestellt werden.

2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanon (EHM3F) ist für die süßlich-karamelartige Aromanote verantwortlich. Es wird von der Hefe *Zygosaccharomyces rouxii* aus D-Sedoheptulose-7-phosphat gebildet, das aus dem Pentosephosphat-Cyclus stammt. Neben dem EHM3F sind noch 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F) und 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (HD2F) am Aroma beteiligt. Auch 5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanon (EHM2F) kommt vor, ist aber aufgrund der im Vergleich zum HD2F niedrigeren Konzentration von untergeordneter Bedeutung.

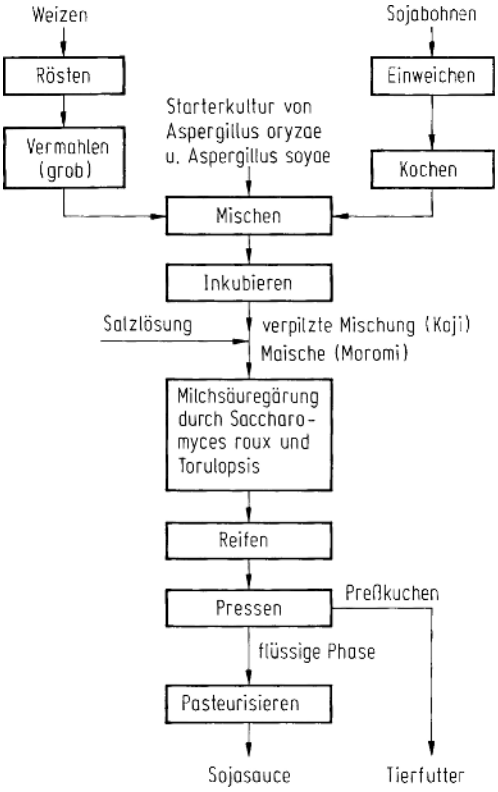


Abb. 16.7. Herstellung von Sojasoße

16.3.1.2.5 Miso

Miso ist eine fermentierte Sojapaste. Zur Herstellung wird Reis eingeweicht, erhitzt und bei 28–35 °C 40–50 h mit *Aspergillus oryzae* inkubiert. Parallel werden ganze Sojabohnen eingeweicht, erhitzt und mit dem inkubierten Reis gemischt (60:30), unter Zusatz von Salz (4–13%). Die Mischung wird einige Monate bei 25–30 °C einer Gärung überlassen, an der Milchsäurebakterien und Hefen beteiligt sind. Anschließend wird das Produkt pasteurisiert und abgepackt. Durch einen Zusatz von EHM3F (cf. 16.3.1.2.4) kann man das Aroma von Miso verstärken.

16.3.1.2.6 Natto

Natto ist ein fermentiertes Sojaprodukt, von dem verschiedene Typen bekannt sind. Zur Herstellung (Itohiki-Typ) werden Sojabohnen in Wasser eingeweicht, gekocht und nach dem Abkühlen mit *Bacillus natto*, einer Variante von *Bacillus subtilis*, 16–20 h bei 40–45 °C inkubiert. Die Oberfläche von Natto hat eine charakteristisch viskose Textur, die durch eine von *B. natto* produzierte Polyglutaminsäure bedingt ist.

16.3.1.2.7 Sufu

Sufu ist ein aus Tofu hergestellter Sojakäse. Tofu wird in Würfel (3 cm Kantenlänge) geschnitten, mit einer angesäuerten Salzlösung (6% NaCl, 2,5% Citronensäure) behandelt, erhitzt (100 °C, 15 min) und mit *Actinomucor elegans* beimpft. Nach Inkubation bei 12–25 °C über 2–7 d wird Sufu in 5–10%ige Salzlösung eingelegt, die gegebenenfalls fermentierte Sojapaste und Ethanol enthält, und 1–12 Monate der Reifung überlassen.

16.3.2 Erbsen, Bohnen

Erbsen und Bohnen sind nur im gekochten Zustand genießbar. Zur Verkürzung der Kochzeit, die auch nach Einweichen über Nacht (Vorquellen), noch einige Stunden beträgt, werden die Hülsenfrüchte entsprechend dem unter 15.3.2.2.1 geschilderten *Parboiling*-Verfahren vorgekocht.
Eine weitere Möglichkeit, die eine ca. 40%ige Reduktion der Kochzeit zur Folge hat, ist die Abtrennung der Samenschale, die z.B. bei Erbsen durch Dämpfen bei 90 °C, Trocknen und Schälen erfolgt.
Die Erweichung der Hülsenfrüchte beim Kochen beruht auf einem Zerfall des Kotyledonargewebes in einzelne Zellen. Ursache ist der Übergang des nativen Protopektins in Pektin, das unter Einwirkung von Hitze schnell depolymerisiert. Die aus Pektinen bestehenden Mittellamellen der Zellwände. die das Gewebe verfestigen, lösen sich dadurch auf.
Umgekehrt beruht eine Verhärtung der Hülsenfrüchte beim Kochen auf einer Vernetzung der Zellwände. Folgende Reaktionen, die auch schon während einer Lagerung bei höheren Temperaturen einsetzen können, werden als Ursachen diskutiert: In den Mittellamellen eingelagerte Calcium- und Magnesiumphytate werden von der anwesenden Phytase hydrolysiert (cf. 15.2.2.4). Neben meso-Inosit und Phosphorsäure werden $Ca^{2\oplus}$- und $Mg^{2\oplus}$-Ionen freigesetzt, die die Pektinsäuren vernetzen und dadurch die Mittellamellen verfestigen. Pektinesterasen, die das Pektin zur Säure entmethylieren, fördern die Verhärtung des Gewebes.
Bei Hülsenfrüchten, die relativ reich sind an phenolischen Verbindungen und an Polyphenoloxidasen, soll eine Bildung von Komplexen zwischen Proteinen und Polyphenolen zur Verfestigung des Gewebes beitragen.
Eine Reihe von Bohnen werden in Asien ähnlich wie Sojabohnen zu fermentierten Produkten verarbeitet.

16.4 Literatur

Angelo, A.J.S., Ory, R.L.: Effects of lipoperoxides on proteins in raw and processed peanuts. J. Agric. Food Chem. *23*, 141 (1975)

Aoki, H., Taneyana, O., Inami, M.: Emulsifying properties of soy protein: characteristics of 7S and 11S proteins. J. Food Sci. *45*, 534 (1980)

Badley, R.A., Atkinson, D., Hauser, H., Oldani, D., Green, J. P., Stubbs, J.M.: The structure, physical and chemical properties of the soybean protein glycinin. Biochim. Biophys. Acta *412*, 214 (1975)

Belitz, H.-D.: Vegetable proteins as human food. FEBS 11th Meeting Copenhagen 1977, Vol. 44, Symposium A3, Pergamon Press: Oxford. 1978

Belitz, H.-D., Kaiser, K.-P., Santarius, K.: Trypsin and chymotrypsin inhibitors from potatoes: isolation and some properties. Biochem. Biophys. Res. Commun. *42*, 420 (1971)

Belitz, H.-D., Weder, J.K.P.: Protein inhibitors of hydrolases in plant foodstuffs. Food Rev. Int. *6*, 151 (1990)

Beuchat, L.R.: Indigenous fermented foods. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 6, p. 477, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Boatright, W.L., Crum, A.D., Lei, Q.: Effect of prooxidants on the occurrence of 2-pentylpy-

ridine in soy protein isolate. J. Am. Oil Chem. Soc. *75*, 1379 (1998)

Boulter, D., Derbyshire, E.: The general properties, classification and distribution of plant proteins. In: Plant proteins (Ed.: Norton, G.), p. 3, Butterworths: London. 1978

Derbyshire, E., Wright, D.J., Boulter, D.: Legumin and vicilin, storage proteins of legume seeds. Phytochemistry *15*, 3 (1976)

Friedman, M. (Ed.): Nutritional and toxicological significance of enzyme inhibitors in foods. Adv. Exp. Med. Biol. 199, Plenum Press: New York. 1986

Gallaher, D., Schneeman, B.O.: Nutritional and metabolic response to plant inhibitors of digestive enzymes. Adv. Exp. Med. Biol. *177*, 299 (1984)

Grant, G., van Driessche, E.: Legume lectins: physicochemical and nutritional properties. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 219

Guegnuen, J., van Oort, M.G., Quillien, L., Hessing, M.: The composition, biochemical characteristics and analysis of proteinaceous antinutritional factors in legume seeds. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 9

Lasztity, R., Hidvegi, M., Bata, A.: Saponins in food. Food Rev. Int. *14*, 371 (1998)

Le Guen, M.P., Birk, Y.: Protein protease inhibitors from legume seeds: nutritional effects, mode of action and structure-relationship. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 157

Liener, I.E. (Ed.): Toxic constituents of plant foodstuffs. 2nd. ed. Academic Press: New York. 1980

Melcion, J.-P., van der Poel, A.F.B.: Process technology and antinutritional factors: principles, adequacy and process optimization. In: Recent advances of research in antinuritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 419

Mills, E.N.C., Jenkins, J.A., Alcocer, M.J.C., Shewry, P.: Structural, biological, and evolutionary relationships of plant food allergens sensitizing via the gastrointestinal tract. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *44*, 379 (2004).

Mills, E.N.C., Madsen, C., Shewry, P.R., Wichers, H.J.: Food allergens of plant origin – their molecular and evolutionary relationships. Trend Food Sci Technol *14*, 145 (2003).

Mitchell, J.H., Malphrus, R.K.: Lipid oxidation in spanish peanuts: the effect of moist heat treatments. J. Food Sci. *42*, 1457 (1977)

Mossor, G., Skupin, J., Romanowska, B.: Plant inhibitors of proteolytic enzymes. Nahrung *28*, 93 (1984)

Naivikul, O., D'Appolonia, B.L.: Comparison of legume and wheat flour carbohydrates. I. Sugar analysis. Cereal Chem. *55*, 913 (1978)

Pernollet, J.-C., Mossé, J.: Structure and location of legume and cereal seed storage proteins. In: Seed proteins (Eds.: Daussant, J., Mossé, J., Vaughan, J.), p. 155, Academic Press: London. 1983

Preinerstorfer, B., Sonntag, G.: Determination of isoflavones in commercial soy products by HPLC and coulometric electrode array detection. Eur. Food Res. Technol. *219*, 305 (2004).

Salunkhe, D.K., Kadam, S.S. (Eds.): CRC Handbook of World Food Legumes: Nutritional Chemistry, Processing Technology and Utilization, Vol. I–III. CRC Press: Boca Raton, FL, 1989

Sasaki, M., Nunomura, N., Matsudo, T.: Biosynthesis of 4-hydroxy-2(or5)-ethyl-5(or2)-methyl-3-(2H)-furanone by yeast. J. Agric. Food Chem. *39*, 934 (1991)

Sathe, S.K., Salunkhe, D.K.: Technology of removal of unwanted components of dry beans. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *21*, 263 (1984)

Smith, A.K., Circle, S.J. (Eds.): Soybeans: Chemistry and technology. Vol. 1, AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1972

Stanley, D.W., Aguilera, J.M.: A review of textural defects in cooked reconstituted legumes – The influence of structure and composition. J. Food Biochem. *9*, 277 (1985)

Thompson, L.U., Boucher, B.A., Liu, Z.; Cotterchio, M., Krieger, N. : Phytoestrogen content in foods consumed in Canada, including isoflavones, lignans and coumestan. Nutrition and Cancer *54*, 184 (2006).

Vieths, S. Haustein, D., Hoffmann, A., Jankiewics, A., Schöning, B.: Labile und stabile Allergene in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft. GIT Fachz. Lab. *4*, 360 (1996)

Weder, J.K.P.: Proteinaseinhibitoren in Lebensmitteln. Analytische Aspekte, Spezifität und Bedeutung. GIT Fachz. Lab. *4*, 350 (1996)

Warchalewski, J.R.: Present-day studies on cereals protein nature α-amylase inhibitors. Nahrung *27*, 103 (1983)

Wright, D.J.: The seed globulins. In: Development of Food Proteins-5; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 81, Elsevier Applied Science: London. 1987

Wright, D.J.: The seed globulins – Part. II. In: Development in Food Proteins-6; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 119, Elsevier Applied Science: London. 1987

Wüthrich, B.: Lebensmittelallergien und -intoleranzen. Lebensmittelchemie *50*, 155 (1996)

17 Gemüse und Gemüseprodukte

17.1 Gemüse

17.1.1 Einführung

Unter Gemüse versteht man alle in frischem Zustand nicht lufttrockenen Pflanzenteile, die ohne Entzug wesentlicher Bestandteile roh, gekocht, konserviert oder sonstwie zubereitet direkt zur menschlichen Ernährung dienen, mit Ausnahme der Früchte mehrjähriger Pflanzen, die zum Obst gehören. Nicht zum Gemüse rechnen trockene Samen (Erbsen, Bohnen, Getreidesamen u.a.). Die Einteilung der Gemüsearten kann unter botanischen Gesichtspunkten erfolgen in Algengemüse, Pilze, Wurzelgemüse, Knollengemüse (Sproß- und Wurzelknollen), Zwiebelgemüse, Blattstielgemüse, Blattgemüse, Blütenstände als Gemüse, Samengemüse und Fruchtgemüse. In Tab. 17.1 sind die wichtigsten Gemüsearten aufgeführt mit Hinweisen auf die botanische Systematik und die Verwendung. Tab. 17.2 und 17.3 orientieren über die Gemüseerzeugung.

17.1.2 Zusammensetzung

Die Zusammensetzung von Gemüse kann in Abhängigkeit von Sorte und Herkunft stark schwanken. Aus Tab. 17.4 ist zu entnehmen, daß die Trokkenmasse meist bei 10–20% liegt. Bestandteile sind 1–5% Stickstoffverbindungen, 3–20% Kohlenhydrate, 0,1–0,3% Fett, ca. 1% Rohfaser und ca. 1% Mineralstoffe. Einige Knollen- und Samengemüse haben einen hohen Stärkegehalt und dadurch eine für Gemüse sehr hohe Trockenmasse. Wertbestimmend sind in erster Linie Nebenbestandteile wie Vitamine, Mineralstoffe und Aromastoffe sowie Ballaststoffe.

17.1.2.1 Stickstoffverbindungen

Gemüse enthält im Durchschnitt 2% Stickstoffverbindungen. Davon sind 35–80% Proteine, der Rest entfällt auf Aminosäuren, Peptide und andere Verbindungen.

17.1.2.1.1 Proteine

Die Proteinfraktion besteht zum großen Teil aus Enzymen, die bei der Verarbeitung und Zubereitung von Gemüse positiv oder negativ in Erscheinung treten können. So tragen sie einerseits z.B. zur Bildung von typischen Aromastoffen bei, bewirken andererseits aber auch die Entwicklung von Fehlaromen, Gewebserweichungen und Verfärbungen. Anwesend sind Enzyme aus allen Hauptgruppen. Als Beispiele seien genannt

- *Oxidoreduktasen* wie Lipoxygenasen, Polyphenoloxidasen, Peroxidasen,
- *Hydrolasen* wie Glykosidasen, Esterasen, Proteinasen,
- *Transferasen* wie Transaminasen,
- *Lyasen* wie Glutaminsäuredecarboxylase, Alliinase, Hydroperoxidlyase,
- *Ligasen* wie Glutaminsynthetase.

Neben Enzymen kommen auch Enzyminhibitoren vor, so in Kartoffeln Proteine mit Inhibitorwirkung gegenüber Serinproteinasen (cf. 16.2.3), in grünen Bohnen und Gurken Proteine mit Inhibitorwirkung gegenüber pektinolytischen Enzymen.
Protein- und Enzymmuster, wie sie z.B. bei der elektrophoretischen Trennung erhalten werden, sind häufig arten- und sortentypisch und können zur analytischen Differenzierung dienen. Abb. 17.1 zeigt als Beispiel Protein- und Proteinasenhibitormuster einer Reihe von Kartoffelsorten.

17.1.2.1.2 Freie Aminosäuren

Neben den Proteinbausteinen sind in Gemüsen, wie in anderen Pflanzen, auch zahlreiche Nichtprotein-Aminosäuren anzutreffen. Tab. 17.5 und Tab. 17.6 geben einen Überblick über Vorkommen und Struktur dieser Verbindungen. Die

Tabelle 17.1. Gemüsearten

Nr.	Deutscher Name	Lateinischer Name	Klasse/Ordnung/Familie	Verwendung
Pilze				
1	Butterröhrling	*Suillus luteus*	Basidiomycetes/Boletales	gedünstet, gebraten, getrocknet, gesäuert, gesalzen
2	Edelreizker	*Lactarius deliciosus*	Basidiomycetes/Agaricales	
3	Feldchampignon	*Agaricus campester*	Basidiomycetes/Agaricales	
4	Gartenchampignon	*Agaricus hortensis*	Basidiomycetes/Agaricales	
5	Maronenpilz	*Xerocomus badius*	Basidiomycetes/Boletales	
6	Perigordtrüffel	*Tuber melanosporum*	Ascomycetes/Tuberales	
7	Pfifferling	*Cantharellus cibarius*	Basidiomycetes/Aphyllophorales	
8	Rotfußröhrling	*Xerocomus chrysenteron*	Basidiomycetes/Boletales	
9	Speisemorchel	*Morchella esculenta*	Ascomycetes/Pezizales	
10	Steinpilz	*Boletus edulis*	Basidiomycetes/Boletales	
11	Ziegenlippe	*Xerocomus subtomentosus*	Basidiomycetes/Boletales	
Algen				
12	Meersalat	*Ulva lactuca*		roh als Salat, gekocht in Suppen (Chile, Schottland, Westindien)
13	Zuckertang	*Laminaria saccharina*		roh, gekocht (Schottland)
14		*Laminaria sp.*		getrocknet („Kombu“) als Gemüse (Japan)
15		*Porphyra laciniata*		roh als Salat, gekocht als Gemüse (England, Amerika)
16		*Porphyra sp.*		getrocknet, gekocht („Nari“-Produkte) (Japan, Korea)
17		*Undaria pinnatifida*		getrocknet („Wakame“) als Gemüse (Japan)
Wurzelgemüse				
18	Möhre	*Daucus carota*	Apiaceae	roh, gekocht
19	Rettich	*Raphanus sativus var. niger*	Brassicaceae	roh, gesalzen
20	Schwarzwurzel	*Scorzonera hispanica*	Asteraceae	gekocht als Gemüse
21	Wurzelpetersilie	*Petroselinum crispum ssp. tuberosum*	Apiaceae	gekocht als Gemüse und zur Würzung
Knollengemüse (Sproßknollen)				
22	Arrowroot	*Tacca leontopetaloides*	Taccaceae	gekocht und als Brotmehl
23	Kartoffel	*Solanum tuberosum*	Solanaceae	gekocht, gebraten, fritiert in verschiedenen Zubereitungsformen, zur Stärkegewinnung, zur Alkoholgewinnung
24	Knollensellerie	*Apium graveolens, var. rapaceum*	Apiaceae	gekocht als Salat, gekocht und gebraten als Gemüse
25	Kohlrabi	*Brassica oleracea convar. acephala var. gongylodes*	Brassicaceae	roh, gekocht
26	Kohlrübe	*Brassica napus var. naprobrassica*	Brassicaceae	gekocht als Gemüse
27	Radieschen/ Rettich	*Raphanus sativus var. sativus/var. niger*	Brassicaceae	roh, gesalzen
28	Rote Rübe	*Beta vulgaris ssp. vulgaris var. conditiva*	Chenopodiaceae	gekocht, als Salat
Knollengemüse (Wurzelknollen)				
29	Batate	*Ipomoea batatas*	Convolvulaceae	gekocht, geröstet, gebraten
30	Maniok	*Manihot esculenta*	Euphorbiaceae	gekocht, geröstet
31	Yam	*Dioscorea*	Dioscoreaceae	gekocht, geröstet
Zwiebelgemüse				
32	Gemüsefenchel	*Foeniculum vulgare var. azoricum*	Apiaceae	roh als Salat, gekocht als Gemüse
33	Knoblauch	*Allium sativum*	Liliaceae	roh, gekocht als Gewürz
34	Küchenzwiebel	*Allium cepa*	Liliaceae	roh, geröstet als Gewürz, gekocht als Gemüse
34a	Porree	*Allium porrum*	Liliaceae	gekocht als Gemüse
Stengelgemüse				
35	Bambussprosse	*Bambusa vulgaris*	Poaceae	gekocht als Salat
36	Spargel	*Asparagus officinalis*	Liliaceae	gekocht als Salat und Gemüse

Tabelle 17.1. (Fortsetzung)

Nr.	Deutscher Name	Lateinischer Name	Klasse/Ordnung/Familie	Verwendung
Blattstielgemüse				
37	Bleichsellerie	*Apium graveolens var. dulce*	Apiaceae	roh als Salat, gekocht als Gemüse
38	Rhabarber	*Rheum rhabarbarum, Rheum rhaponticum*	Polygonaceae	gekocht als Kompott
Blattgemüse				
39	Brunnenkresse	*Nasturtium officinale*	Brassicaceae	roh als Salat
40	Chicorée	*Cichorium intybus* L. *var. foliosum*	Cichoriaceae	roh als Salat, gekocht als Gemüse
41	Chinakohl	*Brassica chinensis*	Brassicaceae	roh als Salat, gekocht als Gemüse
42	Feldsalat	*Valerianella locusta*	Valerianaceae	roh als Salat
43	Gartenkresse	*Lepidium sativum*	Brassicaceae	roh als Salat
44	Grünkohl	*Brassica oleracea convar. acephala var. sabellica*	Brassicaceae	gekocht als Gemüse
45	Kopfsalat	*Lactuca capitata var. capitata*	Cichoriaceae	roh als Salat
46	Mangold	*Beta vulgaris ssp. vulgaris var. vulgaris*	Chenopodiaceae	gekocht als Gemüse
47	Pekingkohl	*Brassica pekinensis*	Brassicaceae	gekocht als Gemüse
48	Rosenkohl	*Brassica oleracea convar. oleracea var. gemmifera*	Brassicaceae	gekocht als Gemüse
49	Rotkohl	*Brassica oleracea convar. capitata var. capitata f. rubra*	Brassicaceae	roh als Salat, gekocht als Gemüse
50	Schnittsalat	*Lactuca capitata var. crispa*	Cichoriaceae	roh als Salat
51	Spinat	*Spinacia oleracea*	Chenopodiaceae	gekocht als Gemüse, roh und blanchiert als Salat
52	Weißkohl	*Brassica oleracea convar. capitata var. capitata f. alba*	Brassicaceae	roh als Salat, gesäuert (Sauerkraut roh und gekocht), gekocht als Gemüse
53	Winterendivie	*Cichoricum endivia*	Cichoriaceae	roh als Salat
54	Wirsingkohl	*Brassica oleracea convar. capitata, var. sabauda*	Brassicaceae	gekocht als Gemüse
Blütenstände als Gemüse				
55	Artischocke	*Cynara scolymus*	Asteraceae	gekocht als Gemüse (Infloreszenzböden und fleischige Basen der inneren Hüllblätter)
56	Blumenkohl	*Brassica oleracea convar. botrytis var. botrytis*	Brassicaceae	gekocht als Gemüse und Salat
57	Brokkoli	*Brassica oleracea convar. botrytis var. italica*	Brassicacea	gekocht als Gemüse
Samengemüse				
58	Edelkastanie	*Castanea sativa*	Fagaceae	gekocht als Gemüse, geröstet, gemahlen zu Suppen und Brotteig
59	Grüne Bohne	*Phaseolus vulgaris*	Fabaceae	gekocht als Gemüse und Salat, gesäuert (unreife Hülsen)
60	Grüne Erbse	*Pisum sativum ssp. sativum*	Fabaceae	gekocht als Gemüse und Salat (unreife Samen)
Fruchtgemüse				
61	Aubergine	*Solanum melongena*	Solanaceae	gedünstet, gebraten als Gemüse
62	Gartenkürbis	*Cucurbita pepo*	Cucurbitaceae	gekocht als Kompott und Gemüse
63	Gemüsepaprika	*Capsicum annuum*	Solanaceae	roh, roh als Salat, gekocht, gedünstet als Gemüse
64	Gurke	*Cucumis sativus*	Cucurbitaceae	roh als Salat, gekocht als Gemüse, gesäuert
65	Okra	*Abelmoschus esculentus*	Malvaceae	gekocht als Gemüse und Salat
66	Tomate	*Lycopersicon lycopersicum*	Solanaceae	roh, roh als Salat, gekocht als Gemüse, Mark, Saft
67	Zucchini	*Cucurbita pepo convar. giromontiina*	Cucurbitaceae	gekocht als Gemüse

Tabelle 17.2. Produktion von Gemüse 2004 (1 000 t)

Erdteil	Gemüse + Melonen ingesamt	Kohlarten	Artischocken	Tomaten
Welt	865 810	68 170	1 328	120 384
Afrika	51 172	1 482	170	13 748
Amerika, Nord-, Mittel-	58 692	2 913	43	16 921
Amerika, Süd-	20 402	507	124	6 500
Asien	630 748	49 888	108	59 663
Europa	10 377	13 267	883	23 096
Ozeanien	3 419	112	–	457

Erdteil	Blumenkohl	Kürbis	Gurken	Auberginen
Welt	16 404	19 697	40 861	29 841
Afrika	281	1 883	1 071	1 124
Amerika, Nord-, Mittel-	649	1 988	2 027	135
Amerika, Süd-	76	725	72	9
Asien	12 975	12 288	33 012	27 801
Europa	2 241	2 542	4 660	768
Ozeanien	182	271	19	4

Erdteil	Chillies[a]	Zwiebeln, trocken	Knoblauch	Grüne Bohnen
Welt	24 027	44 153	14 071	6 290
Afrika	2 104	4 287	388	531
Amerika, Nord-, Mittel-	3 013	4 282	329	218
Amerika, Süd-	398	3 580	325	79
Asien	15 578	34 696	12 266	4 454
Europa	2 476	6 288	618	979
Ozeanien	47	229	1	40

Erdteil	Grüne Erbsen	Karotten	Wassermelonen	Netzmelonen + andere Melonen
Welt	9 111	23 978	94 939	27 703
Afrika	629	1 063	4 083	1 768
Amerika, Nord-, Mittel-	1 000	2 372	3 056	2 415
Amerika, Süd-	165	956	1 339	600
Asien	5 556	11 244	81 894	19 805
Europa	1 645	7 980	4 444	3 048
Ozeanien	115	362	121	67

[a] Einschließlich anderer Capsicumarten.

Tabelle 17.2. (Fortsetzung)

Land	Gemüse + Melonen insgesamt	Land	Kohlarten	Land	Artischocken
China	423 369	China	32 601	Italien	489
Indien	80 529	Indien	6 000	Spanien	300
USA	39 185	Russ. Föd.	4 068	Argentinien	88
Türkei	24 099	Korea	2 800	Ägypten	65
Italien	16 129	Japan	2 300	Frankreich	56
Russ. Föd.	15 504	USA	2 156	Marokko	54
Ägypten	14 874	Ukraine	1 755	China	52
Iran	13 495	Polen	1 300	USA	37
Spanien	12 975	Indonesien	1 187	Algerien	35
Japan	11 699	Rumänien	919	Griechenland	35
∑(%)[b]	75	∑(%)[b]	81	∑(%)[b]	91

Land	Tomaten	Land	Blumenkohl	Land	Kürbis
China	30 142	China	7 335	China	5 674
USA	12 766	Indien	4 800	Indien	3 500
Türkei	8 000	Spanien	494	Ukraine	1 100
Indien	7 600	Italien	487	USA	804
Italien	7 497	Frankreich	413	Ägypten	710
Ägypten	6 780	USA	336	Mexiko	560
Spanien	4 367	Mexiko	215	Iran	505
Iran	4 200	Polen	206	Italien	494
Brasilien	3 420	Pakistan	201	Kuba	480
Mexiko	2 148	Deutschland	148	Türkei	368
Russ. Föd.	2 018	∑(%)[b]	89	Südafrika	366
Griechenland	800			Spanien	300
∑(%)[b]	75			∑(%)[b]	75

Land	Gurken	Land	Auberginen	Land	Chillies[a]
China	25 558	China	16 529	China	12 028
Türkei	1 780	Indien	8 200	Mexiko	1 854
Iran	1 400	Türkei	935	Türkei	1 790
Russ. Föd.	1 322	Ägypten	710	Spanien	1 006
USA	969	Japan	400	USA	978
Japan	700	Italien	363	Nigeria	720
Ägypten	630	Indonesien	255	Indonesien	629
Ukraine	520	Sudan	230	Ägypten	390
Mexiko	475	Philippinen	183	Italien	362
Rep. Korea	440	Spanien	160	Rep. Korea	340
Spanien	440	∑(%)[b]	84	∑(%)[b]	84
∑(%)[b]	84				

Tabelle 17.2. (Fortsetzung)

Land	Zwiebeln, trocken
China	18 035
Indien	5 500
USA	3 670
Türkei	1 750
Russ. Föd.	1 673
Pakistan	1 658
Iran	1 450
Japan	1 125
Brasilien	1 121
Spanien	1 084
Polen	866
Niederlande	808
Marokko	789
Indonesien	780
Rep. Korea	745
Myanmar	738
∑(%)[b]	76

Land	Knoblauch
China	10 578
Indien	500
Rep. Korea	379
USA	237
Russ. Föd.	236
Ägypten	220
Spanien	168
Argentinien	143
Türkei	125
Ukraine	110
∑(%)[b]	90

Land	Grüne Bohnen
China	2 310
Indonesien	775
Türkei	545
Indien	420
Spanien	226
Ägypten	215
Italien	206
Marokko	129
Frankreich	100
Belgien	100
∑(%)[b]	80

Land	Grüne Erbsen
Indien	3 200
China	2 109
USA	885
Frankreich	441
UK	390
Ägypten	350
Belgien	190
Marokko	145
Niederlande	84
Pakistan	72
∑(%)[b]	86

Land	Karotten
China	8 293
Russ. Föd.	1 762
USA	1 602
Polen	928
Frankreich	703
Japan	660
UK	650
Italien	89
Deutschland	554
Ukraine	550
Niederlande	430
Türkei	405
Mexiko	378
Indien	350
Marokko	311
∑(%)[b]	76

Land	Wassermelonen
China	68 300
Türkei	4 300
Iran	2 150
USA	1 670
Ägypten	1 600
Mexiko	970
Russ. Föd.	920
Spanien	765
Rep. Korea	760
Marokko	683
∑(%)[b]	86

Land	Netzmelonen + andere Melonen
China	14 338
Türkei	1 700
Iran	1 230
USA	1 150
Spanien	1 102
Ägypten	860
Rumänien	765
Marokko	665
Indien	645
Italien	608
∑(%)[b]	84

[a] Einschließlich anderer Capsicumarten.
[b] Weltproduktion = 100%.

Tabelle 17.3. Produktion stärkehaltiger Wurzelknollen und Sproßknollen 2004 (1 000 t)

Erdteil	Knollen insgesamt	Kartoffeln	Süßkartoffeln	Maniok
Welt	715 834	327 624	127 140	202 648
Afrika	184 458	13 965	11 280	108 110
Amerika, Nord-, Mittel-	32 450	28 393	1 512	1 425
Amerika, Süd-	50 110	13 714	1 240	34 017
Asien	303 989	129 133	112 408	58 922
Europa	140 780	140 716	55	–
Ozeanien	3 598	1 704	644	176

Land	Knollen insgesamt
China	181 107
Nigeria	71 966
Russ. Föd.	35 914
Indien	32 600
Brasilien	27 660
Indonesien	22 395
USA	21 414
Ukraine	20 755
Thailand	20 615
Ghana	15 521
Kongo	15 487
Polen	13 746
Deutschland	13 044
Weißrussland	9 902
Uganda	8 723
Tansania	8 131
Vietnam	7 589
Niederlande	7 488
$\sum$(%)[a]	75

Land	Kartoffeln
China	70 048
Russ. Föd.	35 914
Indien	25 000
Uklraine	20 755
USA	20 681
Polen	13 746
Deutschland	13 044
Weißrussland	75
Niederlande	7 488
Frankreich	7 254
UK	6 000
Kanada	5 171
Türkei	4 800
Rumänien	4 230
Iran	4 180
$\sum$(%)[a]	76

Land	Süß-kartoffeln
China	105 197
Uganda	2 650
Nigeria	2 516
Indonesien	1 876
Vietnam	1 536
Japan	1 009
Tansania	970
Ruanda	908
Indien	900
Burundi	834
$\sum$(%)[a]	93

Land	Maniok
Nigeria	38 179
Brasilien	24 039
Thailand	20 400
Indonesien	19 264
Kongo	14 951
Ghana	9 739
Tansania	6 890
Indien	6 700
Mosambique	6 150
Vietnam	5 688
$\sum$(%)[a]	75

[a] Weltproduktion = 100%.

Tabelle 17.4. Zusammensetzung von Gemüse (in % des Frischgewebes, eßbarer Anteil)

Gemüseart	Trocken-masse	Stickstoff-verbindungen (N × 6,25)	Verwertbare Kohlen-hydrate	Lipide	Ballast-stoffe	Asche
Pilze						
Champignon	9,0	4,1	0,6	0,3	2,0	1,0
Pfifferling	8,5	2,6	0,2	0,5	3,3	1,6
Steinpilz	11,4	5,4	0,5	0,4	6,0	0,9
Wurzelgemüse						
Möhre	11,8	1,1	4,8	0,2	3,6	0,8
Rettich	7,0	1,0	2,4	0,2	2,5	0,8
Schwarzwurzel	23,2	1,4	2,2	0,4	18,3	1,0
Wurzelpetersilie	16,1	2,9	6,1	0,6		1,6
Knollengemüse (Sproßknollen)						
Kartoffel	22,2	2,0	14,8[a]	0,1	2,1	1,1
Knollensellerie	11,6	1,6	2,3	0,3	4,2	1,0
Kohlrabi	8,4	2,0	3,7	0,2	1,4	1,0
Kohlrübe	10,7	1,1	5,7	0,2	2,9	0,8
Radieschen	5,6	1,1	2,1	0,1	1,6	0,9
Rote Rübe	13,8	1,6	8,4	0,1	2,5	1,1
Knollengemüse (Wurzelknollen)						
Batate	30,8	1,6	24,1[b]	0,6	3,1	1,1
Maniok	36,9	0,9	32,0	0,2	2,9	0,7
Yam	31,1	2,0	22,4	0,1	5,6	1,0
Zwiebelgemüse						
Küchenzwiebel	11,4	1,2	4,9	0,3	1,8	0,6
Porree	12,1	2,2	3,3	0,3	2,3	0,9
Fenchel	7,6	1,4	3,0	0,2	2,0	1,0
Stengelgemüse						
Spargel	6,5	1,9	2,0	0,2	1,3	0,6
Blattstielgemüse						
Rhabarber	7,3	0,6	1,4	0,1	3,2	0,6
Blattgemüse						
Chicorée	5,6	1,3	2,3	0,2	1,3	0,8
Grünkohl	14,1	4,3	2,5	0,9	4,2	1,5
Kopfsalat	5,1	1,2	1,1	0,2	1,4	0,9
Rosenkohl	15,0	4,5	3,3	0,3	4,4	1,2
Rotkohl	9,0	1,5	3,5	0,2	2,5	0,7
Spinat	8,5	2,6	0,6	0,3	2,6	1,5
Weißkohl	9,6	1,3	4,2	0,2	3,0	0,7
Blütenstände als Gemüse						
Artischocke	17,5	2,4	2,6	0,1	10,8	1,3
Blumenkohl	9,0	2,5	2,3	0,3	2,9	0,9
Brokkoli	10,9	3,6	2,7	0,2	3,0	1,1

[a] Stärke 14,1. [b] Stärke 19,6; Saccharose 2,8.

Tabelle 17.4. (Fortsetzung)

Gemüseart	Trocken-masse	Stickstoff-verbindungen (N × 6,25)	Verwertbare Kohlen-hydrate	Lipide	Ballast-stoffe	Asche
Samengemüse						
Edelkastanie	55,1	2,4	41,2	1,9	8,4	1,2
Grüne Bohne	10,5	2,4	5,1	0,2	1,9	0,7
Grüne Erbse	24,8	6,6	12,4	0,5	4,3	0,9
Fruchtgemüse						
Aubergine	7,4	1,2	2,5	0,2	2,8	0,6
Gartenkürbis	9,0	1,1	4,6	0,1	2,2	0,8
Gemüsepaprika	7,7	1,1	2,9	0,2	3,6	0,4
Gurke	4,0	0,6	1,8	0,2	0,5	0,5
Tomate	5,8	1,0	2,6	0,2	1,0	0,5

Tabelle 17.5. Vorkommen von Nichtprotein-Aminosäuren in Pflanzen (römische Ziffern beziehen sich auf die Formeln in Tab. 17.6)

Aminosäure		Pflanze		Familie
Neutrale, aliphatische Aminosäuren				
I	2-(Methylencyclopropyl)-glycin	Litchipflaume	*Litchi chinensis*	Sapidaceae
II	3-(Methylencyclopropyl)-L-alanin (Hypoglycin A)	Akee (Akipflaume)	*Bligia sapida*	Sapidaceae
III	3-Cyano-L-alanin	Futterwicke	*Vicia sativa*	Fabaceae
IV	L-2-Aminobuttersäure	Salbei	*Salvia officinalis*	Lamiaceae
V	L-Homoserin	Gartenerbse	*Pisum sativum*	Fabaceae
VI	O-Acetyl-L-homoserin	Gartenerbse		
VII	O-Oxalyl-L-homoserin	Saatplatterbse	*Lathyrus sativum*	Fabaceae
VIII	5-Hydroxy-L-norvalin	Jackbohne	*Canavalia ensiformis*	Fabaceae
IX	4-Hydroxy-L-isoleucin	Bockshornklee	*Trigonella foenum-graecum*	Fabaceae
X	1-Amino-cyclopropan-1-carbonsäure	Apfel	*Malus sylvestris*	Rosaceae
		Birne	*Pyrus communis*	Rosaceae
Schwefelhaltige Aminosäuren				
XI	S-Methyl-L-cystein	Gartenbohne	*Phaseolus vulgaris*	Fabaceae
XII	S-Methyl-L-cysteinsulfoxid	Rettich, Weißkohl, Blumenkohl, Brokkoli	*Brassica oleracea*	Brassicaceae
XIII	S-(Prop-1-enyl)cystein	Knoblauch	*Allium sativum*	Liliaceae
XIV	S-(Prop-1-enyl)cysteinsulfoxid	Zwiebel	*Allium cepa*	Liliaceae
XV	γ-Glutamyl-S-(prop-1-enyl) cystein	Schnittlauch	*Allium schoenoprasum*	Liliaceae
XVI	S-(Carboxymethyl)cystein	Rettich	*Raphanus sativus*	Brassicaceae
XVII	3,3′-(Methylendithio)dialanin (Djencolsäure)	Djencolbohne	*Pithecolobium lobatum*	Fabaceae
XVIII	3,3′(-2-Methylethylen-1,2-dithio)-dialanin (als γ-Glutamylderivat)	Schnittlauch	*Allium schoenoprasum*	Liliaceae
XIX	S-Methylmethionin	Jackbohne	*Canavalia ensiformis*	Fabaceae
		Weißkohl	*Brassica oleracea*	Brassicaceae
		Spargel	*Asparagus officinalis*	Liliaceae
XX	Homomethionin	Weißkohl	*Brassica oleracea*	Brassicaceae

Tabelle 17.5. (Fortsetzung)

Aminosäure		Pflanze		Familie
Iminosäuren				
XXI	Azetidin-2-carbonsäure	Zuckerrübe	*Beta vulgaris ssp.*	Chenopodiaceae
XXII	tr-4-Methyl-L-prolin	Apfel	*Malus sylvestris*	Rosaceae
XXIII	cis-4-Hydroxymethyl-L-prolin	Apfelschale	*Malus sylvestris*	Rosaceae
XXIV	trans-4-Hydroxymethyl-L-prolin	Japanische Wollmispel	*Eriobotrya japonica*	Rosaceae
XXV	trans-4-Hydroxymethyl-D-prolin	Japanische Wollmispel	*Eriobotrya japonica*	Rosaceae
XXVI	4-Methylen-D,L-prolin	Japanische Wollmispel	*Eriobotrya japonica*	Rosaceae
XXVII	cis-3-Amino-L-prolin	Speisemorchel	*Morchella esculenta*	Ascomycetes
XXVIII	Pipecolinsäure	verbreitet		
XXIX	3-Carboxy-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin	Samtbohne	*Mucuna sp.*	Fabaceae
XXX	1-Methyl-3-carboxy-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin	Samtbohne	*Mucuna sp.*	Fabaceae
Saure Aminosäuren und abgeleitete Verbindungen				
XXXI	4-Methylenglutaminsäure	Erdnuß	*Arachis hypogaea*	Fabaceae
XXXII	4-Methylenglutamin	Erdnuß	*Arachis hypogaea*	Fabaceae
XXXIII	N^5-Ethyl-L-glutamin (L-Theanin)	Tee	*Thea sinensis*	Theaceae
XXXIV	L-threo-4-Hydroxyglutaminsäure			
XXXV	3,4-Dihydroxyglutaminsäure	Gartenkresse	*Lepidium sativum*	Brassicaceae
		Rhabarber	*Rheum rhabarbarum*	Polygonaceae
		Möhre	*Daucus carota*	Apiaceae
		Johannisbeere	*Ribes rubrum*	Saxifragaceae
		Spinat	*Spinacia oleracea*	Chenopodiaceae
		Engelwurz	*Angelica archangelica*	Apiaceae
XXXVI	L-2-Aminoadipinsäure	verbreitet		
Basische Aminosäuren und abgeleitete Verbindungen				
XXXVII	N^2-Oxalyl-diaminopropionsäure	Saatplatterbse	*Lathyrus sativus*	Fabaceae
XXXVIII	N^3 Oxalyl-diaminopropionsäure	Saatplatterbse	*Lathyrus sativus*	Fabaceae
XXXIX	2,4-Diaminobuttersäure (als N^4-Lactylverbindung)	Zuckerrübe	*Beta vulgaris ssp.*	Chenopodiaceae
XL	2-Amino-4-guanidinooxybuttersäure (Canavanin)	Jackbohne	*Canavalia ensiformis*	Fabaceae
		Sojabohne	*Glycine max*	Fabaceae
XLI	4-Hydroxyornithin	Futterwicke	*Vicia sativa*	Fabaceae
XLII	L-Citrullin	Wassermelone	*Citrullus lanatus*	Cucurbitaceae
XLIII	Homocitrullin	Ackerbohne	*Vicia faba*	Fabaceae
XLIV	4-Hydroxyhomocitrullin	Ackerbohne	*Vicia faba*	Fabaceae
XLV	4-Hydroxyarginin	Futterwicke	*Vicia sativa*	Fabaceae
XLVI	4-Hydroxylysin	Salbei	*Salvia officinalis*	Lamiaceae
XLVII	5-Hydroxylysin	Luzerne	*Medicago sativa*	Fabaceae
XLVIII	N^6-Acetyl-L-lysin	Zuckerrübe	*Beta vulgaris*	Chenopodiaceae
XLIX	N^6-Acetyl-allo-5-hydroxy-L-lysin	Zuckerrübe	*Beta vulgaris*	Chenopodiaceae
Heterocyclische Aminosäuren				
L	3-(2-Furoyl)-L-alanin	Buchweizen	*Fagopyrum esculentum*	Polygonaceae
LI	3-Pyrazol-1-ylalanin	Wassermelone	*Citrullus lanatus*	Cucurbitaceae
LII	1-Alanyluracil (Willardin)	Gurke	*Cucumis sativus*	Cucurbitaceae
		Gartenerbse	*Pisum sativum*	Fabaceae
LIII	3-Alanyluracil (Isowillardin)	Gartenerbse	*Pisum sativum*	Fabaceae
LIV	3-Amino-3-carboxypyrrolidin	Moschuskürbis	*Cucurbita monlata*	Cucurbitaceae
LV	3-(2,6-Dihydroxypyrimidin-5-yl)-alanin	Gartenerbse	*Pisum sativum*	Fabaceae
LVI	3-(Isoxazolin-5-on-2-yl)alanin	Gartenerbse	*Pisum sativum*	Fabaceae
LVII	3-(2-β-D-Glucopyranosyl-isoxazolin-5-on-4-yl)alanin	Gartenerbse	*Pisum sativum*	Fabaceae

Tabelle 17.5. (Fortsetzung)

Aminosäure		Pflanze		Familie
Aromatische Aminosäuren				
LVIII	N-Carbamoyl-4-hydroxyphenylglycin	Ackerbohne	*Vicia faba*	Fabaceae
LIX	L-3,4-Dihydroxyphenylalanin	Ackerbohne	*Vicia faba*	Fabaceae
		Samtbohne	*Mucuma sp.*	Fabaceae
Sonstige Aminosäuren				
LX	γ-Glutamyl-L-β-phenyl-β-alanin	Adzukibohne	*Phaseolus angularis*	Fabaceae
LXI	Saccharopin	Hefe	*Saccharomyces cerevisiae*	Saccharomycetaceae

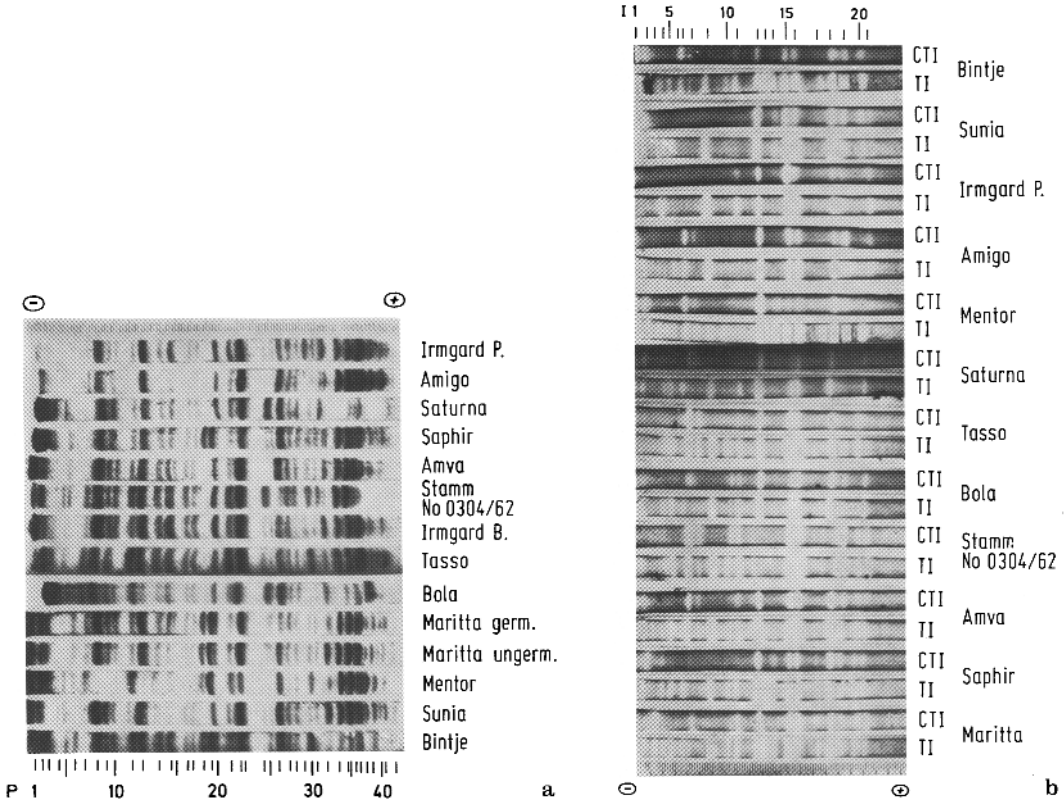
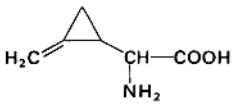
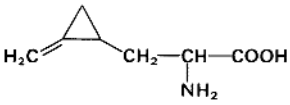
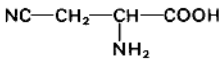


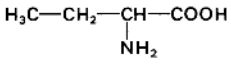
Abb. 17.1. Trennung von Proteinen verschiedener Kartoffelsorten durch isoelektrisches Fokussieren in Polyacrylamidgel, pH 3–10. **a** Anfärbung der Proteine (Coomassie-Blau); **b** Anfärbung der Trypsin- und Chymotrypsininhibitoren (TI, CTI; Inkubation mit Trypsin bzw. Chymotrypsin, N-Acetylphenylalanin-β-naphthylester und Echtblausalz; Inhibitorzonen erscheinen weiß auf rotviolettem Grund) (nach *Kaiser* et al., 1974)

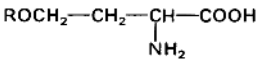
Tabelle 17.6. Struktur von Nichtprotein-Aminosäuren in Pflanzen (Formeln und römische Ziffern beziehen sich auf Tab. 17.5)

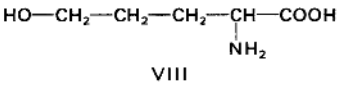

I

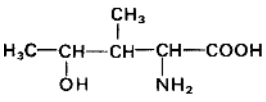

II

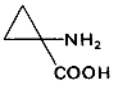

III

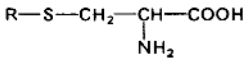

IV

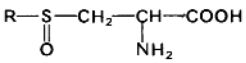

V: R = H
VI: R = H_3C—CO
VII: R = HOOC—CO

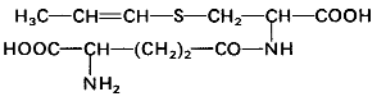

VIII

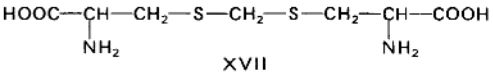

IX

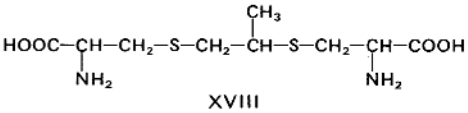

X

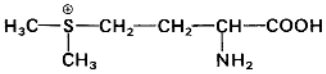

XI: R = CH_3
XIII: R = H_3C—CH=CH
XVI: R = HOOC—CH_2

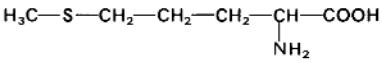

XII: R = CH_3
XIV: R = H_3C—CH=CH

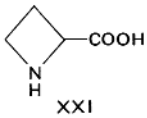

XV

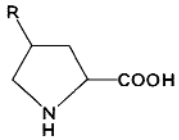

XVII

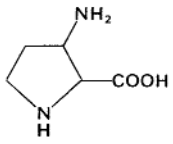

XVIII


XIX


XX


XXI


XXII: R = CH_3
XXIII, XXIV, XXV: R = $HOCH_2$


XXVII

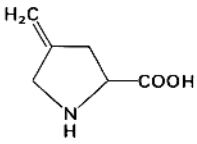
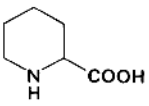
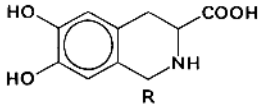

XXVI

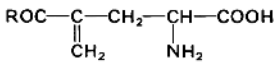
Tabelle 17.6. (Fortsetzung)



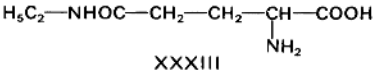
XXVIII



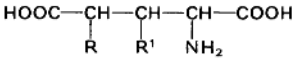
XXIX: R = H
XXX: R = CH_3



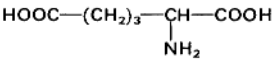
XXXI: R = OH XXXII: R = NH_2



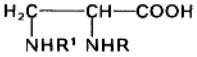
XXXIII



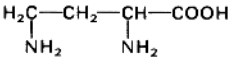
XXXIV: R = HO, R^1 = H
XXXV: R, R^1 = HO



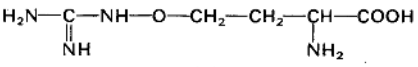
XXXVI



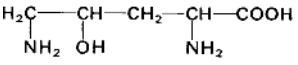
XXXVII: R = HOOC—CO, R^1 = H
XXXVIII: R^1 = HOOC—CO, R = H



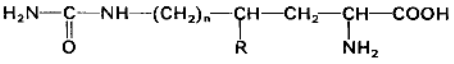
XXXIX



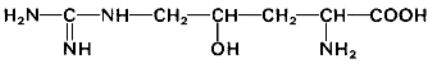
XL



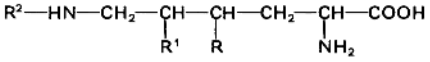
XLI



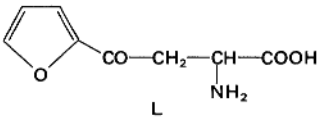
XLII: n = 1, R = H
XLIII: n = 2, R = H
XLIV: n = 2, R = OH



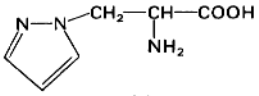
XLV



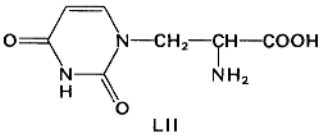
XLVI: R = OH, R^1, R^2 = H
XLVII: R^1 = OH, R, R^2 = H
XLVIII: R, R^1 = H, R^2 = CH_3CO
XLIX: R = H, R^1 = OH, R^2 = CH_3CO



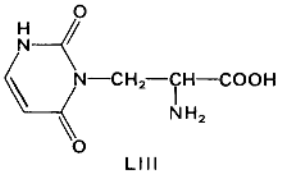
L



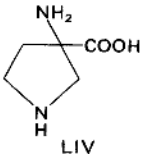
LI



LII

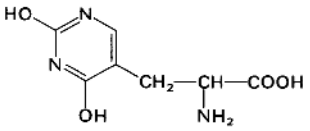


LIII

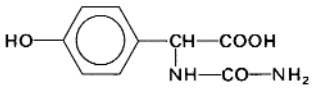


LIV

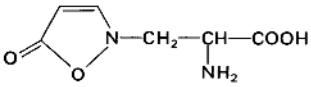
Tabelle 17.6. (Fortsetzung)



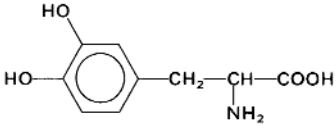
LV



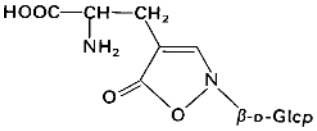
LVIII



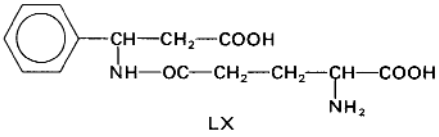
LVI



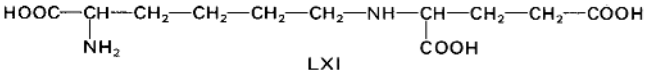
LIX



LVII



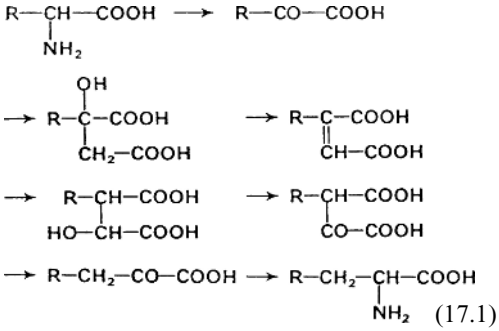
LX



LXI

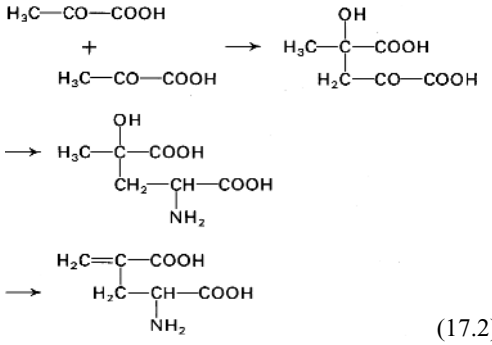
folgenden Beispiele sollen einen Einblick in die Biosynthese geben.

Unter den Nichtprotein-Aminosäuren befindet sich eine Reihe von höheren Homologen der Proteinbausteine (z.B. Homoserin, Homomethionin, Aminoadipinsäure), die allgemein auf einem dem Übergang Oxalacetat → Ketoglutarat im Citratcyclus entsprechenden Weg zugänglich sind:



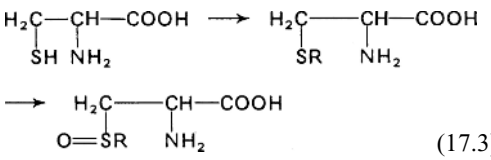
(17.1)

4-Methylenglutaminsäure (Tab. 17.5: XXXI) wird aus Brenztraubensäure gebildet:



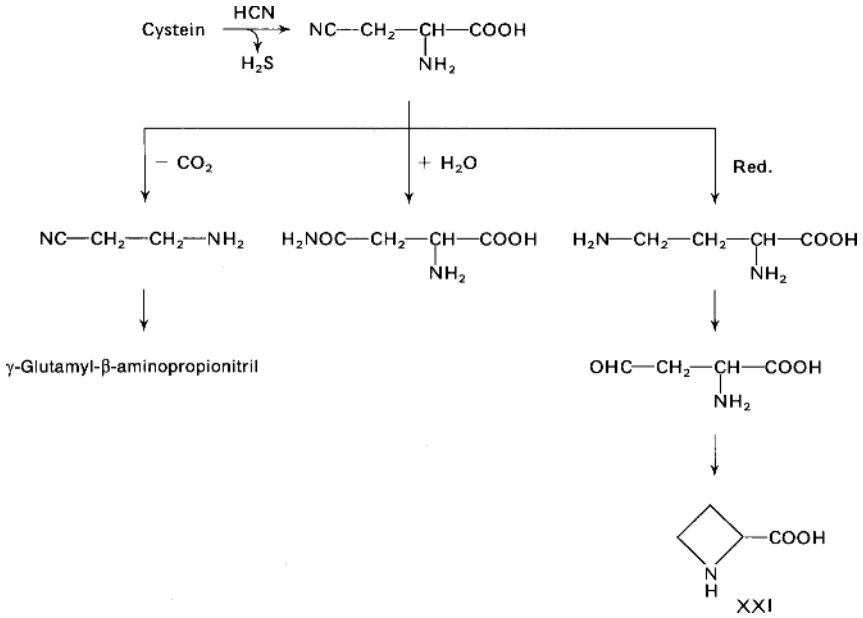
(17.2)

Die als Vorstufen von Aromastoffen bei Alliumarten wichtigen S-Alkylcysteinsulfoxide entstehen wie folgt:



(17.3)

2,4-Diaminobuttersäure und einige andere Verbindungen sind aus Cystein zugänglich:



(17.4)

Das zunächst gebildete Halbnitril der Asparaginsäure kann unter Decarboxylierung in β-Aminopropionitril übergehen, das, wie sein γ-Glutamylderivat, den bei Tieren auftretenden Osteolathyrismus hervorruft, der mit schweren Skelettveränderungen verbunden ist. Hydrolyse des Halbnitrils führt zu Asparagin, Hydrolyse und Reduktion zu 2,4-Diaminobuttersäure, deren Oxalylderivat, ebenso wie Oxalyldiaminopropionsäure, beim Menschen als Neurotoxin wirkt. Hauptsymptome des auftretenden Neurolathyrismus sind Paralyse der Extremitäten und Muskelstarre. 2,4-Diaminobuttersäure kann über den Asparaginsäuresemialdehyd in Azetidincarbonsäure (XXI) übergehen, die z.B. in der Zuckerrübe vorkommt (Tab. 17.5).

Frische Champignons enthalten ca. 0,1% Agaritin, N^{β}-[(+)-γ-glutamyl]-4-(hydroxymethyl)-phenylhydrazin. Gleichzeitig kommen Enzyme vor, die das Agaritin hydrolysieren und das freigesetzte 4-Hydroxymethylphenylhydrazin zum Diazoniumsalz oxidieren.

17.1.2.1.3 Amine

In verschiedenen Gemüsen wurden Amine nachgewiesen, so z.B. Histamin, N-Acetylhistamin und N,N-Dimethylhistamin in Spinat, Tryptamin, Serotonin, Melatonin und Tyramin in Tomate und Aubergine (cf. 18.1.2.1.3).

17.1.2.2 Kohlenhydrate

17.1.2.2.1 Mono- und Oligosaccharide, Zuckeralkohole

Die vorherrschenden Zucker in Gemüse sind Glucose und Fructose (0,3–4%) sowie Saccharose (0,1–12%). In geringen Mengen kommen auch andere Zucker vor, in *Umbelliferae* (Sellerie, Petersilie) z.B. Apiose in glykosidischer Bindung, in Alliumarten (Zwiebel, Porree) 1^{F}-β- und 6^{G}-β-Fructosylsaccharose, in *Fabaceae* Raffinose, Stachyose und Verbascose. Mannit wurde in *Brassicaceen* und *Cucurbitaceen* nachgewiesen.

17.1.2.2.2 Polysaccharide

Als Reservekohlenhydrat kommt Stärke verbreitet vor, in einigen Wurzel- und Knollengemüsen auch in größeren Mengen. In den *Compositae* (Artischocke, Schwarzwurzel) liegt Inulin an Stelle von Stärke als Reservekohlenhydrat vor. Weitere Polysaccharide sind Cellulose, Hemicellulosen und Pektine. Der Pektinfraktion kommt

für die Gewebsfestigkeit besondere Bedeutung zu. Tomaten sind z.B. um so fester, je höher Gesamtpektin- und Mineralstoffgehalt (Ca, Mg) und je niedriger der Veresterungsgrad der Pektine sind. Bei der Verarbeitung von Blumenkohl wurde festgestellt, daß ein Blanchieren (cf. 17.2.3) bei 70 °C für die Erhaltung der Gewebsfestigkeit günstig ist. Als Ursache ist anzusehen, daß die vorhandene Pektinesterase, die erst bei T > 88 °C völlig inaktiviert wird, beim Erhitzen voll zur Wirkung kommt und zu vermehrter Bildung von unlöslichen Pektaten führt. Über die bei der Reifung erfolgenden Übergänge Protopektin → Pektin cf. 18.1.3.3.1.

17.1.2.3 Lipide

Der Lipidgehalt ist meist niedrig und liegt bei 0,1–0,9%. Neben Triacylglyceriden kommen Glyko- und Phospholipide vor.
Carotinoide sind ebenfalls verbreitet (cf. 18.1.2.3.2). Tab. 17.7 orientiert über die Carotinoidmuster von Paprika, Tomate und Melone. Zu den in *Cucurbitaceen* vorkommenden bitteren Cucurbitacinen cf. 18.1.2.3.3.

Tabelle 17.7. Carotinoide[a] in einigen Gemüsen[b]

	Paprika grün	Paprika, rot	Tomate	Wassermelone
Gesamtcarotinoide[b]	0,9–3,0	12,7–28,4	5,1–8,5	5,5
Phytoen (I)	–	0,03	1,3	–
Phytofluen (II)	0,01	0,56	0,7	
α-Carotin (VI)	0,01	0,1	–	–
β-Carotin (VII)	0,54	2,7	0,59	0,23
γ-Carotin (V)	–	–	–	0,09
ζ-Carotin (III)	0,01	0,45	0,84	–
Lycopin (IV)			4,7	4,5
α-Kryptoxanthin / β-Kryptoxanthin	0,7	1,3	0,5	0,46
Lutein (IX)	0,6	–	0,12	0,01
Zeaxanthin (VIII)	0,02	3,9	–	–
Violaxanthin (XIII)	0,6	2,4	–	–
Capsanthin (X)		9,4	–	–
Neoxanthin (XX)	0,23	0,16	–	–

[a] Die römischen Ziffern beziehen sich auf die in Abschnitt 3.8.4.1 angegebenen Formeln.
[b] Angabe in mg Carotin/100 g Frischgewebe.

17.1.2.4 Organische Säuren

Hauptsäuren von Gemüse sind Äpfelsäure und Citronensäure (Tab. 17.8). Der Gehalt an freier, titrierbarer Säure liegt bei 0,2–0,4 g/100 g Frischgewebe und ist im Vergleich zu Obst gering; der pH-Wert ist deshalb, mit einigen Ausnahmen (Tomate, Rhabarber), relativ hoch (5,5–6,5). Andere Säuren des Citratcyclus treten mengenmäßig zurück. Oxalsäure kommt in einigen Gemüsen in größerer Menge vor (Tab. 17.8).

Tabelle 17.8. Organische Säuren in Gemüse (mg/100 g Frischgewebe)

Gemüse	Äpfelsäure	Citronensäure	Oxalsäure
Artischocke	170	100	8,8
Aubergine	170	10	9,5
Blumenkohl	201	20	–
Bohne, grün	177	23	20–45
Brokkoli	120	210	–
Erbse, grün	139	142	–
Grünkohl	215	220	7,5
Möhre	240	12	0–60
Porree	–	59	0–89
Rhabarber	910	137	230–500
Rosenkohl	200	350	6,1
Rote Rübe	37	195	181
Sauerampfer	–	–	360
Weißkohl	159	73	–
Zwiebel	170	20	5,5
Kartoffel	92	520	–
Tomate	51	328	–
Spinat	42	24	442

17.1.2.5 Phenolische Verbindungen

Die phenolischen Verbindungen werden bei Obst in Abschnitt 18.1.2.5 ausführlich behandelt. Auch in Gemüse kommen Hydroxybenzoesäuren, Hydroxyzimtsäuren, Flavone und Flavonole verbreitet vor. Tab. 17.9 orientiert über Anthocyane in einigen Gemüsen.

17.1.2.6 Aromastoffe

Bei den Angaben zu den Aromastoffen einiger Gemüsearten beziehen sich die arabischen Zahlen

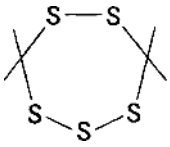
Tabelle 17.9. Anthocyane in Gemüse

Gemüseart	Anthocyane
Aubergine	Delphinidin-3-(p-cumaroyl-L-rhamnosyl-D-glucosyl)-5-D-glucosid
Radieschen	Pelargonidin-3-(glucosyl(1 → 2)-6-(p-cumaroyl)-β-D-glucosido)-5-glucosid
	Pelargonidin-3-(glucosyl(1 → 2)-6-(feruloyl)-β-D-glucosido)-5-glucosid
Rotkohl	Cyanidin-3-sophorosido-5-glucosid (Zucker-Komponente mit 1–3 Molen Sinapinsäure verestert)
Zwiebel (rote Schale)	Cyanidin-glykosid
	Päonidin-3-arabinosid

hinter den Namen auf Tab. 17.1. Zur Biosynthese von Aromastoffen cf. 5.3.2.

17.1.2.6.1 Pilze (4)

Das Aroma des Champignons wird durch (R)-1-Octen-3-ol bestimmt, das aus dem enzymatisch-oxidativen Abbau von Linolsäure stammt (cf. 3.7.2.3). Ein geringer Anteil des Alkohols wird in frischen Champignons zum 1-Octen-3-on oxidiert, das in großer Verdünnung pilzig und in höherer Konzentration metallisch riecht und aufgrund des um zwei Zehnerpotenzen niedrigeren Schwellenwertes zum Pilzgeruch beiträgt. Erhitzen von Champignons führt zur vollständigen Oxidation des Alkohols zum Keton. Getrocknete Morcheln sind ein Würzmittel. Als typische Geschmacksstoffe wurden identifiziert: (S)-Morelid, (Gemisch von (S)-Äpfelsäure 1-O-α- und (S)-Äpfelsäure 1-O-β-D-Glucopyranosid), L-Glutaminsäure, L-Asparaginsäure, γ-Aminobuttersäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Essigsäure. (S)-Morelid intensiviert den Geschmack von L-Glutaminsäure und von NaCl. In einem in China und Japan viel verwendeten Pilz *(Lentium ediodes)* mit sehr kräftigem Aroma wurde 1,2,3,5,6-Pentathieapan(Lenthionin) als typische Verbindung gefunden:



(17.5)

Die Schwellenwerte werden mit 0,27–0,53 ppm (Wasser) bzw. 12,5–25 ppm (Speiseöl) angegeben. Die Biosynthese soll aus einem als Lentinsäure bezeichneten S-Alkylcysteinsulfoxid erfolgen.

Trüffeln enthalten etwa 50 ng/g 5α-Androst-16-en-3α-ol, dessen Moschusgeruch zum Aroma beiträgt.

17.1.2.6.2 Kartoffel (23)

3-Isobutyl-2-methoxypyrazin und 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin gehören zu den Schlüsselaromastoffen der rohen Kartoffel. Die beiden Pyrazine sind aber auch für das Aroma gekochter Kartoffeln, dessen Zusammensetzung Tab. 17.10 wiedergibt, essentiell.

Mit einer wäßrigen Lösung (pH 6) von Methanthiol, Dimethylsulfid, 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin, 3-Isobutyl-2-methoxypyrazin und Methional in den in Tab. 17.10 angegebenen Konzentrationen kann die Kartoffelnote reproduziert werden. Obwohl nach gekochten Kartoffeln riechend, trägt Methional in der Mischung nur zur Abrun-

Tabelle 17.10. Aromastoffe gekochter Kartoffeln[a]

Aromastoff	Konzentration[b] (μg/kg)
Methylpropanal	4,4
2-Methylbutanal	5,7
3-Methylbutanal	2,6
Hexanal	102,0
(E,E)-2,4-Decadienal	7,3
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	58,0
Methional	65,0
Dimethyltrisulfid	1,0
Methanthiol	15,4
Dimethylsulfid	8,8
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	0,17
3-Isobutyl-2-methoxypyrazin	0,07
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	67,0
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (HD2F)	2,2
Vanillin	1 000

[a] Kartoffeln, 40 min gekocht in siedendem Wasser, dann geschält.

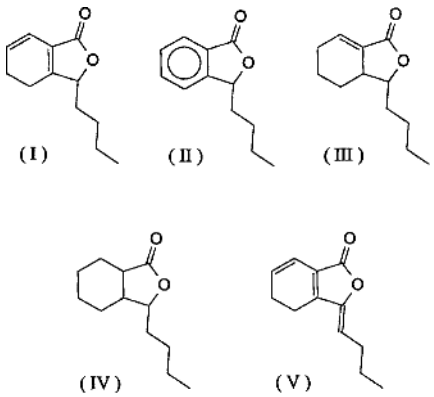
[b] Bezug: Frischgewicht; Wassergehalt: 78%.

dung dieser Aromaqualität bei. Bei der Trocknung blanchierter Kartoffeln zum Granulat nehmen die Konzentrationen der beiden Pyrazine ab und es sinkt infolgedessen die Intensität der Kartoffelnote.

17.1.2.6.3 Knollensellerie (24)

Das Aroma wird durch Phthalide bestimmt, die in verschiedenen Pflanzenteilen (Blatt, Wurzel, Knolle, Samen) vorkommen. Hauptverbindung ist 3-Butyl-4,5-dihydrophthalid (Sedanolid: I, Formel 17.6) in Mengen von 3–20 mg/kg. Daneben wurden identifiziert: 3-Butylphthalid (II, 0,6–1,6 mg/kg), 3-Butyl-3a,4,5,6-tetrahydrophthalid (III, 1,0–4,4 mg/kg), 3-Butylhexahydrophthalid (IV) und (Z)-3-Butyliden-4,5-dihydrophthalid (Z-Ligustilid: V, 0,6–2 mg/kg).

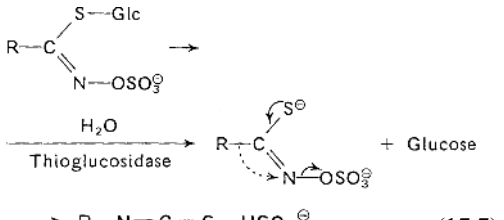
Großen Anteil am Aroma hat das (S)-Enantiomer von II, das gegenüber dem (R)-Enantiomer überwiegt und dessen Geruchsschwelle (S: 0,01 μg/kg; R: 10 μg/kg, Wasser) auch sehr viel niedriger ist. Von den acht möglichen Stereoisomeren des Phthalids IV dominieren in Sellerie die Enantiomeren 3R,3aR,7aS und 3S,3aR,7aS. Aufgrund der hohen Geruchsschwelle (> 125 μg/kg) dürften ihre Beiträge zum Aroma aber gering sein. Neben den Phthaliden wird noch die Mitwirkung von (E,Z)-1,3,5-Undecatrien am Aroma diskutiert.



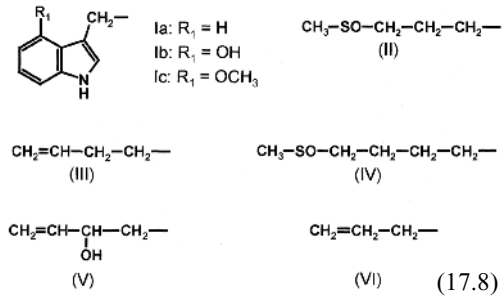
(17.6)

17.1.2.6.4 Radieschen/Rettich (27)

Das scharfe Prinzip ist 4-Methylthio-trans-3-butenyl-isothiocyanat, das beim Zerkleinern aus dem entsprechenden Glucosinolat gebildet wird. Glucosinolate sind in *Brassicaceen* und einigen anderen Familien weit verbreitet. Tab. 17.11 informiert über ihr Vorkommen in einigen Kohlsorten. Beim Zerkleinern des Gewebes werden sie durch eine Thioglucosidase, die Myrosinase, zu den entsprechenden Isothiocyanaten (Senfölen) abgebaut (Formel 17.7). Der Rest R ist für die in Tab. 17.11 aufgeführten Glucosinolate in Formel 17.8 angegeben.



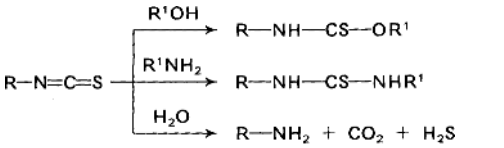
(17.7)



(17.8)

Der Abbau entspricht dem *Lossen*-Abbau von Hydroxamsäuren. Neben Isothiocyanaten wurden auch Rhodanide und Nitrile als Reaktionsprodukte beobachtet.

Die Isothiocyanate können in verschiedener Weise abreagieren. Mit Hydroxyverbindungen bzw. Thiolen entstehen Thiourethane bzw. Dithiourethane, mit Aminen Thioharnstoffe, Hydrolyse liefert die entsprechenden Amine, CO_2 und H_2S:



(17.9)

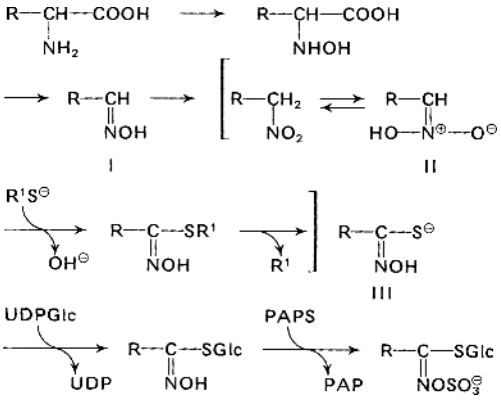
Die Biosynthese der Glucosinolate geht von den entsprechenden Aminosäuren aus und führt über

Tabelle 17.11. Glucosinolate in Kohlsorten (mg/kg Frischgewicht)

Verbindung[a]	Brokkoli	Rotkohl	Rosenkohl	Blumenkohl	Wirsing	Weißkohl
Glucobrassicin (Ia)	20	16	31	21	46	22
4-Hydroxy-glucobrassicin (Ib)	5					
4-Methoxy-glucobrassicin (Ic)	4					
Glucoiberin (II)	4	11	24	16	52	23
Gluconapin (III)	n.d.	8	5	0,1	0,3	2
Glucoraphanin (IV)	21	21	4	0,7	1	4
Progoitrin (R-V)	n.d.	18	11	3	2	8
Sinigrin (VI)	n.d.	14	44	17	46	30

[a] Die chemischen Strukturen sind in den Formeln 17.7 und 17.8 angegeben. n.d.: nicht detektiert.

das Oxim (I) und die Thiohydroximsäure (III): Die zwischen I und III liegenden Stufen sind noch nicht ganz klar. Aus Versuchen mit ^{14}C-und ^{35}S-Verbindungen folgt, daß die aci-Form der entsprechenden Nitroverbindung (II) als Thiolacceptor fungiert. Thioldonator könnte Cystein sein. Die Sulfatierung erfolgt durch 3′-Phosphoadenosin-5′-phosphosulfat (PAPS). Der zu den cyanogenen Glykosiden führende Biosyntheseweg zweigt beim Aldoxim (I) ab (cf. 16.2.6).



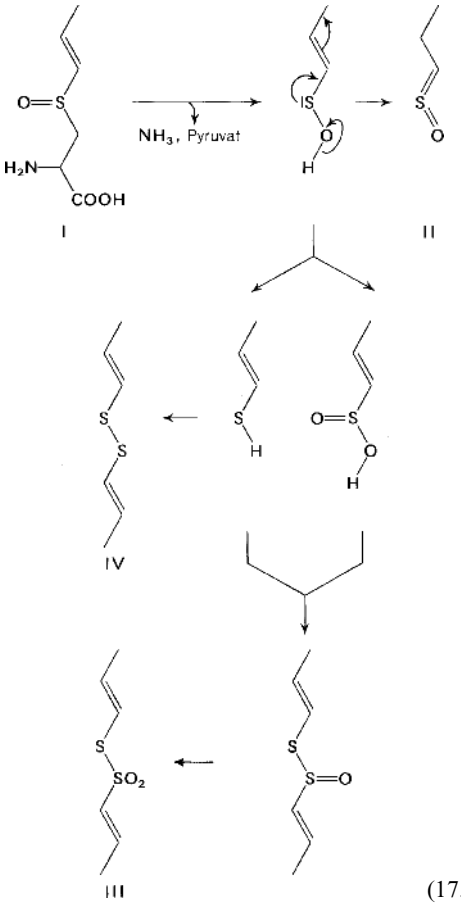
(17.10)

17.1.2.6.5 Rote Rübe (28)

Das Aroma wird entscheidend durch Geosmin (Struktur cf. 5.1.5) geprägt.

17.1.2.6.6 Küchenzwiebel (34), *Knoblauch* (33)

Das tränenreizende Prinzip der Zwiebel ist (Z)-Propanthial-S-oxid (II), das aus trans-(+)-S-(1-Propenyl)-L-cystein-sulfoxid (I) beim Zerkleinern des Gewebes durch Einwirkung des Enzyms Alliinase (Coenzym: Pyridoxalphosphat) entsteht (cf. Formel 17.11). Beim Zerkleinern entsteht 3-Mercapto-2-methylpentan-1-ol, das

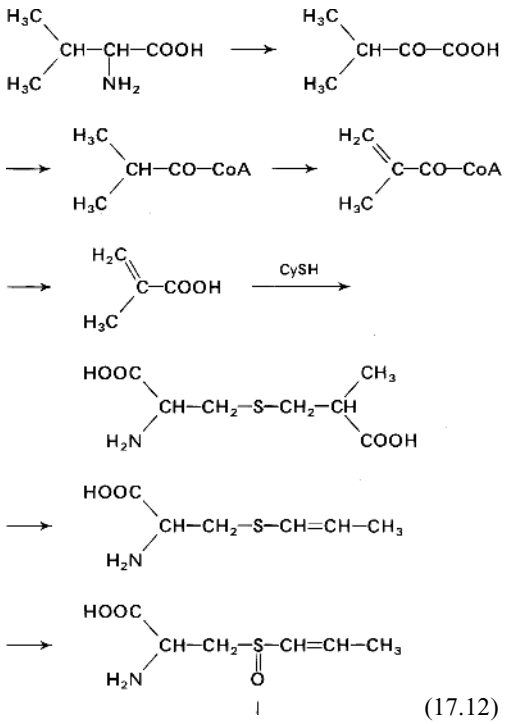


(17.11)

mit der sehr niedrigen Schwelle von 0,0016 μg/l (Wasser) nach Fleischbrühe und Zwiebeln riecht. Rohe Zwiebeln enthalten 8–32 μg/kg; geschnittene, 30 min gelagerte und dann gekochte Zwiebeln 34–246 μg/kg. Die Bildung wird mit der Anlagerung von H_2S an das Aldolkondensationsprodukt von Propanal und enzymatischer Reduktion der Carbonylgruppe erklärt.

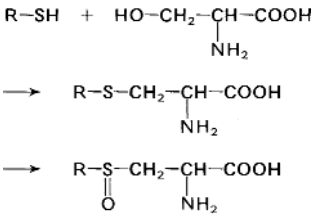
Für das Aroma der rohen Zwiebel sind auch Alkylthiosulfonate (III) von Bedeutung, während bei der gekochten Zwiebel Propyl- und Propenyldisulfide (IV) und -trisulfide noch eine Rolle spielen sollen. Das Aroma der gerösteten Zwiebel wird dagegen durch Dimethylthiophene bestimmt.

Als Vorläufer für Aromastoffe haben bei der Zwiebel neben I noch S-Methyl- und S-Propyl-L-cysteinsulfoxid Bedeutung. Die Biosynthese von I erfolgt aus Valin und Cystein:



(17.12)

Hauptvorläufer für das Knoblaucharoma ist S-Allyl-L-cysteinsulfoxid (Alliin), neben dem wie bei der Zwiebel die S-Methyl- und die S-Propylverbindung vorkommen. Die Allyl- und Propylverbindungen werden wahrscheinlich aus Serin und den entsprechenden Thiolen gebildet:



(17.13)

Aus der Hauptkomponente entstehen, katalysiert durch Alliinase, u.a. Diallylthiosulfinat (Allicin) und Diallyldisulfid als bestimmende Aromastoffe.

17.1.2.6.7 Brunnenkresse (39)

Wie bei anderen *Brassicaceen* ist auch hier ein Senföl für das Aroma von Bedeutung, und zwar Phenylethylisothiocyanat. Als Hauptkomponente beim Abbau des zugrundeliegenden Glucosinolats tritt Phenylpropionitril auf. Darüber hinaus wurden einige andere Nitrile nachgewiesen, z.B. 8-Methylthiooctanonitril und 9-Methylthiononanonitril.

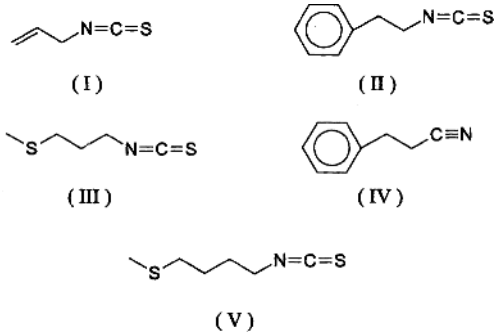
17.1.2.6.8 Rotkohl, Weißkohl, Rosenkohl (49, 52, 48)

Bei gekochtem Weiß- und Rotkohl machen Senföle mehr als 6% der gesamten flüchtigen Fraktion aus. Allylisothiocyanat (I, Formel 17.14) hat daran einen so großen Anteil, daß es trotz seiner hohen Geruchsschwelle von 375 μg/kg (Wasser) am Aroma von gekochtem Weißkohl mitwirkt. Außerdem kommt eine Beteiligung am Aroma in Betracht für 2-Phenylethylthiocyanat (II, Geruchschwelle 6 μg/kg, Wasser), 3-Methylthiopropylisothiocyanat (III, 5 μg/kg) und 2-Phenylethylcyanid (IV, 15 μg/kg).

Dimethylsulfid ist ein weiterer wichtiger Aromastoff, der sich beim Kochen von Kohl und anderen Gemüsen bildet. Auch 3-Alkyl-2-methoxypyrazine scheinen eine Rolle zu spielen.

Bei Rosenkohl wurde beobachtet, daß der Aromagesamteindruck bei gekochter Gefrierware weniger befriedigend ist als bei gekochter Rohware. Die Analyse ergab, daß im ersten Fall vergleichsweise wenig Allylsenföl und viel Allylnitril vorhanden ist. Isothiocyanate sind in geringer Kon-

zentration angenehm und appetitanregend, Nitrile dagegen knoblauchähnlich. Die Verschiebung im Konzentrationsverhältnis der beiden Verbindungen wird auf die Inaktivierung der Myrosinase beim Blanchieren der Gefrierware zurückgeführt, als deren Folge das im Rosenkohl vorhandene Allylglucosinolat thermisch überwiegend zum Nitril abgebaut wird.



(17.14)

Für den Bittergeschmack, der bei Rosenkohl auftreten kann, ist Goitrin verantwortlich (cf. 17.1.2.9.3).

17.1.2.6.9 Spinat (51)

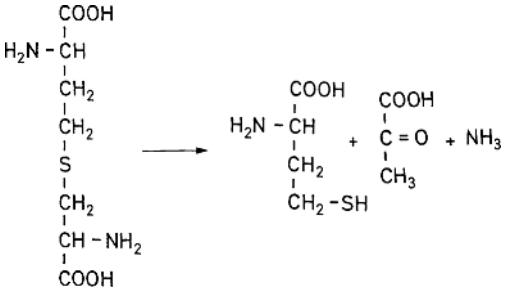
Am Aroma des frischen Gemüses sind (Z)-3-Hexenal, Methanthiol, (Z)-1,5-Octadien-3-on, Dimethyltrisulfid, 3-Isopropyl-2-methoxypyrazin und 3-*sec*-Butyl-2-methoxypyrazin beteiligt. In gekochtem Spinat tritt (Z)-3-Hexenal zurück, Dimethylsulfid, Methanthiol, Methional und 2-Acetyl-1-pyrrolin sind dominant.

17.1.2.6.10 Artischocke (55)

Am Aroma von gegarten Artischocken sind 1-Octen-3-on, das krautig riechende 1-Hexen-3-on (Geruchsschwelle 0,02 μg/kg, Wasser) und Phenylacetaldehyd mit hohen Aromawerten beteiligt.

17.1.2.6.11 Blumenkohl (56), *Brokkoli* (57)

Bei gekochtem Blumenkohl und Brokkoli sind ebenfalls die bei Weißkohl genannten Schwefelverbindungen von Bedeutung.
3-Methylthiopropylisothiocyanat, 3-Methylthiopropylcyanid (Geruchsschwelle 82 μg/kg, Wasser) und Nonanal tragen zum typischen Aroma von Blumenkohl bei und 4-Methylthiobutylisothiocyanat (V, c.f. Formel 17.14), 4-Methylthiobutylcyanid sowie II und IV zum Aroma von Brokkoli.
Beim Blanchieren dieser Gemüse muß die Inaktivierung der Cystathionin-β-Lyase (EC 4.4.1.8, Cystin-Lyase) gewährleistet sein, da das Enzym, das die in Formel 17.15 angegebene Reaktion katalysiert, sonst einen Aromafehler verursacht. Die unerwünschten Aromastoffe entstehen durch Abbau des freigesetzten Homocysteins.



(17.15)

17.1.2.6.12 Erbse (60)

Das Aroma der grünen Erbse geht auf Aldehyde und Pyrazine (3-Isopropyl-, 3-sec-Butyl-, 3-Isobutyl-2-methoxypyrazin) zurück.

17.1.2.6.13 Gurke (64)

Folgende Aldehyde sind für das Aroma entscheidend: (E,Z)-2,6-Nonadienal und (E)-2-Nonenal. Linol- und Linolensäure sind entsprechend Abb. 3.31 die Vorläufer für diese und für einige weitere Aldehyde ((Z)-3-Hexenal, (E)-2-Hexenal, (E)-2-Nonenal).

17.1.2.6.14 Tomate (66)

Von einer großen Zahl flüchtiger Verbindungen sind (Z)-3-Hexenal, β-Ionon, Hexanal, β-Damascenon, 1-Penten-3-on und 3-Methylbutanal (cf. Tab. 17.12) für das Aroma von besonderer Bedeutung.
Das Beispiel Tomatenmark (cf. Tab. 17.12) zeigt, daß die Veränderungen des Aromas durch Erhitzen in erster Linie auf der Bildung von Dimethylsulfid, Methional, den Furanonen HD2F und HD3F und dem Anstieg von β-Damascenon so-

Tabelle 17.12. Aromastoffe von Tomaten und Tomatenmark

Verbindung	Aromawert[a]	
	Tomate	Tomatenmark
(Z)-3-Hexenal	5×10^4	< 30
β-Ionon	$6{,}3 \times 10^2$	–[b]
Hexanal	$6{,}2 \times 10^2$	–
(E)-β-Damascenon	5×10^2	$5{,}7 \times 10^3$
1-Penten-3-on	5×10^2	–
3-Methylbutanal	130	152
(E)-2-Hexenal	16	–
2-Isobutylthiazol	10	–
Dimethylsulfid	–	$1{,}4 \times 10^3$
Methional	–	650
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-5(2H)-furanon (HD2F)	–	213
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	–	138
Eugenol	–	95
Methylpropanal	–	40

[a] Die Aromawerte wurden auf der Basis von Geruchsschwellen in Wasser berechnet.
[b] Die Verbindung leistet hier keinen Beitrag zum Aroma.

wie auf der starken Abnahme von 3(Z)-Hexenal und Hexanal beruhen.

17.1.2.7 Vitamine

Tab. 17.13 orientiert über den Gehalt von Gemüsen an einigen Vitaminen. Die Werte können in Abhängigkeit von Sorte und Klima stark schwanken. Bei Spinat wurden z.B. im Ascorbinsäuregehalt Werte zwischen 40 und 155 mg/100 g Frischgewicht beobachtet. Frisch geerntete Kartoffeln enthalten 15–20 mg/100 g Vitamin C. Bei der Lagerung (4 °C) sinkt der Gehalt in 6–8 Monaten um 50%, durch Schälen und Garen um 40–60%.

17.1.2.8 Mineralstoffe

Tab. 17.14 orientiert über den Gehalt von Gemüsen an Mineralstoffen. Hauptbestandteil in dieser Fraktion ist mit großem Abstand Kalium, gefolgt von Calcium, Natrium und Magnesium.

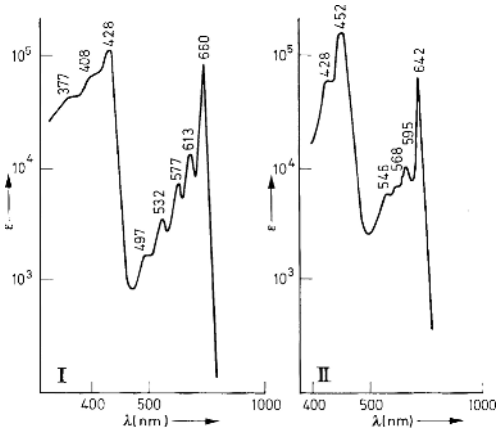


Abb. 17.2. Absorptionsspektren von Chlorophyll a **I** und Chlorophyll b **II** (Lösungsmittel: Diethylether **I** bzw. Diethylether +1% CCl_4 **II**)

Die wichtigsten Anionen sind Phosphat und Chlorid neben Carbonat. Alle anderen Elemente treten stark zurück. Zum Nitratgehalt cf. 9.8.

17.1.2.9 Sonstige Inhaltsstoffe

Bei Gemüse sind außer den bereits behandelten Carotinoiden und Anthocyanen einige weitere Farbstoffe von großer Bedeutung (Chlorophylle, Betalaine), die in diesem Abschnitt zusammen mit den in *Brassicaceen* vorkommenden goitrogenen Verbindungen behandelt werden sollen.

17.1.2.9.1 Chlorophylle

Die grüne Farbe von Blättern und unreifen Früchten geht auf die Chlorophylle a (blaugrün) und b (gelbgrün) zurück, deren Mengenverhältnis aus Tabelle 17.15 hervorgeht (Formel 17.16).
Abb. 17.2 orientiert über die Absorptionsspektren der Chlorophylle a und b. Durch Abspaltung von Magnesium gehen die Chlorophylle in die Phäophytine a und b über, die olivbraun gefärbt sind. Ersatz von $Mg^{2\oplus}$ durch andere Metallionen ($Sn^{2\oplus}$, $Fe^{3\oplus}$) führt ebenfalls zu graubraunen Folgeprodukten. Wird jedoch $Mg^{2\oplus}$ durch $Zn^{2\oplus}$ und $Cu^{2\oplus}$ (Gewichtsverhältnis 10:1) ersetzt, so entsteht ein grün gefärbter Komplex, der bei pH 5,5 sehr stabil ist. Abspaltung von Phytol, z.B. durch

Tabelle 17.13. Vitamingehalt von Gemüse (mg/100 g Frischgewicht)

Gemüseart	Ascorbinsäure	Thiamin	Riboflavin	Nicotinsäure	Folsäure	α-Tocopherol	β-Carotin
Artischocke	8	0,14	0,01	1,0	–	0,19	0,10
Aubergine	5	0,05	0,05	0,6	0,03	0,03	0,04
Blumenkohl	78	0,09	0,10	0,7	0,09	0,07	0,01
Brokkoli	100	0,10	0,18	0,9	0,11	0,61	0,9
Grünkohl	105	0,10	0,26	2,1	0,19	1,7	5,2
Gurke	8	0,02	0,03	0,2	0,02	0,06	0,4
Kopfsalat	10	0,06	0,09	0,3	0,06	0,6	1,1
Möhre	8	0,06	0,05	0,6	0,03	0,4	7,6
Paprika, grün	138	0,05	0,04	0,3	0,06	2,5	0,5
Porree	26	0,09	0,06	0,5	0,10	0,5	0,7
Rettich	26	0,03	0,03	0,4	0,02	–	0,01
Rosenkohl	102	0,10	0,16	0,7	0,10	0,6	0,5
Rote Rübe	10	0,03	0,05	0,2	0,08	0,04	0,01
Rotkohl	61	0,06	0,04	0,4	0,04	1,7	0,02
Sellerie	8	0,05	0,06	0,7	0,01	–	2,9
Spargel	20	0,11	0,10	1,0	0,11	2,0	0,5
Spinat	51	0,10	0,20	0,6	0,15	1,3	4,8
Tomate	23	0,06	0,04	0,5	0,02	0,8	0,6

Tabelle 17.14. Mineralstoffe in Gemüse (mg/100 g Frischgewebe)

Gemüseart	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Co	Cu	Zn	P	Cl	F	I
Kartoffel	418	2,7	6,4	21	0,4	0,15	0,001	0,09	0,3	50	50	0,01	0,003
Spinat	554	69	60	117	3,8	0,6	0,002	0,1	0,6	46	54	0,08	0,012
Möhre	321	61	37	13	0,4	0,2	0,001	0,05	0,3	35	59	0,02	0,002
Blumenkohl	328	16	20	17	0,6	0,2	–	0,05	0,2	54	19	0,01	0,0006
Grüne Bohne	256	1,7	51	26	0,8	0,2	–	0,1	0,3	37	13	0,01	0,003
Grüne Erbse	296	2	26	33	1,9	0,4	0,003	0,2	0,9	119	40	0,02	0,004
Gurke	141	3,0	15	8	0,2	0,1	–	0,04	0,2	17	37	0,01	0,003
Rote Rübe	407	58	17	21	0,9	0,2	0,001	0,08	0,4	45	82	0,01	0,0005
Tomate	242	3,3	9	12	0,3	0,1	0,001	0,06	0,2	26	30	0,02	0,002
Weißkohl	227	13	46	23	0,5	0,2	0,001	0,03	0,2	36	37	0,01	0,005

Chlorophyllase, führt von den Chlorophyllen zu den Chlorophylliden a und b, bzw. von den Phäophytinen zu den Phäophorbiden a und b.

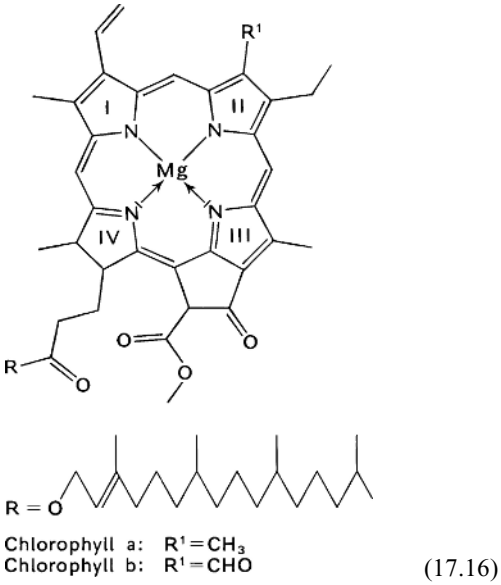
Die Chlorophylle und Phäophytine sind aufgrund des Phytolrestes lipophil, die Chlorophyllide und Phäophorbide dagegen hydrophil.

Der mit einer Farbänderung verbundene Übergang der Chlorophylle in die Phäophytine erfolgt besonders leicht beim Erhitzen in schwach saurer Lösung, weniger leicht dagegen bei pH 7. Farbänderungen sind am stärksten ausgeprägt bei der Verarbeitung von grünen Erbsen, grünen Bohnen, Grünkohl, Rosenkohl und Spinat. Aus Tab. 17.16 geht hervor, daß kürzere Zeiten und höhere Temperaturen beim Erhitzen eine bessere Farberhaltung gewährleisten als längere Zeiten und niedrigere Temperaturen. Beim Blanchieren wird die vorhandene Chlorophyllase meist weitgehend ausgeschaltet, so daß Chlorophyllide und Phäophorbide kaum anzutreffen sind. Bei der Fermentation von Gurken, die mit einem Farbübergang von sattgrün nach olivgrün verbunden ist,

Tabelle 17.15. Chlorophylle a und b in Gemüse und Obst

Lebensmittel	Chlorophyll a (mg/kg)[a]	Chlorophyll b
Grüne Bohne	118	35
Grünkohl	1898	406
Weißkohl	8	2
Gurke	64	24
Petersilie	890	288
Grüne Paprika	98	33
Grüne Erbse	106	22
Spinat	946	202
Kiwi	17	8
Stachelbeere	5	1

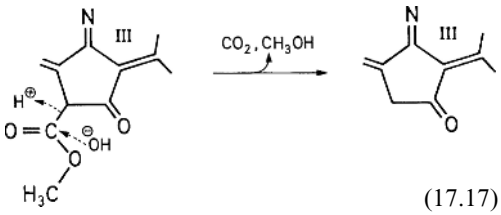
[a] Bezogen auf Frischgewicht.



(17.16)

spielt das Enzym dagegen eine große Rolle: In fermentierten Gurken liegen ganz überwiegend Phäophorbide vor.

Bei stärkerem Erhitzen (Sterilisieren, Trocknen) hydrolysiert ein Teil der Phäophytine unter Freisetzung von Kohlensäuremonomethylester, der in CO_2 und Methanol zerfällt:



(17.17)

Es entstehen die entsprechenden Pyrophäophytine, die durch HPLC neben den Phäophytinen bestimmt werden können (Abb. 17.3). Am Beispiel von Spinat zeigt Tab. 17.17 die Veränderungen der Chlorinfarbstoffe in Abhängigkeit von der Dauer einer Hitzesterilisierung.

Bei der Lagerung getrockneter Gemüse treten auch Farbveränderungen auf, deren Ausmaß mit steigendem Wassergehalt wächst. Bei der Gefrierlagerung von blanchierten Gemüsen geht die Umwandlung von Chlorophyllen in Phäophytine

Tabelle 17.16. Veränderungen in der Chlorophyllfraktion bei der Gemüseverarbeitung (Werte in %, bezogen jeweils auf Gesamtpigment der unbehandelten Probe)

Gemüse	Prozeß	Chlorophylle		Chlorophyllide		Phäophytine		Phäophorbide	
		a	b	a	b	a	b	a	b
Grüne Bohne	unbehandelt	49	25	0	0	18	8	0	0
	blanchiert, 4 min/100 °C	37	24	0	0	29	10	0	0
Gurke	unbehandelt	51	30	0	0	15	5	0	0
	blanchiert, 4 min/100 °C	34	24	6	3	22	1	5	7
Gurke	unbehandelt	67	33	0	0	0	0	0	0
	fermentiert, 6 d	4	7	3	5	10	3	47	15
	fermentiert, 24 d	0	0	0	0	16	7	57	28

Tabelle 17.17. Auswirkungen einer Hitzesterilisation von Spinat auf die Zusammensetzung der Chlorinfarbstoffe (mg/g TM)

	Chlorophyll		Phäophytin		Pyrophäophytin	
Erhitzung auf 121 °C (min)	a	b	a	b	a	b
Kontrolle	6,98	2,49	0	0	0	0
2	5,72	2,46	1,36	0,13	0	0
4	4,59	2,21	2,20	0,29	0,12	0
7	2,81	1,75	3,12	0,57	0,35	0
15	0,59	0,89	3,32	0,78	1,09	0,27
30	0	0,24	2,45	0,66	1,74	0,57
60			1,01	0,32	3,62	1,24

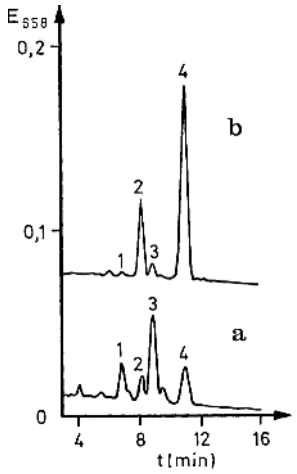
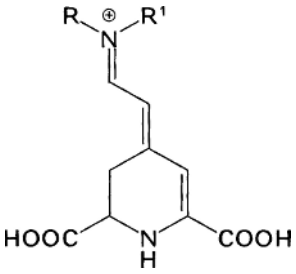


Abb. 17.3. HPLC von Chlorinfarbstoffen aus Sterilkonserven. Grüne Bohnen (**a**), Spinat (**b**) (nach *Schwartz* u. *von Elbe*, 1983).
1 Phäophytin b, *2* Pyrophäophytin b, *3* Phäophytin a, *4* Pyrophäophytin a

meist weiter. Bei Bohnen und Rosenkohl war der Phäophytinanteil am Gesamtpigment z.B. von 8–9% unmittelbar nach dem Blanchieren (2 min/100 °C) auf 68–83% nach 12 Monaten bei −18 °C gestiegen. Bei Paprika und Erbsen war dagegen unter gleichen Bedingungen eine Zunahme der Phäophytine von 0% auf nur 4–6% zu verzeichnen.

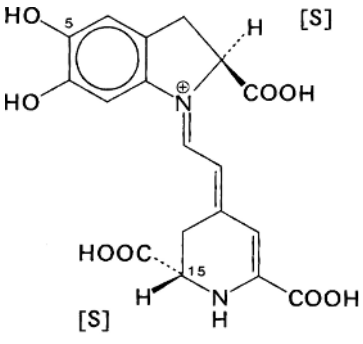
17.1.2.9.2 Betalaine

In *Centrospermae*, z.B. in der Roten Rübe, aber auch in einigen Pilzen, z.B. in der roten Kappe des Fliegenpilzes kommen Farbstoffe vor, die als Betalaine bezeichnet werden und die rotvioletten Betacyane ($\lambda_{max} \sim 540$ nm) sowie die gelben Betaxanthine ($\lambda_{max} \sim 480$ nm) umfassen. Sie besitzen die gemeinsame Struktur:

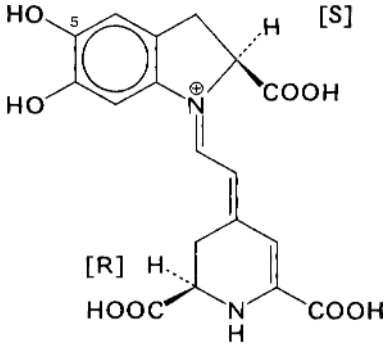


(17.18)

Bisher sind etwa 50 Betalaine bekannt. Die Mehrzahl enthält acylierte Zuckerreste. Säurekomponenten sind Schwefelsäure, Malonsäure, Kaffeesäure, Sinapinsäure, Citronensäure, p-Cumarsäure. Alle Betacyane gehen auf die beiden Aglykone Betanidin (I) und Isobetanidin (II) zurück, die sich nur in der Konfiguration an C-15 unterscheiden:



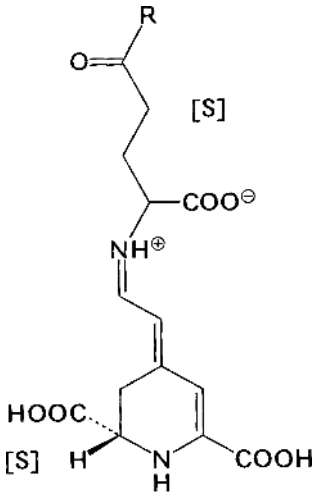
I



II (17.19)

Betanin, der Farbstoff der Roten Rübe, ist das 5-O-β-Glucosid des Betanidins.

Den Betaxanthinen ist nur der Dihydropyridinring gemeinsam. Die anderen Strukturelemente sind variabler als bei den Betacyanen. Beispiele für Betaxanthine sind die Vulgaxanthine I und II, ebenfalls aus *Beta vulgaris*:



I: R = OH
II: R = NH_2 (17.20)

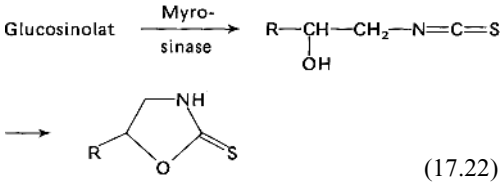
Die Biosynthese der Betalaine erfolgt ausgehend von Dopa durch Öffnung des Benzolrings und Cyclisierung zum Dihydropyridinring. Es entsteht (S)-Betalaminsäure, die durch Kondensation mit (S)-Cyclodopa Betacyane, oder durch Kondensation mit anderen Aminosäuren Betaxanthine liefert (Formel 17.21).

Das rote Betanin ist wasserlöslich und dient zum Färben von Lebensmitteln. Seine Anwendung ist aber begrenzt, da es hydrolytisch in das farblose Cyclodopa-5-O-β-Glucosid und die gelb gefärbte (S)-Betalaminsäure zerfällt. Die Reaktion ist reversibel. Da die Aktivierungsenergie der Hinreaktion (72 kJ × mol^{-1}) die der Rückreaktion (2,7 kJ × mol^{-1}) erheblich übertrifft, wird eyin Teil des Betanins bei höheren Temperaturen regeneriert. Betanin ist auch empfindlich gegen Sauerstoff.

17.1.2.9.3 Goitrogene Substanzen

Die in *Brassicaceen* vorhandenen Glucosinolate können beim enzymatischen Abbau u.a. Rhodanid liefern. In Wirsingkohl wurden z.B. 30 mg, in Blumenkohl 10 mg und in Kohlrabi 2 mg/100 g Frischgewebe nachgewiesen. Da Rhodanid die Aufnahme von Jod in die Schilddrüse hemmt, kann der Verzehr großer Kohlmengen bei gleichzeitig geringer Jodzufuhr zur Kropfbildung führen.

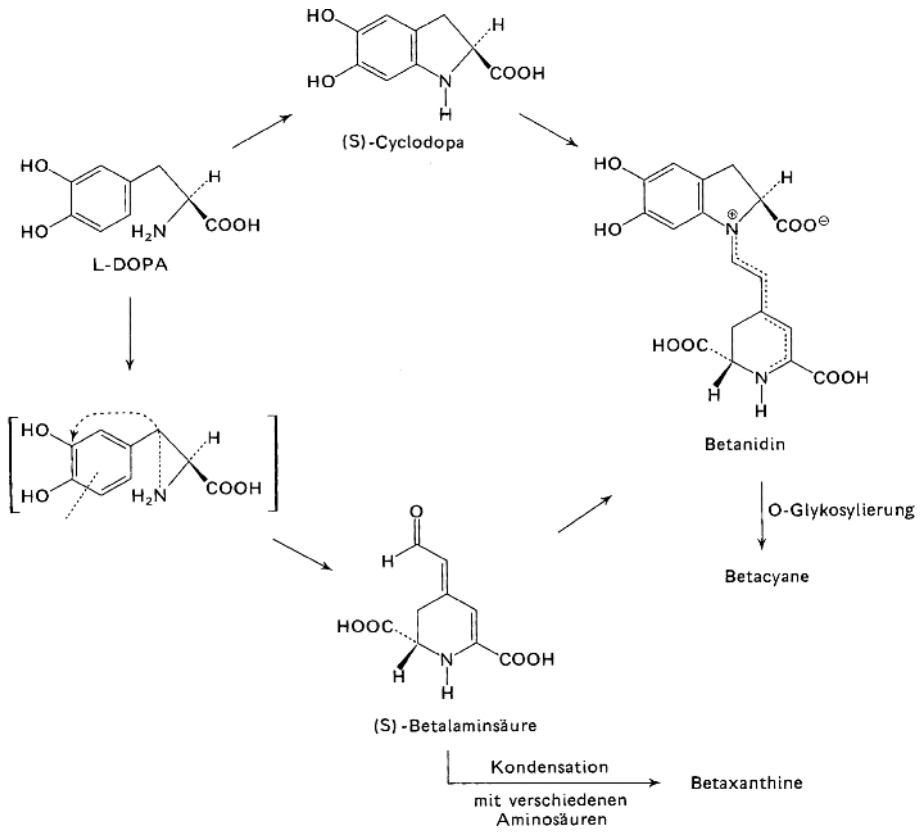
Goitrogen wirken auch Thiooxazolidone, die immer dann als Sekundärprodukte auftreten, wenn die beim enzymatischen Abbau von Glucosinolaten primär entstehenden Senföle in 2-Stellung eine Hydroxygruppe enthalten:



(17.22)

Das entsprechende Glucosinolat kommt in gelben und weißen Rüben in Mengen bis zu 0,02% vor, in den Samen von *Brassicaceen* (Kohlarten, Raps, Kohlrabi) in Mengen bis zu 0,8%.

In zerkleinerten Kohlrüben wurden 3–15 mg/kg 5-Vinyloxazolidin-2-thion (Goitrin) nachgewiesen. Eine direkte Aufnahme von Thiooxazolidonen durch den Menschen spielt im allgemeinen keine Rolle, da die entsprechenden Gemüse gekocht verzehrt werden. Infolge Inaktivierung der Myrosinase erfolgt keine Bildung von Goitrogenen. Ein Sonderfall ist Rosenkohl, der bitter schmeckt, wenn beim Kochen das bittere Goitrin aus Progoitrin in größeren Mengen (70–110 mg/kg) entsteht. Indirekt ist



(17.21)

auch eine Aufnahme mit der Milch möglich, wenn entsprechende Rohmaterialien verfüttert worden sind. In Milch wurden z.B. 50–100 μg/l an goitrogenen Substanzen gefunden.

Die Wirkung der Thiooxazolidone beruht auf einer Hemmung der Jodierung von Tyrosin und ist deshalb nicht wie die Wirkung der Rhodanide durch Jodgaben, sondern nur durch Gaben von Thyroxin zu beeinflussen.

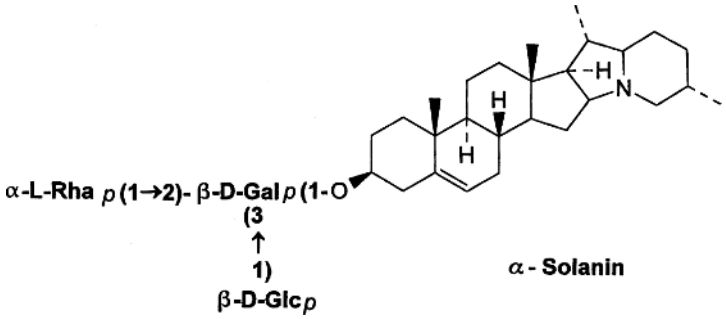
17.1.2.9.4 Steroid-Alkaloide

Steroid-Alkaloide sind Pflanzeninhaltsstoffe mit C_{27}-Steroid-Gerüst und Stickstoff-Gehalt. *Solanaceen* enthalten diese Verbindungen, wobei ihr Vorkommen in Kartoffeln unter lebensmittelchemischen Gesichtspunkten am interessantesten ist. Die Hauptverbindungen der Kartoffelknolle sind α-Solanin (Formel 17.23) und α-Chaconin, das sich von der zuerst genannten Verbindung nur in der Struktur des Trisaccharids (Ersatz von Galactose und Glucose durch Glucose und Rhamnose) unterscheidet. α-Solanin und α-Chaconin sowie ihr Aglykon Solanidin schmecken bitter/brennend (Tab. 17.18), wobei diese Empfindungen lange anhalten. Wegen mangelnder Löslichkeit in Wasser, mußten die Geschmacksschwellen in Gegenwart von Milchsäure bestimmt werden. Coffein

Tabelle 17.18. Geschmack von Steroid-Akaloiden der Kartoffel

Verbindung	Geschmacksschwelle (mg/kg)	
	bitter	brennend
α-Solanin	3,1	6,25
α-Chaconin	0,78	3,13
Solanidin	3,1	–
Coffein	12,5	–

[a] Gelöst in 0,02% Milchsäure.



(17.23)

wurde zum Vergleich herangezogen. In Kartoffeln bricht der Bittergeschmack durch, wenn die Konzentration der Steroid-Alkaloide 73 mg/kg übersteigt. Stress während des Wachstums und Belichtung der Kartoffeln nach der Ernte stimulieren die Bildung dieser Bitterstoffe.

17.1.3 Lagerung

Die Lagerfähigkeit von Gemüse ist sehr unterschiedlich und hängt von der Art, aber auch stark von der Qualität ab. Während bestimmte Blattgemüse (Kopfsalat, Spinat) und auch Bohnen, Erbsen, Blumenkohl, Gurken, Spargel und Tomaten nur beschränkt haltbar sind, können Wurzel- und Knollengemüse (Möhre, Kartoffel, Kohlrabi, Kohlrübe, Rote Rübe, Sellerie), Zwiebeln und späte Kopfkohlsorten über Monate gelagert werden.
Am günstigsten ist die Kühllagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit. In Tab. 17.19 sind einige Angaben über übliche Bedingungen zu finden. Die relative Luftfeuchtigkeit muß bei 80–95% liegen. Die Gewichtsverluste innerhalb der angegebenen Lagerzeiten liegen bei 2–10%.
Ascorbinsäure nimmt bei der Lagerung meist ab, desgleichen Carotin. Abbau von Stärke und Protein sowie Zunahme der freien Säuren (Blumenkohl, Kopfsalat, Spinat) sind weitere zu beobachtende Veränderungen.

Tabelle 17.19. Kühllagerung von Gemüse

Gemüseart	Temperaturbereich (°C)	Mögliche Lagerdauer (Wochen)
Blumenkohl	−1/0	4−6
Bohne	+3/+4	1−2
Erbse[a]	−1/0	4−6
Grünkohl	−2/−1	12
Gurke	+1/+2	2−3
Kopfsalat	+0,5/+1	2−4
Möhre	−0,5/+0,5	8−10
Paprika, grün	−1/0	4
Porree	−1/0	8−12
Rosenkohl	−3/−2	6−10
Rote Rübe	−0,5/+0,5	16−26
Sellerie	−0,5/+1	26
Spargel	+0,5/+1	2−4
Spinat	−1/0	2−4
Tomate	+1/+2	2−4
Zwiebel	−2,5/−2	40

[a] In der Hülse.

17.2 Gemüseprodukte

Eine Reihe von Verfahren führt zu Gemüseprodukten, die eine gegenüber frischem Gemüse beträchtlich längere Haltbarkeit haben und auch sehr schnell in die verzehrsfertige Form zu überführen sind. Durch Fermentationen sind darüber hinaus, ähnlich wie bei Milch, völlig andersartige Lebensmittel zugänglich.

17.2.1 Trockengemüse

Das Trocknen der Gemüse bezweckt, den natürlichen Wassergehalt der Rohware unter die für das Bakterienwachstum kritische Grenze (12–15%) zu bringen und dabei die ernährungsphysiologisch wichtigen Bestandteile möglichst

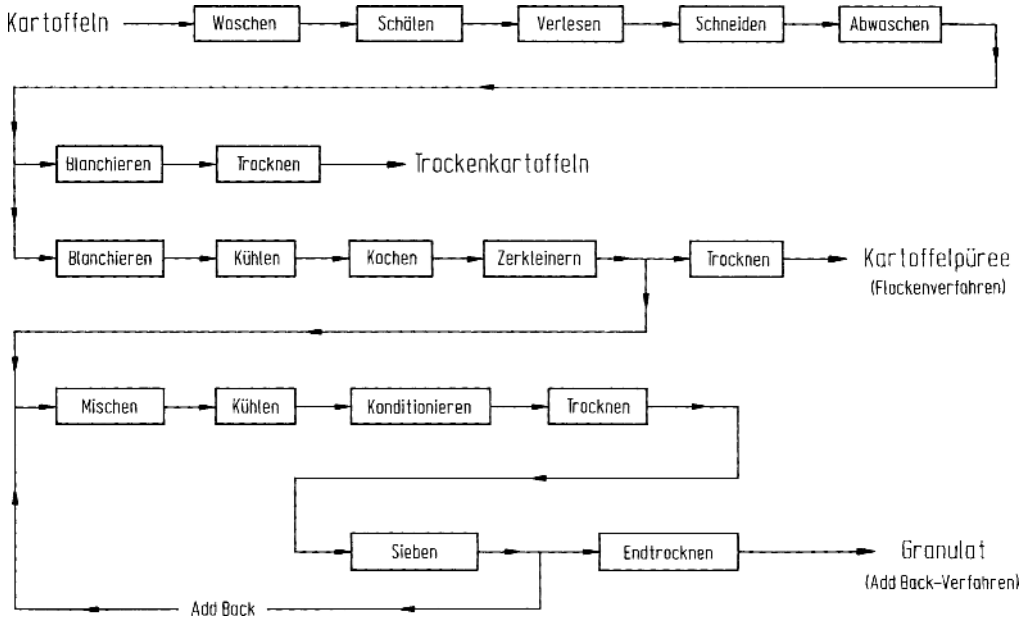


Abb. 17.4. Herstellung von Trockenkartoffeln, Kartoffelpüreeflocken und Kartoffelgranulat

wenig zu schädigen, Geschmack, Aroma und Aussehen weitgehend zu erhalten und schließlich die Regenerierung beim Wiederaufquellen mit Wasser optimal zu gestalten.

Der Trockenprozeß bringt allerdings eine Reihe von Veränderungen mit sich. Zunächst tritt eine Konzentrierung der Hauptkomponenten Eiweiß, Kohlenhydrate und Mineralstoffe ein, wobei chemische Umsetzungen nicht zu vermeiden sind. Die Lipide sind reich an Linolsäure, häufig auch an Linolensäure. Sie unterliegen Autoxidationsreaktionen und verursachen trotz ihrer meist nur geringen Menge „heuartige" und „ranzige" Aromafehler. Aminoverbindungen und Kohlenhydrate reagieren im Sinne der *Maillard*-Reaktion unter Dunkelfärbung und unter Bildung neuer Aromastoffe (cf. 4.2.4.4). Die Vitamine erfahren z.T. starken Abbau. Die vorhandenen flüchtigen Aroma- und Geschmacksstoffe gehen weitgehend verloren.

Zur Herstellung von Trockenprodukten wird Gemüse gewaschen, geschält bzw. geputzt und gegebenenfalls geschnitten oder gewürfelt. Meist wird zur Enzyminaktivierung 2–7 min mit heißem Wasser oder Dampf blanchiert. Eine Behandlung mit SO_2 kann sich anschließen.

Die Trocknung erfolgt meist in Band- oder Kanaltrocknern bei 55–60 °C auf Restwassergehalte von 4–8%. Flüssige oder pastenartige Güter (z.B. Kartoffelpüree, Tomatenpüree) werden in Sprüh- oder Walzentrocknern, spezielle Güter auch in Wirbelbetttrocknern verarbeitet. Die Gefriertrocknung führt zu sehr hochwertigen Produkten (gute Formerhaltung), die infolge ihrer lockeren porösen Struktur auch ausgezeichnet rehydratisierbar sind. Bestimmte Gemüse für Trockensuppen (z.B. Erbsen, Blumenkohl) werden auf diese Weise hergestellt.

Zur Herstellung von Kartoffeltrockenprodukten werden die Knollen geschält, geputzt, in Streifen, Würfel oder Scheiben geschnitten und nach dem Dämpfen getrocknet. Für Kartoffelpüreeflocken oder Kartoffelgranulat (Abb. 17.4) werden die gedämpften Streifen zwischen Walzen zerdrückt, wobei die Zellwände möglichst wenig geschädigt werden sollen, da sonst bei der Zubereitung, infolge starker Verkleisterung ausgetretener Stärke, ein Produkt mit unbefriedigender Konsistenz resultiert. Beim Flockenverfahren wird der Kartoffelbrei auf Walzen getrocknet, bei der Herstellung von Granulat in einem Stromtrockner. Da das letztere Trocknungsverfahren ein rieselfähiges Pro-

dukt erfordert, wird dem Brei bereits getrocknetes Pulver mit 12–15% Wasser im Verhältnis 1 : 2 zugemischt (Add Back-Verfahren). Die erhaltene Mischung wird dann in einem Fließbetttrockner auf einen Endwassergehalt von 6–8% gebracht.
Trockengemüse bedarf als licht-, luft- und wasserdampfempfindliches Material sorgfältiger Verpackung, die in Wachspapier, Zellglas oder Mehrschichtfolien, auch in Blechbehältnissen erfolgt, z.T. unter Stickstoff oder im Vakuum. Die Trockenprodukte werden z.T. vor der Verpackung gepreßt.

17.2.2 Gemüsesterilkonserven

Die Haltbarmachung von Gemüse durch Hitzesterilisieren hat von allen Verarbeitungsverfahren nach wie vor die größte Bedeutung. Ausgesuchte, frisch geerntete Ware wird, wie bei Trockengemüse beschrieben, vorgerichtet und blanchiert. Das Blanchieren bezweckt hier außer der Enzyminaktivierung die Entfernung unerwünschter Geschmacksstoffe (Kohlarten), die Eliminierung der im Gewebe eingeschlossenen Luft und ein Schrumpfen bzw. Erweichen der Rohware, so daß die Packungsdichte größer wird.
Als Aufgußflüssigkeit dient oft 1–2%ige Natriumchloridlösung, bisweilen werden Zucker (Erbsen, Rote Beete, Tomaten, Süßmais), Citronensäure (bis 0,05%; z.B. bei Schwarzwurzeln, Sellerie, Blumenkohl und Puffbohnen), Calciumsalze zur Festigung des Gewebes (Tomaten, Blumenkohl) oder Mononatriumglutamat (100–150 mg pro Kilogrammdose) zur Geschmacksabrundung zugegeben.
Die Sterilisation erfolgt in Autoklaven, die nach der Wärmeübertragung in Vollwasser-, Halbwasser- und Dampfautoklaven und nach der Betriebsart in Stand- und Rotationsautoklaven unterteilt werden können. Rotationsautoklaven lassen sich auch für den kontinuierlichen Betrieb auslegen, indem Dosenein- und -austritt über Schleusen ohne Druck- und Dampfverlust gewährleistet wird. Der Vorteil der Rotationserhitzung liegt in der schnelleren und gleichmäßigeren Erhitzung des Produktes. Nach dem Erreichen des notwendigen Sterilisationseffektes wird schnell abgekühlt, um eine übermäßige Nacherhitzung zu vermeiden.
Wie bei der Sterilisation anderer Lebensmittel ist auch bei Gemüse ein Trend zur Anwendung höherer Temperaturen und kürzerer Zeiten (HTST-Sterilisation) zu beobachten, da Produkte besserer Qualität (Konsistenz, Farbe, Aroma) erhalten werden. Temperaturen und Erhitzungszeiten richten sich nach Art und Konsistenz der Gemüse, Größe der Behältnisse und nach dem Behältnismaterial und müssen von Fall zu Fall auf Grund von exakten Temperaturmessungen im Sterilisationsgut während der Sterilisation festgelegt werden.
Der ernährungsphysiologische Wert der Hauptbestandteile (Eiweißstoffe und Kohlenhydrate) erleidet durch die übliche Hitzesterilisierung keine wesentliche Einbuße. Schädigungen durch den Umsatz zwischen Aminosäuren und reduzierenden Zuckern treten zwar ein, sind aber bei den geringen, für die Gesamternährung nicht bedeutungsvollen Mengen der genannten Inhaltsstoffe nicht gravierend.
Anders ist dies bei den Vitaminen (cf. 6.1). Carotin als fettlösliches Provitamin A wird durch den Wasch- und Blanchierprozeß nicht betroffen und durch die Dosenkonservierung nur mäßig geschädigt (zu etwa 5–30%). Vom Vitamin B_1 bleiben die in Karotten und Tomaten enthaltenen Mengen praktisch erhalten, für andere Gemüse liegen die Verluste zwischen 10 und 50% (grüne Bohnen, Erbsen und Spargel). Hoch sind die Verluste bei Spinat (66%), der eine große Oberfläche aufweist. Vitamin B_2 wird vor allem im Blanchierprozeß zu 5–25% ausgelaugt, bei der weiteren Verarbeitung dagegen nur wenig geschädigt. Ähnlich verhält sich Nicotinsäure. Verluste an Vitamin C sind durch die Wasserlöslichkeit sowie den enzymatischen und chemischen Abbau (bes. bei Gegenwart von Schwermetallspuren) bedingt. Beim gesamten Konservierungsprozeß bleibt Vitamin C zu 55–90% (Spargel, Erbsen und grüne Bohnen) erhalten. Mehrjährige Lagerung von Konserven bewirkt im allgemeinen zusätzliche Vitaminverluste von rund 20%.

17.2.3 Tiefgefrorenes Gemüse

Unter den Produktgruppen der Tiefkühlkost kommt den Gemüseprodukten mit einem Anteil von mehr als 50% eine große Bedeutung zu.

Für das Einfrieren besonders geeignet sind Bohnen, Erbsen, Paprika, Rosenkohl, Steinpilze und Tomatenmark, Karotten und verschiedene Kohlarten, ungeeignet sind Rettiche, Radieschen, Blattsalate oder ganze Tomaten.

Die möglichst hochwertige Rohware wird nach entsprechender Zurichtung zur Ausschaltung von Enzymen durch Behandlung mit kochendem Wasser (1,5–4 min) oder mit strömendem Dampf (2–5 min) blanchiert. Die Blanchierzeiten sind im allgemeinen niedriger als bei den Naßkonserven, variieren je nach Art, Reife und Größe des Gemüses und werden zur Verhinderung des Auslaugens möglichst kurz gehalten. Dampfblanchieren gilt gegenüber der Wasserblanchierung als schonender. Die zur Enzyminaktivierung notwendige Blanchierzeit wird durch die Messung der Inaktivierungsgeschwindigkeit eines Indikatorenzyms festgelegt (cf. 2.5.4.4).

Unmittelbar nach dem Blanchieren wird das Gemüse abgekühlt, dann bei −40 °C oder tieferen Temperaturen eingefroren und im allgemeinen bei −18 °C bis −20 °C gelagert. Das Einfrieren erfolgt überwiegend mit konventionellen Gefriertechniken durch indirekte Kälteübertragung in Platten- und Luftgefrierapparaten. Kryogene Gefriertechniken haben zur Zeit noch keinen nennenswerten Anteil an der Gemüseverarbeitung.

Beim Einfrieren bleibt der Nährstoffgehalt der Gemüse weitgehend erhalten. Vitamin A und Carotin werden bei geeigneter Blanchierung während des Gefrierens, der Tieftemperaturlagerung und des Auftauens im allgemeinen nur wenig geschädigt (Spinat, Erbsen, Bohnen) oder erleiden mäßige Verluste (Spargel). Verluste an Vitaminen der B-Gruppe sind in erster Linie durch die vorbereitenden Maßnahmen bedingt (Waschen, Blanchieren), im übrigen tritt kaum Minderung ein. Für Vitamin C besteht gleichfalls die Gefahr der Extraktion durch Wasser oder Dampf. Im Gefrierprozeß wird es nicht geschädigt, auch nicht oder nur unwesentlich beim Auftauen. Entscheidend für die Erhaltung des Vitamins C sind sorgfältiges Blanchieren und tiefe Lagertemperaturen (Abb. 17.5 und 17.6).

Bei tiefgefrorenem Gemüse können irreversible Konsistenzänderungen auftreten. Bekannte Erscheinungen sind Weich-, Zäh- und Schlaffwerden (Bohne, Gurke, Möhre, Schwarzwurzel), Ausbildung einer zähen, gummiartigen (Spargel) oder pappig-wattigen Struktur (Sellerie, Kohlrabi) und Verhärtung der Schale (Erbse).

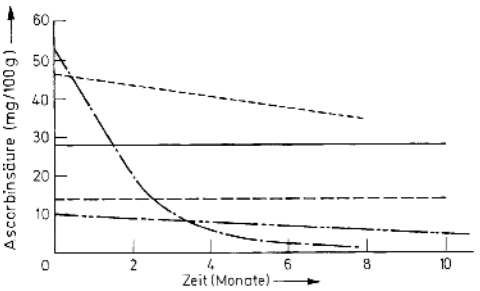


Abb. 17.5. Veränderung des Vitamin C-Gehaltes beim Lagern von gefrorenem Gemüse (−21 °C) —— Erbsen vorgebrüht, – – – Bohnen vorgebrüht, — · · — · · — Bohnen roh, — · —· Spinat roh, - - - - - Spinat vorgebrüht (nach *W. Heimann*, 1958)

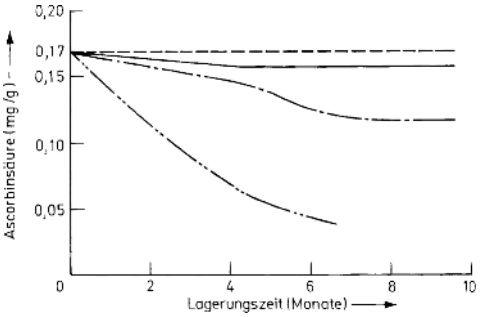


Abb. 17.6. Verluste an Ascorbinsäure in Gefriererbsen bei verschiedenen Lagertemperaturen. – – – –40 °C, —— –18 °C, —·—· –12 °C, —··—··— –9 °C (nach *Schormüller*, 1966)

17.2.4 Gärungsgemüse

Zur Herstellung solcher Produkte überläßt man Gemüse (Weißkohl, grüne Bohnen, Gurken u.a.) einer spontanen Milchsäuregärung. Diese erniedrigt den pH-Wert, hindert das Wachstum schädlicher, säureempfindlicher Mikroorganismen, bewirkt gleichzeitig enzymatische Lockerung des Zellgefüges und damit bessere Verdaulichkeit und Bekömmlichkeit. Verwendung von Salz wirkt zusätzlich konservierend. Die saure Reaktion des Mediums trägt zur weitgehenden Erhaltung von Vitamin C bei.

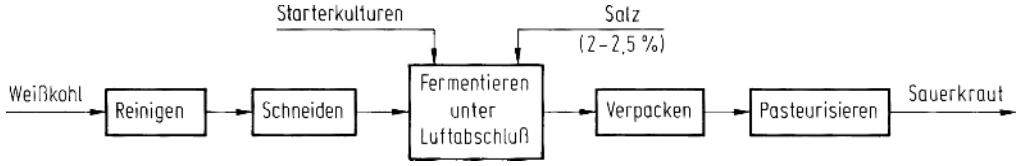


Abb. 17.7. Herstellung von Sauerkraut

Während man bei den bisher besprochenen Konservierungsarten danach strebt, die spezifischen Geruchs- und Geschmacksstoffe des Ausgangsmaterials zu erhalten, oder sich bemüht, verlorengegangene Aromakomponenten wieder zu regenerieren, ist die Herstellung von Gärungsgemüse mit der Entwicklung eines neuartigen, typischen Aromas verbunden.

17.2.4.1 Saure Gurken (Salzgurken, Salzdillgurken)

Die noch unreifen Gurken werden unter Zusatz von Dillkraut und gegebenenfalls auch anderen Gewürzen (Weinblätter, Bohnenkraut, Lorbeerblätter) in 4–6%ige Kochsalzlösung eingelegt, manchmal auch trocken eingesalzen, meist vorher angestochen (gestichelt) und unterliegen dann, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Glucose, bei 18–20 °C einer Milchsäuregärung, bei der neben CO_2 flüchtige Säuren, Alkohol und geringe Mengen verschiedener Aromastoffe entstehen. Beteiligt sind homo- und heterofermentative Milchsäurebakterien wie *Lactobacillus plantarum, L. brevis* und *Pediococcus cerevisiae. Leuconostoc mesenteroides* spielt bei Salzgurken im Gegensatz zu Sauerkraut keine große Rolle. Neben Milchsäurebildnern kommen auch Hefen und *Enterobacter spp*. vor. Die zunächst gebildete Milchsäure (0,5–1%) wird in der späten Gärphase teilweise durch Hefen der Kahmhaut oxidativ verbraucht, wodurch der ursprüngliche pH-Wert des Gärmediums (3,5–3,8) schwach ansteigt.
Neben der Spontangärung sind kontrollierte Gärungen unter Beimpfung mit *Lactobacillus plantarum* und *Pediococcus cerevisiae* üblich.

17.2.4.2 Andere Gemüsearten

Grüne Bohnen, Möhren, Kohlrabi, Sellerie, Spargel, Kohlrüben u.a. werden ähnlich wie Gurken verarbeitet. Rheinische Brühbohnen sind mit Salz (2,5–3%) eingeschnittene, einer Milchsäuregärung unterworfene grüne Bohnen, die bei etwa 20 °C vergoren und als Faß- wie auch als Dosenware gehandelt werden.
Manche gesäuerte Gemüse, vor allem solche, die nicht blanchiert oder vorgekocht wurden, werden beim späteren Kochen nicht weich.

17.2.4.3 Sauerkraut

Die Herstellung von Sauerkraut durch Milchsäuregärung (Abb. 17.7) ist Jahrtausende alt; daneben war früher auch das Einlegen von Kohl in saurem Wein oder Essig üblich.
Der in 0,75–1,5 mm dicke Streifen geschnittene ausgereifte feste Weißkohl wird mit etwa 1,8–2,5 Gew.-% Kochsalz in mit Epoxidharzen beschichtete Betonbehälter oder in glasfaserverstärkte Polyestertanks schichtenweise möglichst fest eingebracht und bei 18–24 °C über 3–6 Wochen der spontanen oder gelenkten Milchsäuregärung überlassen, die in den ersten 48 h zu einem großen pH-Abfall von 6,2 auf 4,2 bis 3,7 führt und damit eine Entwicklung störender Mikroorganismen verhindert.
Die erste Phase der Gärung wird weitgehend durch *Leucostonoc mesenteroides* bestimmt, daneben auch durch *Lactobacillus brevis*. Später kommen homofermentative Organismen wie *Lactobacillus plantarum* und *Pediococcus cerevisiae* dazu.
Die entstehende Säuremenge ist weitgehend abhängig vom ursprünglichen Zuckergehalt des Kohls. Bei schlecht gärendem Kohl wird deshalb zuweilen Zucker (1%) zugegeben. Neben den genannten Lactobacillen sind an der Gärung auch Hefen beteiligt; als Gärprodukte entstehen Milch- und Essigsäure (im Verhältnis 4:1 bis 6:1), Alkohol (0,2–0,8%), CO_2, Mannit (aus Fructose) und, vor allem im Stadium der Vor-

gärung, Aromastoffe. Nach Ablauf der Gärung liegt der pH-Wert des Sauerkrautes bei etwa 3,6. Milchsäurewerte unter 6 g/l weisen auf nicht genügend vergorenes Kraut hin.

Das Fertigprodukt wird in Fässern unter Lake gehalten. Es erfolgt auch Abfüllung in Dosen, die bei 70 °C exhaustiert und bei 95–100 °C sterilisiert werden. Daneben wird Sauerkraut auch in Kleinpackungen aus Kunststoffolien und in Kunststoffbehältern vertrieben. Mildsaures Kraut, vor allem in Süddeutschland bevorzugt, wird durch Unterbrechung der Gärung vor dem vollständigen Zuckerabbau erzeugt. Durch Pasteurisieren für längere Zeit haltbargemacht, soll es noch eindeutig sauer schmecken.

Es ist teilweise üblich, den Sauerkohl durch Zusatz von Zucker, Wacholderbeeren, Kümmel, Dillsamen u.a. zu würzen. Weinsauerkraut ist Gärgemüse, dem nach der Gärung mindestens 1 l Wein auf 50 kg Sauerkohl zugesetzt wurde.

Abgetropftes Sauerkraut enthält im Mittel 90,7% Wasser, 1,5% Stickstoffsubstanz, 0,3% Lipide, 3,9% Kohlenhydrate, 1,1% Rohfaser, 0,6% Mineralstoffe (ohne Kochsalz), 0,8–3,3% Kochsalz, 1,4–1,9% titrierbare Säure (berechnet als Milchsäure, davon 0,28–0,42% Essigsäure) und 0,29–0,61% Alkohol. In geringen Mengen kommen Ameisen-, n-Heptan- und n-Octansäure, Methanol, das für die Mundigkeit wichtige Dextran und Mannit vor. Vitamin C (10–38 mg/100g) wird bei Zubereitung im Dampftopf praktisch nicht, bei mehrmaligem Aufwärmen zu etwa 30% zerstört.

17.2.4.4 Tafeloliven

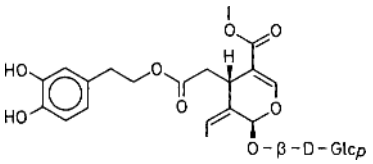
Zu den Tafeloliven gehören neben den grünen, milchgesäuerten Oliven die schwarzen, milchgesäuerten Oliven und die schwarzen unvergorenen Oliven. Tabelle 17.20 informiert über die Zusammensetzung des Fruchtfleisches von frischen und grünen, milchsauren Oliven.

Zur Herstellung von grünen, milchsauren Oliven werden die Früchte im gelbgrünen bis gelben Zustand geerntet und 6–10 h in 1,3–2,6%ige NaOH eingelegt. Dabei wird der größte Teil des Bitterstoffs Oleuropein (Formel 17.24) hydrolysiert.

Tabelle 17.20. Zusammensetzung[a] des Fruchtfleisches von frischen (1) und grünen, milchsauren Oliven (2)

Bestandteil	1	2
Wasser	50–75	61–81
Lipide	6–30	9–28
Red. Zucker	2–6	
Nichtred. Zucker	0,1–0,3	
Rohprotein	1–3	1–1,5
Rohfaser	1–4	1,4–2,1
Asche	0,6–1	4,2–5,5
Sonstige Komponenten	6–10	

[a] Gewichts-%.



(17.24)

Anschließend werden die Oliven mit Wasser gewaschen und in 10–12%iger NaCl-Lösung einer spontanen Milchsäuregärung überlassen. Die Gärung wird in mit Epoxidharzen beschichteten Betonbehältern oder in mit Glasfasern verstärkten Polyestertanks durchgeführt. Beteiligt sind in den ersten Gärungsstadien *Pediococcus* und *Leuconostoc spp.*, später *Lactobacillus spp. (L. plantarum)*, daneben auch Hefen. Nach beendeter Gärung werden die Oliven in der Lake belassen oder unter Verwendung frischer Salzlösung in Kleinpackungen abgefüllt und pasteurisiert. Vor dem Abpacken werden die Oliven meist entsteint und gefüllt (Paprika, Sardellen, Mandeln, Kapern, Zwiebeln). Das Endprodukt hat einen pH-Wert von 3,8–1,2 und enthält 0,8–1,2% Milchsäure. Die Salzkonzentration sollte bei mindestens 7%, für länger lagerfähige Produkte bei 8% und mehr liegen.

Zur Herstellung von schwarzen, milchsauren Oliven werden reife, violette bis schwarze Früchte nach dem Waschen direkt in 8–10%iger Salzlösung einer spontanen Milchsäuregärung überlassen. Beteiligt sind Lactobacillen und Hefen. Normalerweise dominieren die Hefen. Die Gärung verläuft langsam, da die Schale der Oliven nicht so permeabel ist wie nach einer Alkalibe-

handlung. Nach beendeter Gärung wird in Glas- oder Plastikbehälter abgefüllt und pasteurisiert. Das Endprodukt hat einen pH-Wert von 4,5–4,8 und enthält 0,1–0,6% Milchsäure. Die Salzkonzentration liegt bei 6–9%.
Zur Herstellung von schwarzen, unvergorenen Oliven werden die reifen Früchte 3–5mal in 1–2%ige NaOH eingelegt. Zwischendurch werden sie gewaschen und dabei gut belüftet, um das Fruchtfleisch durch intensive Phenoloxidation gleichmäßig schwarz einzufärben. Dem letzten Waschwasser wird zur Farbstabilisierung Eisengluconat zugesetzt. Die Oliven werden anschließend in 3%ige NaCl-Lösung abgepackt und sterilisiert. Das Produkt hat einen pH-Wert von 5,8–7,9 und enthält 1–3% Kochsalz.

17.2.4.5 Fehlerhafte Gärprodukte

Saure Gurken werden oft weich, verursacht durch gurkeneigene oder mikrobielle pektinolytische Enzyme. Sie verfärben sich z.T. auch bräunlich bis schwärzlich, hervorgerufen durch Eisensulfidbildung oder durch schwarze, von Mikroorganismen (*Bacillus nigrificans*) erzeugte Pigmente. Das „Hohlwerden" der Gurken beruht auf gasbildenden Mikroorganismen (Hefen, *Enterobacter spp.*), die durch Sorbinsäure weitgehend ausgeschaltet werden können.
Sauerkraut erleidet Dunkelfärbung durch chemisch oder enzymatisch bedingte Oxidationen, wenn durch fehlende Brühe die Oberfläche des Produktes freiliegt. Rot- und Graufärbungen werden durch Hefen (wahrscheinlich *Rhodotorula*) und auch durch *Lactobacillus brevis* unter aeroben Bedingungen verursacht. Reduktionsmittel wie Cystein und Ascorbinsäure wirken den Verfärbungen entgegen. Weichwerden tritt ein, wenn zu hohe Gärtemperaturen herrschen, die Luft Zutritt erhält, die Salzzugabe zu gering oder, durch fehlerhafte Gärführung, der Milchsäuregehalt zu niedrig ist. Außer durch Fehlgärungen kann Sauerkraut auch durch Schimmelpilz- und Kahmhefenbefall (Luftsauerstoff) sowie durch Fäulnis (mangelnder Schutz durch zu wenig Salzbrühe) verderben.
Niederkettige Fettsäuren wie Propionsäure und Buttersäure bedingen ein Fehlaroma.

17.2.5 Essiggemüse

Als Essiggemüse bezeichnet man Produkte, die durch Übergießen des Materials mit oft vorgekochtem heißen Essig hergestellt werden. Als Gemüsearten dienen Gurken, Rote Rüben, Perl- und Silberzwiebeln, Paprika und Gemüsemischungen, die außer den genannten Gemüsearten Blumenkohl, Karotten, Zwiebeln, Erbsen, Pilze (vor allem Steinpilze, Champignons, Reizker, Hallimasch und Kremplinge), Spargel, Maiskolben, Sellerie, Petersilienwurzel, Pastinak, Schwarzwurzeln, Kohlrabi, Kürbis und Peperoni enthalten.
Zur Herstellung wird die Rohware mit einem Aufguß von 2,5%igem Essig versehen. Zusätze von Speisesalz, Gewürzen und Kräutern, Kräuterauszügen, Zucker und Konservierungsmitteln sind üblich. Man unterscheidet nach Art der Gemüse und ihrer Zubereitung Einzelgemüse in Essig (Essiggurken, Pfeffergurken, Cornichons, Senfgurken, sterilisierte Delikateß- und Gewürzgurken), außerdem Gemüsemischungen in Essig wie die z.T. aus frischen, z.T. aus vorkonservierten Bestandteilen (unzerteilte Gurken, Blumenkohl, Zwiebeln, zarte Maiskölbchen und Paprika) hergestellten „Mixed Pickles".

17.2.6 Salzgemüse

Unter Salzgemüse versteht man Produkte, bei denen Gemüse durch Zusatz von Salz, meist nach vorhergehender Blanchierung, jedoch ohne gleichzeitige Gärung haltbar gemacht wird. Salzgemüse sind für die Weiterverarbeitung bestimmte Halberzeugnisse.
Salzspargel hat z.B. für die Herstellung von „Leipziger Allerlei" und von Frischgemüsemischungen Bedeutung und wird durch Zusatz von 20% Salz zum frischen Spargel gewonnen. Auch die Herstellung von Salzbohnen spielt eine Rolle. Die blanchierten oder nichtblanchierten Bohnen werden mit Salzlake oder mit 10–12% festem Kochsalz (Salzstreu) eingelegt und müssen gleich anderem Salzgemüse vor dem Verzehr gründlich gewässert oder mit heißem fließendem Wasser durchgespült werden. In gleicher Weise salzt man andere zur Weiterverarbeitung (z.B. auf „Mixed Pickles") bestimmte Gemüsearten (Blu-

menkohl, Kohlrabi, Karotten, Perlzwiebeln und Cornichons) ein. Pilze (Morcheln u.a.) werden vor allem in Polen und Rußland eingesalzen.

17.2.7 Gemüsesäfte

Das Gemüse wird geputzt, gewaschen, meist blanchiert und in einer Mühle zerkleinert. In einigen Fällen, z.B. bei Tomaten, wird auch zuerst zerkleinert und der resultierende Brei dann einige Zeit auf Temperaturen $> 70\,^{\circ}C$ erhitzt. Der Saft wird in Pressen oder Zentrifugen abgetrennt. Ein Zusatz von 0,25–1% NaCl ist üblich. Säfte, die nicht sauer sind, werden zum Teil mit Milchsäure oder Citronensäure versetzt. Zur Haltbarmachung werden die Produkte in Plattenerhitzern einer Pasteurisierung unterworfen.
Auf Saft verarbeitet werden in erster Linie Tomaten, aber z.B. auch Gurken, Möhren, Rettiche, Rote Rüben, Sauerkraut, Sellerie und Spinat.

17.2.8 Gemüsemark

Es handelt sich um, gegebenenfalls von Schalen und Samen befreiten, fein passierten und eingedickten Gemüsebrei. Die größte Bedeutung hat Tomatenmark, das durch Eindampfen von Tomatenpulpe oder -saft erhalten wird und je nach Produkt 14–36% Trockenmasse und 0,8 bis 2% NaCl enthält.
Tomatenketchup wird durch intensives Vormischen von Tomatenmark (28%ig oder 38%ig), Essig, Wasser, Zucker, Gewürzen und Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls anschließende Feinhomogenisation über Kolloidmühlen hergestellt. Die meist batchweise geführten Ansätze werden über einen Plattenwärmeaustauscher (90 °C) und über die Haltestrecke einer Entgasungseinrichtung der Heißabfüllung mit nachgeschalteter Abkühlung zugeführt. Durch zu lange Hitzeeinwirkung können Fehler wie Karamelisierung, Farbveränderung und bitterer Geschmack bewirkt werden. Da das Produkt zur Separation neigt, die bei ungenügender Entgasung besonders an Luftblasen auftritt, ist eine ausreichende Viskosität wichtig. Bei guter Erhaltung des natürlichen Pektingehaltes (z.B. durch Hot break-Tomatenpüree) ist die Verwendung von Verdickungsmitteln unnötig. Die gefüllten Flaschen werden oft über Kopf gelagert, um den relativ häufigen Defekt „black neck“, eine Bräunung am Hals der Flasche auf Grund eines zu hohen Luftanteils im Kopfraum, zu verhindern.
Erzeugnisse aus anderen Gemüsen spielen vor allem in der Säuglingsernährung eine Rolle.

17.2.9 Gemüsepulver

Gemüsepulver werden durch Trocknung von Gemüsesäften mit oder ohne Zusatz von Trokkenhilfsmitteln (Stärke, Stärkeabbauprodukte) auf einen Restwassergehalt von ca. 3% gewonnen. Übliche Verfahren sind Sprühtrocknung, Vakuumwalzentrocknung und Gefriertrocknung. Die größte Bedeutung hat Tomatenpulver. Andere Gemüsepulver, z.B. aus Spinat oder Roten Rüben, dienen z.T. zur Färbung anderer Lebensmittel.

17.3 Literatur

Adler, G.: Kartoffeln und Kartoffelerzeugnisse. Verlag Paul Parey: Berlin. 1971

Bötticher, W.: Technologie der Pilzverwertung. Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1974

Buttery, R.G., Teranishi, R., Flath, R.A., Ling, L.C.: Fresh tomato volatiles. Composition and sensory studies. ACS Symposium Series 388, American Chemical Society, Washington, DC 1989, pp. 213

Elbe, J.H. von: Influence of water activity on pigment stability in food products. In: Water Activity: Theory and Applications to Food (Eds.: Rockland, L.B., Beuchat, L.R.) Marcel Dekker, Inc.: New York. 1987

Fenwick, G.R., Griffiths, N.M.: The identification of the goitrogen, (-)5-vinyloxazolidine-2-thione (goitrin), as a bitter principle of cooked Brussels sprouts (*Brassica oleracea* L. var. *gemmifera*). Z. Lebensm. Unters. Forsch. *172*, 90 (1981)

Fernández Díez, M.J.: Olives. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 379, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Fischer, K.-H., Grosch, W.: Volatile compounds of importance in the aroma of mushrooms (*Psalliota bispora*). Lebensm. Wiss. Technol. *20*, 233 (1987)

Granvogl, M., Christlbauer, M., Schieberle, P.: Quantitation of the intense aroma compound 3-mercapto-2-methylpentan-1-ol in raw and processed onions (*Allium cepa*) of different origins and in other Allium varieties using a stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. *52*, 2797 (2004)

Grosch, W.: Aromen von gekochten Kartoffeln, Trockenkartoffeln und Pommes frites. Kartoffelbau *50* (9/10), 362 (1999)

Hadar, Y., Dosoretz, C.G.: Mushroom mycelium as a potential source of food flavour. Trends in Food Science & Technology *2*, 214 (1991)

Maga, J.A.: Potato flavor. Food Reviews International *10*, 1 (1994)

Mutti, B., Grosch, W.: Potent odorants of boiled potatoes. Nahrung/Food *43*, 302 (1999)

Ross, A.E., Nagel, D.L., Toth, B.: Evidence for the occurrence and formation of diazonium ions in the *Agaricus bisporus* mushroom and its extracts. J. Agric. Food Chem. *30*, 521 (1982)

Rotzoll, N., Dunkel, A., Hofmann, T.: Quantitative studies, taste reconstitution, and omission epxeriments on the key taste compounds in morel mushrooms (*morchella deliciosa* Fr.). J. Agric. Food Chem. *54*, 2705 (2006)

Salunkhe, D.K., Do, J.Y.: Biogenesis of aroma constituents of fruits and vegetables. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *8*, 161 (1977)

Schobinger, U.: Frucht- und Gemüsesäfte, Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1978

Shah, B.M., Salunkhe, D.K., Olson, L.E.: Effects of ripening processes on chemistry of tomato volatiles. J. Am. Soc. Hortic. Sci. *94*, 171 (1969)

Stamer, J.R.: Lactic acid fermentation of cabbage and cucumbers. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 365, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Talburt, W.F., Smith, O.R.A.: Potato Processing. AVI Publ., Westport, CT 1975

Tiu, C.S., Purcell, A.E., Collins, W.W.: Contribution of some volatile compounds to sweet potato aroma. J. Agric. Food Chem. *33*, 223 (1985)

Whitfield, F.B., Last, J.H.: Vegetables. In: Volatile compounds in foods and beverages (Maarse, H., Ed.) Marcel Dekker, Inc.: New York 1991

18 Obst und Obstprodukte

18.1 Obst

18.1.1 Einführung

Als Obst werden Früchte bzw. Scheinfrüchte sowie Samen kultivierter und wildwachsender, mehrjähriger Pflanzen bezeichnet. Eine in der Praxis übliche Einteilung unterscheidet Kernobst, Steinobst, Beerenobst, Südfrüchte, Schalenobst und Wildfrüchte. In Tab. 18.1 sind die wichtigsten Obstarten aufgeführt mit Hinweisen auf die botanische Systematik und die Verwendung. Tab. 18.2 orientiert über die Obsterzeugung.

18.1.2 Zusammensetzung

Die Zusammensetzung von Obst kann in Abhängigkeit von Sorte und Reifezustand stark schwanken. Die folgenden Werte können deshalb nur zur Orientierung dienen. Aus Tab. 18.3 folgt, daß die Trockenmasse von Obst (Kern-, Stein-, Beerenobst und Südfrüchte) meist zwischen 10 und 20% liegt. Hauptbestandteile sind Zucker, Polysaccharide und organische Säuren, während Stickstoffverbindungen und Lipide zurücktreten. Unter den Nebenbestandteilen haben Farbstoffe und Aromastoffe für den Genußwert, Vitamine und Mineralstoffe für den Nährwert besondere Bedeutung. Schalenobst hat eine stark abweichende Zusammensetzung (Tab. 18.4). Der Wassergehalt liegt unter 10%, der Gehalt an Stickstoffverbindungen um 20%, der an Lipiden um 50%.

18.1.2.1 Stickstoffverbindungen

Obst enthält 0,1–1,5% Stickstoffverbindungen. Davon sind 35–75% Proteine. Auch freie Aminosäuren sind stark vertreten. Alle anderen Stickstoffverbindungen treten zurück. Auf die Sonderstellung des Schalenobstes mit seinem hohen Proteinanteil wurde bereits hingewiesen.

18.1.2.1.1 Proteine, Enzyme

Bei der Proteinfraktion, die in Abhängigkeit von Obstart und Reifezustand großen Veränderungen unterworfen ist, handelt es sich größtenteils um Enzyme. Neben Enzymen des Kohlenhydratstoffwechsels (z.B. pektinolytische Enzyme, Cellulasen, Amylasen, Phosphorylasen, Saccharasen, Enzyme des Pentosephosphatcyclus, Aldolase) sind Enzyme des Lipidstoffwechsels (z.B. Lipasen, Lipoxygenasen, Enzyme der Fettsäuresynthese), Enzyme des Proteinstoffwechsels (z.B. Proteinasen, Transaminasen), Enzyme des Citrat- und Glyoxylatcyclus sowie viele weitere Enzyme (z.B. saure Phosphatasen, Ribonucleasen, Esterasen, Katalasen, Peroxidasen, Phenoloxidasen, O-Methyltransferasen) vorhanden.
Die Protein- und Enzymmuster, die z.B. bei elektrophoretischer Trennung erhalten werden, sind im allgemeinen sehr typisch und können zur analytischen Differenzierung von Arten und Sorten herangezogen werden. Abb. 18.1 zeigt Proteinmuster verschiedener Weintraubensorten, Abb. 18.2 Enzymmuster verschiedener Erdbeerarten und -sorten.

18.1.2.1.2 Freie Aminosäuren

Im Durchschnitt entfallen 50% der löslichen Stickstoffverbindungen auf freie Aminosäuren. Die Aminosäuremuster sind für die Obstarten charakteristisch und können zur analytischen Kennzeichnung von Obstprodukten herangezogen werden. Tab. 18.5 gibt einige Zahlenwerte.
Neben den üblichen Proteinbausteinen kommen in Obst wie in anderen Pflanzengeweben auch Nichtprotein-Aminosäuren vor, so z.B. das toxische 2-(Methylencyclopropyl)-glycin (Tab. 17.5, 17.6; I) in Samen der Litchipflaume, das toxische Hypoglycin A (II) in der Akipflaume, 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure (X) in Apfel und Birne, trans-4-Methylprolin (XXII), 4-Hydroxy-methylprolin (XXIII-XXV) und

Tabelle 18.1. Obstarten

Nr.	Deutscher Name	Lateinischer Name	Familie/ Unterfamilie	Bemerkungen	Verwendung
Kernobst					
1	Apfel	*Malus sylvestris*	Rosaceae	Sammelbalgfrucht	roh, getrocknet, Mus. Apfelkraut, Gelee, Saft, Wein, Branntwein
2	Birne	*Pyrus communis*	Rosaceae	Sammelbalgfrucht	roh, getrocknet, Kompott, Branntwein
3	Quitte Apfelquitte Birnenquitte	*Cydonia oblonga* *var. maliformis* *var. pyriformis*	Rosaceae	Sammelbalgfrucht	Gelee, Zusatz zu Apfelmus
Steinobst					
4	Aprikose	*Prunus armeniaca*	Rosaceae	Steinfrucht	roh, getrocknet, Kompott, Marmelade, Saft, Same als Persipan, Branntwein
5	Pfirsich	*Prunus persica*	Rosaceae	Steinfrucht	roh, Kompott, Saft, Branntwein
6	Pflaume	*Prunus domestica*	Rosaceae	Steinfrucht	roh, getrocknet, Kompott, Mus, Marmelade, Branntwein
7	Sauerkirsche	*Prunus cerasus*	Rosaceae	Steinfrucht	(roh), Kompott, Marmelade, Saft, Branntwein
8	Süßkirsche	*Prunus avium*	Rosaceae	Steinfrucht	roh, kandiert, Kompott
Beerenobst					
9	Brombeere	*Rubus fruticosus*	Rosaceae	Sammelsteinfrucht	roh, Marmelade, Gelee, Saft, Wein, Likör, Branntwein
10	Erdbeere	*Fragaria vesca*	Rosaceae	Sammelnußfrucht	roh, Kompott, Marmelade, Branntwein
11	Heidelbeere	*Vaccinium myrtillus*	Ericaceae	Beere	roh, Kompott, Marmelade, Branntwein
12	Himbeere	*Rubus idaeus*	Rosaceae	Sammelsteinfrucht	roh, Marmelade, Gelee, Sirup, Branntwein
13	Johannisbeere, rot	*Ribes rubrum*	Saxifragaceae	Beere	roh, Gelee, Saft, Branntwein
14	Johannisbeere, schwarz	*Ribes nigrum*	Saxifragaceae	Beere	roh, Saft, Likör
15	Preiselbeere	*Vaccinium vitis-idaea*	Ericaeae	Beere	Kompott
16	Stachelbeere	*Ribes uva-crispa*	Saxifragaceae	Beere	unreif: Kompott, reif: roh, Marmelade, Saft
17	Weintraube	*Vites vinifera ssp. vinifera*	Vitaceae	Beere	roh, getrocknet (Rosine), Saft, Wein, Weinbrand
Südfrüchte Citrusfrüchte					
18	Apfelsine	*Citrus sinensis*	Rutaceae	Beere	roh, Saft
19	Grapefruit	*Citrus paradisi*	Rutaceae	Beere	roh, Saft
20	Kumquat	*Fortunella margarita*	Rutaceae	Beere	roh, Kompott, Marmelade
21	Mandarine	*Citrus reticulata*	Rutaceae	Beere	roh, Kompott
22	Pampelmuse	*Citrus maxima*	Rutaceae	Beere	roh, Saft
23	Pomeranze	*Citrus aurantium ssp. aurantium*	Rutaceae	Beere	kandiert (Orangeat), Marmelade
24	Zitrone	*Citrus limon*	Rutaceae	Beere	Saft
25	Zitronatzitrone	*Citrus medica*	Rutaceae	Beere	Fruchtschale: kandiert (Zitronat)

Tabelle 18.1. (Fortsetzung)

Nr.	Deutscher Name	Lateinischer Name	Familie/ Unterfamilie	Bemerkungen	Verwendung
Sonstige Südfrüchte					
26	Acerola	*Malpighia emarginata*	Malpighiaceae	Steinfrucht	roh, Kompott, Saft
27	Ananas	*Ananas comosus*	Bromeliaceae	Beerenfrucht-verband	roh, Kompott, Marmelade, Saft
28	Avocadobirne	*Persea americana*	Lauraceae	Steinfrucht	roh
29	Banane	*Musa*	Musaceae	Beere	roh, getrocknet, gekocht, gebraten
30	Cherimoya	*Annona cherimola*	Annonaceae	Sammelbeere	roh
31	Dattel	*Phoenix dactylifera*	Arecaceae	Beere	roh, getrocknet
32	Feige	*Ficus carica*	Moraceae	Steinfrucht-verband	roh, getrocknet, Marmelade, Dessertwein
33	Feigenkaktus	*Opuntia ficus-indica*	Cactaceae	Beere	roh
34	Guava	*Psidium guajava*	Myrtaceae	Beere	Kompott, Saft
35	Kakipflaume	*Diospyros kaki*	Ebenaceae	Beere	roh, kandiert, Kompott
36	Kiwifrucht	*Actinidia chinensis*	Actinidiaceae	Beere	roh, Kompott
37	Litchipflaume	*Litchi chinensis*	Sapindaceae	Samenobst	roh, getrocknet, Kompott
38	Mango	*Mangifera indica*	Anacardiaceae	Steinfrucht	roh, Kompott, Saft
39	Melone				
	Zuckermelone	*Cucumis melo*	Cucurbitaceae	Beere	roh
	Wassermelone	*Citrullus lanatus*	Cucurbitaceae	Beere	roh
40	Papaya	*Carica papaya*	Caricaceae	Beere	roh, Kompott, Saft
41	Passionsfrucht	*Passiflora edulis*	Passifloraceae	Samenobst	roh, Saft
42	Röhrenmanna	*Cassia fistula*	Caesalpiniaceae	Fruchthülse	roh
Schalenobst					
43	Cashewnuß	*Anacardium occidentale*	Anacardiaceae	Samenobst	geröstet
44	Erdnuß	*Arachis hypogaea*	Fabaceae	Same aus Nuß	geröstet und gesalzen
45	Haselnuß	*Corylus avellana*	Betulaceae	Same aus Nuß	roh, in Back- und Süßwaren (Nougat, Krokant)
	Türkische Hasel	*Corylus colurna*			
46	Mandel	*Prunus dulcis*	Rosaceae	Same aus Steinfrucht	
	Süßmandel	*var. dulcis*			in Back- und Süßwaren (Marzipan)
	Bittermandel	*var. amara*			zur Aromatisierung von Back- und Süßwaren
47	Paranuß	*Bertholletia excelsa*	Lecythidaceae	Same aus Kapsel	roh
48	Pistazie	*Pistacia vera*	Anacardiaceae	Same aus Steinfrucht	roh, gesalzen, zur Aromatisierung von Wurstwaren, zur Verzierung von Backwaren
49	Walnuß	*Juglans regia*	Juglandaceae	Same aus Steinfrucht	roh, in Back- und Süßwaren; unreife Früchte: in Essig, Zuckerlösung eingelegt
Wildobst					
50	Hagebutte	*Rosa sp.*	Rosaceae	Sammelnußfrucht	Marmelade, Wein
51	Holunder	*Sambucus nigra*	Caprifoliaceae	Steinfrucht	Saft, Mus
52	Sanddorn	*Hippophaë rhamnoides*	Elaeagnaceae	Scheinbeere mit nußartiger Innenfrucht	Marmelade, Saft

Tabelle 18.2. Produktion von Obst 1996 (1 000 t)

Erdteil	Obst[a] insgesamt	Nüsse insgesamt	Weintrauben	Rosinen	Datteln
Welt	503 278	8 416	66 570	9 521	6 833
Afrika	63 405	955	3 516	212	2 286
Amerika, Nord-, Mittel-	60 776	1 472	5 993	367	22
Amerika, Süd-	70 879	354	5 901	407	–
Asien	221 891	4 662	16 513	5 412	4 521
Europa	79 574	918	32 465	3 092	4
Ozeanien	6 754	54	2 181	32	–

Erdteil	Äpfel	Birnen	Pfirsiche + Nektarinen	Pflaumen	Orangen
Welt	61 919	18 098	15 409	9 521	62 814
Afrika	1 921	636	713	212	5 034
Amerika, Nord-, Mittel-	5 476	854	1 644	367	17 485
Amerika, Süd-	2 732	776	913	407	20 809
Asien	32 494	12 131	7 551	5 412	12 948
Europa	17 497	3 511	4 466	3 092	6 124
Ozeanien	800	190	122	32	415

Erdteil	Mandarinen[b]	Zitronen	Grapefruit	Aprikosen	Avocado
Welt	22 942	12 339	4 640	2 642	3 078
Afrika	1 340	752	484	355	386
Amerika, Nord-, Mittel-	927	2 855	2 617	95	1 509
Amerika, Süd-	2 222	2 860	334	51	674
Asien	15 199	4 236	1 129	1 229	363
Europa	3 147	1 598	54	887	90
Ozeanien	107	37	12	24	56

Erdteil	Mango	Ananas	Bananen	Mehlbananen	Papayas
Welt	26 574	15 288	71 343	32 593	6 709
Afrika	2 624	2 595	6 772	23 229	1 345
Amerika, Nord-, Mittel-	2 473	2 186	8 853	2 311	1 220
Amerika, Süd-	1 485	2 514	15 437	5 909	2 210
Asien	19 949	7 857	38 644	1 140	1 919
Europa	–	2	447	–	–
Ozeanien	44	134	1 191	3	15

[a] Ohne Melonen und Nüsse.
[b] Einschließlich Tangerinen Clementinen und Satsumas.
[c] Weltproduktion = 100%.

Tabelle 18.2. (Fortsetzung)

Erdteil	Erdbeeren	Himbeeren	Johannisbeeren	Mandeln	Pistazien
Welt	3 491	462	874	1 530	550
Afrika	189	–	–	173	1
Amerika, Nord-, Mittel-	1 189	66	–	735	158
Amerika, Süd-	99	–	–	9	–
Asien	645	3	2	361	379
Europa	1 340	392	865	241	12
Ozeanien	30	1	7	10	–

Erdteil	Haselnüsse	Edelkastanien	Cashewnüsse	Walnüsse
Welt	681	1 122	2 292	1 472
Afrika	–	–	616	29
Amerika, Nord-, Mittel-	34	–	6	314
Amerika, Süd-	–	35	214	25
Asien	483	948	1 455	793
Europa	164	139	–	312
Ozeanien	–	–	–	–

Land	Obst[a] insgesamt
China	80 646
Indien	47 031
Brasilien	35 996
USA	29 913
Italien	17 673
Spanien	17 055
Mexiko	14 759
Iran	13 143
Indonesien	12 207
Philippinen	12 172
Frankreich	11 034
Türkei	10 851
Uganda	10 568
Nigeria	9 127
Thailand	7 756
Argentinien	7 485
Ägypten	7 471
Ecuador	7 381
Kolumbien	6 866
Südafrika	5 486
Vietnam	5 473
Pakistan	5 302
Σ (%)[d]	75

Land	Nüsse insgesamt
China	1 327
USA	1 326
Vietnam	834
Türkei	676
Iran	519
Indien	494
Italien	294
Brasilien	244
Nigeria	218
Indonesien	209
Syrien	183
Σ (%)[c]	75

Land	Weintrauben
Italien	8 692
Frankreich	7 542
Spanien	7 148
China	5 528
USA	5 418
Türkei	3 600
Iran	2 800
Argentinien	2 365
Australien	2 015
Chile	1 900
Südafrika	1 683
Griechenland	1 300
Σ (%)[c]	75

Tabelle 18.2. (Fortsetzung)

Land	Rosinen	Land	Datteln	Land	Äpfel
China	4 434	Ägypten	1 110	China	22 163
Deutschland	568	Saudi Arabien	901	USA	4 571
Serbien und Montenegro	561	Iran	880	Polen	2 500
Rumänien	476	Vereinigte Arabische Emirate	760	Iran	2 400
USA	290	Pakistan	650	Türkei	2 300
Chile	255	Algerien	450	Frankreich	2 217
Frankreich	229	Sudan	330	Italien	2 069
Türkei	200	Oman	238	Russ. Föd.	2 030
Italien	179	Lybien	150	Deutschland	1 592
Spanien	179	China	125	Indien	1 470
Σ (%)[c]	77	Σ (%)[c]	82	Argentinien	1 262
				Chile	1 250
				Rumänien	1 098
				Σ (%)[c]	75

Land	Birnen	Land	Pfirsiche + Nektarinen	Land	Pflaumen
China	10 345	China	5 832	China	4 434
Italien	833	Italien	1 673	Deutschland	568
USA	810	USA	1 390	Serbien und Montenegro	561
Spanien	562	Spanien	1 170	Rumänien	476
Argentinien	510	Griechenland	955	USA	290
Deutschland	398	Iran	390	Chile	255
Japan	393	Frankreich	387	Frankreich	229
Südafrika	374	Türkei	370	Türkei	200
Türkei	330	Chile	304	Italien	179
Rep. Korea	300	Argentinien	272	Spanien	179
Σ (%)[c]	82	Σ (%)[c]	82	Σ (%)[c]	77

Land	Orangen	Land	Mandarinen[b]	Land	Zitronen
Brasilien	18 257	China	10 556	Mexiko	1 825
USA	11 730	Spanien	2 369	Indien	1 420
Mexiko	3 970	Brasilien	1 270	Argentinien	1 300
Indien	3 100	Japan	1 200	Iran	1 100
Spanien	2 883	Iran	720	Brasilien	1 000
Italien	2 064	Thailand	668	Spanien	909
China	1 978	Rep. Korea	620	USA	732
Iran	1 900	Italien	576	China	611
Ägypten	1 750	Türkei	565	Italien	565
Türkei	1 280	Marokko	530	Türkei	535
Σ (%)[c]	78	Σ (%)[c]	83	Σ (%)[c]	81

Tabelle 18.2. (Fortsetzung)

Land	Grapefruit
USA	1 952
China	423
Mexiko	258
Israel	235
Südafrika	233
Kuba	225
Argentinien	170
Indien	142
Türkei	110
Tunesien	72
Σ (%)[c]	82

Land	Aprikosen
Türkei	300
Iran	285
Italien	213
Pakistan	206
Frankreich	156
Spanien	124
Syrien	100
Ukraine	100
USA	91
Marokko	85
China	84
Südafrika	82
Russ. Föd.	80
Ägypten	72
Σ (%)[c]	75

Land	Avocado
Mexiko	1 040
USA	200
Indonesien	177
Brasilien	175
Kolumbien	158
Chile	150
Dominikanische Rep.	140
Peru	107
China	84
Äthiopien	82
Σ (%)[c]	75

Land	Mango
Indien	10 800
China	3 582
Thailand	1 700
Mexiko	1 503
Pakistan	1 089
Indonesien	1 006
Philippinen	968
Brasilien	850
Nigeria	730
Ägypten	327
Σ (%)[c]	85

Land	Ananas
Thailand	1 900
Philippinen	1 759
Brasilien	1 435
China	1 420
Indien	1 300
Nigeria	889
Costa Rica	725
Mexiko	721
Kenia	600
Indonesien	463
Vietnam	422
Σ (%)[c]	76

Land	Bananen
Indien	16 820
Brasilien	6 603
China	6 420
Ecuador	5 900
Philippinen	5 638
Indonesien	4 394
Costa Rica	2 230
Mexiko	2 027
Thailand	1 900
Burundi	1 600
Σ (%)[c]	75

Land	Mehlbananen
Uganda	9 900
Kolumbien	2 950
Ruanda	2 470
Ghana	2 381
Nigeria	2 103
Peru	1 660
Elfenbeinküste	1 350
Kamerun	1 200
Kongo	1 199
Kenia	830
Σ (%)[c]	80

Land	Papayas
Brasilien	1 650
Mexiko	956
Nigeria	755
Indien	700
Indonesien	595
Äthiopien	230
Kongo	211
Peru	195
China	161
Venezuela	156
Σ (%)[c]	84

Land	Erdbeeren
USA	1 004
Spanien	286
Russ. Föd.	215
Rep. Korea	210
Japan	205
Polen	186
Italien	168
Mexiko	150
Türkei	150
Deutschland	119
Σ (%)[c]	77

Tabelle 18.2. (Fortsetzung)

Land	Himbeeren	Land	Johannisbeeren	Land	Mandeln
Russ. Föd.	170	Russ. Föd.	396	USA	735
Serbien, Montenegro	90	Polen	192	Syrien	130
USA	50	Deutschland	148	Italien	91
Polen	42	Tschechien	21	Spanien	86
Deutschland	21	Ukraine	20	Iran	80
Ukraine	20	Österreich	20	Marokko	70
Kanada	14	UK	19	Tunesien	44
Ungarn	10	Frankreich	11	Türkei	41
Frankreich	9	Ungarn	8	Griechenland	34
UK	8	Dänemark	8	Algerien	32
Σ(%)[c]	94	Σ(%)[c]	96	Σ(%)[c]	88

Land	Pistazien	Land	Haselnüsse	Land	Edelkastanien
Iran	275	Türkei	425	China	805
USA	158	Italien	134	Rep. Korea	60
Syrien	40	USA	34	Italien	50
China	30	Aserbaidschan	20	Türkei	48
Türkei	30	Spanien	14	Bolivien	35
Griechenland	10	China	13	Portugal	33
Italien	2	Iran	13	Japan	24
Usbekistan	1	Georgien	9	Russ. Föd.	18
Tunesien	1	Frankreich	6	Frankreich	13
Σ(%)[c]	99	Russ. Föd.	3	Griechenland	12
		Griechenland	3	Σ(%)[c]	98
		Σ(%)[c]	99		

Land	Cashewnüsse	Land	Walnüsse
Vietnam	826	China	415
Indien	460	USA	295
Nigeria	213	Iran	150
Brasilien	212	Türkei	130
Indonesien	120	Ukraine	68
Tansania	100	Indien	34
Elfenbeinküste	90	Ägypten	27
Guinea-Bissau	81	Frankreich	26
Mosambik	58	Spanien	26
Benin	40	Serbien, Montenegro	22
Σ(%)[c]	96	Σ(%)[c]	81

4-Methylenprolin (XXVI) in Apfel und japanischer Wollmispel, 3,4-Dihydroxyglutaminsäure (XXXV) in der Johannisbeere, 4-Methylenglutaminsäure (XXXI) und 4-Methylenglutamin (XXXII) in der Erdnuß, 3-Amino-3-carboxypyrrolidin (LIV) im Moschuskürbis. In Abschnitt 17.1.2.1.2 werden die Nichtprotein-Aminosäuren zusammenfassend behandelt. Die römische Bezifferung der hier angeführten Verbindungen bezieht sich auf Tab. 17.5 und Tab. 17.6.

Tabelle 18.3. Zusammensetzung von Obst (in % des Frischgewebes, eßbarer Anteil)

Obstart	Trocken-masse	Gesamt-zucker	Titrierbare Säure[a]	Ballast-stoffe	Pektin[b]	Asche	pH
Apfel	16,0	11,1	0,6	2,1	0,6	0,3	3,3
Birne	17,5	12,4	0,2	3,1	0,5	0,4	3,9
Aprikose	14,7	8,5	1,4	1,6	1,0	0,6	3,7
Sauerkirsche	14,7	9,9	1,8	1,0	0,3	0,5	3,4
Süßkirsche	17,2	13,3	1,0	1,3	0,3	0,6	4,0
Pfirsich	12,9	8,5	0,6	1,9	0,5	0,5	3,7
Pflaume	16,3	10,2	1,5 (Ä)[c]	1,6	0,9	0,5	3,3
Brombeere	15,3	6,2	1,7	3,2	0,5	0,5	3,4
Erdbeere	10,2	5,7	1,1	1,6	0,5	0,5	
Johannisbeere, rot	15,3	4,8	2,3 (C)[c]	3,5	0,9	0,6	3,0
Johannisbeere, schwarz	18,7	6,3	2,6 (C)[c]	6,8	1,7	0,8	3,3
Himbeere	15,5	4,5	2,1 (C)[c]	4,7	0,4	0,5	3,4
Weintraube	18,9	15,2	0,9 (W)[c]	1,5	0,3	0,5	3,3
Apfelsine	14,3	8,3	1,1	1,6		0,5	3,3
Grapefruit	11,4	7,4	1,5	1,6		0,4	3,3
Zitrone	9,8	3,2	4,9			0,5	2,5
Ananas	15,4	12,3	0,7	1,0		0,4	3,4
Banane	26,4	20,0	0,6 (Ä)[c]	1,8	0,9	0,8	4,7
Cherimoya	25,9	13	0,2			0,9	
Dattel	80	65,1	1,3	8,7		1,8	
Feige	20	13	0,4	2,0	0,6	0,7	
Guava	17	5,8	0,9	5,2	0,7	0,7	
Mango	19	12,5	0,3	1,7	0,5	0,5	
Papaya	11	7,1	0,1	1,7	0,6	0,6	

[a] Summe: Citronensäure + Äpfelsäure + Weinsäure.
[b] Als Calciumpektat.
[c] Berechnet als Äpfelsäure (Ä), Citronensäure (C) oder Weinsäure (W).

Tabelle 18.4. Zusammensetzung von Schalenobst (in % des Frischgewebes, eßbarer Anteil)

Obstart	Wasser	N-Verbindungen (N × 5,3)	Lipide	Verwertbare Kohlenhydrate	Asche	Ballaststoffe
Cashewnuß	4,0	16	42,2	30,5	2,9	2,9
Erdnuß	5,0	25,3	47,5	7,5	2,2	11,7
Haselnuß	5,2	12,0	66,0	10,5	2,5	8,2
Pistazie	5,9	17,6	53,5	11,6	2,7	10,6
Mandel	5,7	20,5	56,0	5,4	2,7	13,5
Walnuß	4,4	15,0	64,4	10,6	2,0	6,1

Tabelle 18.5. Freie Aminosäuren in Obst

Obstart	Asp	Asn	Glu	Gln	Ser	Thr	Pro	Ala	Abu[c]	His	Arg	Pip[d]
Apfel (Saft)[a]	21	17	15		10	3	2	7	5			
Birne (Saft)[a]	10	9	10		11	2	14	9	3			
Weintraube[a]	3		13			6	31	9	6		27	
Johannisbeere, schwarz[a]		7	17	24	5		8	17	12			
Apfelsine[b]	7–115	20–188	6–93	3–63	4–37		8–79	3–26	4–73		0–23	
Grapefruit[b]	34–99		8–90		310	10		4–27		76	20–45	
Zitrone[b]	19–60		6–35		12–28			1–31	4–20		25–106	
Banane[a]	5–10	15		10–15					5–10	10–15		5–10

[a] Werte in %, bezogen auf Summe der freien Aminosäuren.
[b] Werte in mg/100 ml Saft.
[c] γ-Aminobuttersäure.
[d] Pipecolinsäure.

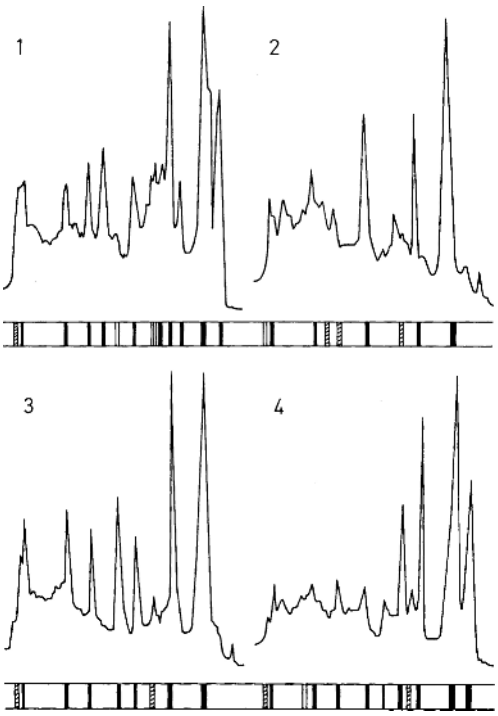
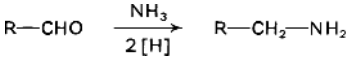


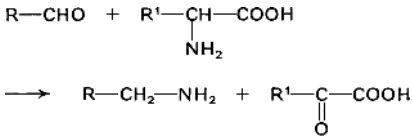
Abb. 18.1. Proteinmuster verschiedener Weintraubensorten nach isoelektrischem Fokussieren (pH 3–10) in Sephadex G-75. Anfärbung des Papierabklatsches mit Coomassie Blue. Die Abbildungen zeigen das Pherogramm und das dazugehörige Densitogramm; Anbaugebiet Südpfalz, *1* Morio Muskat, *2* Müller-Thurgau, *3* Ruländer, *4* Silvaner (nach *Drawert* und *Müller*, 1973)

18.1.2.1.3 Amine

Eine Reihe von aliphatischen und aromatischen Aminen wurde in verschiedenen Obst- und Gemüsearten nachgewiesen (Tab. 18.6 und 18.7 sowie 18.1.4.2.1). Sie entstehen zum Teil durch Decarboxylierung von Aminosäuren, zum Teil, wie z.B. in Äpfeln, durch Aminierung oder Transaminierung von Aldehyden:



(18.1)



(18.2)

Einige Amine sind Folgeprodukte des Tyramins (Hordenin, Synephrin, Octopanin, Dopamin, Noradrenalin, Formel 18.3), andere des Tryptophans (Serotonin, Tryptamin, Melatonin; Formel 18.4). Das Vorkommen dieser biologisch aktiven Amine in Obst und Gemüse (Tab. 18.7) könnte ihre Konzentrationen im Humanserum beeinflussen.

18.1.2.2 Kohlenhydrate

18.1.2.2.1 Monosaccharide

Neben Glucose und Fructose, deren Verhältnis bei verschiedenen Obstarten sehr unterschiedlich sein kann (Tab. 18.8), kommen andere Monosaccharide nur in Spuren vor. In einigen Früchten

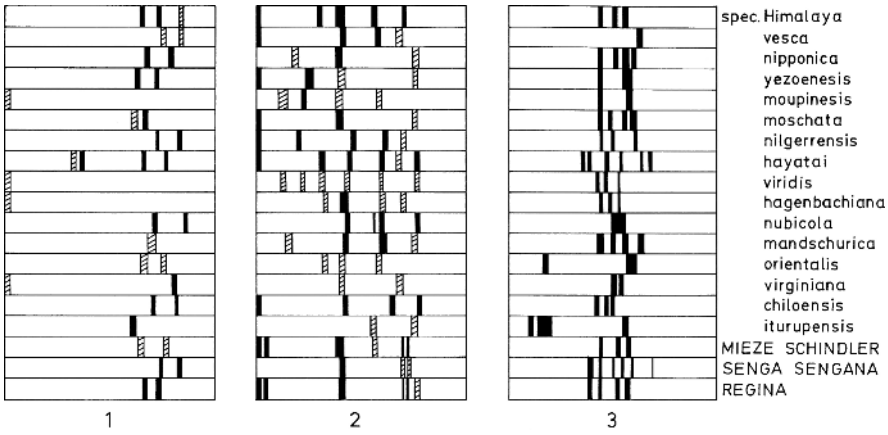


Abb. 18.2. Enzymmuster verschiedener Erdbeerarten *(Fragaria sp.)* und -sorten *(Fragaria ananas)* nach Disk-Elektrophorese in Polyacrylamidgel. Sammelgel pH 6,7, Trenngel pH 8,9; *1* Peroxidase: Inkubation mit o-Toluidin/ H_2O_2 bei pH 7; *2* Esterasen: Inkubation mit α-Naphthylacetat bei pH 7, das freigesetzte α-Naphthol wird diazotiert und mit p-Chloranilin gekoppelt; *3* Malatdehydrogenase: Inkubation mit Malat, Nitro-blue-tetrazoliumchlorid und NAD bei pH 7,5 (nach *Drawert* et al., 1974)

Tabelle 18.6. Amine in Obst

Obstart	Amine
Apfel	Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Dimethylamin, Spermin, Spermidin
Pflaume	Dopamin
Apfelsine	Feruloylputrescin, Methyltyramin, Synephrin
Grapefruit	Feruloylputrescin
Zitrone	Tyramin, Synephrin, Octopamin
Ananas	Tyramin, Serotonin
Avocado	Tyramin, Dopamin
Banane	Methylamin, Ethylamin, Isobutylamin, Isoamylamin, Dimethylamin, Putrescin, Spermidin, Ethanolamin, Propanolamin, Histamin, 2-Phenylethylamin, Tyramin, Dopamin, Noradrenalin, Serotonin

Tabelle 18.7. Konzentrationen von Tryptamin, Serotonin und Melatonin in Obst und Gemüse[a]

Obst/ Gemüse	Serotonin (mg/kg)	Tryptamin (mg/kg)	Melatonin (ng/kg)
Banane	11,7	0,03	466
Kiwi	6,2	4,2	
Ananas	29,0	1,4	
Kirsche			2–15
Walnuß	278,9		
Gurke			86
Tomate		2,9	112–506

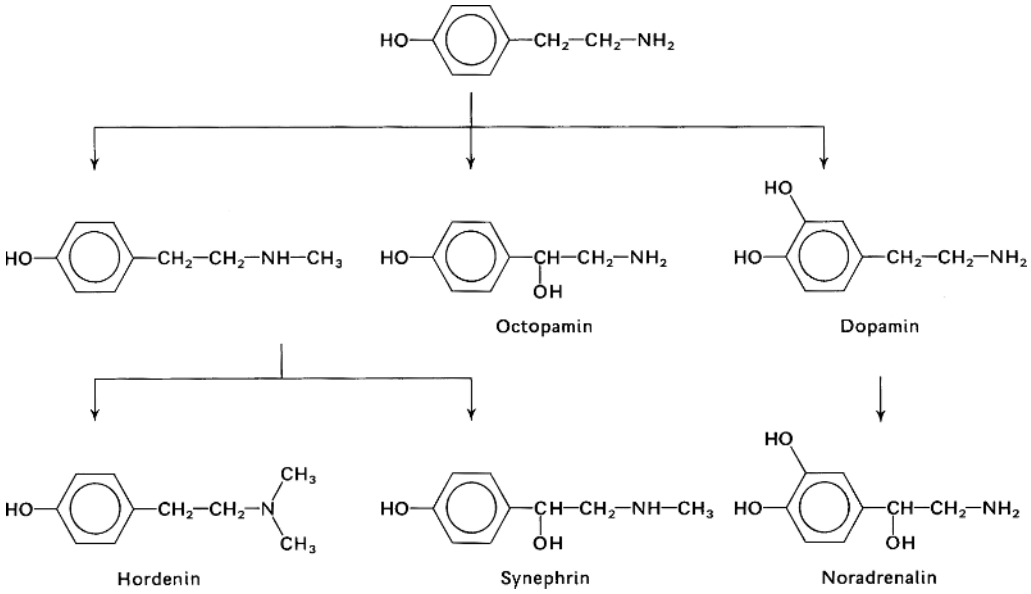
[a] Bezug: Frischgewicht.

wurden z.B. Arabinose und Xylose gefunden. Eine Sonderstellung nimmt die Avocado ein, die eine Reihe von höheren Zuckern in Mengen von 0,2–5% des Frischgewichtes enthält (D-manno-Heptulose, D-talo-Heptulose, D-glycero-D-galacto-Heptose, D-glycero-D-manno-Octulose, D-glycero-L-galacto-Octulose, D-erythro-L-gluco-Nonulose, D-erythro-L-galacto-Nonulose).

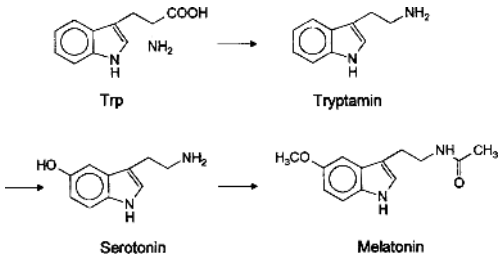
In geringen Mengen wurden Heptulosen auch im Fruchtfleisch von Apfelsinen und Erdbeeren sowie in der Schale von Grapefruits, Apfelsinen und Weintrauben nachgewiesen.

18.1.2.2.2 Oligosaccharide

Saccharose ist das dominierende Oligosaccharid. Andere Disaccharide haben mengenmäßig keine Bedeutung. Maltose kommt in geringer Menge in Weintrauben, Bananen und Guaven vor. In Weintrauben wurden auch Melibiose, Raffinose und Stachyose nachgewiesen. In reifen Bananen wurde 6-Kestose nachgewiesen. Andere Oligosaccharide kommen nur in Spuren vor.



(18.3)



(18.4)

Tabelle 18.8. Zuckergehalt verschiedener Obstarten (in % des eßbaren Anteils)

Obstart	Glucose	Fructose	Saccharose
Apfel	1,8	5,7	2,4
Birne	1,8	6,7	1,8
Aprikose	1,9	0,9	5,1
Kirsche	6,9	6,1	0,2
Pfirsich	1,0	1,2	5,7
Pflaume	3,5	2,0	3,4
Brombeere	3,2	2,9	0,2
Erdbeere	2,2	2,3	1,3
Johannisbeere, rot	2,0	2,5	0,3
Johannisbeere, schwarz	2,4	3,1	0,7
Himbeere	1,8	2,1	1,0
Weintraube	7,2	7,4	0,4
Apfelsine	2,4	2,4	3,4
Grapefruit	2,0	2,1	2,9
Zitrone	1,4	1,4	0,4
Ananas	2,3	2,4	7,9
Banane	3,5	3,4	10,3
Dattel	25,0	24,9	13,8
Feige	5,5	4,0	0,0

Das Verhältnis reduzierender Zucker zu Saccharose kann sehr unterschiedlich sein (Tab. 18.8). Einige Obstarten enthalten keine Saccharose (z.B. Kirsche, Weintraube, Feige), bei anderen ist der Saccharosegehalt deutlich höher als die Summe der reduzierenden Zucker (z.B. Aprikose, Pfirsich, Ananas).

18.1.2.2.3 Zuckeralkohole

Speziell in Früchten von *Rosaceen* (Kernobst, Steinobst) kommt D-Glucit (Sorbit) vor. In Apfelsaft wurden z.B. Mengen von 300–800 mg/100 ml gefunden. Da andere Früchte, z.B. Beerenobst, Citrusfrüchte, Ananas, Banane, kein Sorbit enthalten, kommt seinem Nachweis

Bedeutung für die Beurteilung von Wein und anderen Obstprodukten zu. In Früchten verbreitet ist myo-Inosit; in Apfelsinensaft liegen z.B. 130–170 mg/100 ml vor.

18.1.2.2.4 Polysaccharide

In allen Obstarten kommen Cellulose, Hemicellulosen, Pentosane und Pektine vor. Bausteine dieser Polysaccharide sind Glucose, Galactose, Mannose, Arabinose, Xylose, Rhamnose, Fucose, Galacturonsäure und Glucuronsäure. Besonders starken Veränderungen während der Reifung ist die Pektinfraktion unterworfen. Eine Abnahme unlöslicher Pektine ist mit einer Zunahme löslicher Pektine verbunden. Der Gesamtpektingehalt kann abnehmen. Stärke findet sich meist nur in unreifen Früchten und nimmt mit zunehmender Reife bis auf geringe Mengen ab. Ausnahmen sind die Banane, deren Stärkegehalt auch in reifem Zustand $\geq$ 3% sein kann, und verschiedene Schalenobstarten, die hohe Stärkeanteile haben können (Cashewnuß, Paranuß).

18.1.2.3 Lipide

Der Lipidanteil von Obst ist meist niedrig und liegt bei 0,1–0,5% des Frischgewichtes. Nur Fruchtsamen und Schalenobst enthalten beträchtlich größere Mengen an Lipiden (cf. Tab. 18.4). Sehr fettreich ist auch das Fruchtfleisch der Avocado.
Die Lipidfraktion von Obst umfaßt Triacylglyceride, Glykolipide, Phospholipide, Carotinoide, Triterpenoide und Fruchtwachse.

18.1.2.3.1 Fruchtfleischlipide (außer Carotinoide und Triterpenoide)

Aus Tab. 18.9 ist am Beispiel der Lipidfraktion des Fruchtfleisches vom Apfel zu ersehen, daß

Tabelle 18.9. Lipide des Apfelfruchtfleisches (in % des Gesamtlipids)

Triacylglyceride	5	Sterine	15
		Sterinester	2
Glykolipide	17	Sulpholipide	1
Phospholipide	47	Sonstige	15

Tabelle 18.10. Fettsäurezusammensetzung einiger Fruchtfleischfette (in % der Gesamtfettsäuren)

Fettsäuren	Avocado	Apfel	Banane
12:0	+[a]	0,6	+
14:0	+	0,6	0,6
16:0	15	30	58
16:1	4	0,5	8,3
18:0	+	6,4	2,5
18:1	69	18,5	15
18:2	11	42,5	10,6
18:3	+	1	3,6

[a] Spuren.

Phospholipide mit ca. 50% den Hauptanteil bilden. Unter den Fettsäuren dominieren Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure (Tab. 18.10).

18.1.2.3.2 Carotinoide

Carotinoide sind in Früchten verbreitet und tragen bei einer Reihe von Obstarten, z.B. bei Citrusfrüchten, Pfirsich, Zuckermelone, entscheidend zur Farbe bei. Tab. 18.11 enthält eine Zusammenstellung der für Obst wichtigen Carotinoide, Tab. 18.12 Angaben über die Carotinoidmuster einiger Obstarten.
Entsprechend der Carotinoidmenge und -verteilung lassen sich die Obstarten in verschiedene Klassen einteilen mit

- kleinen Mengen (hauptsächlich in den Chloroplasten) von β-Carotin, Lutein, Violaxanthin, Neoxanthin (z.B. Ananas, Banane, Feige, Weintraube)
- relativ großen Mengen von Lycopin, Phytoen, Phytofluen, ζ-Carotin und Neurosporin (z.B. Pfirsich)
- relativ großen Mengen von β-Carotin, Kryptoxanthin, Zeaxanthin (z.B. Apfelsine, Birne, Pfirsich, Zuckermelone)
- großen Mengen von Epoxiden (z.B. Apfelsine, Birne)
- seltenen Carotinoiden (z.B. Apfelsine).

Das Carotinoidmuster hat für die analytische Kennzeichnung von Obstprodukten Bedeutung.

Tabelle 18.11. Liste von Carotinoiden, die in Obst vorkommen (Römische Ziffern beziehen sich auf die in Abschnitt 3.8.4 angegebenen Formeln)

Nr.	Carotinoid
1	Phytoen (I)
2	Phytofluen (II)
3	ζ-Carotin (III)
4	Lycopin (IV)
5	α-Carotin (VI)
6	β-Carotin (VII)
7	β-Zeacarotin (V a)
8	Lycoxanthin (16-Hydroxylycopin)
9	α-Kryptoxanthin (3-Hydroxy-α-carotin)
10	β-Kryptoxanthin (3-Hydroxy-β-carotin)
11	β-Carotin-5,6-epoxid
12	Mutatochrom (β-Carotin-5,8-epoxid)
13	Lutein (IX)
14	Zeaxanthin (VIII)
15	Kryptoflavin (α-Kryptoxanthin-5,8-epoxid)
16	β-Carotin-5,6,5′,6′-diepoxid
17	Antheraxanthin (Zeaxanthin-5,6-epoxid)
18	Lutein-5,6-epoxid
19	Mutatoxanthin (XVI)
20	Lutein-5,8-epoxid
21	Kryptoxanthin-5,8,5′,8′-diepoxid
22	Violaxanthin (XIII)
23	Luteoxanthin (XIV)
24	Auroxanthin (Zeaxanthin-5,8,5′,8′-diepoxid)
25	Neoxanthin (XX)
26	Capsanthin (X)

Tabelle 18.12. Carotinoidmuster einiger Obstarten

Obstart	Carotinoide	
	Menge[a]	Verbindungen[b]
Ananas		6, 13
Apfelsine	24	1, 2, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 15, 17, 20, 21, 22, 23, 24
Banane		6, 13
Birne	0,3–1,3	2, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 16, 18, 20, 24, 25
Feige	8,5	1, 2, 5, 6, 13, 14, 22, 23, 25
Guava		5, 6
Pfirsich	27	1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 17, 18, 19, 22, 23, 24
Pflaume		1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 12, 14, 15, 17,18, 19, 20, 22, 23, 25
Weintraube	1,8	1, 2, 4, 5, 13, 14, 22, 23
Zuckermelone	20–30	1, 2, 3, 5, 6, 13, 14, 22, 23

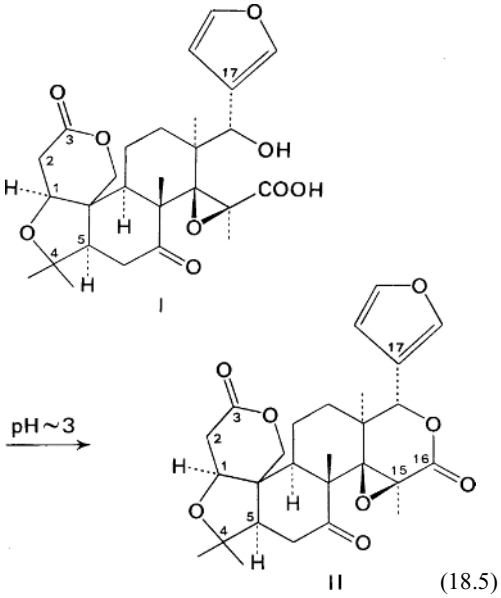
[a] mg/kg Frischgewicht.
[b] Die Ziffern beziehen sich auf die arabische Numerierung in Tab. 18.11.

18.1.2.3.3 Triterpenoide

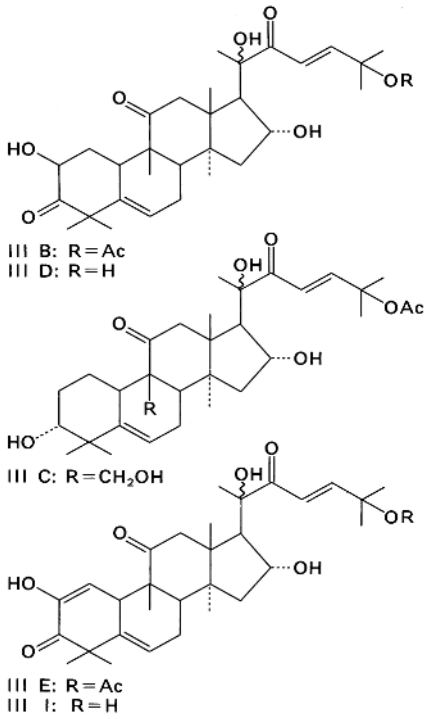
In der Triterpenoidfraktion sind die Limonoide und die Cucurbitacine als Bitterstoffe von besonderem Interesse.

Limonoide sind in Früchten und Samen der *Rutaceen* verbreitet. Limonin (II) kommt z.B. in Samen, Saft und Fruchtfleisch von Apfelsine und Grapefruit vor. Während der Limoningehalt von Apfelsinen mit der Reifung abnimmt, bleibt er bei der Grapefruit konstant. Ein technologisches Problem ist die Entwicklung von Bittergeschmack in erhitzten Apfelsinensäften. Limoninmonolacton (I), eine nichtbittere, im neutralen pH-Bereich stabile Verbindung, kommt in Albedo und Endocarp von Apfelsinen vor. Es gelangt bei der Saftgewinnung in den Saft und geht bei dem niedrigen pH-Wert in das bittere Dilacton Limonin (II) über (Formel 18.5). Von vielen *Cucurbitaceen* sind bittere und nichtbittere Formen bekannt. Die bitteren Formen enthalten in Früchten und Samen Cucurbitacine (III), so z.B. *Citrullus lanatus* (Wassermelone) III E als Glykosid, *Cucumis sativus* (Gurke) III C und *Cucurbita spp.* (Kürbis) III B, D, E und I (Formel 18.6).

Bei der Biosynthese der Limonoide und der Cucurbitacine wird das Squalen-2,3-oxid (Formel 18.7; IV) gemeinsamer Vorläufer sein. Auf Grund einiger bekannter Zwischenverbindungen



(18.5)



(18.6)

sind die in Formel 18.7 angegebenen Wege als wahrscheinlich anzusehen.

18.1.2.3.4 Fruchtwachse

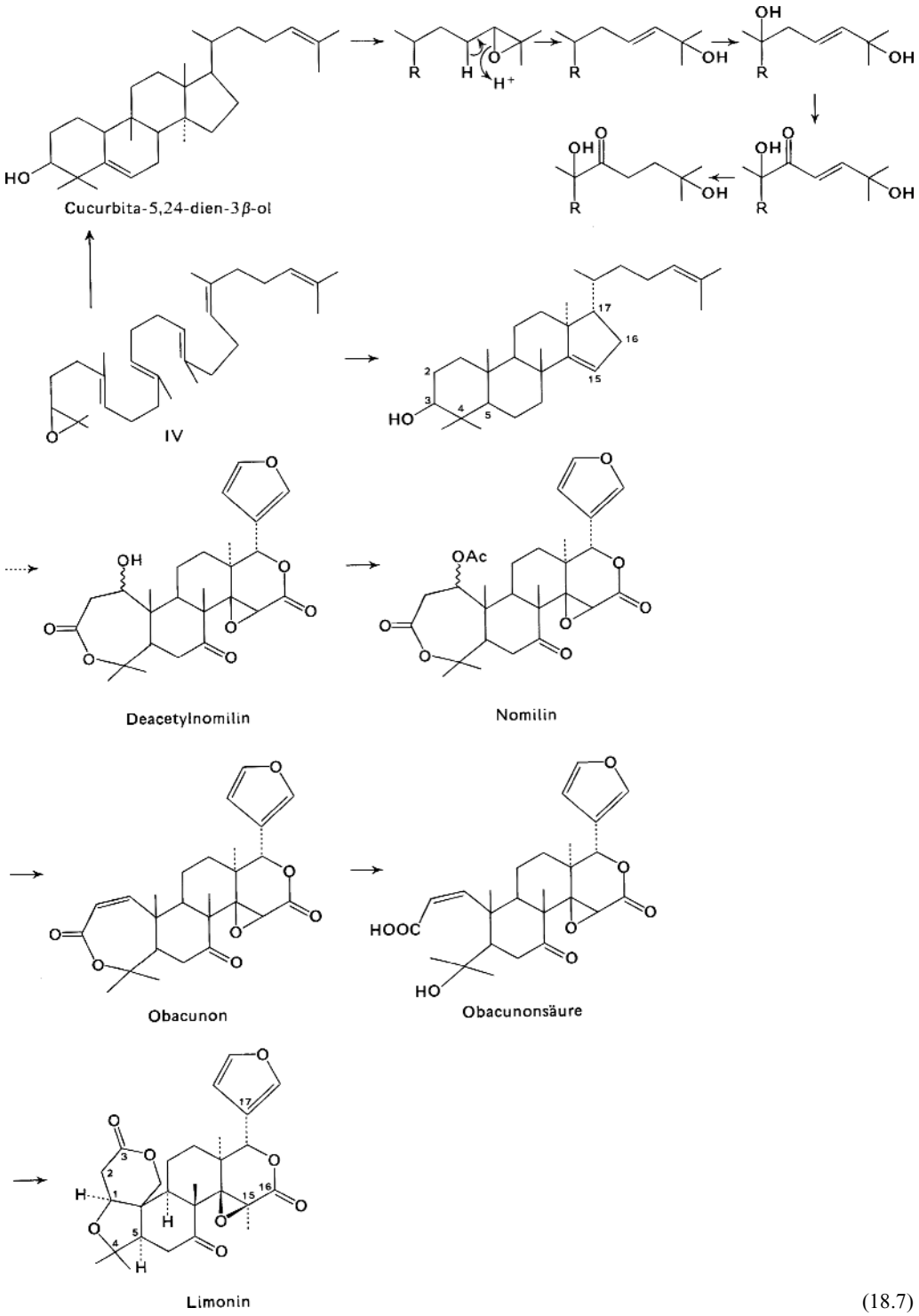
Die Schale von Früchten ist häufig mit einer Wachsschicht bedeckt. Diese enthält neben Estern höherer Fettsäuren mit höheren Alkoholen, Kohlenwasserstoffe, freie Fettsäuren, freie Alkohole, Ketone und Aldehyde. In der Esterfraktion überwiegen bei Apfel und Weintraube die Alkohole mit 26, 28 und 24 C-Atomen. Im Fettsäuremuster unterscheiden sich die beiden Obstarten dagegen. Äpfel enthalten vorwiegend die Säuren 18 : 1, 18 : 2, 16 : 0, 18 : 0, Weintrauben die Säuren 20 : 0, 18 : 0, 22 : 0, 24 : 0.

18.1.2.4 Organische Säuren

Die Hauptsäuren des Obstes sind L-Äpfelsäure und Citronensäure (Tab. 18.13). In Kern- und Steinobst überwiegt meist die Äpfelsäure, in Beerenobst und Südfrüchten die Citronensäure. Das Vorkommen von (2R, 3R)-Weinsäure ist auf Weintrauben beschränkt.

Tabelle 18.13. Organische Säuren in verschiedenen Obstarten (mval/100 g Frischgewicht)

Obstart	Hauptsäure	Andere Säuren
Apfel	Äpfelsäure 3–19	Chinasäure (in unreifen Früchten)
Birne	Äpfelsäure 1–2	Citronensäure
Aprikose	Äpfelsäure 12	Citronensäure 12, Chinasäure 2–3
Kirsche	Äpfelsäure 5–9	Citronensäure, Chinasäure, Shikimisäure
Pfirsich	Äpfelsäure 4	Citronensäure < 4
Pflaume	Äpfelsäure 6–11	Chinasäure (besonders in unreifen Früchten)
Erdbeere	Citronensäure 10–18	Äpfelsäure 1–3, Chinasäure 0,1, Bernsteinsäure 0,1
Himbeere	Citronensäure 24	Äpfelsäure 1
Johannisbeere, rot	Citronensäure 21–28	Äpfelsäure 2–4, Bernsteinsäure, Oxalsäure
Johannisbeere, schwarz	Citronensäure 43	Äpfelsäure 6
Stachelbeere	Citronensäure 11–14	Äpfelsäure 10–13, Shikimisäure 1–2
Weintraube	Weinsäure 1,5–2	Äpfelsäure 1,5–2
Apfelsine	Citronensäure 15	Äpfelsäure 3, Chinasäure
Zitrone	Citronensäure 73	Äpfelsäure 4, Chinasäure
Ananas	Citronensäure 6–20	Äpfelsäure 1,5–7
Banane	Äpfelsäure 4	
Feige	Citronensäure 6	Äpfelsäure, Essigsäure
Guava	Citronensäure 10–20	Äpfelsäure


Cucurbita-5,24-dien-3β-ol
IV
Deacetylnomilin
Nomilin
Obacunon
Obacunonsäure
Limonin

(18.7)

Tabelle 18.14. Verhältnis von Citronensäure (C) zu Isocitronensäure (I) in Fruchtsäften

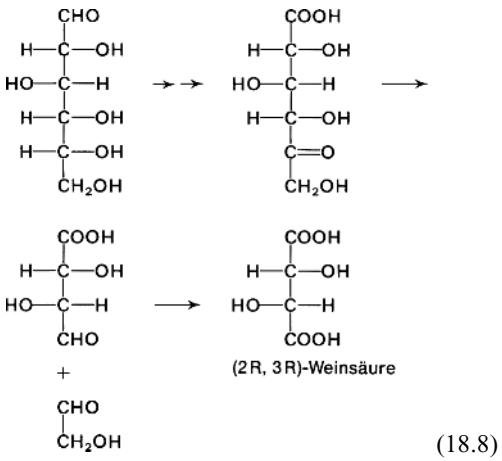
Fruchtsaft	C/I
Orange	80–130
Johannisbeere	60–140
Grapefruit	50–90
Himbeere	80–200
Citrone	≤ 250
Brombeere	ca. 0,25

Eine große Zahl anderer Säuren, darunter alle Säuren des Citratcyclus, kommt in kleinerer Menge vor, z.B. cis-Aconitsäure, Bernsteinsäure, Brenztraubensäure, Citramalsäure, Fumarsäure, Glycerinsäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Isocitronensäure, Milchsäure, Oxalessigsäure, Oxalsäure, 2-Oxoglutarsäure.

Das Verhältnis Citronensäure/Isocitronensäure (Beispiele in Tab. 18.14) dient bei Fruchtsäften als Indikator für eine Verdünnung mit einer wäßrigen Lösung von Citronensäure.

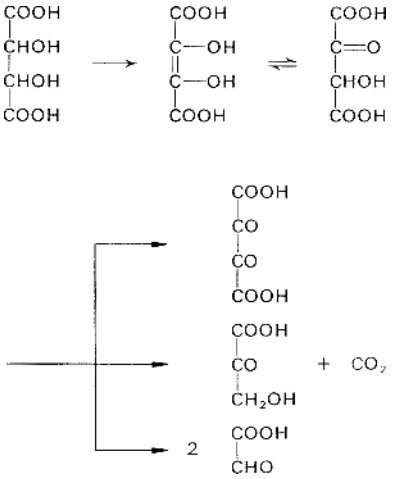
In der Gruppe der phenolischen Säuren, die im Abschnitt 18.1.2.5.1 behandelt wird, sind neben Chinasäure vor allem Kaffeesäure, Chlorogensäure und Shikimisäure wichtig. Galacturonsäure und Glucuronsäure werden ebenfalls angetroffen.

Die Biosynthese der Weinsäure in *Vitis spp.* geht von Glucose bzw. Fructose aus und verläuft wahrscheinlich über 5-Oxogluconsäure bzw. Ascorbinsäure:



(18.8)

Im Stoffwechsel von Tier und Mensch werden (2R, 3R)-Weinsäure und meso-Weinsäure oxidativ zu Glyoxylat bzw. Hydroxypyruvat abgebaut:



(18.9)

18.1.2.5 Phenolische Verbindungen

In pflanzlichen Lebensmitteln sind mehrere hundert Polyphenole identifiziert worden, die entsprechend der Zahl der Phenolringe und deren Verknüpfung, wie in Abb. 18.3 dargestellt, klassifiziert werden. Eine besondere Vielfalt bieten die Flavonoide, die gemäß Abb. 18.4 in sechs Unterklassen eingeteilt werden. Die Polyphenole liegen meist als Glycoside vor, zum Teil auch als Ester. Sie sind antioxidativ wirksam, wobei ihre Aktivität von der Anzahl sowie der Stellung der OH-Gruppen und vom pH abhängt (cf. 3.7.3.2.1). Als Antioxidantien sind sie ernährungsphysiologisch von Interesse, jedoch fehlen bisher eindeutige Beweise für eine gesundheitsfördernde Wirkung (Literatur bis 2006). In vielen Obstarten tragen phenolische Verbindungen zu Farbe und Geschmack bei. Durch Bildung von Metallkomplexen können sie bei der Verarbeitung zu Verfärbungen führen und durch Komplexierung von Proteinen Trübungen verursachen. Tab. 18.15 orientiert über den Polyphenolgehalt von Lebensmitteln, der u.a. stark von der Sorte, vom Klima und Reifegrad abhängig ist, z.B. variiert er beim Apfel von 1,3 g/kg (*Golden Delicius*) bis 6 g/kg (*Jeanne Renard*), kann aber bei dieser Sorte auch bis auf 10 g/kg ansteigen.

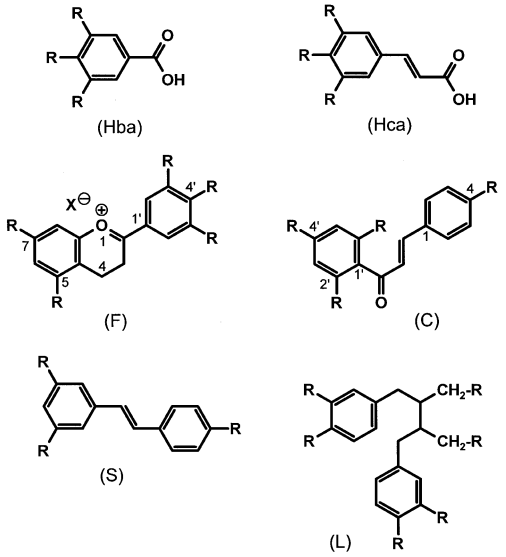


Abb. 18.3. Chemische Strukturen von Polyphenolen Hydroxybenzoesäuren (**Hba**), Hydroxyzimtsäuren (**Hca**), Flavonoide (**F**), Chalcone (**C**), Stilbene (**S**, cf. 20.2.6.6), Lignane (**L**). R:H, OH oder OCH_3

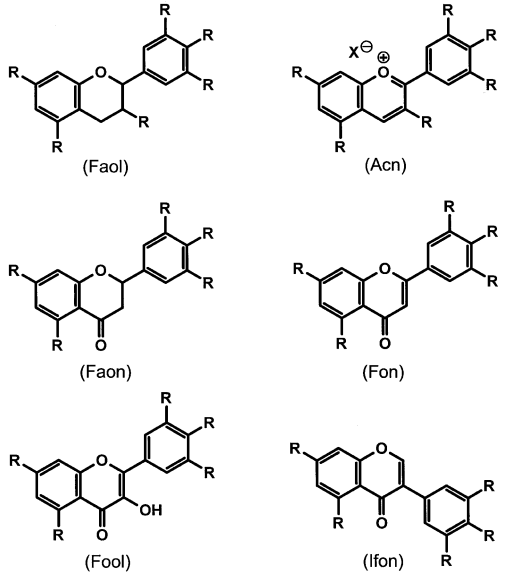


Abb. 18.4. Chemische Strukturen von Flavonoiden Flavanole (**Faol**), Anthocyanidine (**Acn**), Flavanone (**Faon**), Flavone (**Fon**), Flavonole (**Fool**), Isoflavone (**Ifon**, cf. 16.2.9). R:H, OH oder OCH_3

Tabelle 18.15. Polyphenolgehalt von Lebensmitteln

Verbindung[a]	Lebensmittel	Gehalt[b]
Hydroxy-	Brombeere	80–270
benzoe-	Himbeere	60–100
säuren (Hba)	Schwarze Johannisbeere	40–130
	Erdbeere	20–90
Hydroxyzimt-	Blaubeere	2000–2200
säuren (Hca)	Kiwi	600–1000
	Kirsche	180–1150
	Pflaume	140–1140
	Apfel	50–600
	Birne	15–600
	Aubergine	600–660
	Artischocke	450
	Chicorée	200–500
	Kartoffel	100–190
Flavanole[c]	Aprikose	100–250
(monomer) (Faol)	Kirsche	50–250
	Weinbeere	30–175
	Pfirsich	50–140
	Brombeere	130
	Apfel	20–120
Anthocyane	Brombeere	1000–4000
(Acn-glycosid)	Schwarze Johannisbeere	1300–4000
	Blaubeere	250–5000
	Rote Weinbeere	300–7500
	Kirsche	350–4500
	Rhabarber	2000
	Erdbeere	150–750
	Pflaume	20–250
	Rotkohl	250
Flavanone[c]	Orange (Saft)	215–685
(Faon)	Grapefruit (Saft)	100–650
	Zitrone (Saft)	50–300
Flavone[c]	Petersilie	240–1850
(Fon)	Sellerie	20–140
Flavonole[c]	Blaubeere	30–160
(Fool)	Schwarze Johannisbeere	30–70
	Aprikose	25–50
	Apfel	20–40
	Rote Weinbeere	15–40
	Grünkohl	300–600
	Porree	30–225
	Brokkoli	40–100
	Bohne, grün	10–50
	Tomate	2–15

[a] Die Zahlen bzw. Abkürzungen verweisen auf die Formeln in Abb. 18.3 und 18.4

[b] Angabe in mg/kg Frischgewicht bzw. mg/l Saft.

[c] Konzentration des Aglykons.

Tabelle 18.16. Hydroxyzimtsäurederivate in Kern- und Steinobst[a]

Verbindung	Apfel	Birne	Süß-kirsche	Sauer-kirsche	Pflaume	Pfirsich	Aprikose
5-Caffeoylchinasäure	62–385[b]	64–280	11–40	50–140	15–142	43–282	37–123
4-Caffeoylchinasäure	2	–	+	+	9	–	–
3-Caffeoylchinasäure	–	–	73–628	82–536	88–771	33–142	26–132
3-p-Cumaroylchinasäure	–	–	81–450	40–226	4– 40	2	2– 9
3-Feruloylchinasäure	–	–	4	1	13	1	7
p-Cumaroylglucose	4	+	–	–	15	–	–
Feruloylglucose	3	–	–	–	5	–	–

[a] mg/kg Frischgewicht. [b] Sorte „Boskop“: 400–500 mg/kg.

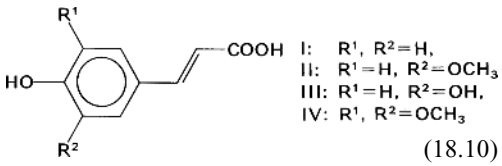
Tabelle 18.17. Hydroxyzimtsäurederivate in Beerenobst[a]

Verbindung	Erd-beere	Him-beere	Brom-beere	Rote Johannis-beere	Schwarze Johannis-beere	Stachel-beere	Kultur-Heidel-beere
Caffeoylchinasäuren	–	1	45–53	1	45–52	3	1 860–2 080
p-Cumaroylchinasäuren	–	1	2–5	+	14–23	1	2–5
Feruloylchinasäuren	–	+	2–4	2	4	1	8
Caffeoylglucose	1	3–7	3–6	2–5	19–30	5–13	+
p-Cumaroylglucose	14–27	6–14	4–11	1	10–14	7	+
Feruloylglucose	1	4–7	2–6	+	11–15	1–6	+
Kaffeesäure-4-O-glucosid	–	–	–	2	2	2	3
p-Cumarsäure-O-glucosid	+	5–10	2–5	5–16	4–10	6–8	3–15
Ferulasäure-O-glucosid	–	+	–	–	3	2–7	8–10

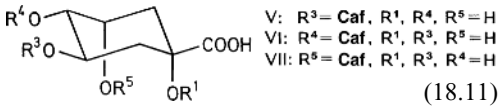
[a] mg/kg Frischgewicht. Die Hydroxycinnamoylchinasäuren liegen meist als 3-Isomere, in Heidelbeeren dagegen als 5-Isomere vor.

18.1.2.5.1 Hydroxyzimtsäuren, Hydroxycumarine, Hydroxybenzoesäuren und Lignin

Weit verbreitet bei Obst und Gemüse sind p-Cumarsäure (I), Ferulasäure (II), Kaffeesäure (III) und Sinapinsäure (IV):



(18.10)



(18.11)

Diese Hydroxyzimtsäuren liegen ganz überwiegend als Derivate vor. Am verbreitetsten sind Ester der Kaffee-, Cumar- und Ferulasäure mit D-Chinasäure und daneben mit D-Glucose (Tab. 18.16 u. 18.17). Da die Chinasäure vier OH-Gruppen besitzt, gibt es vier Verknüpfungsmöglichkeiten (R^1, R^3–R^5 in Formel 18.11), wobei 3- und 5-Isomere bevorzugt sind. Entsprechend der IUPAC-Nomenklatur für Cyclitole sind die 3-, 4- und 5-Caffeoylchinasäuren identisch mit Neochlorogensäure (V), Kryptochlorogensäure (VI) und Chlorogensäure (VII). Isochlorogensäure ist ein Gemisch von Di-O-Caffeoylchinasäuren.

Neben Chinasäure und Glucose kommen als Alkoholkomponenten Shikimisäure, Äpfelsäure, Weinsäure und myo-Inosit vor. Das in Senfsamen als Gegenion des Glucosinolats Sinalbin

Tabelle 18.18. Hydroxycumarine (VIII)[a]

Verbindung	Substitutionsmuster		
	R^1	R^2	R^3
Cumarin	H	H	H
Umbelliferon	H	OH	H
Herniarin	H	OCH_3	H
Aesculetin	OH	OH	H
Scopoletin	OCH_3	OH	H
Fraxetin	OCH_3	OH	OH

[a] Formel 18.12.

vorkommende Sinapin ist der Cholinester der Sinapinsäure, der so bitter schmeckt wie Coffein. Amide der Hydroxyzimtsäuren werden ebenfalls in Pflanzen angetroffen.

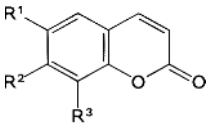
Aus der Gruppe der Hydroxycumarine (VIII, Tab. 18.18) wurde bei Obst bisher nur Scopoletin in Pflanzen und Aprikosen in geringer Menge nachgewiesen.

Aus der Gruppe der Hydroxybenzoesäuren, die ebenfalls meist als Ester vorkommen, wurden Salicylsäure (2-Hydroxybenzoesäure), 4-Hydroxybenzoesäure, Gentisinsäure (2,4-Dihydroxybenzoesäure), Protocatechusäure (3,4-Dihydroxybenzoesäure), Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure), Vanillinsäure (3-Methoxy-4-hydroxybenzoesäure) und Ellagsäure (IX, Formel 18.13), das Dilacton der Hexahydroxydiphensäure, in verschiedenen Obstarten gefunden (Tab. 18.19). Tab. 18.19 informiert über die wichtigsten Quellen für 4-Hydroxybenzoesäure, Protocatechusäure und Gallusäure. Höhere Konzentrationen an freier und gebundener Ellagsäure (g/kg) enthalten Erdbeeren (0,2–0,5), Himbeeren (1,2) und Brombeeren (1,9–2,0).

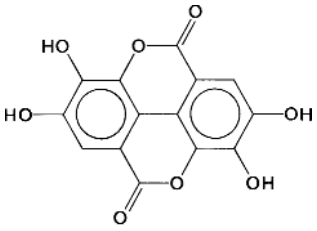
Tabelle 18.19. Vorkommen von Hydroxybenzoesäuren in Obst[a]

Obstart	4-Hydroxybenzoesäure	Protocatechusäure	Gallussäure
Brombeere	6–16	68–189	8–67
Schwarze Johannisbeere	0–6	10–52	30–62
Himbeere	15–27	25–37	19–38
Rote Johannisbeere	10–23	3–8	
Erdbeere	10–36		11–44
Weiße Johannisbeere	5–19		3–38

[a] Nach Hydrolyse; Angaben in mg/kg Frischgewicht.



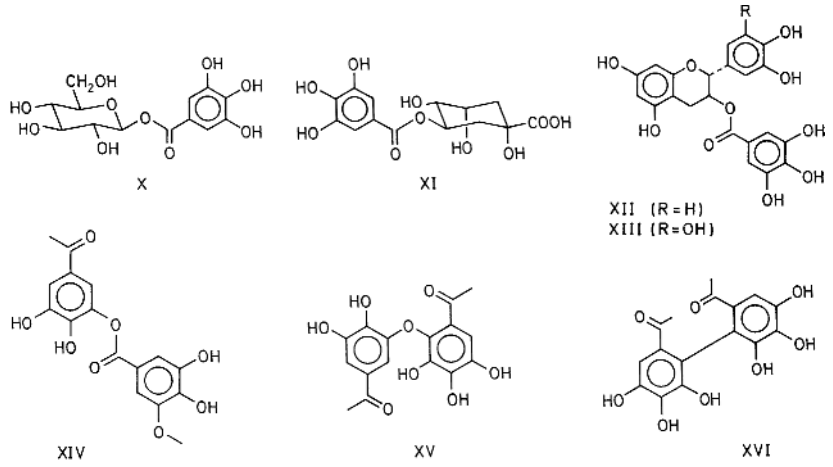
VIII (18.12)



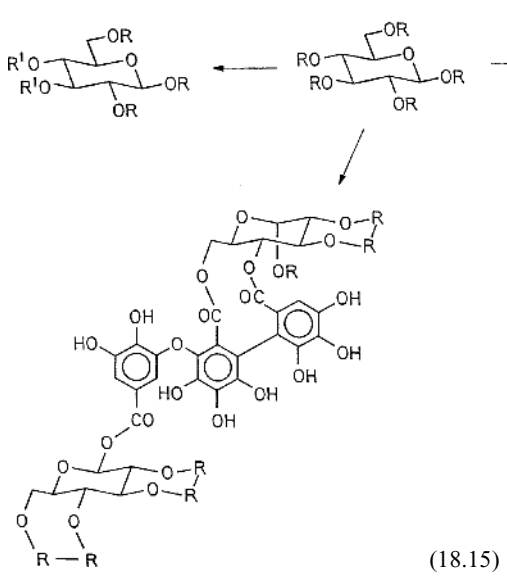
IX (18.13)

Ester der Gallussäure und der Hexahydroxydiphensäure bilden neben den Proanthocyanidinen (cf. 18.1.2.5.2) eine der beiden Hauptklassen der pflanzlichen Gerbstoffe, die „hydrolysierbaren Gerbstoffe“ oder Tannine. Neben einfachen, z.B. in Teeblättern vorkommenden Estern mit verschiedenen Hydroxykomponenten wie β-D-Glucogallin (X in Formel 18.14), Theogallin (XI) und den Flavan-3-ol-gallaten XII und XIII, sind komplexe Polyester mit D-Glucose bekannt, die Molekulargewichte von M_r 500–3 000 haben, im allgemeinen gut löslich sind und mit ihren adstringierenden Eigenschaften zum Geschmack von Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft beitragen.

Die meisten Gerbstoffe dieses Typs enthalten neben Gallussäure als Acylreste intermolekulare Gallussäureester (Depside, XIV), deren Ether (Depsidone, XV) und durch oxidative Kupplung von zwei Gallussäuren gebildete Hexahydroxydiphensäure (XVI). In Formel 18.15 sind einige von der β-Pentagalloyl-D-glucose abgeleitete Polyphenole zusammengestellt, die in verschiedenen *Rosaceen*, z.B. in Himbeeren und Brombeeren, gefunden wurden und die genannten Strukturelemente enthalten.



(18.14)



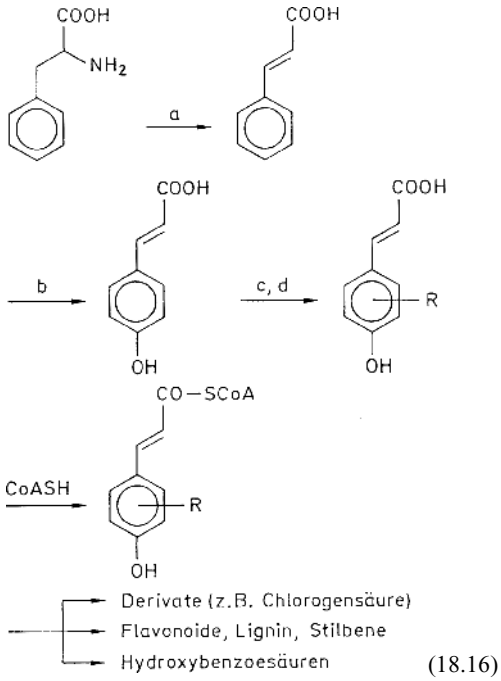
(18.15)

Während der Reife der Früchte entwickeln sich die Phenolcarbonsäuren unterschiedlich. So erreichen sie bei Äpfeln im Juni ein Maximum, um dann wieder abzunehmen, z.B. Mitte Juni bis Anfang Oktober (mg/kg): p-Cumarsäure (460 → 15), Kaffeesäure (1270 → 85), Ferulasäure (95 → 4). Eine sich anschließende Lagerung führt zu weiteren Verlusten. Im Unterschied dazu steigen in Erdbeeren von Anfang Juni bis zur Reife Anfang Juli (mg/kg) z.B. β-Cumarinsäure (69 → 175), Kaffeesäure (15 → 39), Gallussäure (80 → 121) und Vanillinsäure (3 → 34).

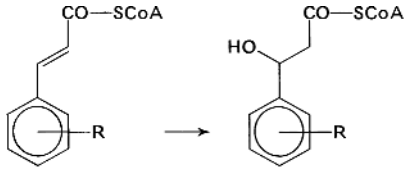
Die Biosynthese der Hydroxyzimtsäuren geht vom Phenylalanin aus (cf. Formel 18.16). Beteiligt sind: a) Phenylalanin-Ammoniak-Lyase, b) Zimtsäure-4-Hydroxylase, c) Phenolasen, d) Methyltransferasen (R: OH und OCH_3 in verschiedenen Positionen).

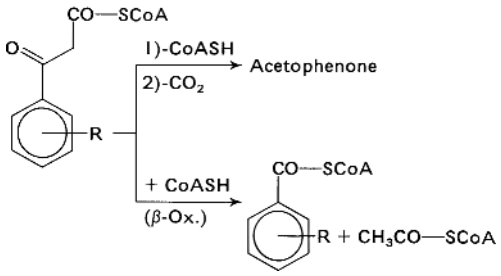
Die Hydroxybenzoesäuren resultieren aus den Hydroxyzimtsäuren durch eine Reaktionsfolge analog der β-Oxidation der Fettsäuren (cf. Formel 18.17).

Durch Reduktion der Carboxylgruppe der Benzoesäuren können die entsprechenden Aldehyde und Alkohole entstehen, wie z.B. Coniferylalkohol aus Ferulasäure sowie Vanillin (XVII in Formel 18.18) und Vanillylalkohol (XVIII) aus 3-Methoxy-4-hydroxybenzoesäure.

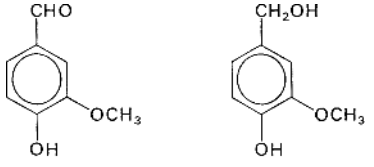


(18.16)



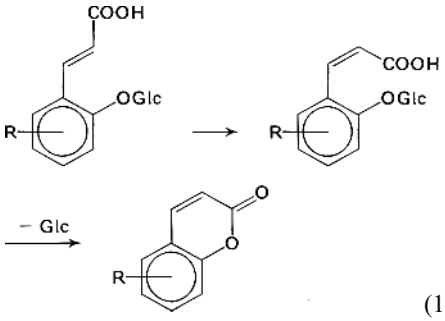


(18.17)



(18.18)

Vorstufen der Cumarine sind Glucoside der cis-o-Cumarsäure. Beim Zerstören des Gewebes werden daraus durch Glucosidasen die Säuren freigesetzt, die spontan cyclisieren (R : OH und OCH_3 in verschiedenen Positionen):



(18.19)

Durch eine dehydrierende Polymerisation von Coniferyl-, Sinapyl- und p-Cumarylalkohol, die von einer Peroxidase katalysiert wird und H_2O_2 benötigt, wird Lignin gebildet. Abb. 18.5 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur eines durch Polymerisation von Coniferylalkohol entstandenen Lignins. Lignine verstärken die Wände pflanzlicher Zellen. In der Nahrung spielen sie als Ballaststoffe eine Rolle (cf. 15.2.4.2).

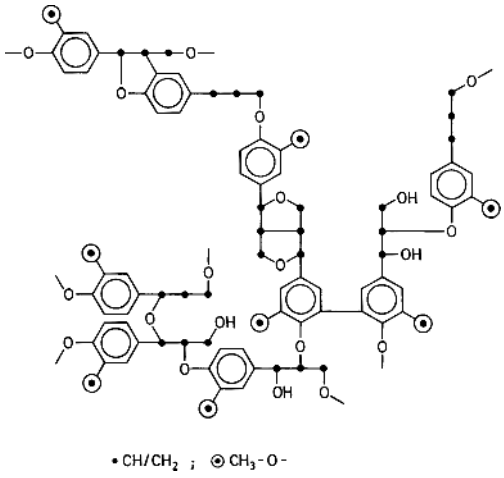
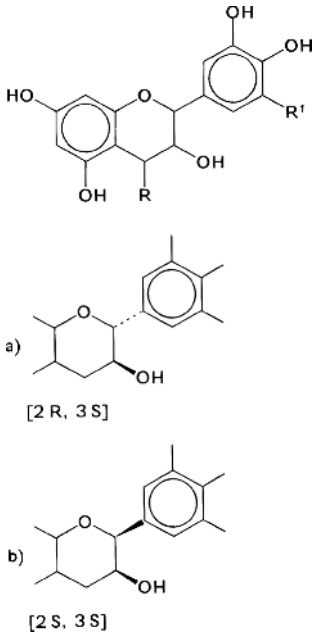


Abb. 18.5. Ausschnitt aus der Struktur eines Lignins (nach *Kindl* u. *Wöber*, 1975)

18.1.2.5.2 Flavan-3-ole (Catechine), Flavan-3,4-diole und Proanthocyanidine (Kondensierte Gerbstoffe)

Es handelt sich um die folgenden farblosen Verbindungen (R, R^1 = H: a) Catechin, b) Epicatechin; R = H, R^1 = OH: Gallocatechin, Epigallocatechin; R = OH: Flavan-3,4-diole):



(18.20)

Tab. 18.20 orientiert über das Vorkommen von Catechin und Epicatechin in Obst. Flavan-3,4-diole können bei der Flavonoidbiosynthese in Flavan-3-ole übergehen (cf. 18.1.2.5.7). Als Zwischenstufe wird ein Carbokation angenommen, das zum Flavan-3-ol reduziert wird (Formel 18.21). Wenn das Reduktans, z.B. NADPH, limitiert ist, dann kann das Kation mit dem Flavan-3-ol zu Dimeren und höheren Oligomeren abreagieren, die als Proanthocyanidine bezeichnet werden. Als „kondensierte Gerbstoffe" tragen diese zum adstringierenden Geschmack von Früchten bei. Das Spektrum der Oligomeren hängt vom Geschwindigkeitsverhältnis der Bildung und Reduktion des Kations ab. Löslich sind die Proanthocyanidine bis zu $M_r \sim 7\,000$, entsprechend ca. 20 Flavanoleinheiten. Pflanzengewebe enthalten auch unlösliche,

Tabelle 18.20. Vorkommen von Catechin und Epicatechin in Lebensmitteln[a]

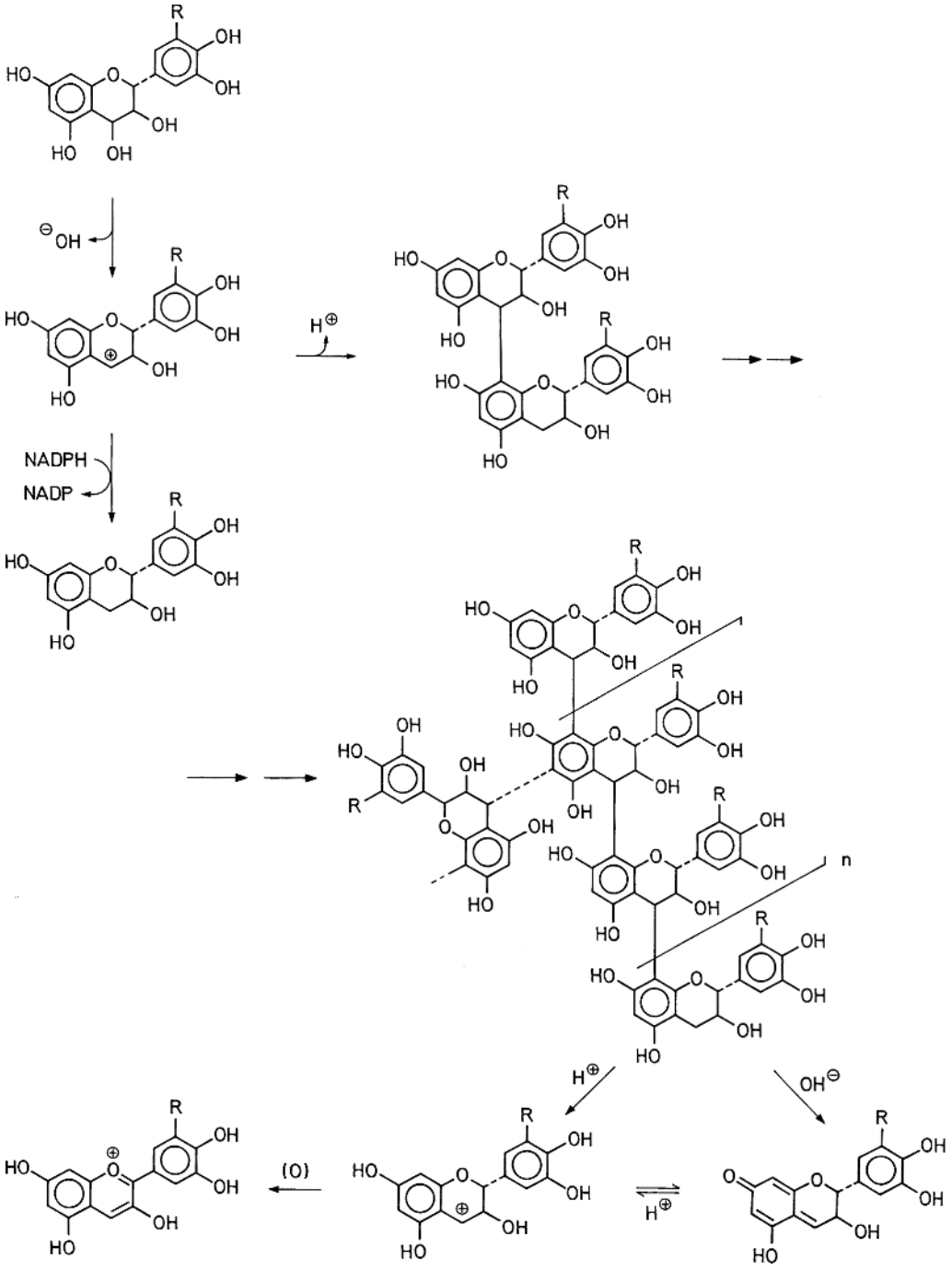
Lebensmittel	(+)Catechin	(-)Epicatechin
Apfel	4–15	67–103
Aprikose	50	61
Brombeere	7	181
Blaubeere	n.n.	11
Süßkirsche	22	95
Schwarze Johannisbeere	7	5
Rote Johannisbeere	12	n.n.
Kiwi	n.n.	5
Mango	17	n.n.
Pfirsich	23	n.n.
Birne	1–2	29–37
Pflaume	33	28
Erdbeere	44	n.n.

[a] Angabe in mg/kg Frischgewicht.
n.n.: nicht nachgewiesen.

polymere Formen, die vielfach sogar überwiegen und die kovalent an die Polysaccharidmatrix der Zelle gebunden sein können. Procyanidine (Formel 18.21, R = H) sind die verbreitetste Gruppe von Proanthocyanidinen, es kommen aber auch Prodelphinidine vor (R = OH).
Der Name Proanthocyanidine, früher auch Leukoanthocyanidine, besagt, daß es sich um farblose Vorstufen von Anthocyanidinen handelt: Beim Erhitzen in saurer Lösung werden aus den Oligomeren, unter Spaltung der bei der Bildung geknüpften C–C-Bindung, endständige Flavaneinheiten wieder als Carbokationen freigesetzt, die dann durch Luftsauerstoff zu farbigen Anthocyanidinen (cf. 18.1.2.5.3) oxidiert werden (Formel 18.21). Eine basenkatalysierte Spaltung über das Chinon-Methid ist ebenfalls möglich.

18.1.2.5.3 Anthocyanidine

Die rot, blau oder violett gefärbten Benzopyrylium- oder Flavyliumsalze (Formel 18.22) kommen in Form der Glykoside, der Anthocyane in fast allen heimischen Obstarten (Tab. 18.21) und auch in Südfrüchten vor; annähernd 70 wurden bisher identifiziert.

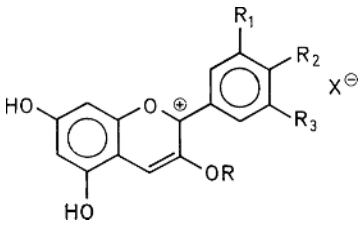


(18.21)

Tabelle 18.21. Anthocyangehalt von Obst[a,b]

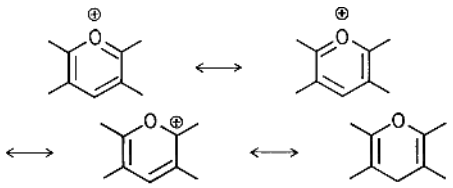
Obstart	Dp	Cy	Pt	Pg	Pn	Mv
Apfel						
Gala	–	2,3	–	–	–	–
Red Delicious	–	12	–	–	0,2	–
Brombeere	–	244	–	0,7	–	–
Blaubeere	120	29	72	–	34	131
Kirsche, süß	–	113	–	1,4	7,5	–
Schwarze Johannisbeere	333	133	7,3	1,9	1,0	–
Rote Johannisbeere	0,1	13	–	–	–	–
Rote Weinbeere	1,1	3,9	1,1	–	10	10
Pfirsich	–	4,8	–	–	–	–
Pflaume	–	19	–	–	–	–
Himbeere	–	90	–	1,9	–	–
Erdbeere	–	1,2	–	20	–	–

[a] Angaben in mg/kg Frischgewicht.
[b] Dp, Delphinidin; Cy, Cyanidin; Pt, Petunidin; Pg, Pelargonidin; Pn, Peonidin; Mv, Malvidin.
– nicht nachgewiesen.



(18.22)

Das Kation ist als Resonanzhybrid der folgenden Oxonium- und Carbeniumformen aufzufassen:



(18.23)

Die in 3- oder 5-Stellung befindlichen Zuckerreste werden säurekatalysiert unter Bildung der entsprechenden Aglykone (Anthocyanidine) leicht abgespalten.

Tabelle 18.22. Absorptionsmaxima von Anthocyanidinen

Verbindung	R^1	R^2	R^3	λ_{max} (nm)[a]	
				R = H	R = Glc[b]
Pelargonidin	H	OH	H	520	506
Cyanidin	OH	OH	H	535[c]	525[c]
Päonidin	OCH_3	OH	H	532	523
Delphinidin	OH	OH	OH	544[c]	535[c]
Petunidin	OCH_3	OH	OH	543[c]	535[c]
Malvidin	OCH_3	OH	OCH_3	542	535

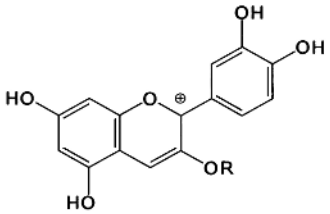
[a] In Methanol, 0,01% ig an HCl. [b] 3-Glucoside.
[c] $AlCl_3$ bewirkt Blauverschiebung um 14–23 nm.

Tab. 18.22 orientiert über Struktur und Absorptionsmaxima der wichtigsten Anthocyanidine. Zunehmende Hydroxylierung bewirkt eine Blauverschiebung (Pelargonidin → Cyanidin → Delphinidin), Glykosylierung und Methylierung eine Rotverschiebung (Pelargonidin → Pelargonidin-3-glucosid; Cyanidin → Päonidin). Auch die *visual detection threshold* (VDT) wird vom Glycosidrest beeinflußt wie die folgenden Beispiele (VDT in mg/l Wasser) zeigen: Cyanidin-3-sophorosyl-5-glucosid (3,6), Cyanidin-3-glucosid (1,3), Cyanidin-3-xylosylgalactosid (0,9).

In Abhängigkeit vom pH-Wert treten bei den Anthocyanen starke Farbänderungen auf (Formel 18.24; R = Zucker).

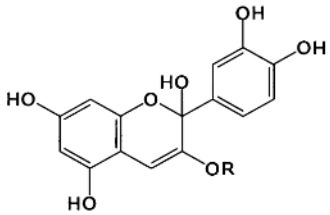
Das Flavyliumkation (I) ist nur bei sehr niedrigen pH-Werten stabil. Mit steigendem pH-Wert geht es zunehmend in das farblose Chromenol (II) über. Abb. 18.6 zeigt den mit diesem Übergang verbundenen Absorptionsabfall bei verschiedenen pH-Werten. Im pH-Bereich 6–8 erfolgt unter Bildung der chinoiden (III) und ionischen Anhydrobasen (IV) wieder Farbvertiefung. Bei pH 7–8 geht IV unter Ringöffnung in das gelbe Chalkon (V) über. Eine Stabilisierung bei höheren pH-Werten ist in Gegenwart von mehrwertigen Metallionen (Me: $Al^{3\oplus}$, $Fe^{3\oplus}$) unter Bildung von tiefblau gefärbten Komplexen möglich (VI, Formel 18.25).

Abb. 18.7 zeigt die Verschiebung des Absorptionsmaximums (510 nm → 558 nm) von Cyanidin-3-glucosid im pH-Bereich von 1,9 bis 5,4. Die Messungen erfolgten in Gegenwart von $AlCl_3$.



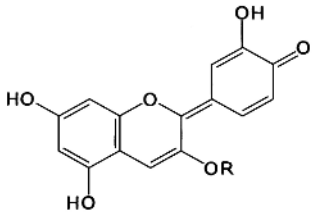
I: pH ≤ 1, rot

⇌



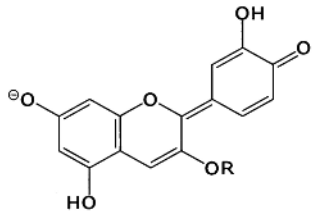
II: pH = 4 – 5, farblos

⇌



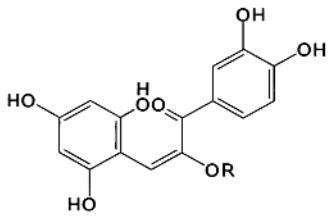
III: pH = 6 – 7, purpur

⇌



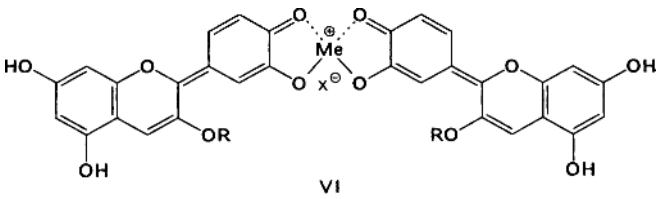
IV: pH = 7 – 8, tiefblau

⇌



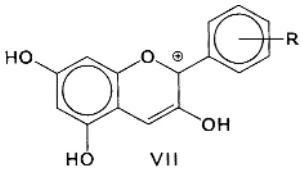
V: pH = 7 – 8, gelb

(18.24)



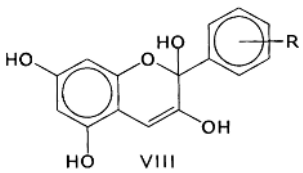
VI

(18.25)



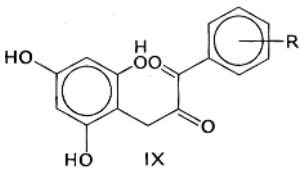
VII

⇌

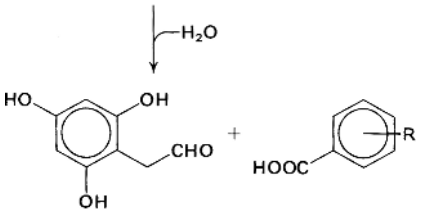


VIII

⇌



IX



X XI

(18.26)

Die freien Anthocyanidine (VII, Formel 18.26) zerfallen bei höheren pH-Werten über die Chromenole (VIII) und α-Diketone (IX) zu Aldehyden (X) und Carbonsäuren (XI).

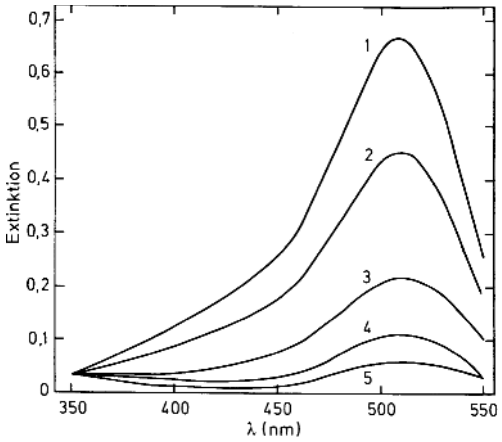


Abb. 18.6. Absorptionsspektrum von Cyanidin-3-rhamnoglucosid (16 mg/l) in gepufferten wäßrigen Lösungen bei pH 0,71 (*1*), 2,53 (*2*), 3,31 (*3*), 3,70 (*4*) und 4,02 (*5*) (nach *Jurd*, 1964)

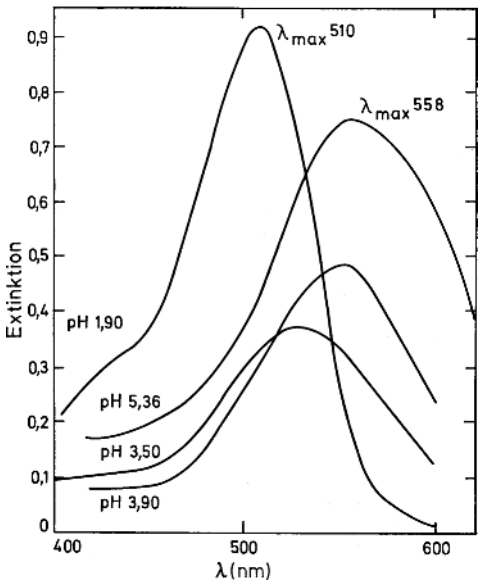
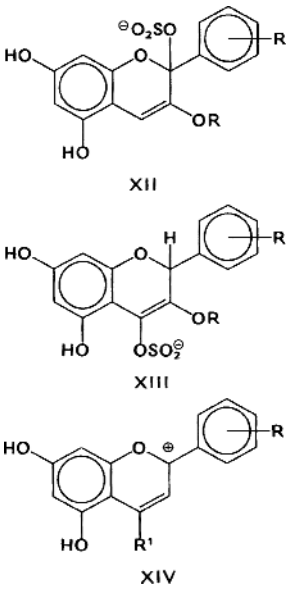


Abb. 18.7. Absorptionsspektrum von Cyanidin-3-glucosid (35 μmol/l + 830 μmol/l $AlCl_3$) in wäßriger gepufferter Lösung bei pH 1,90; 3,50; 3,90 und 5,36 (nach *Jurd* und *Asen*, 1966)

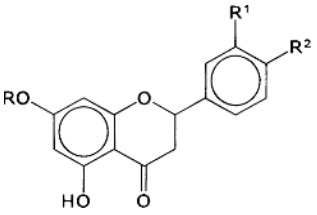
Zusatz von SO_2 führt zur Bleichung von Anthocyanen. Das Flavyliumkation reagiert dabei zu den der Carbinolbase entsprechenden Verbindungen XII oder XIII (Formel 18.27). Die Farbe tritt beim Ansäuern auf pH 1 oder bei Zusatz von Carbonylverbindungen (z.B. Ethanal) wieder auf. Da Verbindungen vom Typ XIV ($R^1 = CH_3, C_6H_5$) durch SO_2 nicht angegriffen werden, scheint XIII gebildet zu werden.



(18.27)

18.1.2.5.4 Flavanone

Flavanone (Formel 18.28; $R^1 = H, R^2 = OCH_3$: Isosakuranetin; $R^1 = H$, $R^2 = OH$: Naringenin; $R^1 = OH, R^2 = OCH_3$: Hesperitin; $R^1, R^2 = OH$: Eriodictyol) kommen als Glykoside hauptsächlich in Citrusfrüchten vor (Tab. 18.23).



(18.28)

Tab. 18.24 zeigt, daß die Flavanon-7-rutinoside durchweg nicht bitter, die isomeren Flavanon-7-neohesperidoside dagegen durchweg bitter sind. Die Intensität der Bitterkeit hängt vom Substitutionsmuster ab. Die Verbindungen mit $R^1 = H, R^2 = OH, OCH_3$ (Naringin, Poncirin) sind um den Faktor 10 bitterer als die Verbindungen mit $R^1 = OH, R^2 = OH, OCH_3$ (Neohesperidin, Neoeriocitrin). Naringenin-7-neohesperidosid (Naringin) ist ein Bitterstoff

Tabelle 18.23. Flavanone und Flavone in Citrusfruüchten[a]

Polyphenolglucosid[b]	Apfelsine, süß[c]		Bitterorange		Grapefruit		Zitrone	
	Frucht	Schale	Frucht	Schale	Frucht	Schale	Frucht	Schale
Flavanone								
Eriocitrin (Eri-7-rut)	159	59	49	38	183	92	1020	1320
Neoeriocitrin (Eri-7-neo)	27	n.n.	2100	2200	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Narirutin (Nar-7-rut)	1660	665	170	220	1700	1900	114	225
Naringin (Nar-7-neo)	n.d.[d]	n.n.	9790	14700	13600	21000	n.n.	n.n.
Hesperidin (Hes-7-rut)	9620	14100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3560	711
Neohesperidin (Hes-7-neo)	n.n.	n.n.	6840	10900	210	203	n.n.	n.n.
Neoponcirin (Isa-7-rut)	571	421	16	27	53	84	n.n.	n.n.
Poncirin (Isa-7-neo)	n.n.	n.n.	2820	5670	3040	462	n.n.	n.n.
Flavone								
Rutin (Que-3-rut)	108	n.n.	290	473	51	51	n.n.	n.n.
Isorhoifolin (Api-7-rut)	3	11	20	37	n.n.	n.n.	158	355
Rhoifolin (Api-7-neo)	15	58	566	1080	95	184	13	29
Diosmin (Dio-7-rut)	14	55	16	38	n.n.	n.n.	208	432
Neodiosmin (Dio-7-neo)	77	30	173	438	185	110	n.n.	n.n.

[a] Angaben in mg/kg Frischgewicht.

[b] Api: Apigenin, Dio: Diosmetin, Eri: Eriodictyol, Hes: Hesperitin, Isa: Isosakuranetin, Nar: Naringenin, Que: Quercetin, rut: Rutinose (O-α-L-Rha$_p$-(1→6)-D-Glc$_p$), neo: Neophesperidose (O-α-L-Rha$_p$(1→2)-D-Glc$_p$).

[c] C. *sinensis* cv. Valencia.

[d] C. *sinensis* var Brasiliensis cv. Morita enthielt 14 mg/kg Naringin.

n.n. nicht nachgewiesen.

Tabelle 18.24. Geschmack von Flavanonglykosiden[a]

Verbindung	R	R^1	R^2	Geschmack	
				Qualität	Intensität[b]
Naringenin-rutinosid	rut[c]	H	OH	neutral	–
Naringin	neo[d]	H	OH	bitter	20
Isosakuranetinrutinosid	rut	H	OCH_3	neutral	–
Poncirin	neo	H	OCH_3	bitter	20
Hesperidin	rut	OH	OCH_3	neutral	–
Neohesperidin	neo	OH	OCH_3	bitter	2
Eriocitrin	rut	OH	OH	neutral	–
Neoeriocitrin	neo	OH	OH	bitter	2

[a] Die Angaben über R, R^1, R^2 beziehen sich auf Formel 18.28.

[b] Relative Bitterkeit bezogen auf Chinin · HCl ≙ 100.

[c] Rutinosyl.

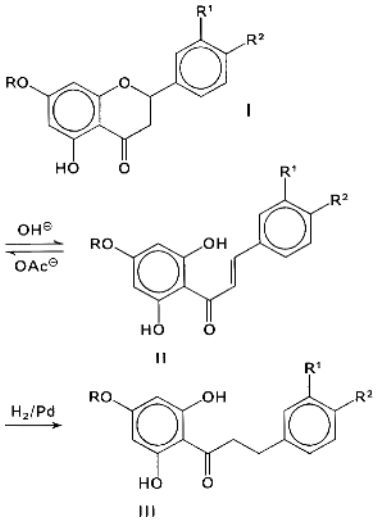
[d] Neohesperidosyl.

der Grapefruit, Hesperitin-7-neohesperidosid (Neohesperidin) ein Bitterstoff der Bitterorange (*Citrus auranticum*). Das nichtbittere isomere Hesperitin-7-rutinosid (Hesperidin) kommt in der Apfelsine (*Citrus sinensis*) vor (cf. Tab. 18.23).

Eine Entbitterung von Citrussäften und Citruspürees ist durch enzymatische Abspaltung der Zuckerreste mit Hilfe von α-Rhamnosidase/β-Glucosidase-Gemischen möglich, die aus Mikroorganismen (z.B. *Phomopsis citri, Cochliobolus miyabeanus, Rhizoctonia solanii*) gewonnen werden:

$$\text{Naringin} \rightarrow \text{Naringenin} + \text{Rhamnose} + \text{Glucose}$$

Einige neutrale und bittere Flavanonglykoside (I) sind durch Ringöffnung in die süßen Chalkone (II) überführbar, die durch anschließende Hydrierung zu den ebenfalls süßen Dihydrochalkonen (III) stabilisiert werden können:



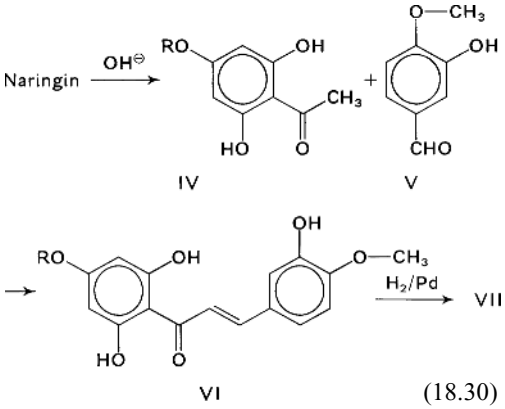
(18.29)

Tabelle 18.25. Geschmack von Dihydrochalkonen

Dihydrochalkon aus	Geschmack		
	Qualität	Intensität[a] (μmol/l)	Relative Intensität[b]
Naringin	süß	200	1
Neohesperidin	süß	10	20
Neoeriocitrin	schwach süß	–	–
Poncirin	schwach bitter	–	–
Saccharin (Na-Salz)	süß	200	1

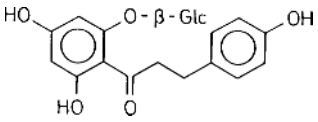
[a] Konzentration isosüßer Lösungen.
[b] Bezogen auf Saccharin.

Voraussetzung für das Auftreten von Süßgeschmack ist eine freie HO-Gruppe in der Position von R^1 oder R^2. Aus Tab. 18.25 folgt, daß das Dihydrochalkon des Naringins in der Intensität des Süßgeschmacks dem Saccharin entspricht, während das Dihydrochalkon des Neohesperidins sogar um den Faktor 20 süßer ist als Saccharin.
Eine Überführung von Naringin in das extrem süße Neohesperidindihydrochalkon (VII) ist durch alkalische Fragmentierung bis zum Methylketon (IV), Kondensation mit Isovanillin (V) zum entsprechenden Chalkon (VI) und anschließende Hydrierung möglich:



(18.30)

Auch aus dem neutralschmeckenden Hesperidin der Apfelsine ist ein Süßstoff zu gewinnen durch Überführung in das ebenfalls neutrale Hesperidindihydrochalkon und anschließende säure oder enzymkatalysierte Entfernung des Rhamnoserestes. Das resultierende Hesperidindihydrochalkonglucosid ist süß. Über die Verwendung der Dihydrochalkone als Süßstoffe informiert Abschnitt 8.8.11.
Das Dihydrochalkonglykosid Phloridzin (Formel 18.31) kommt im Apfel vor.



(18.31)

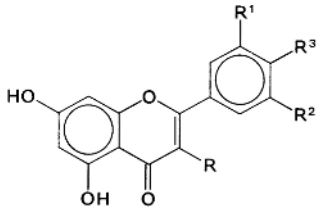
18.1.2.5.5 Flavone, Flavonole

Flavone (Formel 18.32; I, R = H; R^1,R^2 = H, R^3 = OH: Apigenin; R^1,R^2 = OH,R^3 = H: Luteolin; R^1 = OH, R^2 = H, R^3 = OCH_3: Diosmetin; R^1 = OCH_3, R^2 = H, R^3 = OH: Chrysoeriol; II: Nobiletin) und Flavonole (Formel 18.32; I, R, R^3 = OH; R^1,R^2 = H: Kämpferol; R^1 = OH,R^2 = H: Quercetin; R^1,R^2 = OH: Myricetin; R^1 = OCH_3,R^2 = H: Isorhamnetin) liegen in allen heimischen Obstarten und in Südfrüchten meist als 3-Glykoside, weniger als 7-Glykoside vor (Tab. 18.23 und 18.26). Quercetin ist ein sehr wirksames Antioxidans (cf. 3.7.3.2.1). Höhere Konzentrationen (mg/kg) wurden gefunden in Quitte (180), Holunderbeere (170), Preiselbeere (130), Heidelbeere (70), Apfel (49), Kirsche (14) und Johannisbeere (13).

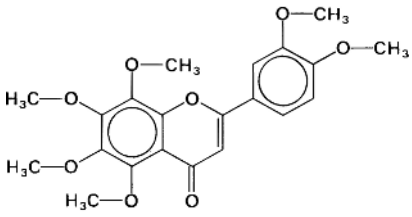
Tabelle 18.26. Vorkommen von Flavonolen in Obst

Obstart	Flavonole
Apfel	Que-3-gal, Que-3-glc, Que-3-rha, Que-3-rha-glc, Que-3-ara, Que-3-xyl
Birne	Que-3-glc
Aprikose	Que-3-glc
Pfirsich	Que-3-glc, Käm-gly
Pflaume	Que-3-glc, Que-3-rha, Que-3-ara
Sauerkirsche	
Süßkirsche	Que-3-glc
Brombeere	Que-3-glc
Erdbeere	
Johannisbeere, schwarz	Que-3-glc, Käm-3-glc, Myr-3-glc, weitere Que-glc, Käm-glc
Himbeere	
Weintraube	Que-3-rha, Que-3-glc, Que-3-rha-glc

Käm: Kämpferol, Myr: Myricetin, Que: Quercetin. ara: Arabinosid, gal: Galactosid, glc: Glucosid, gly: Glykosid, rha: Rhamnosid, xyl: Xylosid.



I

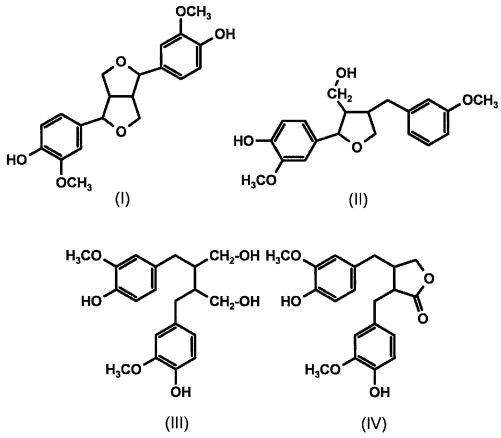


II (18.32)

Es sind schwach gelbe Verbindungen.

18.1.2.5.6 Lignane

Lignane sind Polyphenole, die zu den Phytoestrogenen (cf. 16.2.9) zählen. Vier Verbindungen (I–IV in Formel 18.33) werden hier vorgestellt. Beim Pinoresinol (I) handelt es sich um ein Dimer des Coniferilalkohols. Lignane kommen in niedrigen Konzentrationen verbreitet in Lebensmitteln vor (Beispiele in Tab. 18.27); besonders reich sind jedoch Leinsamen und Sesam.



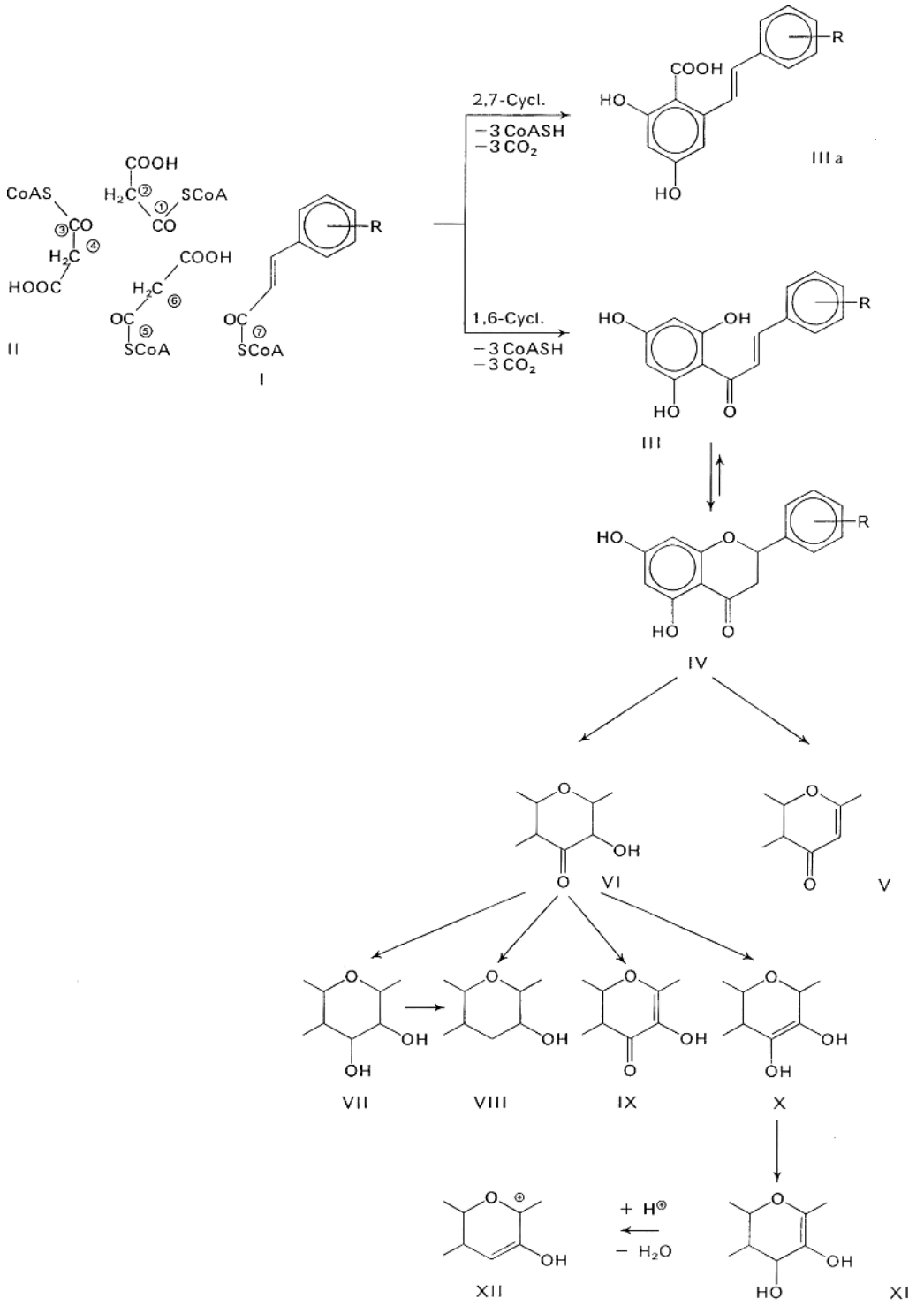
(18.33)

18.1.2.5.7 Biosynthese der Flavonoide

Die Biosynthese (cf. Formel 18.34) erfolgt durch stufenweise Kondensation einer aktivierten Hydroxyzimtsäure (I) mit drei aktivierten Malonsäuren (II). Das primär resultierende Chalkon (III) steht im Gleichgewicht mit dem Flavanon (IV), das weit auf der Seite von IV liegt. Die Kondensation führt direkt zum Flavanon, so daß das Chalkon kein obligatorisches Zwischenprodukt ist.
Eine 2,7-Cyclisierung würde zu Stilbenen (IIIa) führen.
Vom Flavanon (IV) aus sind einerseits die Flavone (V), andererseits die Flavanonole (VI) zugänglich. Von letzteren führen Wege zu den Flavandiolen (VII), Flavanolen (VIII) und Flavonolen (IX) sowie über die Endiole (X) und Enole (XI) zu den Anthocyanidinen (XII).

18.1.2.5.8 Technologische Bedeutung der phenolischen Verbindungen

Phenolische Verbindungen haben Einfluß auf den Geschmack von Obst. Die Anwesenheit


2,7-Cycl.
−3 CoASH
−3 CO2
1,6-Cycl.
−3 CoASH
−3 CO2
III a
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
+ H⊕
− H2O

(18.34)

Tabelle 18.27. Lignane in Lebensmitteln[a,b]

Lebensmittel	Pino (I)	Lari (II)	Seco (III)	Mat (IV)	Summe
Leinsamen	33	30	2942	5	3011
Sesam	293	94	0,7	5	393
Brot, Weizenvollkorn	0,3	0,7	0,2	n.n.	1,2
Brot, Roggen, dunkel	1,7	1,2	0,1	0,1	3,2
Broccoli	3,2	9,7	0,4	n.n.	13,3
Knoblauch	2,0	2,9	0,5	n.n.	5,4
Aprikose	3,1	1,1	0,3	n.n.	4,5
Erdbeere	2,1	1,2	0,05	n.n.	3,3
Pfirsich	1,9	0,8	0,3	n.n.	2,9

[a] Angaben in mg/kg Frischgewicht.

[b] Strukturen s. Formel 18.33, Name: Pinoresinol (I), Lariciresinol (II), Secoisolariciresinol (III), Matairesinol (IV).

n.n.: nicht nachgewiesen.

von Gerbstoffen bewirkt einen adstringierenden, herben Geschmack, der z.B. für unreife Äpfel oder für Wirtschaftsäpfel charakteristisch ist. Tafeläpfel sind demgegenüber arm an phenolischen Verbindungen. Flavanone (Naringin, Neohesperidin) sind Bitterstoffe in Citrusfrüchten.

Phenolische Verbindungen sind Substrate für Polyphenoloxidasen, die sowohl Monophenole zu o-Diphenolen hydroxylieren als auch o-Diphenole zu o-Chinonen oxidieren (cf. 2.3.3.2).

o-Chinone können eine Vielzahl weiterer Reaktionen eingehen, die u.a. zu störenden braunen Verfärbungen bei Obst und Obstprodukten führen („enzymatische Bräunung“). Gegenmaßnahmen sind Inaktivierung des Enzyms durch Erhitzen, Zusatz von Reduktionsmitteln (SO_2, Ascorbinsäure) oder Entzug von Sauerstoff.

Mehrwertige Phenole geben mit Metallionen mehr oder weniger stark gefärbte Komplexe. Mit $Fe^{3\oplus}$-Ionen treten bei pH > 4 blaugraue bis blauschwarze Verfärbungen auf. Auch $Al^{3\oplus}$-Ionen und $Sn^{2\oplus}$-Ionen geben intensiv gefärbte Komplexe. Leukoanthocyane gehen beim Erhitzen in Gegenwart von Säuren in Anthocyane über. Rötliche Verfärbungen von Äpfeln und Birnen beim Kochen werden darauf zurückgeführt.

Phenolische Verbindungen können durch Komplexbildung mit Proteinen zu Trübungen bei Säften, Bier und Wein führen. Die Neigung zur Ausbildung solcher Komplexe steigt mit zunehmendem Polymerisationsgrad der Phenole, wobei schon dimere Procyanidine aktiv sind, z.B. Procyanidin B2 (Epicatechin-Epicatechin) im Apfelsaft. Basierend auf Modellversuchen wird diskutiert, daß an der Komplexbildung insbesondere die Aminosäure Prolin beteiligt sein soll, indem ihr Ringsystem einen π-Komplex mit dem der Phenole bildet. Auch Wasserstoffbrücken sollen zur Stabilisierung der Komplexe beitragen. Im pH-Bereich 4,0−4,2 ist die Menge des Niederschlags maximal; sie ist 7mal größer als bei pH 3,0. In ähnlicher Weise wie Proteine und Peptide bindet Polyvinylpyrrolidon (PVPP) die Polyphenole. Es ist deshalb zur Abtrennung der *haze active polyphenols* besonders geeignet.

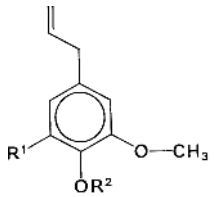
18.1.2.6 Aromastoffe

Die Aromastoffe tragen ganz entscheidend zu dem hohen Stellenwert bei, den Obst in der Ernährung des Menschen hat. Im folgenden werden die Aromastoffe einiger ausgewählter Obstarten etwas näher besprochen. Die Strukturen gängiger Aromastoffe und Reaktionswege, die zur Bildung führen, sind in Kapitel 5 angegeben.

Beim Erhitzen von Obst kann sich das Aroma durch Freisetzung von Aromastoffen aus glykosidischen Vorläufern (cf. 5.3.2.4) sowie durch Oxidation, Wasseranlagerung und Cyclisierung einzelner Verbindungen verändern (cf. 5.5.4).

18.1.2.6.1 Banane

Bei der Banane ist Isopentylacetat der charakteristische Aromastoff. Daneben haben auch einige Ester von Pentanol mit Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure typisches Bananenaroma, während Ester des Butanols und Hexanols mit Essigsäure und Buttersäure als allgemein fruchtig empfunden werden. Einen wichtigen Beitrag zum vollen, milden Aroma sollen auch Eugenol (I), O-Methyleugenol (II) und Elemicin (III) leisten:



I: R^1, R^2 = H
II: R^1 = H, R^2 = CH_3
III: R^1 = OCH_3, R^2 = CH_3 (18.35)

18.1.2.6.2 Weintraube

Welche Verbindungen die sortentypischen Aromen hervorrufen ist im einzelnen noch ungeklärt. An den fruchtigen Noten sind Ester beteiligt. Auf 2-Aminobenzoesäuremethylester (Methylanthranilat), der in europäischen Sorten nicht vorkommt, beruht die blumig-fruchtige Aromanote amerikanischer Trauben (*Vitis labrusca*). 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin ist für die an grüne Paprika erinnernde Aromanote von Cabernet-Sauvignon-Trauben verantwortlich.

18.1.2.6.3 Citrusfrüchte

Das Aroma der wichtigsten Citrusfrucht, der Orange, ist im Detail analysiert worden. Die potenten Aromastoffe, die in einem frisch gepreßten Saft der Sorte *Valencia late* in Verdünnungsanalysen identifiziert worden sind, zeigt Tabelle 18.28.

Auf Grund hoher orthonasaler Aromawerte ist zu erwarten, daß (S)2-Methylbuttersäureethylester, Buttersäureethylester, (Z)-3-Hexenal, Isobuttersäureethylester, Acetaldehyd und (R)-Limonen für das Aroma von Orangensaft besonders wichtig sind (Tab. 18.28). Legt man die retronasale Geruchsschwelle zu Grunde, so erweitert sich noch der Kreis um 1-Octen-3-on, trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal und Capronsäureethylester. Eine Mischung der in Tab. 18.28 aufgeführten Aromastoffe, in der nur das Weinlacton fehlte, reproduzierte das Aroma von Orangensaft. Weglaßversuche ergaben, daß es sich beim Acetaldehyd, (Z)-3-Hexenal, Decanal, (R)-Limonen und trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal um die Schlüsselaromastoffe der Orange handelt. Es ist bemerkenswert, daß dazu auch das Decanal zählt, obwohl sein Aromawert recht niedrig ist

Tabelle 18.28. Aromastoffe in frischem Orangensaft[a]

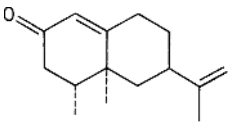
Verbindung	Konzentration (μg/kg)	Aromawert[b] ortho-nasal	Aromawert[b] retro-nasal
Acetaldehyd	8 305	332	831
Isobuttersäure-ethylester	8,8	440	293
(R)-α-Pinen	308	62	9
Buttersäureethylester	1 192	1 192	11 920
(S)-2-Methylbutter-säureethylester	48	8 000	12 000
Hexanal	197	19	19
(Z)-3-Hexenal	187	747	6 227
Myrcen	594	42	36
(R)-Limonen	85 598	228	1 339
3-Methylbutanol	639	< 1	2,6
2-Methylbutanol	270	< 1	n.b.
Capronsäureethylester	63	13	125
Octanal	25	3,2	< 1
1-Octen-3-on	4,1	4,1	410
Nonanal	13	2,7	3,8
Methional	0,4	< 1	10
Decanal	45	9	6
(E)-2-Nonenal	0,6	< 1	8
(S)-Linalool	81	13	54
3-Hydroxyhexan-säureethylester	1 136	4	18
(E,E)-2,4-Decadienal	1,2	6	24
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	4,3	36	287
Weinlacton	0,8	n.b.	94
Vanillin	67	3	2

[a] Sorte: *Valencia late.*

[b] Aromawert: Quotient aus Konzentration und ortho- bzw. retronasalem Geruchsschwellenwert der Substanz in Wasser.

n.b.: nicht bestimmt.

(Tab. 18.28). Auch Ester sind unverzichtbar, doch wird das Aroma des Rekombinates nicht beeinträchtigt, wenn ein Mitglied aus dieser Gruppe fehlt. Die Beiträge von (R)-α-Pinen und Myrcen sind zu vernachlässigen.



IV (18.36)

Die Konzentrationen der Aromastoffe differieren im Saft sortenabhängig. So war die schwächere Citrusnote von *Navel*-Orangen im Vergleich zur Sorte *Valencia late*, durch einen um 70% niedrigeren (R)-Limonen-Gehalt bedingt.

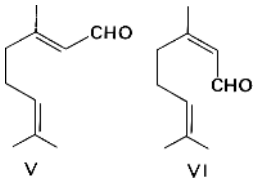
Das Aroma von Orangen verändert sich bei der Lagerung. Im Saft aus drei Wochen bei 4 °C gelagerten Früchten waren die Konzentrationen der Ester und insbesondere der Aldehyde sehr viel niedriger als im frischen Saft. Der Gehalt an (Z)-3-Hexenal betrug beispielsweise nur noch 15%.

Orangensaft aus rückverdünntem Konzentrat unterscheidet sich im Aroma, wozu starke Verluste an Acetaldehyd, die Bildung von Carvon durch Peroxidation von Limonen und eine starke Erhöhung der Vanillin-Konzentration, vermutlich durch den Abbau von Ferulasäure, beitragen können.

Verdünnungsanalysen von *Grapefruitsaft* ergaben hohe FD-Faktoren (Definition cf. 5.2.2.1) für Buttersäureethylester, (Z)-3-Hexenal, 1-Hepten-3-on, 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on und 1-p-Menthen-8-thiol (vermutlich das R-Enantiomer). In Säften betrugen die Konzentrationen der beiden Schwefelverbindungen 0,4–0,8 μg/l bzw. 0,007–0,01 μg/l. 1-p-Menthenthiol, das in noch niedrigeren Konzentrationen auch in Orangen vorkommt, verursacht die typische Grapefruitaromanote im Saft. Es entsteht möglicherweise durch Addition von H_2S an Limonen. Spuren von Schwefelwasserstoff kommen in sämtlichen Citrussäften vor.

Grapefruitsaft unterscheidet sich vom Orangensaft auch durch den wesentlich geringeren Limonengehalt. (+)-Nootkaton (IV) trägt nicht zum Aroma von Grapefruitsaft bei, sondern nur zu dem des Schalenöls.

Charakteristisch für das Aroma von Zitronenöl ist das als Citral bezeichnete Isomerengemisch Geranial/Neral (cf. 5.5.1.5):



V VI (18.37)

Hohe Aromawerte haben auch noch Linalool, Myrcen und Limonen.

18.1.2.6.4 Apfel, Birne

In zwei Apfelsorten, die fruchtig/grün (*Elstar*) bzw. fruchtig/süß/würzig (*Cox Orange*) riechen, sind die in Tab. 18.29 aufgeführten potenten Aromastoffe identifiziert worden.

Die fruchtige Note im Aromaprofil beider Sorten wird von Essigsäureestern verursacht. Ethylester, die geruchsaktiver sind als die Acetate (cf. 5.3.2.2) und in einigen anderen Früchten dominieren, treten dagegen zurück. Für die grün/apfelartige Note sind Hexanal, (Z)-3-Hexenal und (Z)-2-Nonenal verantwortlich. (E)-β-Damascenon, das nach gekochten Äpfeln riecht, erreicht bedingt durch seine sehr niedrigere Geruchsschwelle den höchsten Aromawert in beiden Sorten. An der anisartigen Note, die insbesondere für das Schalenaroma der Sorte *Cox Orange* charakteristisch ist, sind Eugenol und (E)-Anethol beteiligt.

Für das Aroma der Birnensorte Williams Christ sind Ester charakteristisch, die aus dem Abbau ungesättigter Fettsäuren (Beispiel in 5.3.2.2) hervorgehen: Ethylester der (E,Z)-2,4-Decadien-, (E)-2-Octen- und (Z)-4-Decensäure sowie Essigsäurehexylester. An der fruchtigen Geruchsnote sind auch Essigsäurebutylester und Buttersäureethylester beteiligt.

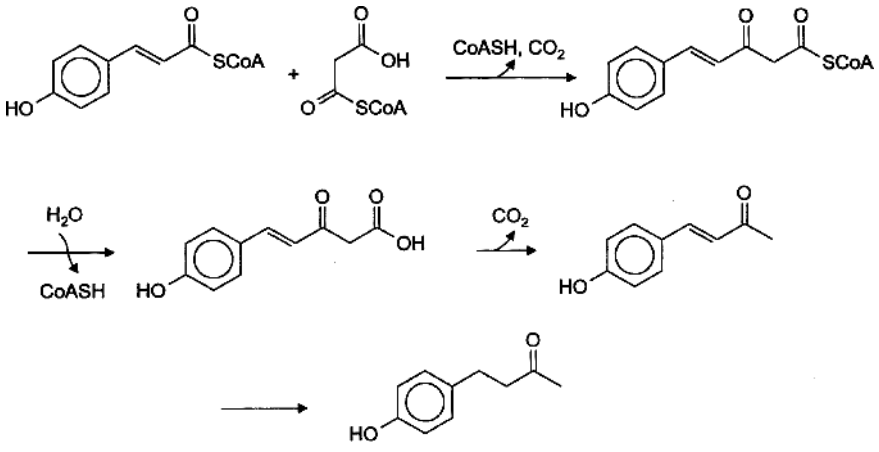
18.1.2.6.5 Himbeere

Für das Himbeeraroma ist das „Himbeer-Keton" 1-(p-Hydroxyphenyl)-3-butanon (VII) besonders typisch. Die Konzentration liegt bei 2 mg/kg und die Geruchsschwelle bei 5 μg/kg (Wasser). Ausgangspunkt für die Biosynthese von VII ist die Kondensationsreaktion von p-Cumaroyl-CoA mit

Tabelle 18.29. Aromastoffe der Apfelsorten Elstar und Cox Orange

Verbindung	Elstar		Cox Orange	
	Konz. (μg/kg)	Aromawert[a]	Konz. (μg/kg)	Aromawert[a]
(E)-β-Damascenon	1,4	1 813	0,99	1 320
2-Methylbuttersäuremethylester	0,2	< 1	1,8	7
Buttersäureethylester	0,7	7	0,3	3
Essigsäurehexylester	5 595	112	1 500	30
Essigsäurebutylester	4 640	93	1 595	32
Essigsäure-2-methylbutylester	240	48	217	43
Hexanal	85	19	48	11
(E)-2-Hexenal	77	2	114	2
(Z)-3-Hexenal	6,4	25	30	120
(Z)-2-Nonenal	8,8	440	1,1	55
Butanol	4 860	10	975	2
Hexanol	1 390	3	350	< 1
Linalool	9,3	19	4,5	9

[a] Aromawert: Quotient aus Konzentration und orthonasalem Geruchsschwellenwert der Substanz in Wasser.



VII (18.38)

Malonyl-CoA (cf. Formel 18.38). Daneben spielen (Z)-3-Hexenol, α- und β-Ionon eine Rolle im Aroma.

Außerdem sollen die Ethylester der 5-Hydroxyoctansäure und der 5-Hydroxydecansäure zum Aroma beitragen. Beim Kochprozeß hydrolysiert ein Teil der Ester, und die freigesetzten Hydroxysäuren cyclisieren zu den entsprechenden Lactonen.

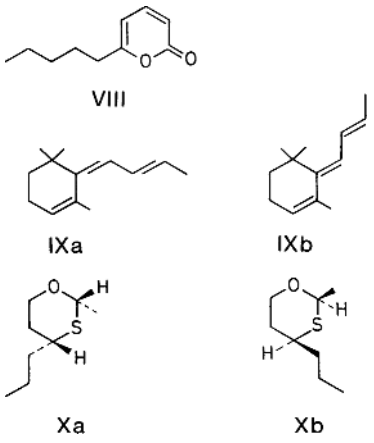
18.1.2.6.6 Aprikose

Bei Aprikosen ist das richtige Mengenverhältnis einer Reihe von Verbindungen wichtig für das Aroma. Dazu gehören Myrcen, Limonen, p-Cymen, Terpinolen, α-Terpineol, Geranial, Geraniol, Linalool, Säuren (2-Methylbuttersäure, Essigsäure), Alkohole (2-trans-Hexenol) und eine Reihe von γ- und δ-Lactonen (γ-Caprolacton, γ-Octalacton, γ-Decalacton, γ-Dodecalacton, δ-Octalacton, δ-Decalacton).

18.1.2.6.7 Pfirsich

Am Pfirsicharoma sind γ-Lactone (C_6–C_{12}) und δ-Lactone (C_{10} und C_{12}) beteiligt. Hauptverbindung der Lacton-Fraktion ist das

(R)-1,4-Decanolid, das „cremig, fruchtig, pfirsichartig“ riecht. Außerdem sollen Benzaldehyd, Benzylalkohol, Zimtsäureethylester, Isopentylacetat, Linalool, α-Terpineol, α- und β-Ionon, 6-Pentyl-α-pyron (Formel 18.39; VIII), Hexanal, (Z)-3-Hexenal und (E)-2-Hexenal von Bedeutung sein. Aromaunterschiede bei Pfirsichsorten sind mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen bei den Estern und Monoterpenen korreliert.
Bei Nektarinen (*Prunus persica* L., Batsch var. nucipersica Schneid) gehören die Lactone γ-C_8-C_{12} und δ-C_{10} zu den Verbindungen mit den höchsten Aromawerten.



(18.39)

18.1.2.6.8 Passionsfrucht

Im Aroma sollen die gelben (*Passiflora edulis* var. *flavica*) den purpurroten Früchten (*Passiflora edulis* var. *edulis*; auch Maracuja genannt) überlegen sein. Am Aroma beider Sorten sind beteiligt β-Ionon und die folgenden Ester (% der flüchtigen Fraktion): Ethylbutyrat (1,4), Ethylhexanoat (9,7), Hexylbutyrat (13,9), Hexylhexanoat (69,6).
In den purpurroten Früchten wurden vier stereoisomere Megastigmatriene gefunden. Eine Mischung der Isomeren IXa und IXb (Formel 18.39) ergibt ein rosenartiges, an Erdbeeren erinnerndes Aroma, mit einer Schwelle von 100 μg/kg (Wasser).
Aus den gelben Früchten wurden die S-haltigen Aromastoffe 3-Methylthiohexan-1-ol und daraus wahrscheinlich hervorgehende 2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathiane (cis-/trans-Isomere im Verhältnis 10:1) isoliert (Xa, b; Formel 18.39). Von den beiden cis-Isomeren wurde nur das 2R,4S-Isomere (Xb), das schweflig-krautartig riecht (Schwelle = 4 μg/kg; Wasser), in den Früchten gefunden. Die fünf Passionsfrüchte typischere Aromanote zeigt jedoch das 2S, 4R-Isomere (Xa).

18.1.2.6.9 Erdbeere

Tab. 18.30 orientiert über die Konzentrationen von Aromastoffen in einem Erdbeersaft. Mit einer Lösung der ersten 11 Verbindungen, die in der Tabelle aufgeführt sind, wurde das Aroma weitgehend an das des Originals angenähert. Fehlte HD3F, so roch die Mischung grün fruchtig; fehlte (Z)-3-Hexenal, so dominierte die karamelartige/süßliche Note des HD3F.
Die HD3F-Konzentration hängt von der Erdbeersorte ab. Gefunden wurden Werte zwischen 1,1 und 33,8 mg/kg. Die roten Partien der Frucht sind reicher an HD3F als die weißen.

Tabelle 18.30. Konzentration von Aromastoffen in frischem und in erhitztem Erdbeersaft

Verbindung Verbindung	Konzentration (mg/kg)	
	frisch	erhitzt[a]
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	16,2	29,4
(Z)-3-Hexenal	0,333	0,025
Buttersäuremethylester	5,0	1,0
Buttersäureethylester	0,41	0,048
Isobuttersäureethylester	0,043	0,012
2-/3-Methylbuttersäure-methylester	0,048	0,007
2-/3-Methylbuttersäure-ethylester	0,007	0,0012
Essigsäure	74,5	74,9
2,3-Butandion	1,29	0,85
Buttersäure	1,83	1,79
2-/3-Methylbuttersäure	2,24	2,20
(E)-β-Damascenon	< 0,1	5,4
(E,E)-2,4-Decadienal	< 0,1	4,1
Guajacol	0,8	2,8

[a] 100 °C, 30 min (Rückfluß).

Beim Erhitzen ändert sich das Erdbeeraroma durch Zunahme von HD3F, Bildung von (E)-β-Damascenon, (E,E)-2,4-Decadienal und Guajacol sowie durch starke Verluste beim (Z)-3-Hexenal und bei den Estern (Tab. 18.30). Auch ein Gefrier/Tau-Prozeß verändert das Aroma durch einen starken Anstieg von HD3F und den Abbau von (Z)-3-Hexenal.

18.1.2.6.10 Ananas

Ein Modell auf der Basis der in Tab. 18.31 aufgeführten Verbindungen reproduziert das Aroma von Ananas. Weglaßversuche haben gezeigt, daß es sich bei den 5 Geruchsstoffen mit den höchsten Aromawerten in Tab. 18.31 um die Schlüsselaromastoffe handelt.

Tabelle 18.31. Aromastoffe von Ananas

Verbindung	Konz. (μg/kg)	Aromawert[a]
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	26800	2680
2-Methylpropionsäureethylester	48	1400
2-Methylbuttersäureethylester	157	1050
2-Methylbuttersäuremethylester	1190	595
(E,Z)-1,3,5-Undecatrien	8,9	445
β-Damascenon	0,083	111
Buttersäureethylester	75	75
2-Methylpropionsäuremethylester	154	24
Octanal	19	2
δ-Ocalacton	78	<1
δ-Decalacton	32,7	<1
Vanillin	6,0	<1

[a] Aromawert: Quotient aus Konzentration und orthonasalem Geruchsschwellenwert in Wasser.

18.1.2.6.11 Kirsche, Pflaume

Am Aroma der Kirsche sind Benzaldehyd, Linalool, Hexanal, (E)-2-Hexenal, Phenylacetaldehyd, (E,Z)-2,6-Nonadienal und Eugonal wesentlich beteiligt (cf. Tab. 18.32).

Tabelle 18.32. Aromastoffe von Kirschsaft und daraus hergestellter Marmelade[a]

Aromastoff	Saft (μg/kg)	Marmelade (μg/kg)
Benzaldehyd	202	1 510
Linalool	1,1	13,1
Hexanal	5,6	0,2
(E)-2-Hexenal	8,5	3,8
Eugenol	10,0	4,9

[a] Fruchtanteil: 50 Gew.-%.

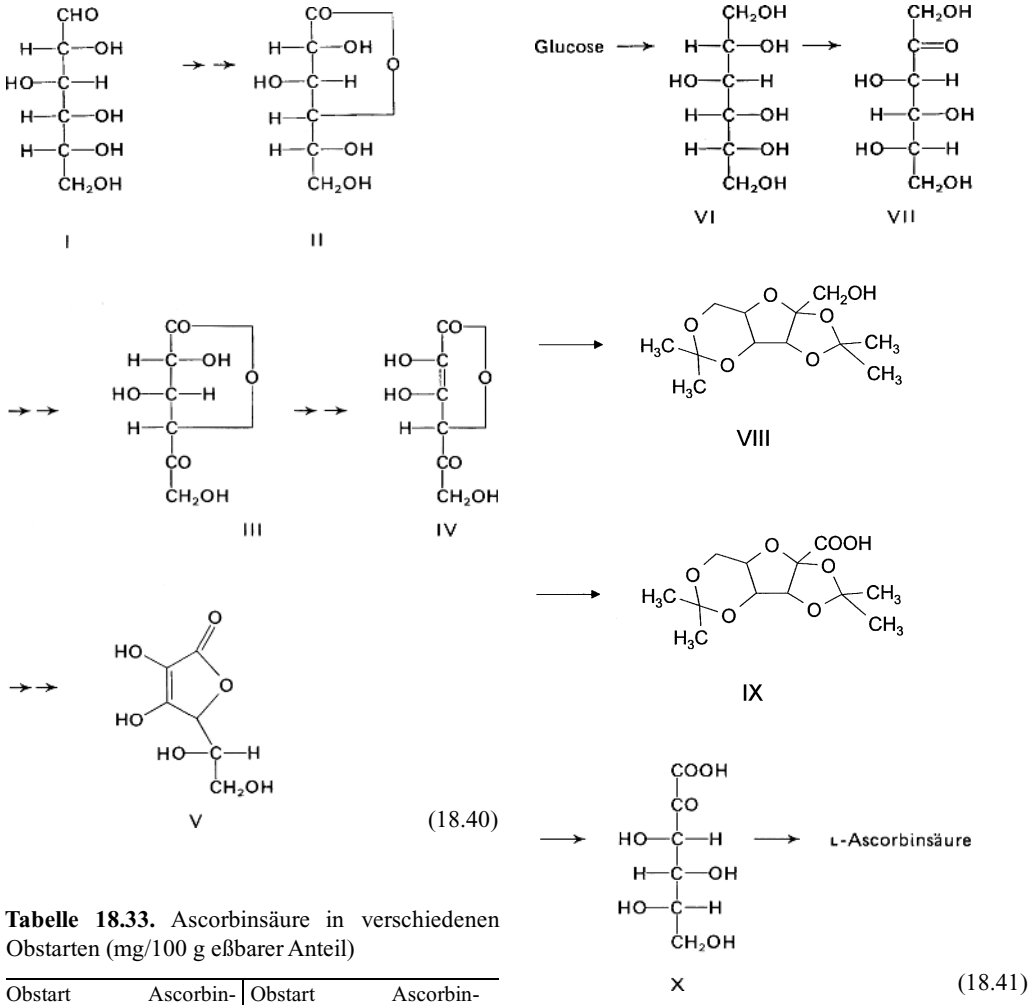
Beim Erhitzen von Kirschsaft oder bei der Herstellung von Konfitüren nimmt die Konzentration an Benzaldehyd durch Hydrolyse von Amygdalin und Prunasin (cf. 16.2.6) sowie die an Linalool durch Hydrolyse des entsprechenden Glykosids zu (Tab. 18.32). Da gleichzeitig die C_6-Aldehyde und das Nonadienal abnehmen, werden die fruchtig-blumigen Aromanoten verstärkt und die „grünen" Noten treten zurück.
Bei Pflaumen sind Linalool, Benzaldehyd, Zimtsäuremethylester und γ-Decalacton zusammen mit den C_6-Aldehyden wichtig. Zum Aroma von Pflaumen in Dosen tragen Benzaldehyd, Nonanal und Essigsäurebenzylester bei.

18.1.2.6.12 Litchipflaume

Höchste Aromaaktivität zeigen Essigsäureisobutylester, Guajacol, cis-Rosenoxid, 2-Acetylthiazolin, (E)-β-Damascenon, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, Linalool, Geraniol und 2-Phenylethanol.

18.1.2.7 Vitamine

Viele Obstarten sind wichtige Lieferanten von Ascorbinsäure (Tab. 18.33). Die Ascorbinsäurebiosynthese in Pflanzen geht von Hexosen, z.B. Glucose (I) aus. Man nimmt an, daß nach Oxidation am C-1 und Cyclisierung zum 1,4-Lacton (II) die 5-Ketoverbindung (III) als Zwischenprodukt auftritt, die nach Oxidation zum 2,3-Endiol (IV) stereospezifisch zu L-Ascorbinsäure (V) reduziert wird (cf. Formel 18.40).
Eine technische Ascorbinsäuresynthese geht ebenfalls von Glucose aus, die zu Sorbit (VI) reduziert wird. *Acetobacter suboxidans* oxidiert zu



(18.40)

(18.41)

Tabelle 18.33. Ascorbinsäure in verschiedenen Obstarten (mg/100 g eßbarer Anteil)

Obstart	Ascorbinsäure	Obstart	Ascorbinsäure
Apfel	3–35	Johannisbeere, schwarz	177
Birne	1–4	Apfelsine	50
Aprikose	5–15	Grapefruit	40
Kirsche	8–37	Zitrone	50
Pfirsich	5–29	Acerola	1 000–2 000
Pflaume	2–14	Ananas	25
Brombeere	17	Banane	7–21
Erdbeere	60	Guava	300
Himbeere	25	Melone	6–32
Johannisbeere, rot	40		

L-Sorbose (VII), die nach Cyclisierung und Umsetzung zum Diisopropylidenderivat (VIII) zum entsprechenden Derivat der L-2-Oxogulonsäure (IX) oxidiert wird, aus dem durch Abspaltung der Schutzgruppen über L-2-Oxogulonsäure (X) L-Ascorbinsäure erhalten wird (cf. Formel 18.41).

Mit einem gentechnisch modifizierten Stamm des Bakteriums *Erwinia herbicola* kann D-Glucose direkt in L-2-Oxogulonsäure (X) überführt und dadurch die Synthese abgekürzt werden.

β-Carotin als Provitamin A ist in größeren Mengen z.B. in Aprikose, Kirsche, Melone, Pfirsich vorhanden. Aus der Gruppe der B-Vitamine sind Pantothensäure und Biotin in einigen Obstarten vorhanden (Aprikose, Citrusfrüchte, Feige, Schwarze Johannisbeere, Stachelbeere). Andere

B-Vitamine kommen nicht in für die Ernährung interessanten Mengen vor. Vitamin B_{12}, Vitamin D und die Tocopherole sind praktisch abwesend.

18.1.2.8 Mineralstoffe

Tab. 18.34 orientiert über die Zusammensetzung der Asche von Orangensaft und von Äpfeln. Unter den Kationen hat Kalium die größte Bedeutung, unter den anorganischen Anionen Phosphat.

Tabelle 18.34. Mineralstoffe in Obst

Element	Orangensaft (% der Asche)	Apfel (mg/100g TM)
Kalium	40	840
Natrium	0,3	7,9
Calcium	2,8	38
Magnesium	3,0	40
Eisen	0,06	1,6
Aluminium	0,12	0,43
Phosphor	3,8	73
Schwefel	0,8	
Chlor	1,0	

Zink, Titan, Barium		Zink	0,65
Kupfer, Mangan, Zinn	≤0,03	Mangan	0,3
Bor	≤0,01	Kupfer	0,35

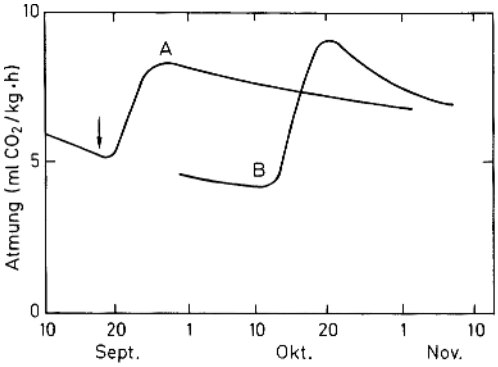


Abb. 18.8. Atmungsanstieg beim Apfel, Bramley's Seedlings (nach *Hulme*, 1963).
A Apfel geerntet →, *B* Apfel am Baum ausgereift

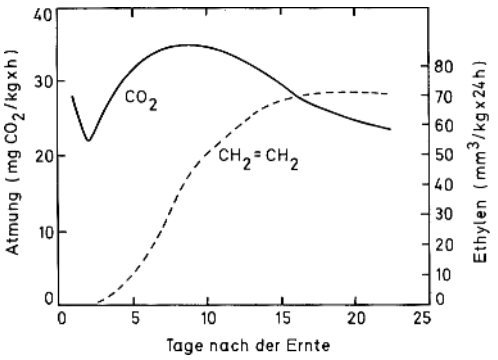


Abb. 18.9. Atmungsanstieg bei der Tomate
—: CO_2, - - - -: Ethylen

18.1.3 Chemische Veränderungen während der Reifung

Die Reifung von Früchten ist mit sehr komplexen Änderungen physikalischer und chemischer Eigenschaften verbunden. Weichwerden, zunehmende Süße, Aromaänderungen und Farbänderungen sind besonders auffallende Erscheinungen. Im folgenden werden einige Phänomene etwas näher behandelt.

18.1.3.1 Änderungen der Atmungsintensität

Die Atmungsintensität hängt vom Entwicklungszustand der Frucht ab. Mit zunehmendem Wachstum erfolgt zunächst ein Atmungsanstieg, der dann in einen langsamen Abfall bis zur Reife übergeht. Bei einer Reihe von Früchten ist das Einsetzen der Reifung mit einem erneuten Anstieg der Atmung verknüpft, der auch als klimakterischer Anstieg bezeichnet wird. In diesem Klimakterium wird ein Maximum der CO_2-Produktion durchlaufen, das – in Abhängigkeit von Frucht und Ernteprozedur – vor oder nach der Ernte der Frucht auftreten kann. Aus den Abb. 18.8 und 18.9, die diesen Anstieg für Apfel und Tomate zeigen, ist zu ersehen, daß der Anstieg einige Zeit nach der Ernte einsetzt und daß er von einem Anstieg der Ethylenproduktion begleitet wird.

Der klimakterische Atmungsanstieg ist so charakteristisch, daß man danach die als Obst und Gemüse dienenden Früchte einteilt in

- *klimakterische Typen*: Apfel, Aprikose, Avocado, Banane, Birne, Mango, Papaya, Passionsfrucht, Pfirsich, Pflaume, Tomate
- *nichtklimakterische Typen*: Ananas, Apfelsine, Erdbeere, Feige, Grapefruit, Gurke, Kirsche, Melone, Weintraube, Zitrone.

Auffallend ist, daß nichtklimakterische Früchte im allgemeinen an der Mutterpflanze ausreifen und keine Stärke enthalten. Zum unterschiedlichen Einfluß von Ethylen auf die Reifung der beiden Typen cf. 18.1.4.2.

Eine andere Einteilung unterscheidet auf Grund des Atmungsverhaltens nach der Ernte sogar drei Typen:

Typ 1: langsamer Abfall der CO_2-Produktion während der Reifung (z.B. Citrusfrüchte)

Typ 2: vorübergehender Anstieg der CO_2-Produktion, Vollreife nach dem Maximum (z.B. Avocado, Banane, Mango, Tomate)

Typ 3: Maximum der CO_2-Produktion im Stadium der Vollreife bis Überreife (z.B. Erdbeere, Pfirsich).

Die Ursachen für den Anstieg der CO_2-Produktion werden noch nicht voll verstanden. Beteiligt sind physikalische und chemische Faktoren. So ändert sich die Permeabilität der Schale von Früchten für Gase. Mit zunehmendem Alter wird die Cuticula dicker und stärker mit flüssigen Wachsen und Ölen imprägniert. Die Gesamtpermeabilität nimmt demzufolge ab, die CO_2-Konzentration im Innern der Frucht steigt. Für den Anstieg der CO_2-Produktion werden drei Gründe diskutiert. Ein Grund wird in der gesteigerten Proteinsynhese gesehen, die ATP verbraucht und damit die Atmung ankurbelt. Da der respiratorische Quotient von ca. 1 auf 1,4 bis 1,6 ansteigt, wird als weitere CO_2-Quelle nicht die Atmung, sondern die Decarboxylierung von Malat und Pyruvat angesehen, also ein Umschalten vom Citratcyclus auf Malatabbau. Schließlich wird auch die Möglichkeit einer teilweisen Entkopplung von Atmung und Phosphorylierung durch einen unbekannten Entkoppler diskutiert.

Neuere Vorstellungen bringen strukturelle Faktoren ins Spiel. Sie gehen davon aus, daß Früchte auch im Inneren merkliche fotosynthetische Aktivität besitzen, die einen CO_2-Verbrauch bedingt. Mit Beginn der Reife kommt es zu zunehmender Desorganisation der Chloroplasten und anderer Zellorganellen. Die fotosynthetische Aktivität nimmt ab und erlischt schließlich ganz. Das gleiche gilt für andere synthetische Aktivitäten. Abbauprozesse, katalysiert durch Enzyme des Cytoplasmas, überwiegen. Nach diesen Vorstellungen (*Phan, Pantastico* et al., 1975) „the climacteric is seen as an indication of the natural end of a period of active synthesis and maintenance, and the beginning of the actual senescence of the fruit".

18.1.3.2 Änderungen in Stoffwechselwegen

Verschiebungen im Stoffwechsel konnten für mehrere Fruchtarten während der Reifung wahrscheinlich gemacht werden. So ist bei Bananen die Aldolase- und Carboxylaseaktivität während der Reifung stark erhöht und es scheint, daß in dieser Phase der *Embden-Meyerhoff*-Weg stärker hervortritt gegenüber dem Pentose-Phosphat-Weg.

In Äpfeln wurde im Klimakterium ein Ansteigen der Aktivitäten des Malatenzyms und der Pyruvatdecarboxylase beobachtet, die dann parallel zum Abfall der CO_2-Produktion auch wieder sanken. Es ist darin eine Erklärung für die Änderung des respiratorischen Quotienten während des Klimakteriums zu sehen. Die CO_2-Produktion steigt stärker als die O_2-Aufnahme, so daß RQ > 1 wird. Für eine solche Verschiebung vom Citratcyclus zum Malatabbau spricht auch der Einfluß von Citrat und Malat auf die Succinatproduktion in Äpfeln. Mit zunehmender Reife wird die Succinatbildung aus Citrat geringer und fällt schließlich bis auf Null. Der Anstieg von Succinat auf Malatzusatz in den ersten Phasen der Reifung ist wahrscheinlich auf einen Rückstau zurückzuführen. Später ist auch hier ein Abfall festzustellen, der zeigt, daß zunehmend ein anderer Stoffwechselweg eingeschlagen wird.

18.1.3.3 Stoffliche Änderungen

18.1.3.3.1 Kohlenhydrate

In der Kohlenhydratfraktion sind große Änderungen zu verzeichnen. Bei Äpfeln werden z.B. zwi-

schen Ernte und Verderb durch Fäulnis ca. 20% der vorhandenen Kohlenhydrate umgesetzt.

Der Stärkegehalt steigt bei Äpfeln während der Entwicklung am Baum an und fällt dann wieder ab, so daß bei der Ernte nur noch Restmengen vorhanden sind. Nach der Ernte verschwindet diese Reststärke sehr schnell im Zusammenhang mit dem klimakterischen Atmungsanstieg. Der Gehalt an Zuckern steigt dagegen. Für die Zuckerbildung müssen demnach neben Stärke noch andere Quellen existieren. Ein Abfall der Hemicellulosen läßt diese als Quelle erscheinen. Auch Säuren kommen für die Zuckerbildung in Frage. Bei Bananen geht ein starker Stärkeabfall parallel mit einem Anstieg von Glucose, Fructose und Saccharose. Die Saccharosesynthese erfolgt auf zwei Wegen:

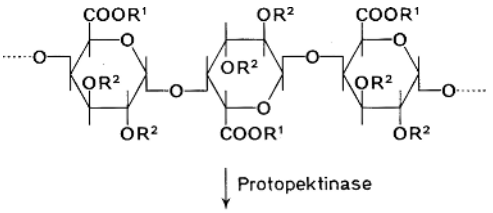
$$\text{1) UDPG} + \text{Fru-6-P} \longrightarrow \text{UDP} + \text{Sac-6}^{\text{F}}\text{-P} \longrightarrow \text{Sac} + \text{P}_{\text{an}}$$

$$\text{2) UDPG} + \text{Fru} \longrightarrow \text{UDP} + \text{Sac} \qquad (18.42)$$

Die Hemicellulosen fallen von 9% auf 1–2% (bezogen auf Frischgewicht), haben also auch Bedeutung als Reservekohlenhydrate für den Stoffwechsel. Im postklimakterischen Zustand erfolgt bei der Banane auch ein Abfall im Zuckergehalt. Die Unterschiede können bei verschiedenen Früchten sehr groß sein. Bei Apfelsine und Grapefruit fällt der Säuregehalt und steigt der Zuckergehalt während der Reifung, bei der Zitrone ist dagegen ein Säureanstieg zu verzeichnen.

Ein Abfall von Arabinanen, Cellulose und anderen Polysacchariden wurde während der Reifung von Birnen beobachtet. In Tomaten wurden Cellulasen nachgewiesen.

Starke Verschiebungen treten bei vielen Früchten (z.B. Banane, Citrusfrüchte, Erdbeere, Mango, Melone) während der Reifung in der Pektinfraktion auf, die sich in Verringerung des Molekulargewichtes und Demethylierung äußern. Unlösliches Protopektin geht zunehmend in lösliches Pektin über. Protopektin kommt eng vergesellschaftet mit Cellulose in der Matrix der Zellwand vor. Die HO-Gruppen in 2- und 3-Stellung der Galacturonsäurereste sind acetyliert oder an Polysaccharide bzw. Lignin gebunden ($R^1 = H, CH_3$; Polysaccharid: Arabinan, Galactan, möglicherweise auch Cellulose; $R^2 = H$, CH_3CO, Polysaccharid, Lignin):



(18.43)

Lösliche Pektine binden Polyphenole, löschen deren adstringierende Wirkung und tragen so zum milden Geschmack reifer Früchte bei.

Bei Äpfeln wurde im weiteren Reifungsverlauf dann auch ein Abfall des löslichen Pektins beobachtet, der mit der Ausbildung einer mehligen Textur verbunden war. In Birnen sind die gleichen Erscheinungen vorhanden, nur verlaufen sie schneller. Eine Demethylierung des Pektins tritt ebenfalls auf. Während der Reifung von Birnen, Pfirsichen und Avocados sinkt der Veresterungsgrad z.B. von ca. 85% auf ca. 40%. Ursache für die genannten Veränderungen ist ein starker Anstieg der Aktivität von Polygalacturonasen und Pektinesterasen. Der Gehalt der Früchte an Galacturonsäure steigt etwas, doch scheint der größte Teil der freigesetzten Uronsäuren in andere Reaktionen einzugehen.

18.1.3.3.2 Proteine, Enzyme

Bei manchen Früchten wurde bei konstantem Gesamtstickstoff eine Zunahme des Proteingehaltes während der Reifung beobachtet, die zum größten Teil auf die Synthese von Enzymen zurückgehen dürfte. So wurde während der Reifung z.B. ein Anstieg von Hydrolasen (Amylasen, Cellulasen, pektinolytischen Enzymen), glykolytischen Enzymen, Enzymen des Citratcyclus, Transaminasen, Peroxidase und Katalase beobachtet. Enzyminhibitoren mit Proteincharakter, die für Amylase, Peroxidase und Katalase in unreifen Bananen und Mangos nachgewiesen wurden, scheinen mit zunehmender Reifung abzunehmen.

Das Verhältnis NADH/NAD bzw. NADPH/NADP durchläuft während der Reifung ein Maximum. Für Mango wurden z.B. im unreifen Zustand 0,32

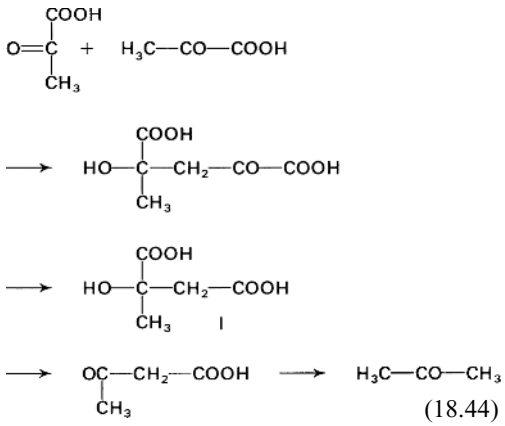
bzw. 0,67, im halbreifen Zustand 1,44 bzw. 6,50 und im reifen Zustand 0,57 bzw. 0,93 gemessen. Auch in der Aminosäure- und Aminfraktion treten Verschiebungen auf, die jedoch sehr uneinheitlich sind und von Obstart sowie Reifungsstadium abhängen.

18.1.3.3.3 Lipide

Über Veränderungen in der Lipidfraktion ist noch wenig bekannt. Verschiebungen wurden insbesondere bei Phospholipiden beobachtet.

18.1.3.3.4 Säuren

Meist erfolgt während der Reifung ein Abfall im Säuregehalt. Auf die gegenteilige Entwicklung bei der Zitrone wurde bereits hingewiesen. Auch das Mengenverhältnis verschiedener Säuren kann wechseln: In reifen Äpfeln ist Äpfelsäure die Hauptsäure, während junge, unreife Äpfel viel Chinasäure enthalten. In verschiedenen Geweben einer Frucht können verschiedene Säuren dominieren. In der Schale von Äpfeln kommt z.B. Citramalsäure (Formel 18.44, I) vor, die aus Brenztraubensäure gebildet wird und über Acetessigsäure Aceton liefern kann, das bei der Apfelreifung reichlich gebildet wird.



(18.44)

Wichtig ist auch die Synthese von Ascorbinsäure, die in vielen Früchten während der Reifung abläuft (cf. 118.1.2.7).

18.1.3.3.5 Farbstoffe

Die Reifung von Früchten ist meist mit einer Farbänderung gekoppelt. Der Übergang von grün zu andersfarbig geht zurück auf einen Chlorophyllabbau, so daß überdeckte Farbstoffe in Erscheinung treten. Weiterhin spielt die Synthese anderer Farbstoffe eine große Rolle. Der Lycopingehalt der Tomate nimmt z.B. während der Reifung stark zu. Das gleiche gilt für den Carotinoidgehalt von Citrusfrüchten und Mango. Die Anthocyanbildung wird häufig durch Licht gesteigert.

18.1.3.3.6 Aromastoffe

Die Ausbildung des typischen Aromas erfolgt während der Reifung der Frucht. Bei der Banane werden z. B. merkliche Mengen an flüchtigen Verbindungen erst 24 h nach Durchlaufen des Klimakteriums produziert. Die Aromabildung hängt von äußeren Faktoren wie der Temperatur und ihren Tag/Nach t-Schwankungen stark ab. Bananen produzieren z.B. bei einem Tag/Nacht-Rhythmus von 30 °C/20 °C 60% mehr flüchtige Verbindungen als bei einer konstanten Temperatur von 30 °C. Die Synthese von Aromastoffen wird in Abschnitt 5.3.2 behandelt.

18.1.4 Chemische Beeinflussung der Reifung

18.1.4.1 Ethylen

Die Reifung von Früchten ist mit der Biosynthese von *Ethylen* gekoppelt. Bei klimakterischen Früchten steigt Ethylen stark aber unterschiedlich an. In Tab. 18.35 sind die Maximalwerte für einige Früchte angegeben. Nichtklimakterische Früchte produzieren dagegen nur wenig Ethylen (Tab. 18.35). Die Verbindung erhöht die Permeabilität von Membranen und beschleunigt auf diese Weise wahrscheinlich den Stoffwechsel

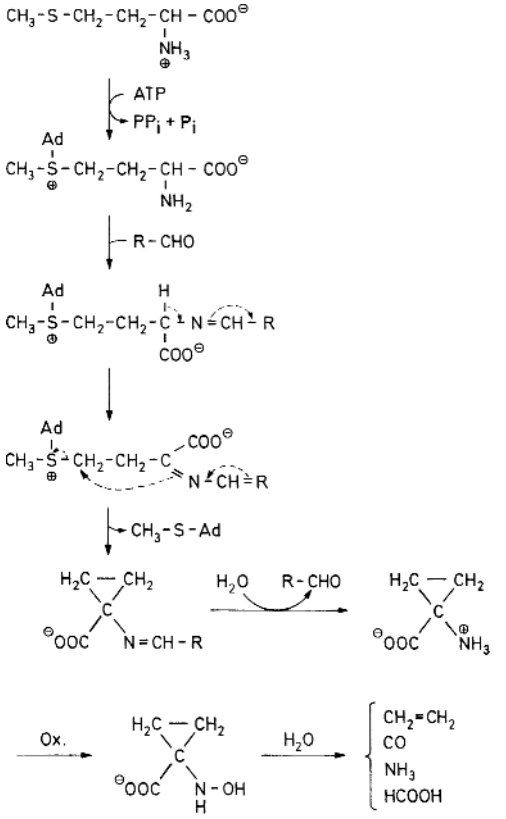
Tabelle 18.35. Ethylenproduktion reifender Früchte

	Frucht	Ethylen (μg/l)
Klimakterisches Maximum	Avocado	500
	Banane	40
	Mango	3
	Birne	40
	Tomate	27
Nichtklimakterischer stationärer Zustand	Zitrone	0,2–0,2
	Orange	0,1–0,3
	Ananas	0,2–0,4

und damit die Fruchtreifung. An Mango wurde z.B. gezeigt, daß Ethylen vor Beginn des Klimakteriums oxidative und hydrolytische Enzyme stimuliert (Katalase, Peroxidase, Amylase) und Inhibitoren dieser Enzyme inaktiviert.

Klimakterische und nichtklimakterische Früchte reagieren unterschiedlich auf externes Ethylen (Abb. 18.10a, b). Bei unreifen klimakterischen Früchten erfolgt eine von der Ethylendosis abhängige Vorverlegung des Atmungsanstiegs, dessen Höhe aber nicht wesentlich beeinflußt wird. Bei nichtklimakterischen Früchten ist dagegen in jedem Reifungsstadium ein von der Ethylendosis abhängiger Atmungsanstieg zu erzielen.

Für die Biosynthese des Ethylens wird der in Formel 18.45 angegebene Weg diskutiert (R–CHO: Pyridoxalphosphat).



(18.45)

Ethylen und Verbindungen, die Ethylen unter geeigneten Bedingungen erzeugen, werden zur Reifungsbeschleunigung eingesetzt. Es sind eine Reihe solcher Verbindungen bekannt, z.B. 2-Chlorethanphosphonsäure (Ethephon, R = H oder CH_2—CH_2Cl):

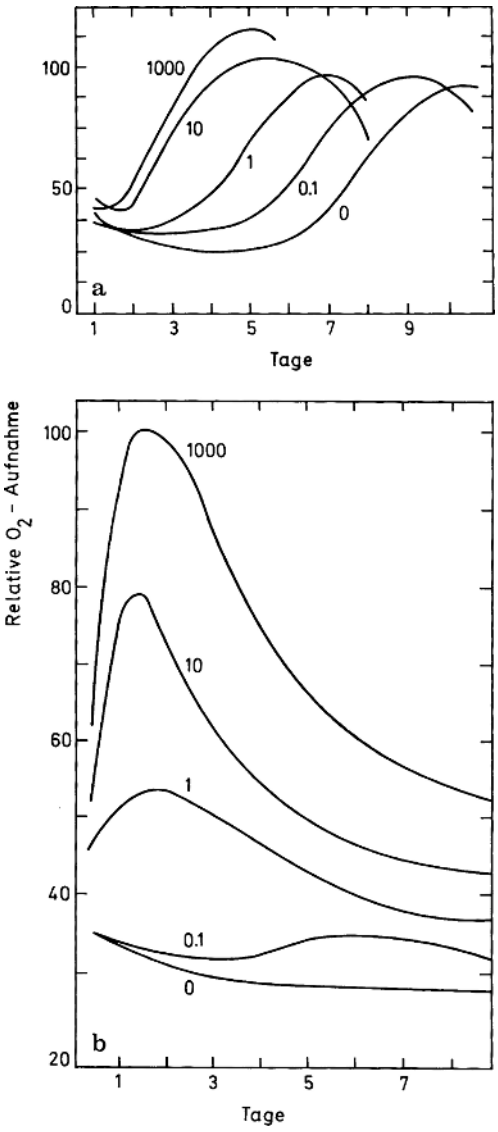
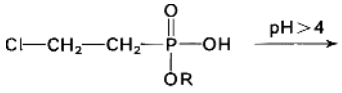


Abb. 18.10. Einfluß von Ethylen auf die Atmung von Früchten. **a** klimakterisch, **b** nichtklimakterisch. Zahlenwerte an der Kurve: ppm Ethylen in der Atmosphäre (nach *Biale*, 1964)



$$H_2C{=}CH_2 \;+\; H_2PO_4^{\ominus} \;+\; Cl^{\ominus} \qquad (18.46)$$

Eine Anwendung vor der Ernte, z.B. bei Ananas, Feige, Mango, Melone und Tomate, führt zu schneller und gleichmäßiger Reifung. Eine Anwendung nach der Ernte bewirkt eine Reifungsbeschleunigung, z.B. bei Banane, Citrusfrüchten und Mango. Mit Ethylen ist auch eine Blühinduktion bei Ananas möglich, ebenso eine Beschleunigung des Fruchtabfalls bei Steinobst und Olive, sowie eine Entblätterung von Reben.
Propylen hat nur 1% der Wirkung von Ethylen. Auch *Acetylen* beschleunigt nur in höheren Konzentrationen.

18.1.4.2 Anti-Senezens Agentien

Zur Frischhaltung von Obst wird die Reifung durch Kühllagerung (cf. 18.1.5.1) und/oder Zusätze verlangsamt, die die Bildung oder die Wirkung von Ethylen hemmen.

18.1.4.2.1 Polyamine

Zu den natürlich vorkommenden Anti-Seneszens Agentien gehören die Polyamine Putrescin (Butan-1,4-diamin), Spermidin [N-(3-aminopropyl)butan-1,4-diamin] und Spermin [N,N'-bis-(3-aminopropyl)-butan-1,4-diamin].
Sie nehmen während der frühen Phase des Wachstums der Früchte zu, wenn intensive Zellteilung vorherrscht, und, von Ausnahmen abgesehen, während der Reifung wieder ab. Untersuchungen haben gezeigt, daß bei einer Behandlung von Früchten mit Polyaminen die Ethylenproduktion und Atmung sich verzögern mit positiven Auswirkungen auf die Festigkeit des Fruchtfleisches und auf die Farbe.

18.1.4.2.2 1-Methylcyclopropen (MCP)

Aufgrund struktureller Ähnlichkeit dockt MCP an Rezeptorproteine für Ethylen, das dadurch an Wirksamkeit verliert. Textur und Farbe von Äpfeln und Birnen (empfindliche Sorten) verändern sich nicht über Monate bei kühler Lagerung. Auch der Zuckergehalt bleibt konstant, während der Säuregehalt ansteigt. Für die Behandlung der Früchte wird das gasförmige MCP adsorbiert an Dextran verwendet; durch Zugabe von Wasser wird es freigesetzt. Die verwendeten Konzentrationen liegen im Bereich 300–1000 ppb.

18.1.5 Lagerung

18.1.5.1 Kühllagerung

Die Eignung von Obst zur Lagerung, die mögliche Lagerdauer und die dabei einzuhaltenden Bedingungen hängen von Art, Sorte und Qualität ab. Übliche Bedingungen sind $-1\,^{\circ}C$ bis $+2\,^{\circ}C$ bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80–90%. Die Lagerfähigkeit schwankt von 4–8 Monaten beim Apfel, über 2–6 Monate bei der Birne, 2–3 Monate bei der Weintraube, bis zu 1–2 Wochen bei Erdbeere und Himbeere, bzw. 4–5 Tagen bei der Kirsche. Erforderlich ist eine gute Belüftung. Die Luftumwälzung wird häufig mit einer Luftwäsche zur Entfernung reifungsfördernder flüchtiger Stoffe (Ethylen) verbunden. Während der Lagerung treten Gewichtsverluste durch Wasserverdampfung auf, die bei 3–10% liegen.

18.1.5.2 Lagerung in kontrollierter Atmosphäre

Der Begriff wird im allgemeinen für eine Atmosphäre verwendet, die gegenüber Luft einen O_2-Unterschuß und einen CO_2-Überschuß aufweist. Übliche Bedingungen für viele Obstarten sind Tab. 18.36 zu entnehmen. Es ist wichtig, die für die jeweilige Obstart optimalen Bedingungen einzuhalten. So kann z.B. eine zu hohe O_2-Konzentration die Reifung beschleunigen, eine zu niedrige O_2-Konzentration dagegen eine zu hohe CO_2-Produktion auslösen. Eine zu hohe CO_2-Konzentration fördert die Glykolyse, was durch die Bildung von Acetaldehyd und Ethanol zu Fehlaromen führen kann. Außerdem kann es zu Verfärbungen kommen.

Tabelle 18.36. Minimale O_2- und maximale CO_2-Konzentration in der Atmosphäre bei der Lagerung von Obst (Temperatur 0–5 °C)

Obst	Minimale O_2-Konzentration (%)	Maximale CO_2-Konzentration (%)
Birne	2	2
Apfel, Kiwi, Pfirsich, Pflaume	2	5
Ananas	2	10
Kirsche	2	15
Citrusfrüchte	5	10

18.2 Obstprodukte

Die geringe Haltbarkeit der meisten Obstarten und die Notwendigkeit, den zur Zeit der Ernte anfallenden Überfluß auf längere Zeiträume zu verteilen, hat zur Entwicklung einer Reihe von Verfahren geführt, die mehr oder weniger lange haltbare Produkte ergeben.

18.2.1 Trockenobst

Wie bei zahlreichen anderen Lebensmitteln stellt auch beim Obst der Wasserentzug durch Trocknen eine geeignete Methode dar, die Entwicklung von Mikroorganismen zu hemmen und gleichzeitig durch entsprechende Vorbehandlung die im Frischmaterial wirksamen Enzyme weitgehend zu inaktivieren. Die Obsttrocknung ist wahrscheinlich das älteste Verfahren der Obsterhaltung. Sie wurde ursprünglich in gemäßigten Breiten recht primitiv (Auslegen an warmer Luft, Trocknen auf Herden, Horden oder Backöfen) betrieben und liefert dementsprechend dunkel verfärbtes „Backobst". In warmen Ländern wird auch heute noch die Sonnentrocknung angewendet, und zwar zur Herstellung von Ringäpfeln, getrockneten Aprikosen, Pfirsichen, Birnen u. dgl. sowie zur Trocknung von Südfrüchten (Datteln, Feigen, Weintrauben). Oft wird auch an der Sonne vorgetrocknet und bei künstlicher Wärme nachgetrocknet. Die Trocknungstemperaturen im Kammer-, Flächen-, Schrank- oder Kanaltrockner liegen zwischen 75 °C (Eintrittsluft) und 65 °C (Austrittsluft) bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 15–20%. Vakuumtrocknung bei etwa 60 °C ist besonders schonend.

Die sorgfältig gereinigten und ausgeputzten Früchte geeigneter Sorten werden je nach Obstart in verschiedener Weise vorbehandelt.

Kernobst (Äpfel, Birnen) wird zunächst maschinell geschält sowie von Kerngehäuse und Kelch befreit. Äpfel werden in Stücke geschnitten (Apfelschnitten), vorzugsweise jedoch als 5 bis 7 mm dicke Scheiben zu Apfelringen getrocknet (Ausbeute 10–20%, bezogen auf ungeschälte Frischäpfel). Um das Braunwerden bei Verarbeitung und Lagerung zu verhindern, ist Schwefelung üblich. Die schweflige Säure verhindert sowohl enzymatische wie nichtenzymatische Bräunungsreaktionen, wirkt stabilisierend auf das Vitamin C des Obstes und hemmt gleichzeitig den Mikrobenbefall bei der Lagerung. Um das Braunwerden zu verhindern, ist auch die Anwendung verdünnter Lösungen von Citronensäure geeignet. Birnen werden unzerteilt oder zerschnitten vielfach in Wasserdampf erhitzt, um ihnen ein durchscheinendes Aussehen zu verleihen und dann bei 60–65 °C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 13–14% des Frischobstes.

Von *Steinobst* trocknet man vor allem Pflaumen, Aprikosen und Pfirsiche. Pflaumen werden 5 bis 15 s in heiße verdünnte Natronlauge oder in 0,7%ige Kaliumcarbonatlösung getaucht, gewaschen und bei 70–75 °C oder an der Sonne getrocknet. Zur Erleichterung des Trocknens ist auch das Anritzen der Schale üblich. Um die Oberfläche zu reinigen und der Trockenpflaume ein glänzend schwarzes Aussehen zu verleihen, wird sie zusätzlich kurze Zeit bei 80–85 °C gedämpft. Die Ausbeute liegt bei einem Wassergehalt von maximal 19% zwischen 25 und 30%.

Aprikosen und Pfirsiche werden zunächst zur leichteren Entfernung der Haut wechselweise in heißes und kaltes Wasser getaucht, halbiert, entsteint und entweder an der Sonne oder bei 65–70 °C künstlich getrocknet. Die Ausbeute beträgt je nach Fruchtgröße 10–15%. Bei Aprikosen und Pfirsichen ist die erwähnte Schwefelung allgemein üblich. Kirschen spielen

Tabelle 18.37. Zusammensetzung einiger Trockenobstarten (g/100 g eßbarer Anteil)

Obstart	Wasser	Stickstoff-verbindungen (N × 6,25)	Lipide	Verwertbare Kohlen-hydrate	Ballast-stoffe	Mineral-stoffe	Vitamin C
Aprikosen	17,6	5,0	0,4	48	17,7	3,5	0,011
Datteln	20,2	1,9	0,5	65	8,7	1,8	0,003
Feigen	23,7	3,5	1,3	55	12,9	2,4	0–0,005
Pfirsiche	24,0	3,0	0,6	53	12,8	3,0	0,017
Pflaumen	24,0	2,3	0,6	47	17,8	2,1	0,004
Rosinen	15,7	2,5	0,5	68	5,2	2,0	0,001

als Trockenobst eine untergeordnete Rolle; zur Vermeidung beträchtlicher Aromaverluste müssen sie langsam und sehr vorsichtig getrocknet werden.

Vom *Beerenobst* wird in erster Linie die Weintraube getrocknet. Sie liefert Rosinen, Sultaninen und Korinthen. Rosinen sind kernhaltige dunkelfarbige, Sultaninen kernlose hellfarbige Trockenfrüchte. Korinthen, mit oder ohne Kern, sind dunkelfarbig und viel kleiner als die anderen Sorten. Zur Oberflächenbehandlung von getrockneten Weinbeeren, ausgenommen Korinthen, wird z.B. acetyliertes Monoglycerid aus natürlichen Fetten verwendet, das ein Zusammenbacken verhindert.

Über die Zusammensetzung einiger Trockenobstarten orientiert Tab. 18.37. Trockenobst ist ein ausgesprochen kalorienreiches Lebensmittel und liefert außerdem beträchtliche Mineralstoffmengen. Von den Vitaminen des Obstes bleiben β-Carotin und die Vitamine der B-Gruppe praktisch erhalten. Vitamin C wird stark geschädigt, jedoch nicht in dem früher vermuteten Ausmaß. Durch Schwefelung wird das Vitamin B_1 zerstört, Farbe und Vitamin C-Gehalt werden jedoch stabilisiert.

18.2.2 Oberststerilkonserven

Seit der Mitte des 19. Jahrhunderts ist die Hitzekonservierung (Sterilisierung) in Dosen und Gläsern das wichtigste Verfahren zur Haltbarmachung von Obst.

Für die Hitzesterilisierung ist nur einwandfreies, an Aroma reiches, doch nicht überreifes Obst geeignet. Aseptische Konservierung ist nur für passierte Früchte anwendbar. Verarbeitet werden vor allem Steinobst, Birnen und Ananas sowie Äpfel vorwiegend zu Apfelmus, weniger Erdbeeren und Stachelbeeren.

Kompottfrüchte werden in großem Ausmaß von der Industrie, daneben auch im Haushalt hergestellt. Kirschen werden entstielt und entkernt, Zwetschgen, Aprikosen und Pfirsiche halbiert und entsteint, Erdbeeren entkelcht, Stachel- und Johannisbeeren entstielt, Äpfel, Birnen geschält und geschnitten. Für die genannten Prozeduren wurden zahlreiche Spezialmaschinen entwickelt. Mit wenigen Ausnahmen (Himbeeren, Brombeeren) werden alle Früchte gewaschen. Aprikosen lassen sich nach Behandlung mit Alkali bei 65 °C leicht schälen. Mit der Haut sterilisierte Früchte, z.B. Mirabellen oder Pflaumen, werden zur Verhinderung des Platzens angeritzt. Zur Vermeidung von Aromaverlusten und zur Verhinderung des Schwimmens oder Hochsteigens in der Dose ist es bei stark schrumpfenden Früchten (Kirschen, Mirabellen, Erd- und Stachelbeeren) häufig üblich, diese vor dem Eindosen in heiße ca. 30%ige Zuckerlösungen zu „tauchen“ und dann mit Zuckerlösung zu übergießen, deren Konzentration ca. doppelt so hoch ist wie die gewünschte Endkonzentration in der Konserve. Anschließend wird im allgemeinen bei 77–95 °C 4–6 min exhaustiert, verschlossen und je nach Fruchtart unter wechselnden Bedingungen durch Erhitzen haltbar gemacht. Als 1/l-Dosen werden z.B. Erdbeeren im offenen Wasserbad bei 100 °C 18 min, Birnen, Pfirsiche und Aprikosen bei 100 °C 22 min sterilisiert. Zugaben von Ascorbinsäure und Citronensäure zur Farberhaltung, von Calciumsalzen zur Erhaltung der Festigkeit haben sich bei Kompottfrüchten bewährt.

Dunstfrüchte für Backwaren, Süßwaren und Konfitüren werden ähnlich den Kompottfrüchten hergestellt; Aufgußflüssigkeit ist hier anstelle der Zuckerlösung Wasser.

18.2.3 Tiefgefrorenes Obst

Obst wird sowohl zum Endverbrauch als auch zur Weiterverarbeitung eingefroren. Die Wahl geeigneter Obstarten und -sorten von optimaler Reife ist bei der Herstellung von Gefrierkonserven von größter Bedeutung. Gut geeignet sind z.B. Ananas, Apfel, Aprikose, Grapefruit, Erdbeere, dunkle Kirschen, nicht oder schlecht geeignet sind z.B. helle Kirschen, helle Pflaumen, Weintrauben und viele subtropische und tropische Früchte.
Rasches Einfrieren ist wichtig (Lufttemperatur $\leq -30\,^{\circ}C$, Einfrierzeit ca. 3 h) zur schnellen Unterbindung mikrobiellen Wachstums, zur Vermeidung größerer Konzentrationsverschiebungen im Gewebe und zur Vermeidung der Bildung großer Eiskristalle, die das Gewebe schädigen. Ein Blanchieren vor dem Einfrieren ist nur in einigen Fällen üblich, z.B. bei Birnen, zum Teil auch bei Äpfeln, Aprikosen und Pfirsichen. Zum Teil werden die Früchte vor dem Einfrieren mit Zuckerlösung (30–50%ig) bedeckt oder mit Zucker (1 Teil auf 4–10 Teile Obst) behandelt und bis zum Austreten von Saft stehen gelassen. In beiden Fällen wird Sauerstoff ferngehalten, enzymatische Bräunungen werden verhindert, Konsistenz und Aroma bleiben besser erhalten. Zusätze von Ascorbinsäure und Citronensäure sind ebenfalls üblich.
Gefrorenes Obst wird bei –18 bis $-24\,^{\circ}C$ gelagert und ist zwei bis vier Jahre haltbar.

18.2.4 Rumfrüchte, Früchte in Dickzucker u.a.

Rumfrüchte (Rumtopf) werden durch Einlegen der Früchte in verdünnte Branntweine unter reichlicher Zuckerzugabe hergestellt.
Essigfrüchte gewinnt man vor allem aus Birnen und Pflaumen, indem man das Obst in gezuckertem, mit Zimt und Nelken gewürztem Weinessig pochiert.
Früchte in Dickzucker erhält man durch Behandlung der rohen oder vorgekochten Früchte oder Fruchtteile, neuerdings auch im Vakuum, mit Saccharoselösungen steigender Konzentration, denen zur Erhöhung der Transparenz und Geschmeidigkeit etwas Stärkesirup beigegeben wird. Produkte dieser Art sind z.B. Zitronat und Orangeat. Andere Fruchtarten liefern die sog. Belegfrüchte, die als Zwischenprodukte hauptsächlich auf Fruchtkonfekt weiter verarbeitet werden, und zwar zu glasierten Früchten, indem man nach kurzem Waschen anschließend mit schwachen, etwas Gummi arabicum enthaltenden Zuckerlösungen behandelt und bei 30–35 °C nachtrocknet, oder zu kandierten Früchten, indem die getrockneten Belegfrüchte in starke Zuckerlösungen getaucht und dann in „Kandierkästen“ nachgetrocknet werden. Ein weiteres Produkt sind die kristallisierten Früchte; hier wird die getrocknete Belegfrucht in Kristallzucker gewälzt, nachgetrocknet und zur Erzielung eines kräftigen Glanzes mit Wasserdampf kurz nachbehandelt.

18.2.5 Fruchtpülpe und Fruchtmark

Fruchtpülpe ist ein nicht zum unmittelbaren Genuß geeignetes, aus frischem Obst hergestelltes Einfruchthalberzeugnis, das neben Obstbestandteilen in breiig-stückiger Form auch unzerteilte Früchte und große Fruchtstücke enthält und gegebenenfalls unter Zusatz von Konservierungsstoffen haltbar gemacht ist. Der Mindestgehalt an löslicher Trockensubstanz verschiedener Pülpen liegt bei 7–11%. Zur Herstellung der Obstpülpe wird das in besonderen Waschmaschinen gereinigte Obst im Dämpfkanal oder in Vorkochkesseln weichgedämpft.
Fruchtmark ist als Halberzeugnis gleichfalls nicht zum unmittelbaren Genuß bestimmt. Die Herstellung von Fruchtmark entspricht in den ersten Stadien der von Pülpe, nur daß anschließend die Gesamtfrucht passiert wird. Fruchtmark und Fruchtpülpe können auch eingefroren werden.

Tabelle 18.38. Zusammensetzung verschiedener Handelskonfitüren (Durchschnittswerte in %)

Konfitüre aus	Wasser	Gesamtzucker	Gesamtsäure[a]	Asche	Ballaststoffe
Erdbeeren	35,0	58,7	0,89	0,23	0,80
Aprikosen	36,9	51,3	1,14	0,28	0,60
Kirschen	36,6	57,3	1,26	0,28	0,50
Brombeeren	34,2	58,0	0,37	0,24	1,20
Himbeeren	35,9	54,6	1,03	0,23	1,20
Heidelbeeren	35,1	55,8	0,60	0,22	0,37[b]
Pflaumen	31,1	59,1	0,42	0,24	0,43[b]

[a] Summe Äpfel- und Citronensäure. [b] Pektin als Ca-Pektat.

18.2.6 Marmelade, Konfitüre, Gelee

18.2.6.1 Marmelade

Marmelade ist eine streichfähige Zubereitung aus Pülpe, Mark, Saft, wäßrigen Auszügen oder Schalen von Citrusfrüchten und aus Zuckerarten. Das Erzeugnis (1 kg) muß mindestens 200 g Citrusfrucht (davon 75 g Endokarp) und 60 Gew.-% lösliche Trockensubstanz enthalten. Zusätze von Obstpektin und Stärkesirup sind üblich.

Zur Herstellung der Marmelade kocht man das Obst oder die Halbfabrikate in offenen Kesseln unter Atmosphärendruck (T bis 105 °C) oder im geschlossenen Vakuumkessel bei Unterdruck (T: 65–80 °C) mit dem (oft in zwei Chargen zugegebenen) Zucker vor. Industriell wird meist das zuletzt genannte Verfahren angewandt, wobei die Aromastoffe aus den Brüden zurückgewonnen und in konzentrierter Form vor der Abfüllung zurückgeführt werden. Während des Einkochens erfolgt meist eine automatische Kontrolle von Trockensubstanz-Gehalt und pH-Wert. Kurz vor dem Ende des Einkochens setzt man die weiteren Bestandteile (Gelierstoffe, Stärkesirup, Säure) zu. Das Ende des Kochprozesses, der 15–30 min erfordert, wird durch Refraktometrie festgestellt. Die fertig gekochte Marmelade wird heiß (70–75 °C) abgefüllt.

18.2.6.2 Konfitüre

Konfitüren (*Jams*) werden meist aus einer Obstart ähnlich wie Marmeladen hergestellt, und zwar durch Einkochen von unzerteiltem oder in Stücke geschnittenem frischem oder frisch erhaltenem Ausgangsmaterial bzw. Pülpe unter Rühren. Einfache Konfitüren werden auch aus Fruchtmark hergestellt.

Einkochen im Vakuum bei 65–80 °C bietet den Vorteil der Aroma- und Farberhaltung. Nachteilig ist die fehlende Saccharose-Inversion und die geringe Karamelisierung. Diese Reaktionen bedingen den charakteristischen Geschmack der im offenen Kessel (T: 105 °C) gekochten Konfitüre. Tabelle 18.38 orientiert über die Zusammensetzung einiger Handelskonfitüren. Der für die Gelbildung optimale pH von 3,0 wird, wenn erforderlich, durch Zugabe von Milch-, Citronen- oder Weinsäure eingestellt.

18.2.6.3 Gelee

Gelee wird als gallertartige streichfähige Zubereitung aus dem Saft oder dem wäßrigen Auszug von frischen Früchten durch Einkochen mit Zucker hergestellt. Üblich sind Zusätze von Obstpektin (0,5%, ber. als Calciumpektat) und Wein- oder Milchsäure (0,5%). Der Wassergehalt liegt im allgemeinen bei 42%, der Zuckergehalt zwischen 50% und 70%. Zur Herstellung wird der Saft im offenen Kessel oder in Vakuumapparaten mit etwa dem halben Obstgewicht an Zucker, wenn nötig unter Pektinzusatz und Zugabe der oben erwähnten Stoffe eingekocht, sorgfältig abgeschäumt und bis zu einem Wassergehalt von ca. 42% weiter gekocht.

18.2.7 Pflaumenmus

Pflaumenmus wird durch Einkochen der Pülpe oder des Marks von frischen Pflaumen hergestellt.

Die teilweise Verwendung von Trockenpflaumen ist möglich. Normale Ware enthält keinen Zuckerzusatz, doch ist die Herstellung von Erzeugnissen, die gesüßt sind oder andere Bestandteile enthalten, ebenfalls üblich. Die lösliche Trockensubstanz muß mindestens 60 Gew.-% betragen.

18.2.8 Fruchtsaft

Fruchtsäfte werden direkt aus Früchten im allgemeinen durch mechanische Verfahren oder auch aus Fruchtsaftkonzentraten (cf. 18.2.10) durch Verdünnen mit Wasser als gärfähige aber nicht vergorene Produkte gewonnen. Sie enthalten im allgemeinen 5–20% Trockenmasse. Sie sind entweder zum unmittelbaren Verzehr bestimmt oder werden als Halbfabrikate, z.B. bei der Herstellung von Fruchtsirup, Gelee, Limonade, Fruchtsaftlikör und Zuckerwaren, verwendet. Säfte aus stark sauren Früchten werden im allgemeinen gezuckert, wobei der Zuckerzusatz (Saccharose, Glucose, Fructose) in den meisten Ländern gesetzlich geregelt ist. Bei Säften zur Weiterverarbeitung ist eine Konservierung zur Unterdrückung der Gärung üblich.

Tabelle 18.39. Pro-Kopf-Verbrauch von Fruchtsäften in der Bundesrepublik Deutschland (2004)

Produkt	Menge (l)
Apfelsaft	12,8
Orangensaft	8,9
Multivitaminsaft	3,8
Traubensaft	1,3

Fruchtsäfte aus Beeren- und Steinobst sind zum Teil wegen ihres hohen Säuregehaltes nicht zum unmittelbaren Genuß geeignet. Die durch Zuckern und Verdünnen mit Wasser erhaltenen Produkte rechnen zu den Fruchtnektaren und werden im allgemeinen als Süßmoste bezeichnet (cf. 18.2.9). Der Pro-Kopf-Verbrauch an Fruchtsaft und Fruchtnektar beträgt in der Bundesrepublik seit 1990 recht konstant 40 l. Bei den Fruchtsäften dominieren die in Tabelle 18.39 angegebenen Produkte. Tabelle 18.40 informiert über die Zusammensetzung einiger Produkte. Multivitaminsäfte werden auf der Grundlage von Orangen- und Apfelsaft unter Zusatz von Bananenmark, Maracuja, Mango, Ananas und Papaya hergestellt sowie einer Mischung der Vitamine C, E, B_1, Folsäure, Niacin und Pantothensäure.
Die Herstellung von Fruchtsäften umfaßt das *Vorbereiten* der Früchte, die *Entsaftung*, die *Saftbehandlung* und die *Haltbarmachung.*

18.2.8.1 Vorbereiten der Früchte

Zur Vorbereitung wird das Obst gewaschen und zur Entfernung fauler und unreifer Früchte sortiert. Je nach Obstart wird anschließend entsteint, entstielt bzw. abgebeert. Die Zerkleinerung erfolgt mechanisch durch Obstmühlen, thermisch durch Erhitzen (Thermobreak, ca. 80 °C) bzw. durch Gefrieren (< -5 °C). Die Saftausbeuten liegen je nach Obstart zwischen 70% (Äpfel, Birnen) und 80% (Trauben, Beerenobst) und können durch enzymatischen Pektinabbau (Maischefermentierung, insbesondere bei Stein- und Beerenobst) oder auch durch weitere

Tabelle 18.40. Zusammensetzung von Fruchtsäften und Fruchtnektaren (g/l)

	Gesamtzucker	Flüchtige Säure	Asche	Gesamtsäure[a]	Vitamin C
Apfelsaft	72–102	0,15–0,25	2,2–3,1	1,4	0–0,03
Traubensaft	120–180	–	2,1–3,2	3,6–11,7	0,017–0,02
Schwarzer Johannisbeernektar	95–145	–	2,25–3,2	9,15–12,75	0,2–0,56
Himbeersaft	2,7–69,6	–	4,1–5,2	–	0,12–0,49
Orangensaft	60–110	0,13	2,2–4,0	5–18	0,28–0,86
Zitronensaft	7,7–40,8	–	3,0–4,3	42–83,3	0,37–0,63
Grapefruitsaft	50–83	0,16	2,5–5,6	5–27	0,25–0,5

[a] Berechnet als Summe von Äpfel- und Citronensäure (bei Traubensaft auch Weinsäure).

Verfahren (Ultraschall, Elektropermeabilisierung) bis auf 90% gesteigert werden. Bei der Elektropermeabilisierung werden die Zellen der vorzerkleinerten Rohware durch elektrische Impulse hoher Feldstärke, z.B. 2–5 kV/cm, aufgeschlossen.

18.2.8.2 Entsaftung

Zur Entsaftung werden diskontinuierliche oder kontinuierliche Pressen eingesetzt, aber auch andere Verfahren, wie Vakuumfiltration oder Extraktion (Heiß- und Kaltextraktion auf Bandextraktoren).
Vor dem Pressen wird das Fruchtgewebe zur Erhöhung der Ausbeute mit pektinolytischen und cellulolytischen Enzymen bei 50 °C aufgeschlossen. So können insbesondere Früchte mit weicher Textur nach dem Schema Vorbereiten – Waschen – Mahlen – Enzymieren – Filtrieren – Pasteurisieren – Abfüllen ohne Wasserzusatz direkt in trinkbare Säfte überführt werden.

18.2.8.3 Saftbehandlung

Die der Saftgewinnung folgende Saftbehandlung besteht aus der Fruchtsaftschönung und -klärung. Die Schönung hat die Abtrennung des Trubs sowie eine Stabilisierung des Saftes durch Verhinderung von Nachtrübungen zum Ziel. Sie umfaßt im allgemeinen einen enzymatischen Abbau von Pektinen und gegebenenfalls auch von Stärke, eine Entfernung von Polyphenolen durch Zusatz von Gelatine (allein oder zusammen mit Kieselsol bzw. Tannin) oder Polyvinylpyrrolidon und eine Entfernung von Proteinen durch Adsorption an Bentonit.
Die Klärung des Saftes erfolgt anschließend durch Filtration über poröse Schichten (Asbest, Cellulose, Kieselgur) oder durch Zentrifugation. Da beim Verarbeitungsprozeß große Luftmengen in den Saft gelangen, ist bei sauerstoffempfindlichen Produkten eine Entlüftung zweckmäßig, die durch Evakuieren oder durch Spülen mit einem Inertgas (N_2, CO_2) erfolgen kann.
Fruchtsäfte werden, abgesehen von den Citrussäften, überwiegend als klare Produkte hergestellt, doch spielen auch trübe Säfte eine gewisse Rolle. Bei ihnen erfolgt eine Trubstabilisierung, d.h. eine Behandlung der Trubstoffe, die zu einer stabilen Suspension führt. Bei Kernobstsäften werden die Trubstoffe durch kurzzeitige Behandlung mit Polygalacturonasepräparaten, die nur geringe Esteraseaktivität besitzen, partiell abgebaut und dadurch stabilisiert. Bei Citrussäften erfolgt eine Hitzeinaktivierung der natürlicherweise vorhandenen Pektinmethylesterase, die Pektinat liefern würde, das bei fehlender Polygalacturonase in Gegenwart von Calciumionen aggregiert. Da die thermische Behandlung das Aroma schädigt, ist ein Zusatz von Polygalacturonasen vorzuziehen, die demethyliertes Pektin soweit abbauen, daß durch bivalente Kationen keine Aggregation zu sedimentierenden Partikeln mehr erfolgt.

18.2.8.4 Haltbarmachung

Übliche Verfahren zur Haltbarmachung von Fruchtsäften sind Pasteurisation, Gefrierkonservierung, Lagerung unter Inertgasen sowie Konzentrierung (cf. 18.2.10) und Trocknung (cf. 18.2.12).
Das Pasteurisieren dient der Abtötung von Mikroorganismen und der Inaktivierung von Enzymen, insbesondere der Polyphenoloxidasen. Da längere Heißhaltezeiten die Qualität der Säfte mindern, ist eine Hochtemperatur-Kurzzeit-Erhitzung durch Plattenwärmeaustauscher (klare Säfte 85–92 °C, 10–15 s; Fruchtmark bis zu 105 °C und bis zu 30 s) mit anschließender schneller Abkühlung zu bevorzugen. Die Lagerung erfolgt in keimfreien Tanks. Bei der Auslagerung, Trinkfertigmachung bzw. Abfüllung ist wegen der dabei erfolgenden Reinfektion eine zweite Pasteurisation erforderlich, die durch Heißabfüllen in vorerhitzte Flaschen oder durch Erhitzen der verschlossenen Flaschen (Kammerberieselungsanlage, Tunnelpasteurisationsapparatur) erfolgt.
Bei der Gefrierkonservierung wird im allgemeinen Saft oder Saftkonzentrat in Kratzkühlern bei −2,5 bis −6,5 °C zu Eisbrei verarbeitet, der dann abgepackt und auf die Lagertemperatur abgekühlt wird. Bei −18 bis −23 °C sind die Produkte 5–10 Monate stabil.
Die Lagerung unter Inertgas macht sich den Umstand zunutze, daß filtrierte, keimarme Säfte bei Temperaturen < 10 °C und Kohlendioxidkonzentrationen > 14,6 g/l mikrobiologisch stabil sind.

Zur Erzielung dieser Konzentration ist z.B. im gefüllten Tank bei 10 °C ein Überdruck von 0,59 MPa, bei 5 °C ein Überdruck von 0,47 MPa erforderlich.
Abgefüllt wird in Flaschen oder in kunststoff- bzw. aluminiumkaschierte Papierverpackungen.

18.2.8.5 Nebenprodukte

Die Rückstände der Saftgewinnung (Trester) aus Citrusfrüchten und Äpfeln dienen zur Pektingewinnung. Andere Rückstände werden als Futtermittel verwendet, kompostiert oder verbrannt.

18.2.9 Fruchtnektar

Fruchtnektar wird meist durch Homogenisieren von Fruchtmark oder ganzen Früchten unter Zusatz von Zucker, Wasser und gegebenenfalls Citronensäure sowie Ascorbinsäure gewonnen. Der Fruchtanteil liegt bei 25–50% und ist in den meisten Ländern gesetzlich geregelt, ebenso wie der Mindestgehalt an Gesamtsäure. Zur Herstellung werden z.B. Aprikosen, Birnen, Erdbeeren, Pfirsiche und Sauerkirschen eingesetzt. Die Früchte werden gewaschen, vorzerkleinert und zur Enzyminaktivierung erhitzt. Die Maische wird dann mit geeigneten Gemischen pektinolytischer und cellulolytischer Enzyme behandelt mit dem Ziel, durch Abbau des Protopektins eine Desintegrierung des Pflanzengewebes unter weitgehendem Erhalt intakter Zellen (Mazerierung) zu erreichen. Das aus dem Protopektin dabei gebildete hochmolekulare und hochveresterte Pektin bedingt eine hohe Viskosität und eine gute Trubstabilität. Anschließend wird heiß passiert, mit den übrigen Zusätzen versetzt, homogenisiert und pasteurisiert.
Ganzfruchterzeugnisse aus Citrusfrüchten (*comminuted bases*) werden durch Autoklavieren (2–3 min bei 0,3 MPa), Passieren und Homogenisieren der Früchte erhalten. Zum Teil wird Fruchtsaft zugesetzt.
Zu den Fruchtnektaren rechnen auch die aus Säften oder Saftkonzentraten von Beeren- oder Steinobst durch Zusatz von Wasser und Zucker erhaltenen Produkte.

18.2.10 Fruchtsaftkonzentrat

Fruchtsaftkonzentrate sind in chemischer und mikrobiologischer Hinsicht stabiler als Fruchtsäfte, außerdem sind die Lager- und Transportkosten reduziert. Die Trockenmasse von Konzentraten liegt bei 60–75%. Als Zwischenprodukte werden auch Halbkonzentrate mit 36–48% Trockenmasse hergestellt, die allerdings weniger stabil sind und deshalb bei 87 °C pasteurisiert werden. Das Konzentrieren des Saftes kann durch *Eindampfen, Gefrieren* oder *Druckfiltrieren* erfolgen. Zuvor wird im allgemeinen das Pektin abgebaut, um hohe Viskositäten bzw. ein Gelieren zu vermeiden.

18.2.10.1 Eindampfen

Das Konzentrieren durch Eindampfen spielt die größte Rolle. Da es zu Verlusten an flüchtigen Aromastoffen führt, wird es meist mit einer Aromagewinnung verbunden. Dazu wird der aromahaltige Brüden durch Gegenstromdestillation auf das 100- bis 200 fache zu einem Aromakonzentrat angereichert. Saftkonzentrat und Aromakonzentrat werden getrennt gelagert und erst bei der Rückverdünnung wieder vereinigt. Für die Erhaltung der Qualität ist es wichtig, daß die Verweilzeit des Produktes im Verdampfer so kurz wie möglich ist. Sie beträgt in einer Hochtemperatur-Kurzzeit-Apparatur, z.B. in einem 3–4 stufigen Fallstromverdampfer 3–8 min, bei Verdampfungstemperaturen von ca. 100 °C in der ersten und ca. 40 °C in der letzten Stufe. Anschließend wird auf ca. 10 °C gekühlt. Die Aromagewinnung erfolgt durch Rektifizierung des Brüden der ersten Verdampfungsstufe. Eine geringe Belastung des Gutes ist auch bei Dünnschichtverdampfern gewährleistet, die u.a. für die Konzentrierung hochviskoser Güter, wie z.B. Fruchtmark geeignet sind.

18.2.10.2 Gefrierkonzentrierung

Das Konzentrieren durch Gefrieren ist teurer als das Eindampfen und wird deshalb insbesondere für Produkte mit empfindlichem Aroma, wie z.B. Orangensaft, eingesetzt. Die Säfte werden, gegebenenfalls mehrstufig, in kontinuierlichen

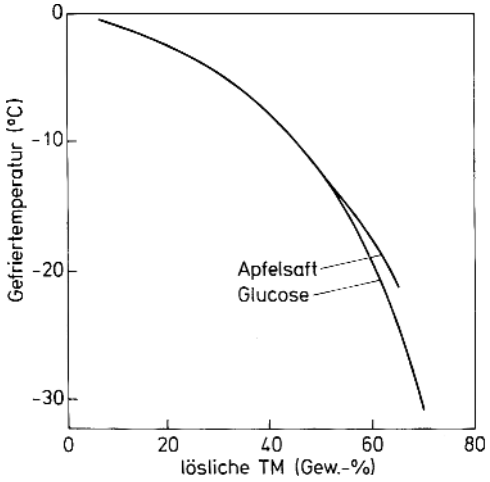


Abb. 18.11. Gefriertemperatur von Apfelsaft und Glucoselösung in Abhängigkeit von der löslichen Trockenmasse (TM) (nach *Schobinger*, 1978)

Kratzkühlern unter den Gefrierpunkt gekühlt. Aus dem Eisbrei werden die Eiskristalle in Pressen oder Zentrifugen abgetrennt. Die erreichbaren Endkonzentrationen liegen bei 40−50% Trockenmasse und sind eine Funktion der Gefriertemperatur wie Abb. 18.9 am Beispiel von Apfelsaft zeigt.

18.2.10.3 Membranfiltration

Das Konzentrieren durch Filtration über semipermeable Membranen bei hohem Druck wird als *Ultrafiltration* (0,1−1 MPa) bezeichnet, wenn die Membran für Wasser und kleinere Moleküle, als *umgekehrte Osmose*, wenn sie nur für Wasser und in sehr begrenztem Umfang für Stoffe mit Molmassen < 500 (Salze, Zucker, Aromastoffe) durchlässig ist. Eine Konzentrierung von Fruchtsäften ist wegen des viskositätsabhängigen Druckanstiegs nur bis zu ca. 25% Trockenmasse möglich.

18.2.11 Fruchtsirup

Fruchtsirupe sind dickflüssige Zubereitungen, die durch Aufkochen des Fruchtsaftes aus einer Obstart mit Zucker entstehen. Sie werden zuweilen auch auf kaltem Wege durch unmittelbares Behandeln von frischem Obst oder Obstsäften mit Zucker, zuweilen auch unter Verwendung einer geringen Menge Weinsäure oder Milchsäure hergestellt. Obstsirupe aus Citrusfrüchten enthalten meist einen geringen Zusatz von Schalenaroma. Zur Vermeidung von Aromaverlusten und Karamelisierung kühlt man möglichst schnell. Durch den Kochprozeß tritt teilweise Zuckerinversion ein, die ein nachträgliches Auskristallisieren der Saccharose verhindert. Säurearme Früchte werden mit Wein- oder Milchsäure versetzt. Abgedampfte Aromastoffe können beim Kochen im geschlossenen Kessel zurückgewonnen und dem Fertigprodukt wieder zugesetzt werden. Ähnlich wie bei Marmelade arbeitet man auch hier bisweilen zur Erhaltung des Aromas im Vakuum (50 °C Anfangstemperatur, 65–70 °C Endtemperatur). Besonders schonende Sirupgewinnung ist mit Kaltlöseverfahren möglich, wobei der Rohsaft in der Kälte über kristallisierten Zucker läuft, bis die erforderliche Zuckerkonzentration erreicht ist. Aromaempfindliche Sirupe, die noch Trubstoffe enthalten, z.B. Citrusfruchtsirupe, gewinnt man oft derart, daß der Zucker in den Muttersaft unter starkem Rühren eingebracht wird. Fruchtsirup darf höchstens 68% Zucker (berechnet als Invertzucker) und muß mindestens 65% lösliche Trockensubstanz enthalten.

18.2.12 Fruchtpulver

Fruchtpulver wird aus Fruchtsaft, Fruchtsaftkonzentrat oder Fruchtmark durch Trocknung unter einen Restwassergehalt von 3–4% als hygroskopisches Produkt erhalten. Durch Zusatz von Trockenhilfemitteln (Glucose, Maltose, Stärkesirup), die mehr als 50% der Trockenmasse ausmachen können, lassen sich die vor allem durch die Klebrigkeit der Fructose bedingten Schwierigkeiten bei der Trocknung beherrschen. Geeignete Verfahren sind Gefriertrocknung, Vakuumschaumtrocknung (0,1–1 kPa, 40–60 °C) und Schaumschichttrocknung (*Foam-Mat Drying*). Bei dem zuletzt genannten Verfahren wird das zu trocknende Gut mit Schaumstabilisatoren und inertem Gas zum Schäumen gebracht und dann getrocknet. Auch die Sprüh- oder Zerstäubungstrocknung wird angewandt. Sie hat den Nachteil, daß oft starke Farb- und Aromaveränderungen auftreten.

18.3 Alkoholfreie Erfrischungsgetränke

18.3.1 Fruchtsaftgetränke

Bei Fruchtsaftgetränken liefern Früchte meist nur den Geschmack. Hergestellt werden sie aus Fruchtsäften, Fruchtsaftgemischen oder Konzentraten mit oder ohne Zusatz von Saccharose bzw. Glucose, Wasser und gegebenenfalls Kohlensäure sowie weiteren Zusätzen. Ein Mindestanteil an Fruchtsaft ist vorgeschrieben: aus Kernobstsäften oder Traubensaft 30%; aus Citrussaft oder Citrussaftgemischen 6%; aus anderen Säften oder Saftgemischen 10%.

18.3.2 Limonaden, Kalt- und Heißgetränke

Die Produkte werden mit oder ohne Verwendung von Fruchtsaft sowie Fruchtauszügen durch Zusatz von Essenzen natürlicher Herkunft, von Zuckern (Saccharose, Glucose) sowie Genußsäuren, mit kohlensäurehaltigem Wasser oder anderem Tafelwasser hergestellt. Erzeugnisse dieser Art, jedoch ohne Kohlensäure, die zum Genuß in kaltem Zustand bestimmt sind, werden als Kaltgetränke, soweit sie zum Genuß in warmem Zustand dienen sollen, als Heißgetränke bezeichnet. Limonaden, Kalt- und Heißgetränke können gefärbt sein. Limonaden, die unter Zusatz von Fruchtsäften hergestellt werden, enthalten mindestens die Hälfte der in Fruchtsaftgetränken üblichen Fruchtsaftanteile. Der Zuckerzusatz muß in Limonaden mindestens 7% bezogen auf das Fertiggetränk betragen.
Tonic Water ist Limonade mit Chininzusatz (ca. 80 mg/l).

18.3.3 Coffeinhaltige Erfrischungsgetränke

Sie zählen zu den Limonaden. Die größte Bedeutung besitzen Colagetränke, die neben Auszügen aus der Colanuß (*Cola nitida*) Extrakte aus aromatischen Stoffen wie Ingwer, Orangenblüten, Johannisbrot, Tonkabohnen oder Limettenschalen enthalten. Vielfach wird auch Coffein zugesetzt (6,5 bis 25 mg/100 ml). Teilweise wird Phosphorsäure (70 mg/100 ml) verwendet. Der Zuckergehalt liegt im Mittel bei 10–11%; Farbgebung erfolgt mit Zuckercouleur.

18.3.4 Brausen, künstliche Heiß- und Kaltgetränke

Brausen sind nachgemachte Fruchtsaftgetränke und Limonaden, bei denen Zucker ganz oder teilweise durch künstliche Süßstoffe und die natürlichen Essenzen durch künstliche oder künstlich verstärkte Essenzen ersetzt sind. Der Zusatz von Farbstoffen ist üblich.
Künstliche Heiß- und Kaltgetränke sind im gleichen Sinne nachgemachte Heiß- und Kaltgetränke.

18.4 Analytik

Die Analyse von Obstprodukten ist infolge der Vielzahl von Rohstoffen und Prozessen schwierig und aufwendig. Wichtig für eine Beurteilung sind u.a. Aussagen über

- Art und Anteil, gegebenenfalls auch Herkunft verwendeter Früchte und Zusätze (z.B. Säuren, Zucker),
- wertbestimmende Inhaltsstoffe (z.B. Aromastoffe, Vitamine),
- Verarbeitungsverfahren.

Die breitgestreute quantitative Analyse auf verschiedene Inhaltsstoffe ermöglicht solche Aussagen ebenso wie die Bestimmung artspezifischer Verbindungen und die Bestimmung von Isotopenverhältnissen.

18.4.1 Verschiedene Inhaltsstoffe

Da die Zusammensetzung der Rohstoffe stark schwankt, können Abweichungen von der Norm nur anhand von gleichsinnigen Konzentrationsänderungen möglichst vieler Komponenten erkannt werden. Tabelle 18.41 zeigt am Beispiel von Orangensaft, daß die Über- bzw. Unterschreitung von Richtwerten bei bestimmten Komponenten jeweils Hinweise auf den Fruchtanteil, die Verwendung von Preßrückständen, eine Säuerung oder Süßung sowie einen mikrobiologischen Verderb liefert.

Tabelle 18.41. Richtwerte für Orangensaft

Meßgröße/Bestandteil	Mittelwert	Schwankungsbreite	Richtwert[a]		Indikator[b]
Relative Dichte 20/20 °C	1,046	1,045–1,055	×	1,0450	1
Extrakt (°Brix)[c]	11,41	11,18–13,54	×	11,18	1
Gelöste Trockensubstanz (g/l)	119,4	116,8–142,9	×	116,8	1
Titrierbare Säuren (pH 7,0) ber. als Weinsäure (g/l)	9,5	8,0–12	×	8,0	1
Ethanol (g/l)	–	–	o	3,0	3
Flüchtige Säuren ber. als Essigsäure (g/l)	–	–	o	0,4	3
Milchsäure (g/l)	–	–	o	0,5	3
L(+)-Ascorbinsäure (mg/l)	350	–	×	200	2
Citrusöl (ätherische öle) (g/l)	–	–	o	0,3	7
Glucose (g/l)	28	20	×	22	1
Fructose (g/l)	30	22	×	24	1
Glucose-Fructose-Verhältnis	0,92	0,85–1,0	o	1,0	5
Saccharose (g/l)	33	47	o	45	5
Saccharose in % vom Gesamtzucker	–	–	o	50	5
Asche (g/l)	4,0	2,9–4,8	×	3,5	1
Natrium (mg/l)	14	–	o	30	1
Kalium (mg/l)	1 900	1 400–2 300	×	1 700	1
Calcium (mg/l)	80	60–120	o	110	1
Magnesium (mg/l)	100	70–150	×	90	1
Chlorid (mg/l)	–	–	o	60	1
Nitrat (mg/l)	–	–	o	10	1
Phosphat (mg/l)	460	350–600	×	400	1
Sulfat (mg/l)	–	–	o	150	1
Citronensäure (g/l)	9,4	7,6–11,5	×	8,0	4
Isocitronensäure (mg/l)	90	65–130	×	70	4
Citronensäure-Isocitronensäure-Verhältnis[d]	105	80–130	o	130	4
L-Äpfelsäure (g/l)	1,7	1,1–2,9	o	2,5	1
Prolin (mg/l)	800	450–1 300	×	575	1
Formolwert (0,1 n Lauge/100 ml)[e]	20	15–26	×	18	1
Flavonoidglykoside ber. als Hesperidin (mg/l)	800	500–1 000	o	1 000	6
Wasserlös. Pektine ber. als Galacturonsäureanhydrid (mg/l)	300	–	o	500	6

[a] Minimaler (x) maximaler (o) Richtwert.

[b] Indikator für: *1* Fruchtanteil, *2* Wärme- bzw. Oxidationsschädigung, *3* Mikrobiologischer Verderb, *4* Aufsäuerung, *5* Süßung, *6* Preßrückstand (Extrakt), *7* Preßrückstand aromatisiert mit Schalenöl.

[c] 1° Brix ≙1 g Extrakt in 100 g Lösung.

[d] cf. 18.1.2.4.

[e] Formoltitration: Nach Zugabe von Formaldehyd zu einer Lösung der Probe von pH 8–9 werden die freien Aminosäuren mit Natronlauge erfaßt.

Tabelle 18.42. Phenolische Verbindungen als Indikatorsubstanzen für den Nachweis von Verfälschungen bei Fruchtprodukten

Verbindung	Vorkommen	Nachweis
Quercetin-3-rutinosid	verbreitet, aber nicht in Erdbeeren	Holundersaft in Erdbeersaft
Quercetin-3-O-(2″-O-α-L-rhamnosyl 6″-0-α-L-rhamnosyl)-β-D-glucosid	Rote Johannisbeeren	Rote Johannisbeeren in schwarzen Johannisbeererzeugnissen
Naringin oder Naringenin	Grapefruit	Grapefruitsaft in Orangensaft
Apigenin-6C-β-D-glucopyranosyl-8-C-α-L-arabinopyranosid (Schaftosid)	Feigen	Feigensaft in Traubensaft

18.4.2 Artspezifische Inhaltsstoffe

Auch das Vorkommen artspezifischer Inhaltsstoffe wird analytisch genutzt. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Pflanzenphenole bei einzelnen Obstarten, die mit der HPLC schnell und sehr genau ermittelt werden kann, haben gezeigt, daß bestimmte Verbindungen als Indikatoren für Verfälschungen geeignet sind (cf. Tab. 18.42). Mit der Festlegung solcher Indikatoren muß man sehr vorsichtig sein. So wurden Phloretin-2-glucosid (Phloridzin) und Isorhamnetinglucosid als Marker für Apfel bzw. Birne vorgeschlagen. Verbesserungen der Analytik ergaben dann aber, daß Phloridzin und Isorhamnetinglucosid in niedrigen Konzentrationen verbreitet in Obst vorkommen, das zuletzt genannte Glucosid u.a. auch in Äpfeln.

Natürlich muß sichergestellt sein, daß die gewählte Indikatorsubstanz unter den Herstellungsbedingungen für das jeweilige Obstprodukt stabil ist. Anthocyane sind deshalb in der Regel nicht geeignet. Für vergorene Erzeugnisse kommen die O-Glykoside nicht in Betracht, da sie durch hefeeigene Enzyme abgebaut werden. Geeignet sind C-glykosidisch gebundene Flavonoide, die gegen enzymatische und gängige chemische Hydrolysen stabil sind; z.B. kann Schaftosid (cf. Tab. 18.42) auch im Wein oder Sekt nachgewiesen werden, wenn der Most mit Feigensaft verfälscht worden ist.

Auf die analytische Bedeutung der Aminosäure- (cf. 18.1.2.1.2), Protein- und Enzym- (cf. 18.1.2.1.1) sowie Carotinoidmuster (cf. 18.1.2.3.2) wurde bereits hingewiesen.

18.4.3 Isotopenverhältnisse

Ein Kriterium für die Herkunft eines Lebensmittels bzw. einzelner Inhaltsstoffe, z.B. des zum Süßen von Fruchtsaft verwendeten Zuckers, ist der Gehalt an den Isotopen ^2H und ^{13}C. Die Methode basiert darauf, daß isotopomere Moleküle, z.B. $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$, bei biochemischen und chemischen Reaktionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit umgesetzt werden (kinetischer Isotopeneffekt). Im allgemeinen reagieren die Moleküle mit dem schwereren Isotop langsamer, so daß dieses in den Produkten abgereichert wird.

Die dadurch bedingte Änderung im Isotopenverhältnis wird unter Bezug auf einen internationalen Standard (Tab. 18.43) als δ-Wert angegeben:

$$\delta = \frac{R_{Probe} - R_{Standard}}{R_{Standard}} \times 1\,000\,[‰] \qquad (18.47)$$

$$R = \frac{c_1}{c_2} \qquad (18.48)$$

c_1/c_2: Konzentrationen des schweren/leichten Isotops.

Tabelle 18.43. Häufigkeit wichtiger Isotope und internationale Standards für ihre Bestimmung

Isotop	Rel. mittlere natürliche Häufigkeit [Atom-%]	Internationaler Name	Standard R[a]
^1H	99,9855	V-SMOW[b]	0,00015576
^2H	0,0145		
^{12}C	98,8920	PDB[c]	0,0112372
^{13}C	1,108		

[a] Isotopenverhältnis (Formel 18.52).

[b] Vienna Standard Mean Ocean Water.

[c] Pee Dee Belemnite ($CaCO_3$ aus der Pee Dee Formation in South Carolina).

Tabelle 18.44. Isotopendiskriminierung bei der primären photosynthetischen CO_2-Bindung

Pflanzengruppe	CO_2-Akzeptor	$\delta(^{13}C)$-Wert (‰)	Lebensmittel
C_3-Pflanze	D-Ribulose-1,5-bis-phosphat-Carboxylase (RuBP-C)	−32 bis −24	Weizen, Reis, Hafer, Roggen, Kartoffel, Gerste, Süßkartoffel, Sojabohne, Orange, Zuckerrübe, Weintraube
C_4-Pflanze	Phosphoenolpyruvat-Carboxylase (PEP-C)	−16 bis −10	Mais, Hirse, Sorghum, Zuckerrohr
CAM-Pflanze[a]	RuBP-C/PEP-C	−30 bis −12	Ananas, Vanille, Kakteen, Agave

[a] CAM: Crassulacean acid metabolism.

Der $\delta(^{13}C)$-Wert, der für atmosphärisches CO_2 -8 ± 1‰ beträgt, nimmt bei der CO_2-Fixierung in Abhängigkeit vom Photosynthesetyp der Pflanze zu (Tab. 18.44). Am größten ist die Diskriminierung bei C_3-Pflanzen, bedingt durch den kinetischen Isotopeneffekt bei der durch Ribulose-1,5-bisphosphat-carboxylase katalysierten Reaktion. Wesentlich geringer ist sie bei C_4-Pflanzen. CAM-Pflanzen nehmen eine Zwischenstellung ein (Tab. 18.44), da je nach Wachstumsbedingungen der C_3- oder der C_4-Weg abläuft.

Die großen Unterschiede in den Massen von ^1H_2O, $^2H^1HO$ und ^2H_2O führen bei Phasenübergängen zu erheblichen thermodynamischen Isotopeneffekten. Entsprechend reichert sich Deuterium (^2H) bei einer Verdampfung in der flüchtigen Phase ab, so daß Oberflächen-, Grund- und Regenwasser weniger ^2H enthalten als die Ozeane. Am Äquator ist die ^2H-Anreicherung in den Ozeanen am größten und nimmt mit zunehmender geographischer Breite ab, da die verdampfende Wassermenge von der Temperatur abhängt.

Der Wasserstoff pflanzlicher Lebensmittel stammt aus dem Niederschlags- bzw. Grundwasser des jeweiligen Standortes. Pflanzen desselben Photosynthesetyps, die an unterschiedlichen Orten kultiviert worden sind, unterscheiden sich demnach in den $\delta(^2H)$-Werten. Kinetische Isotopeneffekte im Pflanzenstoffwechsel, die aufgrund des Massenunterschieds $^2H/^1H$ wesentlich größer sind als bei $^{13}C/^{12}C$, wirken sich zusätzlich auf die $\delta(^2H)$-Werte aus.

Zur Analyse auf Isotope wird die Probe katalytisch zu CO_2 und H_2O verbrannt. Nach der Trocknung wird im CO_2 das $^{13}C/^{12}C$-Verhältnis massenspektrometrisch bestimmt. Das $^2H/^1H$-Verhältnis wird im Wasserstoff gemessen, der durch Reduktion des bei der katalytischen Verbrennung anfallenden Wassers gewonnen wird. Da sich das $^2H/^1H$-Verhältnis durch einen $^2H/^1H$-Austausch, dem z.B. OH-Gruppen unterliegen, verändern kann, werden solche Gruppen vor der Verbrennung eliminiert. Ein Beispiel sind Kohlenhydrate, in denen nach Überführung in die Nitratester nur die $\delta(^2H)$-Werte des CH-Gerüstes bestimmt werden.

Eine Süßung von Orangensaft mit Rohrzucker oder Glucose-Fructose-Sirup aus Maisstärke senkt den $\delta(^{13}C)$-Wert des Zuckers, der bei einem nativen Saft −25,5‰ beträgt (Tab. 18.45).

Tabelle 18.45. $\delta(^{13}C)$- und $\delta(^2H)$-Werte für Orangensaft und Zucker verschiedener Herkunft

Lebensmittel	$\delta(^{13}C)$ (‰)	$\delta(^2H)$ (‰)
Orangensaft, gefriergetrocknet	$-25{,}6 \pm 0{,}8$	n.a.
Zucker aus Orangensaft	$-25{,}5 \pm 2{,}5$	-22 ± 10
Rübenzucker	$-25{,}6 \pm 1{,}0$	-135 ± 25
Rohrzucker	$-11{,}5 \pm 0{,}5$	-50 ± 20
Glucose-Fructose-Sirup (Mais)	$-10{,}8 \pm 0{,}9$	−31

Ein Zusatz von Rübenzucker (C_3-Pflanze) kann dagegen nur über den $\delta(^2H)$-Wert erkannt werden. Auch ein Zusatz synthetischer Produkte aus Petrochemikalien ($\delta(^{13}C)$: $-27 \pm 5‰$) zu Lebens-mitteln aus C_3-Pflanzen kann nicht über den $\delta(^{13}C)$-Wert nachgewiesen werden, in vielen Fällen aber über den $^{\delta}(^2H)$-Wert.

Neben den globalen ^{13}C- und ^2H-Gehalten von Lebensmittelinhaltsstoffen sind die intramolekularen Verteilungen dieser Isotope für die Herkunft typisch und deshalb von großer analytischer Bedeutung. Sie können nach chemischem Abbau der Substanz oder mit der ^{13}C- bzw. ^2H-NMR-Spektroskopie gemessen werden (Beispiel in 5.5.1.5).

18.5 Literatur

Bell, E.A., Charlwood, B.Y. (Eds.): Secondary plant products. Springer-Verlag: Berlin. 1980

Berger, R.G., Shaw, P.E., Latrasse, A., Winterhalter, P.: Fruits I-IV. In: Volatile compounds in foods and beverages (Maarse, H., Ed.) Marcel Dekker, New York, 1991

Bricout, J., Koziet, J.: Control of authenticity of orange juice by isotopic analysis. J. Agric. Food Chem. *35*, 758 (1987)

Buettner, A., Schieberle, P.: Characterization of the most odor-active volatiles in fresh, hand-sequeezed juice of grapefruit (*Citrus paradisi Macfayden*). J. Agric. Food Chem. *47*, 5189 (1999)

Demole, E., Enggist, P., Ohloff, G.: 1-p-Menthene-8-thiol: A powerful flavor impact constituted or grapefruit juice (*Citrus paradisi* MacFayden) Helv. Chim. Acta *65*, 1785 (1982)

Drawert, F., Görg, A., Staudt, G.: Über die elektrophoretische Differenzierung und Klassifizierung von Proteinen. IV. Disk-Elektrophorese und isoelektrische Fokussierung in Poly-Acrylamid-Gelen von Proteinen und Enzymen aus verschiedenen Erdbeerarten, -sorten und Artkreuzungsversuchen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *156*, 129 (1974)

Flügel, R., Carle, R., Schieber, A.: Quality and authenticity control of fruit purees, fruit preparations and jams – a review. Trends Food Sci. Technol. *16*, 433 (2005)

Fowden, L., Lea, P.J., Bell, E.A.: The nonprotein amino acids of plants. Adv. Enzymol. *50*, 117 (1979)

Frankel, E.N., Bruce, G.J.: Antioxidants in foods and health: problems and fallacies in the field. J. Sci. Food Agric. *86*, 1999 (2006)

Fuchs, G., Knechtel, W.: Fruchtsäfte und Gemüsesäfte. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen. Editor D. Osteroth, Band 2, S. 287, Springer-Verlag, Berlin, 1991

Fuhrmann, E.: Untersuchungen über das Aroma von Äpfeln in Abhängigkeit von der Sorte und über. die Beziehung zwischen Struktur und Geruch daran beteiligter Ester. Dissertation, TU München, 1998

Handwerk, R.L., Coleman, R.L.: Approaches to the citrus browning problem. A review. J. Agric. Food Chem. *36*, 231 (1988)

Haslam, E., Lilley, T.H.: Natural astringency in foodstuffs – a molecular interpretation. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *27*, 1 (1988)

Herderich, M., Gutsche, B.: Tryptophan-derived bioactive compounds in food. Food Rev. Int. *13*, 103 (1997)

Herrmann, K.: Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *28*, 315 (1989)

Herrmann, K.: Obst, Gemüse und deren Dauerwaren und Erzeugnisse. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen. Editor W. Frede, Band 1, S. 337, Springer-Verlag, Berlin, 1991

Hinterholzer, A., Schieberle, P.: Identification of the most odour-active volatiles in fresh, hand-extracted juice of Valencia late oranges by odour dilution techniques. Flavour Fragrance J. *13*, 49 (1998)

Jurd, L.: Reactions involved in sulfite bleaching of anthocyanins. J. Food Sci. *29*, 16 (1964)

Jurd, L., Asen, S.: Formation of metal and co-pigment complexes of cyanidin 3-D-glucoside. Phytochemistry *5*, 1263 (1966)

Kader, A.A., Zagory, D., Kerbel, E.L.: Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *28*, 1 (1989)

Larsen, M., Poll, L.: Odour thresholds of some important aroma compounds in raspberries. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *191*, 129 (1990)

Linskens, H.F., Jackson, J.F. (Eds.): Analysis of nonalcoholic beverages. In: Modern methods of plant analysis. Volume 8. Springer-Verlag: Berlin. 1988

Manach, C.: Polyphenols: food sources and bioavability. Am. J. Clin. Nutr. *79*, 727 (2004)

Nagy, S., Attaway, J.A. (Eds.): Citrus nutrition and quality. ACS Symposium Series 143, American Chemical Society: Washington, D.C. 1980

Nogata, Y., Sakamoto, K. Shiratsuchi, H., Ishi, T., Yano, M., Ohta, H.: Flavonoid composition of fruit tissues of citrus species. Biosci. Biotechnol. Biochem. *70*, 178 (2006)

Ong, P.K.C., Acree, T.E.: Gas chromatography/olfactometry analysis of Lichee (*Litchi chinensis*). J. Agric. Food Chem. *46*, 2282 (1998)

Schieberle, P., Buettner, A.: Comparison of key odorants in fresh, hand-squeezed juices of orange (Valencia late) and grapefruit (White marsh). In: Frontiers of flavour science (Eds: Schieberle, P., Engel, K.-H.), p. 10, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2000

Schieberle, P., Hofmann, T.: Evaluation of the character impact odorants in fresh strawberry juice by quantitative measurements and sensory studies on model mixtures. J. Agric. Food Chem. *45*, 227 (1997)

Schmid, W., Grosch, W.: Quantitative Analyse flüchtiger Aromastoffe mit hohen Aromawerten in Sauerkirschen, Süßkirschen und Kirschkonfitüren. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *183*, 39 (1986)

Seymour, G.B., Taylor, J.E., Tucker, G.A.: Biochemistry of fruit ripening. Chapman & Hall, London, 1993

Shahidi, F., Naczk, M.: Phenolics in food and neutraceuticals, CRC Press, Boca Raton, 2004

Siebert, K.J.: Protein-polyphenol haze in beverages. Food Technol. *53* (no. 1), 54 (1999)

Siewek, F., Galensa, R., Herrmann, K.: Nachweis eines Zusatzes von Feigensaft zu Traubensaft und daraus hergestellten alkoholischen Erzeugnissen über die HPLC-Bestimmung von Flavon-C-glykosiden. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *181*, 391 (1985)

Takeoka, G., Buttery, R.G., Flath, R.A., Teranishi, R., Wheeler, E.L., Wieczorek, R.L., Guentert, M.: Volatile constituents of pineapple (*Ananas comosus*). ACS Symp. Ser. *388*, 223 (1989)

Tokitomo, Y., Steinhaus, M., Büttner, A., Schieberle, P.: Odor-active constituents in fresh pineapple (*Ananas cosmosus* [L.] Merr.) by quantitative and sensory evaluation. Biosci. Biotechnol. Biochem. *69*, 1323 (2005)

Valero, D., Martinez-Romero, D., Serrano, M.: The role of polyamines in the improvement of the shelf life of fruit. Trends Food Sci. Technol. *13*, 228 (2002)

Weiss, H.O.: Konfitüren, Gelees, Marmeladen. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen. Editor D. Osteroth. Band 2, S. 427, Springer-Verlag, Berlin, 1991

Williams, A.A.: The flavour of non-citrus fruits and their products. In: International symposium on food flavors (Eds.: Adda, J., Richard, H.), p. 46, Technique et Documentation (Lavoisier): Paris. 1983

Winkler, F.J., Schmidt, H.-L.: Einsatzmöglichkeiten der ^{13}C-Isotopen-Massenspektrometrie in der Lebensmitteluntersuchung. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *171*, 85 (1980)

Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D.B., Gebhardt, S.E., Prior, R.L.: Concentrations of anthoxyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. J. Agric. Food Chem. *54*, 4069 (2006)

19 Zucker, Zuckeralkohole und Honig

19.1 Zucker, Zuckeralkohole und Zuckerwaren

19.1.1 Einführung

Von den in der Natur vorkommenden Zuckerarten werden nur wenige in größerem Umfang als Süßungsmittel genutzt. Neben Saccharose (Rohr- oder Rübenzucker) spielen eine Rolle Glucose (Stärkezucker und Stärkesirup), Invertzucker (äquimolares Gemisch von Glucose und Fructose), Maltose, Lactose und Fructose. Darüber hinaus sind für diätetische Zwecke oder für bestimmte technische Zwecke weitere Zucker oder Zuckeralkohole brauchbar, die auch im großtechnischen Maßstab zugänglich sind, z.B. Sorbit, Xylit, Mannit, Maltulose, Isomaltulose, Maltit, Isomaltit, Lactulose, Lactit. Sie werden entweder bereits verwendet oder ihre Verwendung wird diskutiert. Physiologisch und technologisch interessant sind *food-grade* Oligosaccharide, die wirtschaftlich produziert werden können. Zu dieser Gruppe gehören Galacto-, Fructo-, Malto- und Isomalto-Oligosaccharide. Tab. 19.1 gibt einen Überblick über relative Süße, Ausgangsmaterial, Herstellungsprozesse und Tab. 19.2 über ernährungsphysiologische Eigenschaften. Inwieweit Verbindungen Bedeutung als Süßungsmittel erlangen, hängt u.a. von ihren ernährungsphysiologischen und technologischen Eigenschaften ab, von ihrer Kariogenität im Vergleich zu Saccharose, von ihrer Wirtschaftlichkeit und von Qualität und Intensität des Süßgeschmacks.

19.1.2 Eigenschaften aus technologischer Sicht

Die Einsatzmöglichkeiten von Süßungsmitteln werden durch eine Reihe von physikalischen, chemischen und sensorischen Eigenschaften bestimmt. Wichtige physikalische Eigenschaften

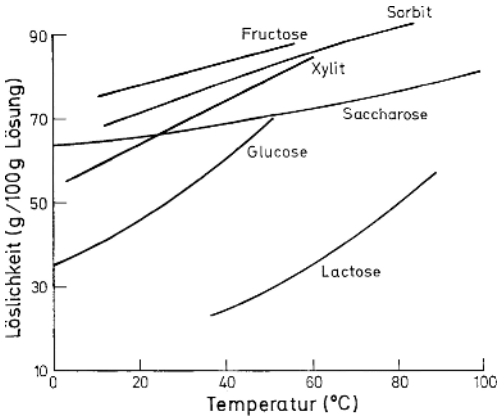


Abb. 19.1. Löslichkeit von Zuckern und Zuckeralkoholen in Wasser (nach *Koivistoinen*, 1980)

sind Löslichkeit, Viskosität von Lösungen und Hygroskopizität. Abb. 19.1 zeigt, daß die Löslichkeit von Zuckern und Zuckeralkoholen in Wasser sehr unterschiedlich ist und daß sie auch in unterschiedlichem Maße von der Temperatur abhängt.

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Viskositäten wäßriger Lösungen vieler Zucker und Zuckeralkohole ist relativ ähnlich. In Abb. 19.2 sind als Beispiel Viskositätskurven für Saccharose wiedergegeben.

Bei Glucosesirupen hängt die Viskosität von der Zusammensetzung ab. Sie steigt mit zunehmendem Anteil höhermolekularer Saccharide stark an (Abb. 19.3).

Aus Abb. 19.4 folgt die Wasserabsorption einiger Süßungsmittel. Sorbit und auch Fructose sind sehr hygroskopisch, während andere Zucker erst bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit Wasser aufnehmen.

Chemische Reaktionen von Zuckern werden in Kapitel 4 ausführlich behandelt. Hier sollen nur die aus technologischer Sicht wichtigen Punkte nochmals berührt werden.

Tabelle 19.1. Süßungsmittel auf Kohlenhydratbasis

Name	Relative Süße[a]	Ausgangsmaterial, Herstellungsprozeß
Saccharose	1,00	Isolierung aus Zuckerrübe, Zuckerrohr
Glucose	0,5–0,8	Hydrolyse von Stärke mit Säuren und/oder Enzymen (α-Amylasen + Glucoamylasen)
Fructose	1,1–1,7	a) Hydrolyse von Saccharose und chromatographische Trennung des Hydrolysats b) Hydrolyse von Stärke zu Glucose, Isomerisierung und chromatographische Trennung
Lactose	0,2–0,6	Isolierung aus Molke
Mannit	0,4–0,5	Hydrierung von Fructose
Sorbit	0,4–0,5	Hydrierung von Glucose
Xylit	1,0	Hydrierung von Xylose
Galactose	0,3–0,5	Hydrolyse von Lactose, Trennung des Hydrolysats
Glucosesirup (Stärkesirup)	0,3–0,5[b]	Hydrolyse von Stärke mit Säuren und/oder Enzymen, Zusammensetzung je nach Prozeßführung sehr unterschiedlich (Glucose, Maltose, Maltotriose, höhere Saccharide)
Maltose	0,3–0,6	Hydrolyse von Stärke
Maltosesirup		wie Glucosesirup, hoher Maltoseanteil durch geeignete Prozeßführung (Amylase aus *Aspergillus oryzae*)
Glucose/Fructose-Sirup (Isoglucose, high fructose syrup)	0,8–0,9	Isomerisierung von Glucose mit Glucoseisomerase zu Glucose/Fructose-Gemisch
Invertzucker		Hydrolyse von Saccharose
Hydrierter Glucosesirup	0,3–0,8	Hydrierung von Stärkehydrolysaten (Glucose sirup), Zusammensetzung je nach Ausgangsmaterial sehr unterschiedlich (Sorbit, Maltit, hydrierte Oligosaccharide)
Maltitsirup		Hydrierung von Maltosesirup
Galacto-Oligosaccharide	0,3–0,6	Transgalactosylierung von Latose mit β-Galactosidase (Lactase)
Lactit	0,3	Hydrierung von Lactose
Lactulose	ca. 0,6	Alkalische Isomerisierung von Lactose
Lactosucrose	0,3–0,6	Aus Saccharose wird Fructose durch β-Fructofuranosidase auf Lactose übertragen
Maltit	ca. 0,9	Hydrierung von Maltose
Isomaltit	0,5	Hydrierung von Isomaltose
Fructo-Oligosaccharide	0,3–0,6	Kontrollierte enzymatische Hydrolyse von Inulin mit Inulase
Palatinose	0,3–0,6	Enzymatische Isomerisierung von Saccharose
Palatinose-Oligosaccharide	0,3–0,6	Intermolekulare Kondensation von Palatinose
Palatinit	0,45	Hydrierung von Palatinose
Glucosyl-Sucrose	0,5	Aus Maltose wird Glucose durch Cyclomaltodextrin-Glucotransferase auf Saccharose übertragen
Malto-Oligosaccharide	0,3–0,6	a) Hydrolyse der 1,6-α-glykosidischen Bindungen in Stärke (*debranching*) mit Pullulanase; b) Kontrollierte Hydrolyse mit α-Amylase

Tabelle 19.1. (Fortsetzung)

Name	Relative Süße[a]	Ausgangsmaterial, Herstellungsprozeß
Isomalto-Oligosaccharide	0,3–0,6	a) Hydrolyse von Stärke mit α- und β-Amylase; b) Transglucosylierung mit α-Glucosidase
Gentio-Oligosaccharide	0,3–0,6	Aus Glucosesirup durch enzymatische Transglucosylierung
L-Sorbose	0,6–0,8	aus Glucose
Xylit	1,0	Hydrierung von Xylose
Xylo-Oligosaccharide	0,3–0,6	Kontrollierte Hydrolyse von Xylan mit Endo-1,4-β-Xylanase

[a] Bezogen auf Saccharose, Werte von der Konzentration abhängig.
[b] Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung stark variierend.

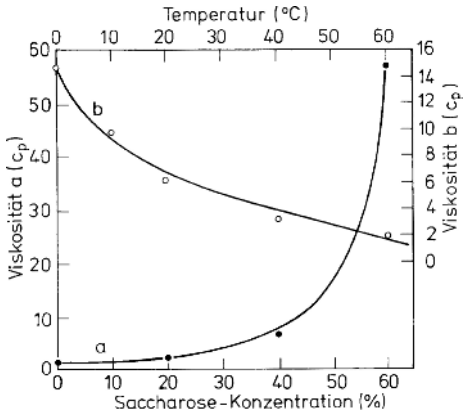


Abb. 19.2. Viskosität von wäßrigen Saccharoselösungen in Abhängigkeit von *a* Konzentration (20 °C) und *b* Temperatur (40% Saccharose) (nach *Shallenberger, Birch*, 1975)

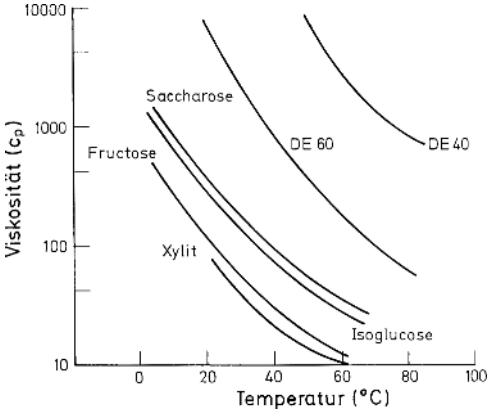


Abb. 19.3. Viskosität von Zuckerlösungen. Glucosesirup DE 40: 78 Gewichts-%, Glucosesirup DE 60: 77 Gewichts-%, alle anderen Zuckerlösungen: 70 Gewichts-% (nach *Koivistoinen*, 1980)

Alle Zucker mit reduzierenden Gruppen sind sehr reaktiv. Monosaccharide sind in schwach saurer Lösung stabil, während Disaccharide unter diesen Bedingungen hydrolysieren. Das Stabilitätsmaximum liegt z.B. für Fructose bei pH 3,3, für Glucose bei pH 4. Bei niedrigeren pH-Werten überwiegen Dehydratisierungsreaktionen, bei höheren die *Lobry-de-Bruyn-van-Eken-stein*-Umlagerung. Schon in schwach alkalischer Lösung sind reduzierende Zucker wenig stabil, bei den nichtreduzierenden Disacchariden, z.B. der Saccharose, liegt jedoch in diesem pH-Bereich das Stabilitätsmaximum. Die thermische Stabilität ist sehr unterschiedlich. Während Saccharose und Glucose in neutraler Lösung bis auf 100 °C erhitzt werden können, zersetzt sich Fructose bereits bei Temperaturen von 60 °C. Zuckeralkohole sind in saurer und alkalischer Lösung sehr stabil.

Werte für die relative Intensität des Geschmacks verschiedener Süßungsmittel sind in Tab. 19.1 zu finden. Im Lebensmittel kann die Intensität von einer Reihe von Parametern abhängen, z.B. vom Aroma, vom pH-Wert, von der Textur. Schäume und Gele werden bei gleicher Konzentration an Süßungsmittel häufig als weniger süß empfunden als Lösungen. Die Intensität des Süßgeschmacks kann auch von der Temperatur abhängen (Abb. 19.5). Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei Fructose: Heiße Fructoselösungen sind weniger

Tabelle 19.2. Ernährungsphysiologische Eigenschaften von Süßungsmitteln auf Kohlenhydratbasis

Name	Resorption	Verwertung im Stoffwechsel	Einfluß auf Blutzuckerspiegel und Insulin-sekretion	Bemerkungen
Saccharose	aktiv nach Hydrolyse	Hydrolyse zu Glucose und Fructose	mäßig groß	kariogen
Glucose	aktiv	Insulinabhängig in allen Geweben	groß	weniger kariogen als Saccharose
Fructose	schneller als Diffusion	80% in der Leber	gering	beschleunigt Umsatz von Alkohol in der Leber
Lactose	aktiv nach Hydrolyse	Hydrolyse zu Glucose und Galactose	groß	bei Lactase-mangel Intole-ranz, laxierend
Sorbit	Diffusion	Oxidation zu Fructose	klein	leicht kariogen, laxierend
Mannit	Diffusion	partielle Verwertung in der Leber	klein	leicht kariogen, laxierend
Xylit	Diffusion	vorwiegend in der Leber, in Erythrocyten	klein	nicht kariogen, wahrscheinlich antikariogen, etwas laxierend
Hydrierter Glucosesirup	nach Hydrolyse: Glucose aktiv, Sorbit durch Diffusion	Hydrolyse zu Glucose und Sorbit	unterschiedlich je nach Zusammen-setzung	leicht kariogen, etwas laxierend
Arabinit	Diffusion	kein Umsatz beim Menschen	ohne	Nebenwirkungen unbekannt, wahrscheinlich laxierend
Galactose	aktiv	Isomerisierung zu Glucose	groß	Katarakte in der Augenlinse von Ratten
Lactit	keine	partielle Hydrolyse zu Galactose und Sorbit	ohne	Nebenwirkun-gen unbekannt, stark laxierend
Lactulose	keine	keine Hydrolyse	ohne	Einfluß auf die N-Balance, stark laxierend, bifidogen
Maltit	nach Hydrolyse: Glucose aktiv, Sorbit durch Diffusion	langsamer aber voll-ständiger Umsatz	wahrscheinlich gering	Nebenwirkun-gen unbekannt, laxierend

Tabelle 19.2. (Fortsetzung)

Name	Resorption	Verwertung im Stoffwechsel	Einfluß auf Blutzuckerspiegel und Insulin-sekretion	Bemerkungen
Maltose	aktiv nach Hydrolyse	Hydrolyse zu Glucose	groß	kariogen, bei intravenöser Zufuhr ist wahrscheinlich eine direkte Verwertung möglich, die wie bei Glucose insulinabhängig erfolgt
L-Sorbose	Diffusion	vorwiegend in der Leber	wahrscheinlich gering	beim Hund wurde nach großen Dosen hämolytische Anämie beobachtet, wahrscheinlich laxierend
D-Xylose	Diffusion	kein Umsatz beim Menschen	ohne	Katarakte in der Augenlinse von Ratten, wahrscheinlich laxierend
Palatinit (Isomalt)		partielle Hydrolyse zu Glucose, Sorbit und Mannit	wahrscheinlich gering	Nebenwirkungen unbekannt
Galacto-Oligosaccharide	aktiv nach Hydrolyse	partielle Hydrolyse	mäßig	bifidogen, leicht kariogen
Lactosucrose	aktiv nach Hydrolyse	partielle Hydrolyse	mäßig	bifidogen, leicht kariogen
Fructo-Oligosaccharide	aktiv nach Hydrolyse	partielle Hydrolyse	gering	
Glycosyl-Sucrose	aktiv nach Hydrolyse	partielle Hydrolyse	gering	leicht kariogen
Malto-Oligosaccharide	aktiv nach Hydrolyse	Hydrolyse im Dünndarm	groß	Reduktion unerwünschter Bakterien im Darm
Isomalto-Oligosaccharide	aktiv nach Hydrolyse	geringe Hydrolyse	klein	bifidogen
Gentio-Oligosaccharide	keine		ohne	bifidogen
Xylo-Oligosaccharide	keine	kein Umsatz	ohne	bifidogen

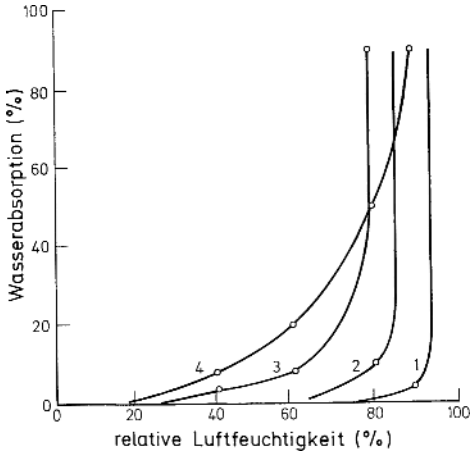


Abb. 19.4. Wasserabsorption von Zucker bei Raumtemperatur. *1* Saccharose, *2* Xylit, *3* Fructose, *4* Sorbit (nach *Koivistoinen*, 1980)

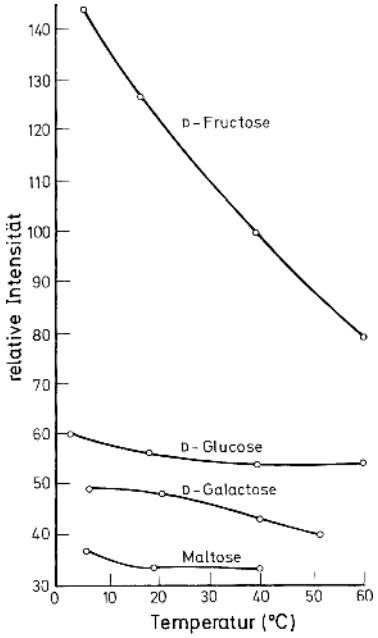


Abb. 19.5. Temperaturabhängigkeit der Intensität des Süßgeschmacks bei Zuckern. Geschmacksintensität von Saccharose bei allen Temperaturen gleich 100 (nach *Shallenberger*, 1975)

süß als kalte. Die Ursache ist in der temperaturabhängigen Änderung der Gleichgewichtskonzentrationen der in Lösung vorliegenden Isomeren zu sehen. Bei höherer Temperatur nimmt die Konzentration der sehr süßen β-D-Fructofuranose zugunsten der weniger süßen α-D-Fructopyranose und β-D-Fructofuranose ab (Abb. 19.6). Bei Glucose ist keine so starke Verschiebung der Isomerenkonzentrationen vorhanden, so daß die Intensität des Süßgeschmacks im Bereich von 5–50 °C relativ konstant ist (Abb. 19.5).

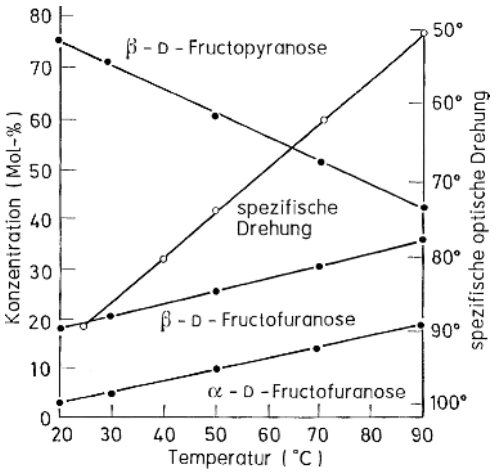


Abb. 19.6. Temperaturabhängigkeit des Mutarotationsgleichgewichts bei Fructose (nach *Shallenberger*, 1975)

19.1.3 Eigenschaften aus ernährungsphysiologischer Sicht

19.1.3.1 Stoffwechsel

Die Wirkung von Kohlenhydraten im Stoffwechsel wird zunächst bei Oligosacchariden durch die Hydrolysierbarkeit im Verdauungstrakt und bei Monosacchariden durch die Art der Resorption bestimmt.

Der menschliche Organismus hydrolysiert Saccharose, Lactose und Oligosaccharide vom Maltose- und Isomaltosetyp. Lactase kann bei Erwachsenen fehlen. Glucose und Galactose werden aktiv transportiert, alle anderen Monosaccharide durch Diffusion. Die Phosphorylierung erfolgt vorwiegend in der Leber. Alle umsetzbaren Monosaccharide sind ineinander überführbar. Zuckeralkohole werden oxidiert (Sorbit → Fructose, Xylit → Xylulose). Nur Glucose geht direkt in den insulinabhängigen

Energiestoffwechsel und wird in allen Geweben verwertet. Galactose wird sehr schnell in Glucose überführt und ist demzufolge wie Glucose zu betrachten. Orale Zufuhr von Glucose und Galactose hat einen schnellen Anstieg von Blutzucker und Insulinsekretion zur Folge. Alle anderen Monosaccharide werden primär in der Leber metabolisiert und wirken nicht direkt auf Glucosespiegel und Insulinausschüttung.

19.1.3.2 Glykämischer Index

Zur Quantifizierung der blutzuckersteigernden Wirkung von Kohlenhydraten hat man den Glykämischen Index (GI) eingeführt. Zur Ermittlung des GI werden Dauer und Höhe des Blutzuckeranstiegs nach Verzehr von 50 g Kohlenhydraten aus einem Lebensmittel gemessen. Als Referenzwert gilt der Blutzuckeranstieg nach Aufnahme von 50 g Glucose (GI = 100%). Der GI von Maltose (105) ist höher, der GI von Saccharose (65), Lactose (46) und Fructose (23) dagegen niedriger.
Um auch die Menge des verzehrten Lebensmittels zu berücksichtigen wurde der *glycemic load* (GL) eingeführt. Dieser Wert bezieht sich auf die glykämische Gesamtbelastung einer verzehrten Portion eines Lebensmittels. Ergebnisse stehen im Internet zur Verfügung. Der Verbraucher, insbesondere der Diabetiker, soll kohlenhydrathaltige Lebensmittel mit niedrigem GL-Wert bevorzugen.

19.1.3.3 Functional Food

Einige Oligosaccharide sind bifidogen (Tab. 19.2), da sie in den Dickdarm gelangen und dort das Wachstum von Bifidus-Bakterien fördern. Dies ist erwünscht, da gleichzeitig potentielle pathogene Mikroorganismen (*Enterobacteriaceae, Clostridia*), die diese Oligosaccharide nicht metabolisieren können, zurückgedrängt werden. Neben Vitaminen, Naturstoffen mit antioxidativer Wirkung, Mineralstoffen und Spurenelementen, n-3 und n-6 polyungesättigten Fettsäuren sowie Phytosterole (cf. 3.8.2.3), gehören bifidogene Oligosaccharide zu den Bestandteilen von *Functional Food*. So werden Produkte bezeichnet, die außer dem reinen Nährwert einen physiologischen Vorteil bieten, der die Gesundheit fördern soll. Diese Definition ist naturgemäß unscharf, denn es fallen darunter viele traditionelle Lebensmittel wie z.B. Wasser, das die Bildung von Nieren- und Blasensteinen verhindert. Functional Food enthalten z.B. Stoffe, die krebshemmend oder cholesterinsenkend wirken, die vor Infektionen des Magen-Darm-Trakts schützen, den Blutdruck senken usw. Ob ein Produkt diese Ziele tatsächlich erreicht, muß sachgerecht geprüft werden, damit der Konsument nicht enttäuscht wird (Katan u. DeRoos, 2004). Bifidogene Oligosaccharide und Inulin (cf. 4.4.4.22) zählen zu den *Präbiotika*. Darunter versteht man unverdauliche Stoffe, die selektiv Bifidobakterien bzw. möglicherweise auch andere Mikroorganismen in ihrem Wachstum im Darm fördern und dadurch positive gesundheitliche Wirkungen erzielen sollen (cf. Probiotika unter 10.2.1.2).

19.1.4 Einzelne Zucker und Zuckeralkohole

19.1.4.1 Saccharose (Rohrzucker, Rübenzucker)

19.1.4.1.1 Allgemeines

Saccharose ist in der Natur außerordentlich weit verbreitet, und zwar in grünen Pflanzen, Blättern und Stengeln (Zuckerrohr 12–26%, Zuckermais 12–17%, Zuckerhirse 7–15%, Palmsaft 3–6%),

Tabelle 19.3. Entwicklung der Welterzeugung an Rüben- und Rohrzucker

Jahr	Gesamterzeugung Mio. t	Rohrzucker %
1900/01	11,3	47,0
1920/21	16,4	70,5
1940/41	30,9	62,3
1960/61	61,1	60,3
1965/66	71,1	61,8
1970/71	82,3	64,2
1975/76	92,2	64,6
1980/81	98,4	66,6
1981/82	108,5	66,2
1982/83	98,6	62,9
2003/04	146	76,0

Tabelle 19.4. Produktion von Zuckerrohr, Zuckerrüben 2004 und Saccharose 2003 (1000 t)

Erdteil	Zuckerrohr	Zuckerrüben	Saccharose[a]
Welt	1 323 952	249 208	146 091
Afrika	84 564	7 421	9 796
Amerika, Nord-, Mittel-	145 673	27 920	20 385
Amerika, Süd-	502 309	3 391	32 411
Asien	551 000	33 440	53 813
Europa	69	178 036	23 929
Ozeanien	40 337	–	5 756

Land	Zuckerrohr	Land	Zuckerrüben	Land	Saccharose[a]
Brasilien	410 983	Frankreich	30 554	Brasilien	24 780
Indien	244 800	USA	27 176	Indien	22 140
China	90 635	Deutschland	27 159	China	11 112
Thailand	67 900	Russ. Föd.	21 848	USA	8 118
Pakistan	53 419	Ukraine	16 502	Thailand	6 631
Mexiko	45 127	Türkei	13 965	Australien	5 371
Kolumbien	37 100	Polen	11 472	Mexiko	5 240
Australien	36 892	Italien	10 100	Frankreich	4 282
Philippinen	28 000	UK	7 600	Deutschland	4 158
USA	26 320	Spanien	6 997	Pakistan	4 004
$\sum$(%)[b]	79	Niederlande	6 292	Südafrika	2 626
		Belgien	6 216	Kolumbien	2 574
		$\sum$(%)[b]	75	Philippinen	2 237
				Kuba	2 205
				Russ. Föd.	2 011
				Guatemala	1 987
				$\sum$(%)[b]	75

[a] Zentrifugierter Zucker als Rohzucker.
[b] Weltproduktion = 100%.

in Früchten und Samen (Steinfrüchte, Süßäpfel, Mispel, Apfelsine, Kürbis, Johannisbrot, Ananas, Kokosnuß, Kastanie) und in Wurzeln und Rhizomen (Süßkartoffel 2–3%, Erdnuß 4–12%, Zwiebel 10–11%, Runkelrübe und abgeleitete Zuchtformen 3–20%). Die beiden wichtigsten Rohstoffe für die Saccharosegewinnung sind Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*) und Zuckerrübe (*Beta vulgaris ssp. vulgaris var. altissima*). Rohr- und Rübenzucker unterscheiden sich im Begleitstoffspektrum und im $^{13}C/^{12}C$-Verhältnis, das zum Nachweis dienen kann (cf. 18.4.3).

Saccharose ist die wirtschaftlich bedeutungsvollste Zuckerart und wird von allen industriell hergestellten organischen Stoffen in der größten Menge gewonnen. Tab. 19.3 gibt einen Überblick über die Entwicklung der Welterzeugung an Rüben- und Rohrzucker. Tab. 19.4 informiert über die Haupterzeuger, Tab. 19.5 über den Zuckerverbrauch in einigen Ländern.

Rohrzucker hat erst relativ spät den Honig als ältestes Süßungsmittel verdrängt. Er kam durch die Araber aus Persien nach Europa, wurde seit den Kreuzzügen über Zypern und Venedig, später vorwiegend über Holland aus Kuba, Mexiko, Peru und Brasilien importiert.

1747 entdeckte *A.S. Marggraf* Saccharose in der Runkelrübe und 1802 produzierte *F.C. Achard* den ersten Rübenzucker. Größere wirtschaftliche

Tabelle 19.5. Zuckerverbrauch 2003 in ausgewählten Ländern

Land	Verbrauch[a]
Brasilien	53,4
Mexiko	52,0
Australien	50,5
Deutschland	36,2
EU-15	34,2
Ehem. UdSSR	33,2
USA	27,9
Türkei	22,4
Indien	16,7
China	7,8

[a] kg/Jahr und Kopf.

Bedeutung erlangte der neue Rohstoff aber erst nach Steigerung des Zuckergehaltes der Rübe durch Züchtung.

19.1.4.1.2 Gewinnung von Rübenzucker

Zunächst soll die Gewinnung des Rübenzuckers geschildert werden, da hier die Verfahren der Materialaufbereitung und Zuckerabscheidung zu besonderer Vollkommenheit entwickelt und später auch auf die lange Zeit recht primitiv betriebene Verarbeitung des Rohrzuckers vom Stadium der Eindickung des Klarsaftes an übertragen wurden. Die Zuckerrübe als Ausgangsmaterial hat heute durch zielbewußte Züchtung einen etwa Mitte Oktober maximalen Zuckergehalt von 15–20% erreicht (Mittelwert 1980–85 in der BRD 16,3%). Damit stieg die Ausbeute an Zucker seit *F.C. Achard* von 4,5 kg auf etwa 14 kg pro 100 kg Rüben. Neben hohem Zuckergehalt soll die Rübe wenig Nichtzuckersubstanzen aufweisen und anatomisch günstige Struktur (glatte Oberfläche, kleine und schlanke Form, festes Fleisch) zeigen. Wegen der im Oktober optimalen Zuckerbildung und wegen des Zuckerabbaues durch Atmungsvorgänge bei der Lagerung müssen die Rüben während der meist von Ende September bis Mitte Dezember dauernden Kampagne schnell verarbeitet werden.

Der Zellsaft der Rüben enthält etwa 17% Zucker und 1,4% organische sowie 0,5% anorganische Nichtzuckerstoffe, denen vom Standpunkt der Zuckerfabrikation alle Substanzen mit Ausnahme der Saccharose zugerechnet werden. Von Zuckern sind dies vor allem geringe Mengen an Invertzucker (0,1–0,2%) und Raffinose (0,05–0,2%; bis zu 2% in der Melasse). Die in Zuckersäften gefundene Kestose, ein Trisaccharid (cf. Tab. 4.14), bildet sich erst im Gange der Rübenverarbeitung. Neben Pektinstoffen kommen auch Saponine vor, die das Schäumen von Zuckersäften und saponinhaltigen Verbrauchszuckern bedingen. Von stickstoffhaltigen Nichtzuckerstoffen besonders wichtig sind Proteine, Peptide, freie Aminosäuren (Glutamin, Glutaminsäure, Asparagin etc.) sowie Glycinbetain (Betain). Es findet sich in der Rübe zu rund 0,3% und in der Melasse zu etwa 5%. Die Rübenasche enthält im Mittel 28% Kalium, 4% Natrium, 5% Calcium und 13% Phosphorsäure, daneben zahlreiche Spurenelemente. Unter die Nichtzuckerstoffe des Zuckersaftes rechnen außerdem noch organische Säuren (Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, etc.), wasserdampfflüchtige Geruchsstoffe, phenolische Verbindungen, wie die Ferulasäure und zahlreiche im Rahmen der Saftverarbeitung weitgehend inaktivierte Enzyme. Die Polyphenoloxidase bewirkt z.B. die Dunkelfärbung des durch Extraktion gewonnenen Rohsaftes durch Melaninbildung.

Die Verarbeitung der Rübe umfaßt folgende Prozeduren:

- *Schwemmen und Waschen* in Schwemmrinnen, Quirlwäschen oder Vibrationswäschen. Das Schwemm- und Waschwasser wird geklärt und im Kreislauf geführt. Zur Unterdrückung von Mikroorganismen wird es mit CaO auf pH 10–12 gebracht.
- *Zerkleinern* in Schneidmaschinen zu Schnitzeln von etwa 2–3 mm Dicke und 4–7 mm Breite.
- *Saftgewinnung* durch Extraktion der Schnitzel. Das Extraktionswasser wird auf pH 5,6–5,8 und, zur Stabilisierung der Gerüstsubstanzen der Schnitzel beim nachfolgenden Abpressen, mit $CaCl_2$ oder $CaSO_4$ auf 30–60 ° dH eingestellt. Zur Denaturierung der Zellen werden die Schnitzel zunächst ca. 5 min auf 70–78 °C erhitzt (Vorbrühen) und anschließend 70 bis 85 min bei 69–73 °C extrahiert. Um thermophile Mikroorganismen im Extraktionssystem aus-

zuschalten, wird dem Rohstoff in Intervallen von 8–24 h stoßweise 30–40%ige Formaldehydlösung in Mengen von 0,5–1% des stündlich anfallenden Rohsaftes zugesetzt.

Früher arbeitete man vorwiegend mit sog. Diffusionsbatterien, 12 bis 14 mit Bodensieben ausgestatteten zylindrischen Gefäßen (Diffuseure), die in Reihe geschaltet und diskontinuierlich im Gegenstromprinzip betrieben wurden. Heute ist die Batteriearbeit weitgehend durch vollständig kontinuierlich und automatisch arbeitende Extraktionsanlagen ersetzt, die nach verschiedenen Prinzipien mit und ohne Schnitzel- und Saftzwangsführung arbeiten. Verbreitet sind u.a. Extraktionstürme, bei denen die Schnitzel unten eingeführt, der Extraktionsflüssigkeit entgegen nach oben geführt und dort als extrahierte Schnitzel ausgeworfen werden. Der Restzuckergehalt liegt, bezogen auf Rübenmasse, bei ca. 0,2%.

Die Schnitzel werden abgepreßt, auf Bandtrocknern getrocknet und pelletiert. Sie dienen als Viehfutter. Zum Teil werden vor der Trocknung 2–3% Melasse und zur Stickstoffanreicherung auch Harnstoff zugesetzt.

- *Reinigung des Rohsaftes* (Kalkung und Carbonatation). Die Saftreinigung führt zu einer Entfernung von 30–40% der Nichtzuckerstoffe und hat im Einzelnen folgende Ziele:
  - Entfernung von Fasern und Zellresten,
  - Fällung von Proteinen und Polysacchariden (Pektine, Arabane, Galactane),
  - Fällung von anorganischen (Phosphat, Sulfat) und organischen Anionen (Citrat, Malat, Oxalat) als Calciumsalze und Fällung von Magnesiumionen als $Mg(OH)_2$,
  - Abbau reduzierender Zucker (Invertzucker, Galactose) und damit Zurückdrängung der *Maillard*-Reaktion beim Eindampfen,
  - Überführung von Glutamin in Pyrrolidoncarbonsäure und von Asparagin in Asparaginsäure. Diese Reaktionen erfolgen allerdings unter den üblichen Bedingungen der Saftreinigung nur teilweise.
  - Adsorption von Farbstoffen an das gebildete $CaCO_3$.

Der gebildete Schlamm muß zudem gut sedimentierbar und filtrierbar sein.

Der aus dem Extraktionsturm kommende, trübe und durch enzymatische Oxidation von Phenolen, insbesondere von Tyrosin, sowie durch Phenol-Eisen-Komplexe grau-schwarz gefärbte Rohsaft hat einen pH-Wert von 6,2 und enthält durchschnittlich 15% Trockenmasse, davon 13,5% Saccharose. Er wird zunächst mechanisch gefiltert. Anschließend wird, und zwar zweistufig (Vorkalkung, Hauptkalkung), mit Kalkmilch versetzt. Die Vorkalkung erfolgt meist bei 60–70 °C bis zu einem pH von 10,8–11,9 mit einer Verweilzeit von mindestens 20 min, die Hauptkalkung dann bei 80–85 °C bis zu einem Gesamtgehalt des Saftes an CaO von 2–2,5% mit einer Verweilzeit von ca. 30 min. Eine Reihe organischer Säuren und Phosphat werden als Calciumsalze ausgefällt; die Kolloide flocken aus.

Um überschüssiges Calcium zu entfernen, gebildetes Calciumsaccharat ($C_{12}H_{22}O_{11} \times 3CaO$) zu zerlegen und die ausgefallenen Trubstoffe leichter filtrierbar zu erhalten, wird die zur Bildung von Calciumcarbonat notwendige Menge Kohlendioxid schnell eingeleitet. Man arbeitet wiederum zweistufig in Form der 1. und 2. Carbonatation. Durch die 1. Carbonatation bei 85 °C wird der pH wieder auf 10,8–11,9 gesenkt. Der gebildete Schlamm (50–60 g TM/l) wird bei 90–95 °C über Dekanteure und Filter abgetrennt und auf den Filtern bis auf einen Restzuckergehalt von 0,1–1% gewaschen. Bei der 2. Carbonatation wird bei 94–98 °C ein pH von 8,9–9,2 erreicht. Von der geringen Menge an Schlamm (1–3 g TM/l) wird abfiltriert. Vielfach werden dem Dünnsaft zur Farbaufhellung und zur Farbstabilisierung beim nachfolgenden Eindampfen 50 g/m^3 an SO_2 zugesetzt (Sulfitation). Anschließend wird nochmals klar filtriert: Man gewinnt so schließlich den klaren hellfarbigen Dünnsaft mit 15 bis 18% Trockensubstanz.

Neben diesen klassischen Saftreinigungsverfahren sind verschiedene Varianten bekannt, die Vor- und Nachteile haben. Sie liefern besser dekantierbare und filtrierbare Schlammsäfte, die aber vielfach wegen unvollständiger

Zerstörung des Invertzuckers thermolabil sind und sich beim Eindampfen verfärben.

Ionenaustauscher haben zur Saftreinigung ebenfalls Bedeutung erlangt. Sie gestatten eine Enthärtung des Dünnsaftes, so daß Steinansätze an den Verdampferrohren vermieden werden. Eine Rolle spielt auch ein Austausch von Alkaliionen gegen Erdalkaliionen (Mg), da auf diese Weise infolge der stärkeren Hydradation der Erdalkaliionen ca. 30% des sonst in die Melasse gehenden Zuckers gewonnen werden können. Eine Entfärbung von Dünnsäften ist mit Aktivkohle oder auch mit großporigen Anionenaustauschern möglich, die Farbstoffe vorwiegend adsorptiv binden.

Eine weitgehende Entfernung (ca. 85%) von Nichtzuckerstoffen mit entsprechender Erhöhung der Zuckerausbeute ist durch Kombination von Kationenaustauschern ($H^{\oplus}$-Form) und Anionenaustauschern ($OH^{\ominus}$-Form) möglich (Vollentsalzung). Zur Zurückdrängung der Inversion bei der vorübergehenden starken pH-Absenkung muß bei tiefen Temperaturen (14 °C) gearbeitet werden. Höhere Temperaturen (60 °C) sind möglich, wenn die Kationen zunächst gegen Ammoniumionen ausgetauscht werden, die dann mit Hilfe eines Anionenaustauschers als Ammoniak entfernt oder an einem Mischbettaustauscher fixiert werden. Die Vollentsalzung hat sich aber bisher gegenüber der Kalk-Kohlendioxid-Behandlung nicht durchsetzen können.

- *Das Eindampfen des Dünnsaftes* (15–18% TM) erfolgt in mehrstufigen Umlauf- oder Fallstromverdampfern (Druckverdampfung), wobei zur Verhinderung der Inversion, wie oben erwähnt, schwach alkalische Reaktion (pH = 9) eingehalten und die Siedetemperaturen fallend im Bereich von 130–90 °C gehalten werden. Der mit einer Ausbeute von 25–30 kg pro 100 kg Rüben anfallende Dicksaft wird nochmals filtriert. Er enthält 68–72% Trockensubstanz mit 61–67% Zucker. Roh-, Dünn- und Dicksaft weisen jeweils einen „Reinheitsquotienten Q“ von ca. 89 bzw. 92–93 auf, worunter man den Saccharoseanteil (%) in der Trockenmasse versteht. Während des Eindampfens fallen Calciumsalze aus, noch vorhandenes Glutamin wird unter pH-Absenkung in Pyrrolidoncarbonsäure überführt, in geringem Umfang erfolgt ein alkalischer Zuckerabbau und eine stark von der Prozeßführung (Temperatur, Verweilzeit in den Verdampferstufen) abhängige Dunkelfärbung des Saftes infolge von *Maillard*-Reaktion und Karamelisierung.
- *Kristallisation*. Durch mehrstufige Kristallisation können 85–90% der im Dicksaft enthaltenen Saccharose isoliert werden. Der Rest geht mit praktisch den gesamten Nichtzuckerstoffen in die als Melasse bezeichnete letzte Mutterlauge. Der Kristallisationsprozeß wird ganz überwiegend diskontinuierlich geführt. Die Bestrebungen gehen aber dahin, eine kontinuierliche Arbeitsweise zu verwirklichen (Verdampfungskristallisation und Zentrifugation).

  Der Dicksaft wird in Kochapparaten bei 0,2–0,3 bar und 65–80 °C bis zur leichten Übersättigung eingeengt (Verdampfungskristallisation). Dann wird die Kristallisation durch Animpfen, z.B. durch Zugabe einer Dispersion von Saccharosekristallen (0,5–30 μm) in Isopropanol, ausgelöst. Anschließend wird weiter gekocht, bis die Kristalle zu der gewünschten Größe herangewachsen sind. Dabei ist sowohl die Bildung neuer Kristalle als auch die von Kristallkonglomeraten durch intensive Zirkulation (Dampfentwicklung, Rühren) sorgfältig zu vermeiden. Der Kristallbrei (Kochmasse, Magma) mit einem Kristallgehalt von 50–60% wird abgelassen und in sogenannten Maischen zur Homogenisierung bei konstanter Temperatur ständig gerührt.

  Zum Teil erfolgt aber auch unter sehr langsamer Abkühlung auf 35–40 °C eine weitere Kristallisation (Kühlungskristallisation), wobei die Viskosität der Maische durch Zusatz von Wasser oder Muttersirup konstant gehalten werden muß. Diese Kühlungskristallisation ist heute nur bei Nachproduktmassen allgemein üblich, wird aber auch für Rohzucker und Weißzucker größere Bedeutung erlangen.

  Anschließend wird der kristalline Zucker aus der Maische oder Füllmasse in Siebkorbzentrifugen von dem als Grünablauf bezeichneten Muttersirup abgeschleudert, der in den Prozeß zurückgeführt wird. Durch Waschen mit heißem Wasser und Dampf (Decken) wird der Zucker, mit Ausnahme des Rohzuckers, auf der

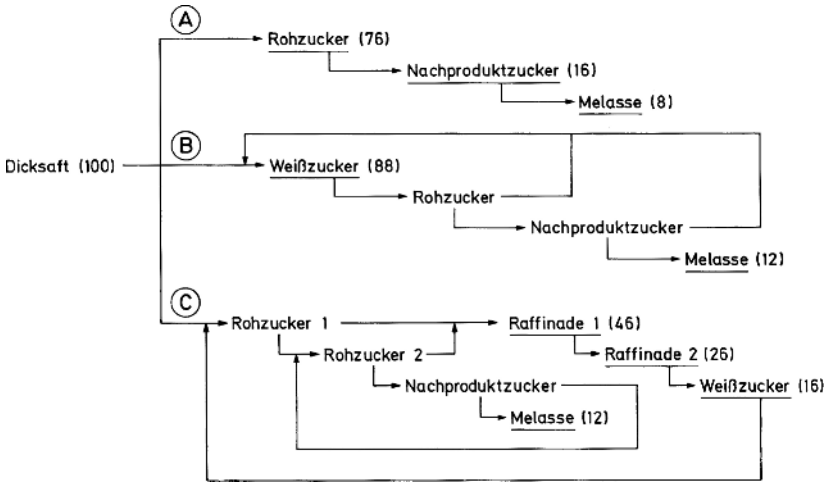


Abb. 19.7. Kristallisationsschemata für die Herstellung von *A*) Rohzucker, *B*) Weißzucker, *C*) Raffinade. Hinter den Endprodukten (unterstrichen) sind in Klammern die Ausbeuten an Saccharose (%) angegeben, bezogen auf die mit dem Dicksaft eingesetzte Saccharosemenge

Zentrifuge von anhaftendem Sirup befreit. Die dabei anfallende Zuckerlösung (Deckablauf) wird ebenfalls wieder in den Kristallisationsprozeß eingeschleust. Höhere Konzentrationen an Raffinose in den Magmen (> 1% bezogen auf TM) setzen die Kristallisationsgeschwindigkeit der Saccharose herab und führen zu nadelförmigen Kristallen. Die Raffinose wird deshalb mit α-Galactosidase gespalten.

Auf diese Weise kann Dicksaft je nach Prozeßführung auf Rohzucker oder Verbrauchszucker (Weißzucker bzw. Raffinade) verarbeitet werden. Abb. 19.7 orientiert in stark vereinfachter Weise über die verschiedenen Kristallisationsschemata.

Rohzucker enthält 1–1,2% organische und 0,8–1% anorganische Nichtzuckerstoffe sowie 1–2% Wasser und ist wegen des anhaftenden Sirups hellgelb bis dunkelbraun gefärbt. Er ist ebenso wie der in der letzten Kristallisationsstufe anfallende Nachproduktzucker (3–4% organische und 1,5–2,5% anorganische Nichtzuckerstoffe sowie 2–3% Wasser) für eine direkte Verwendung im allgemeinen nicht geeignet und wird deshalb in Raffinerien auf Verbrauchszucker verarbeitet.

Die Zucker werden dazu mit einem geeigneten Sirup zu einem Magma aufgemaischt, zentrifugiert, mit Wasser und Dampf gewaschen (Affination) und liefern so direkt einen als Affinade bezeichneten Verbrauchszucker. Ein anderer Weg ist, die Zucker aufzulösen und den erhaltenen Sirup (Kläre) einem Kristallisationsprozeß zuzuführen, der dann Raffinade liefert, einen Verbrauchszucker der höchsten Qualitätsstufe.

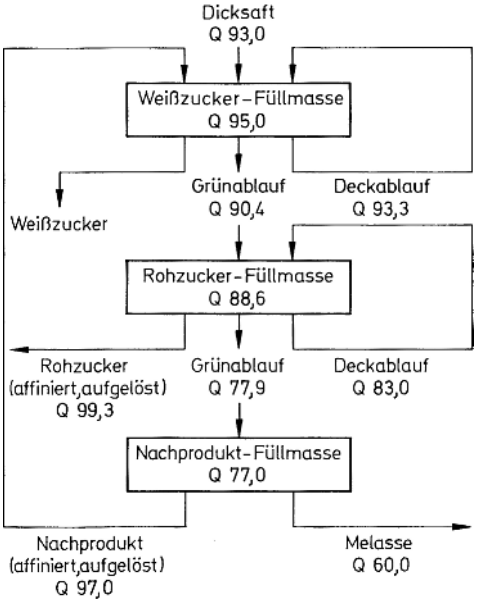


Abb. 19.8. Kochschema für Weißzucker (Q, Reinheitsquotient: % Saccharose in der Trockenmasse)

Tabelle 19.6. Verarbeitungsverluste[a] bei der Saccharosegewinnung aus Rüben

Prozeßstufe	1950	1974
Saftgewinnung	0,4–0,5	0,15–0,25
Saftreinigung	0,1–0,2	0,02–0,05
Sonstige Stufen	0,6–0,8	0,25–0,60
Gesamtprozeß	1,1–1,5	0,42–0,90

[a] Zuckermenge in %, bezogen auf die verarbeitete Rübenmenge.

Als Beispiel für die Führung eines Kristallisationsprozesses ist in Abb. 19.8 nochmals ein vereinfachtes Kochschema für Weißzucker angegeben. Der im Prozeßverlauf anfallende Roh- und Nachproduktzucker wird nach Affination und Auflösung zusammen mit dem Dicksaft „verkocht", wobei schließlich aus der übersättigten Lösung die Hauptmenge des Zuckers als Weißzucker auskristallisiert. Zentrifugieren bei 40–45 °C liefert neben den 2–4 mm großen Kristallen (Erstprodukt) den Ablaufsirup (Grünsirup), der über zwei weitere Kristallisationsstufen geführt wird. Der letzte Ablauf, ein hochviskoser brauner Sirup, ist die Melasse. Bei der Verarbeitung von Dicksaft auf Raffinade wird zunächst ausschließlich Rohzucker gewonnen, der nach Auflösen wieder in den Kristallisationsprozeß eingeht. Auf diese Weise ist man von Schwankungen der Dicksaftqualität unabhängig.

Die Verarbeitungsverluste bei der Saccharosegewinnung aus Rüben lagen 1974 bei 0,4 bis 0,9% (polarimetrisch ermittelter Zucker, bezogen auf die verarbeitete Rübenmasse) und sind damit infolge der technischen Entwicklung gegenüber 1950 stark zurückgegangen (Tab. 19.6). Der technische Fortschritt kommt auch in der Steigerung der Arbeitsproduktivität (Arbeitsminuten/t Rüben) zum Ausdruck, die 1950 bei 130–150, 1974 dagegen bei 12–30 lag.

19.1.4.1.3 Gewinnung von Rohrzucker

Die Zuckergewinnung aus Zuckerrohr beginnt mit dem Auspressen des Saftes in Rohr-(Walzen-)mühlen, denen Vorbrecher vorgeschaltet sind. Vorbrecher und erste Mühle entziehen dem Rohr mehr als 60% seines Gewichtes an Saft bzw. 70% und mehr an Saccharose. Wiederholte Verfahrensgänge ermöglichen Zuckerausbeuten von 93–97,5%. Teilweise wird das Auspressen mit einer Extraktion kombiniert. Die Nutzung von Erfahrungen bei der kontinuierlichen Rübensaftgewinnung erlaubt Einsparungen an Energie und Steigerung der Zuckerausbeute.

Die Reinigung des schwach sauren Rohsaftes (pH 4,8–5,6) erfolgt mit Kalkmilch oder mit Kalk und Kohlendioxid. Die weitere Verarbeitung des geklärten und gereinigten Saftes gleicht der in der Zuckerrübenindustrie üblichen. Die Ausbeuten an Rohzucker liegen zwischen 6 und 11% des Rohrgewichtes.

Die Preßrückstände (Bagasse) dienen als Heizmaterial oder zur Herstellung von Pappe und Isolierstoffen.

19.1.4.1.4 Weitere Saccharosequellen

Neben Zuckerrübe und Zuckerrohr spielen einige weitere Pflanzen eine gewisse Rolle als Saccharoselieferanten.

Dattelzucker läßt sich aus den bis zu 81% Saccharose in der Trockenmasse enthaltenden Dattelfrüchten gewinnen (Algerien, Irak).

Palmzucker stammt aus verschiedenen Palmenarten, deren Zellsaft Saccharose enthält (*Phoenix sylvestris, Borassus flabilliformis, Cocos nucifera, Caryota ureus*) und wird in Indien sowie auf den Philippinen produziert.

Neben Rohr- und Rübenzucker ist von gewisser Bedeutung der *Ahornzucker*, der in Kanada, den USA und Japan aus dem frischen etwa 5% Zucker enthaltenden Saft des Zuckerahorns (*Acer saccharum*) hergestellt wird. Er kommt als Ahornsirup (maple syrup) und Ahornzucker in den Handel. Wertbestimmend sind vor allem die Aromastoffe. Ahornsirup enthält verschiedene Säuren, z.B. Citronen-, Äpfel- und Bernsteinsäure. Hauptzucker (88–99% der Trockenmasse) ist die Saccharose. An Aromakomponenten wurden u.a. Vanillin, Syringaldehyd, Dihydroconiferylalkohol, Vanilloylmethylketon und Furfurale nachgewiesen.

Hirsezucker aus den Halmen der etwa 12% Saccharose enthaltenden Zuckerhirse (*Sorghum dochna*) besaß in den USA früher Bedeutung.

Heute wird die Zuckerhirse vor allem auf Sorghumsirup verarbeitet.

19.1.4.1.5 Verpackung und Lagerung

Weißzucker und Raffinade sind praktisch reine Saccharose und verlassen die Zentrifugen mit einem Wassergehalt von 0,5–1%. Für die Lagerung werden sie auf 0,03–0,05% Wasser getrocknet und durch Sieben in verschiedene Korngrößenklassen getrennt. Der für den Haushaltsbereich bestimmte Zucker wird in den Zuckerfabriken abgepackt. Der übrige Zucker wird in Großraumsilos gelagert und mit Silowagen ausgeliefert.

19.1.4.1.6 Zuckersorten

Saccharose ist unter einer großen Zahl von Handelsbezeichnungen mit zum Teil volkstümlichem Charakter bekannt. Diese Bezeichnungen beziehen sich z.B. auf den Reinheitsgrad (Raffinade, Weißzucker, Halbweißzucker, Rohzucker), auf die Korngröße bzw. Form (Puderzucker, Kristallzucker, Sandzucker, Hagelzucker, Kandiszucker, Würfelzucker, Hutzucker) und auf die Verwendung (Einmachzucker, Gelierzucker). Flüssigzucker ist eine Saccharoselösung mit mindestens 62% Trockenmasse (davon höchstens 3% Invertzucker). Bei Invertflüssigzucker und Invertzuckersirup liegen höhere Invertzuckergehalte vor. Solche Lösungen sind relativ gut lager- und transportfähig. Sie ermöglichen eine leichte Dosierung durch Umpumpen und finden z.B. in der Getränke- und Spirituosenindustrie, in Eiscremebetrieben, Bäckereien und bei der Marmelade- und Geleeherstellung Verwendung. Es entfallen hier die Kristallisationsprozesse und die bis zum Abpacken notwendigen Arbeiten.
Kriterien für die analytische Bewertung von Zuckersorten sind u.a.: a) äußerlich erkennbare Farbe (Farbtype); b) Farbe (Extinktion) einer 50%igen Zuckerlösung in sog. ICUMSA-Einheiten; c) Aschegehalt des Zuckers, bestimmt aus der elektrischen Leitfähigkeit einer 28%igen wäßrigen Zuckerlösung; d) Wassergehalt; e) Polarisation und f) Gehalt an Invertzucker.

19.1.4.1.7 Zusammensetzung der Zuckersorten

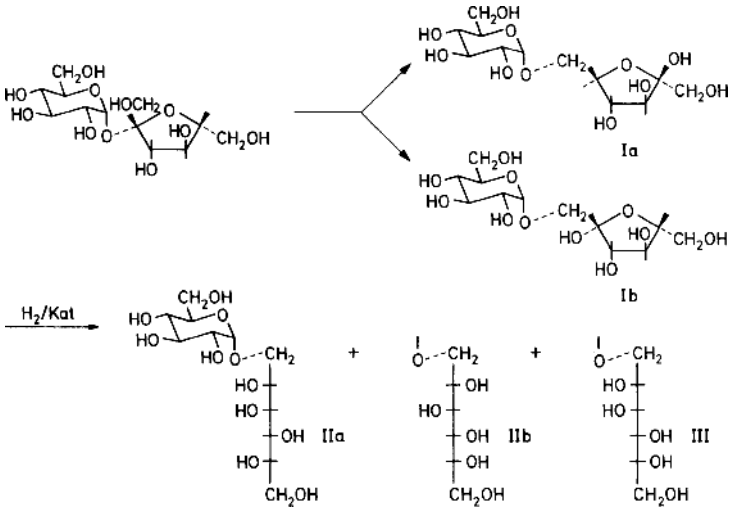
Die chemische Zusammensetzung der Zuckersorten hängt vom Grad der Raffination ab. Raffinaden bestehen, wie oben erwähnt, praktisch zu 100% aus Saccharose; Rübenrohzucker enthält neben etwa 96% Zucker, < 1,4% Wasser, 0,9% Asche und 1,5% organische Nichtzuckerstoffe; Farinzucker 98,8% Zucker neben 0,70% Wasser, 0,20% Asche und 0,29% organischen Nichtzuckerstoffen. Ein Gehalt an Raffinose gibt sich durch hohe Polarisationswerte, in Extremfällen durch spießige oder nadelförmige Kristalle zu erkennen.

19.1.4.1.8 Melasse

Die bei der Rübenzuckergewinnung anfallende Melasse enthält in der Trockensubstanz rund 60% Saccharose und 40% Nichtzuckerstoffe (Reinheit ca. 60). Von den Nichtzuckerstoffen sind, bezogen auf das Melassegewicht, etwa 10% anorganische Salze, vor allem solche des Kaliums. Außerdem kommen in der Melasse Raffinose (rund 1,2%), das Trisaccharid Kestose als Artefakt der Fabrikation, verschiedene Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure und schließlich Stickstoffverbindungen (Aminosäuren, Betain u.a.) vor. Unter den Aminosäuren überwiegt Glutaminsäure bzw. Pyrrolidoncarbonsäure. Verwendung findet Melasse zur Gewinnung von Bäckereihefe, Alkohol, Citronen-, Milch- und Gluconsäure sowie von Glycerin, Butanol und Aceton, außerdem als Beigabe zu Mischfuttermitteln und zur Gewinnung von Aminosäuren.
Die bei der Rohrzuckergewinnung zu etwa 4% anfallende invertzuckerreiche Melasse enthält im Mittel 30–40% Saccharose, 10–25% reduzierende Substanzen, sehr geringe Mengen an Raffinose, kein Betain, dagegen die in der Rübenzuckermelasse nicht vorkommende Aconitsäure (ca. 5%). Rohrmelasse liefert nach Vergärung Arrak und Rum.

19.1.4.2 Folgeprodukte der Saccharose

Durch Hydrolyse von Saccharose mit Säuren oder Enzymen entsteht *Invertzucker*, aus dem durch chromatographische Trennung *Glucose* und *Fructose* gewonnen werden können. Invertzuckersirupe gehören zu den im Handel erhältlichen flüssigen Zuckern. Invertzucker ist ferner Ausgangsmaterial für die Herstellung von *Sorbit* und *Mannit*.



(19.1)

Isomerisierung von Saccharose mit Isomaltulose-Synthase (EC 5.4.99.11) liefert Isomaltulose. Neben der 6-O-α-Glucopyranosidofructose (Palatinose, Ia; Formel 19.1) entsteht auch die 1-O-α-Glucopyranosidofructose (Ib); das Mengenverhältnis hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Der Prozeß wird mit dem immobilisierten Enzym kontinuierlich geführt. Die Fructosekomponente der Palatinose liegt als Furanose vor; das Anomerenverhältnis ist $\alpha/\beta = 0{,}25$ (34 °C). Die Süßkraft liegt bei 0,4 bezogen auf 10%ige Saccharoselösung. Palatinose wird von der Mundflora des Menschen nicht, von den Glucosidasen der Dünndarmwand verzögert gespalten. Durch katalytische Hydrierung entsteht ein als Isomalt (Palatinit) bezeichnetes Gemisch der Disaccharidalkohole 6-O-α-D-Glucopyranosidosorbit (II a; Formel 19.1) und 1-O-α-D-Glucopyranosidosorbit (II b) (Isomaltit) sowie 1-O-α-D-Glucopyranosidomannit (III).

Das Gemisch der Zuckeralkohole ist durch fraktionierte Kristallisation trennbar. Palatinit ist ein Zuckeraustauschstoff.

Durch intermolekulare Kondensation von Palatinose werden Isomalto-Oligosaccharide, [α-D-Glu-(1 → 6)-]$_n$, n = 2–5, hergestellt, die den Dünndarm passieren können.

Durch enzymatische Isomerisierung von Saccharose mit Hilfe von *Leuconostoc mesenteroides* wird die als *Leucrose* bezeichnete α-D-Glucopyranosido (1 → 5)-D-fructopyranose erhalten. Der Zucker wird voll metabolisiert, ist aber nicht kariogen.

Durch Übertragung von Glucoseresten aus Maltose oder löslicher Stärke auf Saccharose mit Hilfe einer Cyclodextringlucosyltransferase entstehen Oligosaccharidgemische [α-D-Glu-(1 → 4)-α-D-Glu-(1 → 2)-β-D-Fru], die als Glucosyl-Sucrose bezeichnet werden und nur noch leicht kariogen sind.

Die von einer Fructosyltransferase katalysierte Übertragung von Fructoseresten auf Saccharose führt zu Fructo-Oligosacchariden der allgemeinen Formel α-D-Glu-(1 → 2)-[β-D-Fru-(1 → 2)-]$_n$ mit n = 2–4, β-D-Fru-(1 → 2)-[β-D-Fru-(1 → 2)-]$_n$ mit n = 1–9 sowie α-D-Glu-(1 → 2)-[β-D-Fru-(1 → 2)-]$_n$ mit n = 1–9. Alternativ wird die kontrollierte Hydrolyse von Inulin zur Herstellung von Fructo-Oligosacchariden genutzt.

19.1.4.3 Stärkeabbauprodukte

19.1.4.3.1 Allgemeines

Prinzipiell sind Stärke und Cellulose zur Verzukkerung geeignete Rohstoffe; wirtschaftliche Bedeutung hat zur Zeit nur die Stärkehydrolyse. Die meisten der dabei eingesetzten Enzyme stammen von gentechnisch veränderten Mikroorganismen.

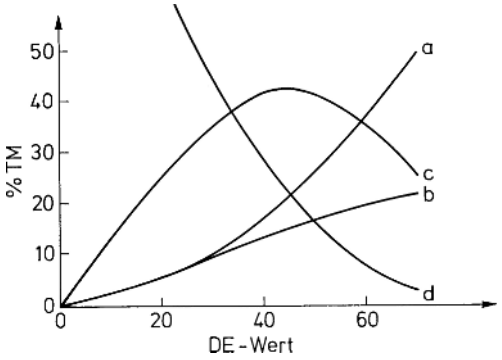


Abb. 19.9. Zusammensetzung von Stärkesirupen (Säurehydrolyse). *a* Glucose, *b* Maltose (Disaccharide), *c* Oligosaccharide (Polymerisationsgrad DP = 3–7), *d* höhere Saccharide

19.1.4.3.2 Stärkesirup (Glucosesirup, Maltosesirup)

Die Stärkeverzuckerung erfolgt durch Hydrolyse mit Säuren und/oder Enzymen, wobei je nach Prozeßführung Produkte von sehr unterschiedlicher Zusammensetzung für die verschiedensten Einsatzgebiete erhalten werden.

Die Säurehydrolyse erfolgt mit Salzsäure oder Schwefelsäure überwiegend kontinuierlich und führt zu Glucosesirupen mit Dextroseäquivalenten (DE-Wert) zwischen 20 und 68. Die Zusammensetzung ist für jeden DE-Wert konstant (Abb. 19.9).

Der Rohsaft wird neutralisiert und durchläuft verschiedene Reinigungsstufen. Proteine und Lipide aus der Stärke flocken bei geeignetem pH-Wert aus und werden als Schlamm abgetrennt. Farbstoffe werden mit Aktivkohle, Mineralstoffe mit Ionenaustauschern entfernt. Der gereinigte Saft wird im Vakuum (Fallstromverdampfer) auf 70–85% Trockenmasse eingeengt.

Bei der Säurehydrolyse treten eine Reihe von Nebenreaktionen auf (cf. 4.2.4.3.1). So werden Reversionsprodukte in Mengen von 5–6% der eingesetzten Glucose gebildet, vorwiegend Isomaltose (68–70%) und Gentiobiose (17–18%), daneben weitere Di- und Trisaccharide. Weiterhin treten Abbauprodukte der Glucose auf, wie z.B. 5-Hydroxymethylfurfural und andere für Karamelisierung und *Maillard*-Reaktion typische Verbindungen (cf. 4.2.4.4).

Beim enzymatischen Prozeß werden α-Amylasen, β-Amylasen, Glucoamylasen und Pullulanasen eingesetzt.

Zunächst erfolgt die Stärkeverflüssigung mit Säure, mit α-Amylase oder durch einen kombinierten Säure-/Enzymprozeß.

Die verwendeten Enzyme sind meist bakterielle α-Amylasen, z.B. aus *Bacillus subtilis* oder aus *B. licheniformis*. pH- und Temperaturoptima liegen bei 6,5 und 70–90 °C. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist sogar bei 110 °C einsetzbar. Die anschließende Verzuckerung kann so gelenkt werden, daß Produkte entstehen, die vorwiegend Maltose neben Maltotriose und etwas Glucose enthalten. So liefert z.B. ein kombinierter Stärkeabbau mit bakterieller α-Amylase und β-Amylase oder Pilz-α-Amylase ein Produkt mit 5% Glucose, 55% Maltose, 15% Maltotriose, 5% Maltotetraose und 20% Dextrinen in der Trockenmasse. Maltosegehalte bis zu 95% (TM) können durch Zuschalten von Pullulanasen erzielt werden (cf. 2.7.2.2.4).

Durch geeignete Kombination von Enzymen sind Produkte zugänglich, die durch Säurehydrolyse allein nicht zu erhalten sind.

Der Verzuckerungsgrad wird im allgemeinen in Dextroseäquivalenten (DE-Wert) angegeben, d.h. als Summe der reduzierenden Zucker, berechnet als Glucose (DE-Wert: Glucose = 100; Stärke = 0). Die Süßkraft von Stärkehydrolysaten ist vom Verzuckerungsgrad abhängig und liegt bei 25–50% der von Saccharose. Tab. 19.7 informiert über die Zusammensetzung einiger Produkte. Die Palette der Stärkesirupe reicht von solchen mit DE-Werten 10–20 (Maltodextrine) bis zu solchen mit DE-Werten ≥ 96.

Verwendet werden Stärkesirupe in der Süßwarenindustrie. Sie verhindern die Saccharosekristallisation (Hartkaramellen) und wirken als Weichhaltemittel (Weichkaramellen, Fondant, Kaugummi). Weiterhin werden sie bei der Herstellung von Speiseeis, alkoholischen Getränken, Erfrischungsgetränken, Obstprodukten und in der Backwarenindustrie eingesetzt.

19.1.4.3.3 Trockenstärkesirup (Trockenglucosesirup)

Trockenstärkesirup wird nach dem Zerstäubungsverfahren aus Stärkehydrolysaten mit einem

Tabelle 19.7. Durchschnittliche Zusammensetzung[a] von Stärkehydrolysaten

DE-Wert[b]	Glucose	Maltose	Maltotriose	Höhere Oligosaccharide
Säurehydrolyse				
30	10	9	9	72
40	17	13	11	59
60	36	20	13	31
Enzymatische Hydrolyse[c]				
20	1	5	6	88
45	5	50	20	25
65	39	35	11	15
97	96		–	2

[a] Alle Werte in %.
[b] cf. 19.1.4.3.2.
[c] Gegebenenfalls auch kombinierte Hydrolyse Säure/Enzym.

Endwassergehalt von 3–4% gewonnen. Das Produkt löst sich leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol und findet u.a. bei der Wurstherstellung als Umrötungshilfsmittel Verwendung. Die durchschnittliche Zusammensetzung liegt bei 50% Dextrin, 30% Maltose und 20% Glucose.

19.1.4.3.4 Glucose (Dextrose)

Rohstoffe für die Glucosegewinnung sind vorwiegend die Stärken aus Mais, Kartoffeln und Weizen. Die Stärke wird zunächst mit thermostabilen α-Amylasen mikrobieller Herkunft bei 90 °C und pH 6,0 oder durch partielle Säurehydrolyse verflüssigt. Die Dextrine werden dann mit Amyloglucosidase hydrolysiert. Das entsprechende Enzym aus *Aspergillus niger* wird bei pH 4,5 und 60 °C eingesetzt und liefert Hydrolysate mit 94–96% Glucose. Das Hydrolysat wird nach Reinigung eingedampft und zur Kristallisation gebracht. Glucose kristallisiert als α-Glucosemonohydrat. Wasserfreie α-Glucose kann durch Trocknen des Monohydrates in einem warmen Luftstrom oder durch Kristallisation aus Ethanol, Methanol oder Essigsäure erhalten werden.
Dextrose wird in großem Ausmaß wegen ihrer schnellen Resorption als Kräftigungsmittel, in Nährpräparaten und Arzneimitteln verwendet. Weiterhin wird sie u.a. bei Getränken, Backwaren, Marmeladen, Süßwaren, Marinaden und bei der Umrötung von Fleisch und Wurstbrät eingesetzt.

19.1.4.3.5 Glucose-Fructose-Sirup (high fructose corn sirup, HFCS)

Glucose-Fructose-Sirup wird durch enzymatische Isomerisierung von Glucose, die aus dem unter 19.1.4.3.4 angegebenen Prozeß stammt, hergestellt. Die Umwandlung erfolgt bei pH 7,5 und 60 °C in einem Reaktor mit einer Isomerase mikrobieller Herkunft, die an einen Träger fixiert ist. Zur Vermeidung der *Maillard*-Reaktion (Bräunung) wird abschließend pH 4–5 eingestellt. Erzielt wird nur eine 42%ige Isomerisierung, so daß zur Herstellung höherer Gehalte (z.B. 55%) ein Zusatz von Fructose, die aus dem Sirup durch chromatographische Anreicherung gewonnen wird, erforderlich ist. Aufgrund vergleichbarer Süßkraft ersetzt der HFCS in vielen süßen Lebensmitteln den Zucker. Entsprechend beträgt sein Anteil am Zucker-Verbrauch z.B. in den USA 55% und der des Zuckers nur noch 45%.

19.1.4.3.6 Folgeprodukte von Stärkesirup

Die *Hydrierung von Glucosesirup* führt zu Produkten (Lycasin), die nicht gärfähig und weniger kariogen sind und die bei der Herstellung von Süßwaren verwendet werden. Maltosesirup liefert bei alkalischer Isomerisierung *Maltulose*, die süßer als Maltose ist. Hydrierung führt zu *Maltit*, im Gemisch mit Maltotriit. Das nicht kristallisierende Gemisch dieser Zuckeralkohole kann unter Zusatz von geeigneten Polysacchariden (Alginat, Methylcellulose) durch Sprühtrocknung in ein Trockenprodukt überführt werden.
Enzymatische Transglucosylierung von Glucosesirup ergibt bifidogene Gentio-Oligosaccharide. Sie bestehen aus einigen Glucoseresten, die β(1 → 6) verknüpft sind.

19.1.4.3.7 Polydextrose

Beim Schmelzen von D-Glucose in Gegenwart kleiner Mengen an Sorbit und Citronensäure entsteht ein als Polydextrose bezeichnetes vernetztes Polymeres, das vorwiegend 1,6-glucosidische aber auch andere Bindungen enthält. Der Brenn-

wert wird mit ≥ 4,2 kJ/g angegeben. Es wird deshalb u.a. als Süßungsmittel für Diabetiker und für die Herstellung kalorienarmer Backwaren und Süßwaren diskutiert.

19.1.4.4 Milchzucker (Lactose) und Folgeprodukte

19.1.4.4.1 Milchzucker

Lactose wird aus Lab- oder Sauermolke, auch aus Molkekonzentraten mit höchstmöglichem Milchzuckergehalt gewonnen. Die auf pH 4,7 eingestellte Molke wird durch Erhitzen mit Direktdampf auf 95–98 °C vom Milchalbumin befreit. Die enteiweißte, filtrierte Flüssigkeit wird im Mehrstufenverdampfer konzentriert und von ausgeschiedenen Milchsalzen befreit. Sie liefert beim weiteren Eindampfen gelblich gefärbten Rohzucker mit einem Wassergehalt von 12–14%. Die nach dem Abschleudern verbleibende Melasse enthält noch beträchtliche Mengen Lactose. Sie geht entweder in den Prozeß zurück oder dient zur Gewinnung von Alkohol, Milch- oder Propionsäure. Der Rohzucker wird durch Lösen, Filtrieren und oft mehrmals durchgeführtes Kristallisieren raffiniert. Das schneeweiße α-Lactosemonohydrat wird in Stiftmühlen und Zentrifugalsichtmaschinen zerkleinert. Neuerdings gewinnt die Sprühtrocknung der Lactose immer mehr an Bedeutung.
Zur Steigerung von Verdaulichkeit, Süßkraft und Löslichkeit wird das Produkt oft in 60%iger Lösung auf wenig mehr als 93,5 °C erhitzt und das Kristallisat auf Vakuumwalzentrockner gebracht. Dabei entsteht die gegenüber der α-Form wesentlich besser lösliche β-Lactose (cf. 10.1.2.2), deren Wassergehalt nicht über 1% liegen darf.
Lactose findet u.a. in Kindernährmitteln, in Süßwaren, Backwaren, Suppen, Soßen, Soßenbindern, außerdem als Verdünnungsmittel oder Trägersubstanz in Arzneizubereitungen (Tabletten) und nicht zuletzt als Bestandteil von Nährlösungen bei der Antibioticaproduktion Verwendung.

19.1.4.4.2 Folgeprodukte

Das durch Hydrolyse mit Säuren oder Enzymen aus Lactose resultierende Glucose-Galactose-Gemisch schmeckt etwa doppelt so süß wie Lactose. Eine weitere Steigerung der Geschmacksintensität ist durch enzymatische Isomerisierung der Glucose zu erreichen. Dabei wird ein Zuckergemisch aus ca. 50% Galactose, 29% Glucose und 21% Fructose erhalten.
Süßer als Lactose ist auch die durch alkalische Isomerisierung zugängliche *Lactulose*. Hydrierung von Lactose liefert *Lactit*, Hydrierung von Lactulose ein Gemisch aus Lactit und β-D-Galactopyranosido-1,4-mannit.
Bifidogene Galacto-Oligosaccharide (α-D-Glu-(1 → 4)-[β-D-Gal-(1 → 6)-]$_n$, n = 2–5) und Lactosucrose (β-D-Gal-(1 → 4)-α-D-Glu-(1 → 2)-β-D-Fru) werden aus Lactose durch Transgalactosylierung bzw. Transfructosylierung hergestellt (Tab. 19.1).

19.1.4.5 Fruchtzucker (Fructose)

Fructose ist aus dem Inulin der Topinamburknolle, Zichorie, Dahlienwurzel und Artischocke durch Säurehydrolyse erhältlich, oder aus Glucose-Fructose-Gemischen (Invertzucker, isomerisierter Glucosesirup) durch Chromatographie. Heute spielt nur das letztgenannte Verfahren eine Rolle. Kristallisiert liegt Fructose als β-Pyranose vor. Die etwas süßer als Saccharose schmeckende Fructose dient als Zuckeraustauschstoff für Diabetiker. Durch die Säure von Obsterzeugnissen kann sie bei längerer Kochzeit zum Teil in Glucose umgewandelt werden.

19.1.4.6 L-Sorbose und andere L-Zucker

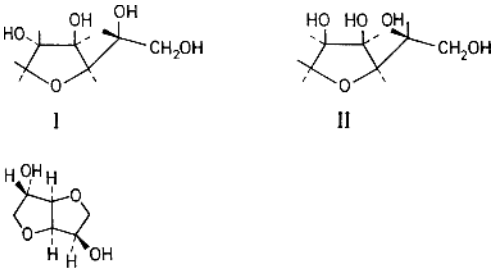
L-Sorbose ist aus Glucose über Sorbit zugänglich. Sorbit wird durch *Acetobacter suboxidans* in L-Sorbose überführt, ein Zwischenprodukt der Ascorbinsäuresynthese (cf. 18.1.2.7). Sorbose wird nach oraler Verabreichung nur langsam resorbiert und als Zuckeraustauschstoff für Diabetiker und als Bestandteil kalorienarmer Lebensmittel mit geringer Kariogenität diskutiert.
Andere L-Zucker stehen bisher nur in geringer Menge zur Verfügung. Da davon ausgegangen wird, daß sie von Menschen nicht oder nur in geringem Umfang metabolisiert werden und da sie auch in niedriger Konzentration Glykosidasen des Dünndarms zu hemmen vermögen, besteht

Tabelle 19.8. Polyalkohole in Süß- und Backwaren[a]

Produkt	Sorbit	Xylit	Mannit	Lactit	Maltit	Isomaltit
Kuchen	2,2 – 38,7	–	1,2 – 3,0	–	2,9 – 4,9	–
Zuckerfreie Süßwaren	342 – 864	–	23 – 41	–	–	487
Süßwaren	1,5 – 101	–	1,4 – 1,7	0,9 – 2,7	5 – 360	165
Schokolade	2,9 – 19,5	–	–	53 – 122	46,5 – 109	–
Kaugummi	328 – 593	63,4 – 290	2,5 – 47,5	–	7,1 – 16,3	–

[a] Angaben in g/kg.

ein Interesse an wirtschaftlichen Synthesen. Als Edukt kommt L-Arabinose in Frage, die durch Kettenverlängerung ein L-Glucose/L-Mannose-Gemisch liefert, das direkt oder nach Reduktion über L-Sorbit/L-Mannit zu L-Fructose oxidiert werden kann. Auch die Isomerisierung von L-Sorbose zu L-Idose und L-Gulose wird diskutiert.



(19.2)

19.1.4.7 Zuckeralkohole (Polyalkohole)

Zuckeralkohole dienen Diabetikern als Süßungsmittel und werden als Zuckeraustauschstoffe bei zuckerfreien Süßwaren eingesetzt. Süß- und Backwaren enthalten sie zur Feucht- und Weichhaltung. Tab. 19.8 informiert über das Vorkommen. Zuckeralkohole haben einen physiologischen Brennwert von 10 kJ/g (Kohlenhydrate 17 kJ/g).

19.1.4.7.1 Isomalt (Palatinit)

Palatinit wird hergestellt wie unter 19.1.4.2 angegeben. Die Süßkraft einer 10% Lösung liegt bei 0,45 bezogen auf eine 10% Saccharoselösung (Süßkraft = 1,0). Palatinit ist praktisch nicht hygroskopisch.

19.1.4.7.2 Sorbit

Ein fast halb so süß wie Saccharose schmeckender hygroskopischer Zuckeralkohol ist der D-Sorbit.
Technisch hergestellt wird Sorbit durch katalytische Hydrierung von Glucose. Säurekatalysierte Wasserabspaltung liefert ein Gemisch aus 1,4-Sorbitan (85%, I) und 3,6-Sorbitan (15%, II); unter drastischeren Bedingungen (Einwirkung konz. Säuren) entsteht 1,4:3,6-Dianhydrosorbit (Isosorbid, III):

19.1.4.7.3 Xylit

Durch Hydrolyse von Hemicellulosen wird Xylose erhalten, die bei katalytischer Hydrierung Xylit liefert. Xylit ist so süß wie Saccharose. Aufgrund seiner hohen Lösungswärme von −23,27 kJ/mol (Saccharose: 6,21 kJ/mol) verursacht es beim Lösen im Mund einen kühlenden Effekt, der bei einigen Süßwaren genutzt wird.

19.1.4.7.4 Mannit

Mannit ist durch die Hydrierung von Invertzucker zugänglich und wird von dem dabei auch entstehenden Sorbit auf Grund seiner geringeren Löslichkeit und durch Chromatographie abgetrennt.

19.1.5 Zuckerwaren

19.1.5.1 Allgemeines

Unter Zuckerwaren ist eine Untergruppe der als Süßwaren bezeichneten Lebensmittel zu verstehen. Der übergeordnete Begriff der Süßwaren umfaßt außer den Zuckerwaren Dauerbackwaren, Kakao- und Schokoladenerzeugnisse, Speiseeis sowie Invertzuckercreme, die an anderer Stelle behandelt werden. Zuckerwa-

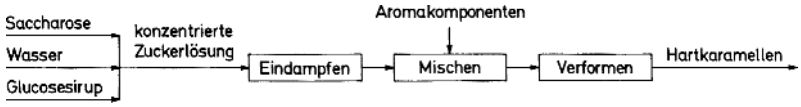


Abb. 19.10. Herstellung von Hartkaramellen

ren sind Erzeugnisse, die aus Zucker jeglicher Art allein oder mit mannigfaltigen Zusätzen von anderen Lebensmitteln (Milcherzeugnisse, Honig, Fette, Kakao, Schokolade, Früchte, Marmeladen, Gelees, Fruchtsäfte, Gewürze, Malzextrakt, Samenkerne, Gelstoffe, Genußsäuren, Essenzen u.a.) hergestellt werden.
Wesentlicher und kennzeichnender Bestandteil all dieser Produkte ist Zucker, wobei außer Saccharose auch andere Zuckerarten (Glucose, Fructose, Maltose, Lactose usw.) Verwendung finden. Wichtige Produktgruppen sind u.a. Hart- und Weichkaramellen (Bonbons, Toffees), Fondant, Kokosflocken, Schaumzuckerwaren, Gummizuckerwaren, Lakritzwaren, Dragées, Komprimate, Pastillen, Fruchtpasten, Kaugummi, Krokant und Brausepulver sowie die Erzeugnisse aus Zucker und Mandeln, Nüssen und anderen eiweißreichen, ölhaltigen Samen (Marzipan, Persipan, Nougat).

19.1.5.2 Hartkaramellen (Bonbons)

Zur Herstellung wird Saccharoselösung mit Stärkesirup gemischt und chargenweise oder kontinuierlich auf den gewünschten Wassergehalt eingekocht (Abb. 19.10). Verwendet werden meist Vakuumkocher (120–160 °C), auch in der Ausführung als Dünnschichtkochmaschinen, bei denen die Verdampfung in einem rotierenden Zylinder (Rotorkocher) erfolgt (110 °C → 142 °C, 5s). Flüchtige, labile Bestandteile (Aromastoffe) werden nach dem Abkühlen zudosiert. Das gilt zur Vermeidung einer Inversion auch für Säuren. Gegebenenfalls wird auch Luft in die Masse eingearbeitet. Anschließend wird die Masse zu einem Strang geformt und mit Hilfe von Prägemaschinen oder auch Gießmaschinen, die eine etwas dünnflüssigere Masse erfordern, auf Bonbons verarbeitet. Moderne Anlagen setzen 0,6–1,5 t/h durch.
Über die Zusammensetzung von Hartkaramellen orientiert Tab. 19.9.

19.1.5.3 Weichkaramellen (Toffees)

Milch, Stärkesirup und Fett werden homogenisiert, mit Saccharoselösung vermischt und wie beschrieben (cf. 19.1.5.2) eingekocht. Labile Komponenten werden nach dem Abkühlen zugesetzt. Die durch den Fettgehalt und den gegenüber den Hartkaramellen etwas höheren Wassergehalt bedingte charakteristisch plastische, teilweise elastische Konsistenz, wird durch das Einarbeiten von Luft in Ziehmaschinen noch verbessert. Das Einarbeiten von Puderzucker oder Fondantmasse während des Ziehens führt durch partielle Saccharosekristallisation zu einer bröckligen Konsistenz. Die abgekühlte Masse wird zu Strängen geformt und geschnitten.
Die durchschnittliche Zusammensetzung folgt aus Tab. 19.9.

19.1.5.4 Fondant

Saccharose- oder Glucoselösung und Stärkesirup werden gemischt und auf 10–15% Wasser eingekocht. Die Masse wird in Tabliermaschinen unter intensiver mechanischer Bearbeitung stark abgekühlt. Unter partieller Kristallisation (Kristalldurchmesser 3–30 μm) entsteht eine Dispersion von Saccharose in einer gesättigten Zuckerlösung. Die Masse wird bei weiterem Abkühlen fest und ist durch Erwärmen aufschmelzbar und gießbar. Sie wird aromatisiert zu den verschiedensten Produkten verarbeitet, z.B. zu Pralinenfüllungen.
Über die Zusammensetzung orientiert Tab. 19.9.

19.1.5.5 Schaumzuckerwaren

Zur Herstellung wird heiße Zuckerlösung (Saccharose/Stärkesirup) unter einen stabilen Proteinschaum (Eiklar, aufgeschlossenes Milcheiweiß, Gelatine) gezogen. Neben herkömmlichen Schlagmaschinen werden auch Druckschlagmaschinen verwendet, in denen alle

Tabelle 19.9. Zusammensetzung[a] einiger Zuckerwaren

Bestandteil	Hartkaramellen	Weichkaramellen	Fondantmasse	Marzipanrohmasse	Marzipan
Saccharose	40–70	30–60	65–80[d]	≤ 35	≤ 67,5
Stärkesirup[b]	30–60	20–50	10–20	0	3,5
Invertzucker	1– 8	1–10		0–10	0–20
Lactose		0–6			
Sorbit				0	0–5
Fett		2–15		28–33	14–16
Säuren[c]	0,5–2				
Milcheiweiß		0–5			
Gelatine		0–0,5			
Aromastoffe	0,1–0,3				
Wasser	1–3	4–8	10–15	15–17	7–8,5
Mineralstoffe	0,1–0,2	0,5–1,5		1,4–1,6	0,7–0,8

[a] Orientierungswerte in %.
[b] Trockenmasse.
[c] Citronensäure oder Weinsäure.
[d] Gegebenenfalls wird auch Glucose verwendet.

Komponenten bei 2–9 bar zunächst gemischt und durch anschließende Entspannung aufgeschäumt werden. In einem Preßvorgang werden die leichten Massen ausgeformt und gegebenenfalls mit Kuvertüre überzogen.

19.1.5.6 Gelee, Gummi- und Gelatine-Zuckerwaren

Zur Herstellung wird eine aromatisierte Zuckerlösung mit Polysacchariden (Agar, Pektin, Gummi arabicum, dünnkochende Stärke, Amylopektin) und Gelatine erhitzt, in Stärkeformen gegossen und nach dem Erstarren ausgepudert. Typische Produkte sind z.B. Geleefrüchte und Gummibärchen.

19.1.5.7 Komprimate

Puderzucker bzw. Dextrose werden aromatisiert, unter Zusatz von Bindemitteln (Fett, Gelatine, Gummi arabicum, Traganth, Stärke) und Gleitmitteln (Magnesiumstearat) granuliert und unter Druck tablettiert.

19.1.5.8 Dragées

Die Kerne (Mandel, Nuß, Zuckerkristall etc.) werden in rotierenden Kesseln mit Zuckerlösung befeuchtet und durch anschließende Zugabe von Puderzucker mit einer Zuckerschicht überzogen. Der Vorgang wird wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Entsprechend wird gegebenenfalls Schokolade aufgetragen.
Ein bekanntes Produkt sind gebrannte Mandeln. Sie bestehen aus rohen oder gerösteten Mandeln, die mit heißgesättigtem und karamelisiertem Zuckersirup überzogen (dragiert) werden; durch Aufblasen heißer Luft bildet sich eine gekräuselte Oberfläche. Sie enthalten außerdem Gewürz- oder Geschmacksstoffzusätze, wie Vanillin u. dgl. In einer größeren Durchschnittsprobe soll das Verhältnis von Zucker zu Mandeln nicht mehr als etwa 4:1 betragen. Die Zuckerüberzüge der im Dragierverfahren hergestellten gebrannten Mandeln können gefärbt sein.

19.1.5.9 Marzipan

Bei der traditionellen Herstellung von Marzipanrohmassen werden süße Mandeln gebrüht, auf Gummiwalzen geschält, grob zerkleinert, unter Zusatz von maximal 35% Saccharose vermahlen und dann geröstet, z.B. offen in Abröstkesseln (95 °C; 45 min) oder kontinuierlich. Nach der Kühlung wird aus dieser Rohmasse durch Einarbeitung der gleichen Menge gepuderter Saccharo-

se, evtl. auch unter Verwendung von Stärkesirup und/oder Sorbit die eigentliche Marzipanmasse (angewirktes Marzipan) hergestellt.
Mandeln, in denen das cyanogene Glycosid Amygdalin vorkommt (cf. 16.2.6), werden nach dem Brühen und Schälen durch Auslaugen mit fließendem Wasser entbittert. Der HCN-Gehalt nimmt in 24 h um 80% ab und der Wassergehalt der Mandeln steigt auf 38%. Eine Verlängerung des Prozesses vermindert nur noch geringfügig den HCN-Gehalt.
Aus Gründen der Rationalisierung und bakteriologischen Stabilität ist man bei modernen Verfahren bestrebt, alle Verfahrensschritte in einem hermetisch abgeschlossenen Reaktionsraum, z.B. einer kombinierten Vakuum-/Koch-/Schneid- und Mischmaschine (High Speed Cooker) durchzuführen und damit Infektionen zu vermeiden. Die partielle Trocknung erfolgt hierbei nach der Erhitzung durch Anlegen von Vakuum. Die Belüftung der Trommel erfolgt mit keimfrei gefilterter Luft. Königsberger Marzipan wird nach der Formung kurz überbacken. Marzipankartoffeln sind in Kakao gewälzte Marzipanware.

19.1.5.10 Persipan

Zunächst wird wie bei Marzipan eine Rohmasse hergestellt, für die aber nicht Mandeln, sondern entbitterte Aprikosenkerne, Pfirsichkerne oder entbitterte bittere Mandeln verwendet werden. Die Entbitterung besteht in einer Wässerung, während der das Amygdalin enzymatisch gespalten wird (cf. 16.2.6). Persipan ist eine Mischung aus Persipanrohmasse und höchstens der anderthalbfachen Gewichtsmenge Zucker. Die Saccharose kann teilweise durch Stärkesirup und/oder Sorbit ersetzt werden.

19.1.5.11 Andere Rohmassen

Sie werden aus geschälten Nußkernen (Cashewkernen oder Erdnußkernen) hergestellt, entsprechen in der Zusammensetzung der Persipanrohmasse und werden nach den Ölsamenarten benannt, aus denen sie hergestellt sind, z.B. „Nußrohmasse, Erdnußrohmasse“.

19.1.5.12 Nougatmasse

Es handelt sich um höchstens 2% Wasser enthaltende, weiche bis schnittfeste Erzeugnisse, die aus gleichen Teilen geschälten, gerösteten Haselnußkernen und Zucker durch Feinzerkleinerung unter Zusatz von Kakaoerzeugnissen hergestellt werden. Als Kakaoerzeugnisse werden verwendet: Kakaokerne, Kakaomasse, Kakaobutter, Kakaopulver (auch stark entölt), Schokolade, Schmelzschokolade, Sahneschokolade, Milchschokolade, Schokoladenüberzugsmasse, Sahne- und Milchschokoladenüberzugsmasse, Schokoladenpulver. Sie können einen Zusatz geringer Mengen von geschmackgebenden Stoffen und/oder von Lecithin enthalten. Ein Teil des Zuckers kann durch Sahne- oder Milchpulver ersetzt werden. Zu den Nougatmassen wird auch süßes Nußmark gerechnet, das ohne Kakaoerzeugnisse und ohne Sahne- oder Milchpulver hergestellt wird. Mit höchstens der halben Menge Puderzucker angewirkte Nougatmassen werden als Nugat oder Noisette bezeichnet.
Nuß-Nugat-Creme enthält u.a. 10–15% Haselnüsse, 50–60% Zucker, Pflanzenfette und Kakaopulver. Es wird wie Nugat hergestellt und als Brotaufstrich oder Füllung verwendet.
Von besonderer Bedeutung für das Aroma von Nougat ist das beim Rösten der Haselnüsse entstehende 5-Methyl-(E)-2-hepten-3-on (Filberton, Geruchsschwelle 5 ng/kg Öl). In einem Modellversuch stieg seine Konzentration bei 180 °C von 1,4 auf 660 μg/kg in 9 min und auf 1 150 μg/kg in 15 min. In einem kommerziell gewonnenen Öl aus gerösteten Nüssen wurden 315 μg/kg gefunden. Öl aus ungerösteten Nüssen enthält weniger als 10 μg/kg Filberton.

19.1.5.13 Krokant

Krokant wird aus geschmolzenem und mehr oder weniger karamelisierten Zucker sowie zerkleinerten und gerösteten Mandeln oder Nüssen, gelegentlich auch unter Zusatz von Marzipan, Nougat, Milchdauerwaren, Fruchtbestandteilen und Stärkesirup hergestellt und ist von spröder oder weicher Konsistenz. Er dient im allgemeinen als Füllung für andere Süßwaren.

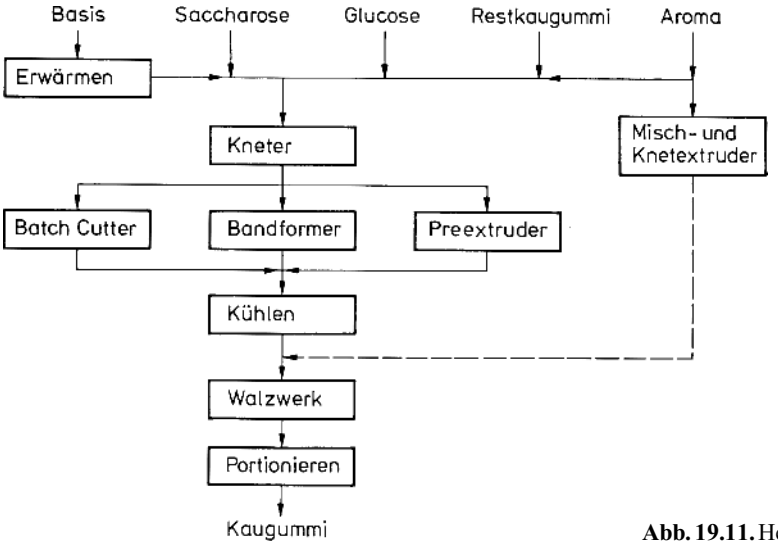


Abb. 19.11. Herstellung von Kaugummi

19.1.5.14 Lakritzen und Lakritzwaren

Zur Herstellung von Lakritzwaren wird Mehl verkleistert und mit Zucker, Stärkesirup, eingedicktem Süßholzsaft und Gelatine vermischt und eingedickt. Nach Formung zu Stangen, Bändern, Figuren usw. wird nachgetrocknet.
Charakteristischer und geschmacksbestimmender Inhaltsstoff der Süßholzwurzel ist das Diglucuronid der β-Glycyrrhetinsäure (cf. 8.8.11).
Einfache Lakritzwaren enthalten neben 30 bis 45% Stärke und 30–40% Saccharose, wenigstens 5% Süßholzextrakt. Bessere Erzeugnisse enthalten 30% und mehr Süßholzextrakt. Zur Aromatisierung dienen ätherische Öle, vor allem Anisöl und Pflanzenauszüge, daneben geringe Mengen Ammoniumchlorid.

19.1.5.15 Kaugummi

Der erste Kaugummi wurde 1869 in einem New Yorker Drugstore verkauft.
Kaugummi besteht im wesentlichen aus der Kaubasis, sowie aus Saccharose, Invertzucker, Stärkesirup, Süßstoffen und Aromakomponenten. Die Basis kann aus kautschuk- und guttaperchaartigen Naturstoffen (Chiclegummi, Siak- und Pahang-Guttapercha, mit Harz vermischter Plantagenkautschuk, Mastix, Wachs u.a.) sowie aus thermoplastischen Kunststoffen (Polyvinylester und -ether, Polyethylen, Polyisobutylen, Butadien-Styrol-Copolymerisate, Paraffin, mikrokristalline Wachse etc.), auch unter Zusatz von Cellulose als Füll- und Trennmittel hergestellt sein. Bei normalem Kaugummi *(Chewing gum)* überwiegt der Wachsanteil, bei Ballonkaugummi *(Bubble gum)* der Anteil an gummiartigen Stoffen.
Um die Basis zu einer homogenen, plastischen Masse verarbeiten zu können, muß sie auf ca. 60 °C erwärmt werden, bevor sie mit den Zuckerkomponenten verknetet wird. Durch Zusatz von geringen Mengen Glycerin oder Glycerintriacetat wird die Masse geschmeidiger. Vor dem Auswalzen wird die Masse dann wieder auf ca. 30 °C abgekühlt. Auf Grund der hohen Viskosität der Masse müssen sehr starke Knetwerke eingesetzt werden. In den letzten Jahren ist ein vermehrter Einsatz von Extrudern zu beobachten, der auch den Aufbau kontinuierlicher Produktionslinien ermöglichte. In Abb. 19.11 ist die Herstellung von Kaugummi zusammengefaßt.

19.1.5.16 Brauselimonadenpulver

Brauselimonadenpulver oder in Tabletten gepreßte Brausebonbons dienen zur Herstellung künstlicher Brauselimonaden. Sie enthalten Natriumhydrogencarbonat und Milch-, Wein- oder Citronensäure, aus denen beim Auflösen in Wasser

die Kohlensäure des Getränkes entsteht, außerdem Zucker und/oder Süßstoff sowie natürliche und/oder künstliche Essenzen. Oft werden Natriumhydrogencarbonat und Säure getrennt in Kapseln oder Beuteln geliefert. Auch kann das Natriumhydrogencarbonat zur Verzögerung der CO_2-Freisetzung mit Hilfe von Gummi arabicum granuliert werden.

19.2 Honig und Invertzuckercreme (Kunsthonig)

19.2.1 Honig

19.2.1.1 Einführung

Honig wird von Bienen erzeugt, indem sie Nektariensäfte oder auch andere an lebenden Pflanzenteilen sich vorfindende süße Säfte aufnehmen, durch körpereigene Stoffe bereichern, in ihrem Körper verändern, in Waben aufspeichern und dort reifen lassen.
Die Honigbereitung beginnt nach dem Sammeln von Blütenpollen, Nektar und Honigtau in der Honigblase der Sammelbiene, wird dann von der die Rohstoffe übernehmenden Arbeitsbiene fortgesetzt und geht in den Zellen des Stockes zu Ende. Sie umfaßt im wesentlichen folgende Stufen: Eindicken des Nektars, Zunahme des Invertzuckers (durch Säuren des Ausgangsmaterials wie des Bienenkörpers und durch Enzyme der Biene, wobei im Honigmagen der Biene außerdem Isomerisierung von Glucose zu Fructose stattfindet), Aufnahme von Eiweißstoffen aus Pflanze und Biene, von Säuren aus dem Bienenkörper, Aufnahme von Mineralstoffen, Vitaminen und Aromastoffen aus dem Futter, von Enzymen aus Speicheldrüsen und Honigblase der Biene. Wenn der Wassergehalt der Honigmasse auf etwa 16–19% gesunken ist, werden die Zellen mit einem Wachsdeckel verschlossen, der reife Honig erfährt in den Zellen weitere Umwandlungen, vor allem Inversion des Zuckers.

19.2.1.2 Gewinnung und Arten

Bei der Gewinnung und Verarbeitung von Honig ist vor allem darauf zu achten, daß die ursprüngliche Zusammensetzung, insbesondere der Gehalt an Aromastoffen, nicht leidet und der Honig frei von Verunreinigungen bleibt.
Je nach der *Gewinnungsart* unterscheidet man folgende Honige:

Scheibenhonig (Wabenhonig), der sich in frisch erbauten, weißen, verdeckelten und nicht bebrüteten Waben (Jungfernwaben) befindet. Derartiger Honig setzt sehr gute Trachten voraus, ist in Deutschland nicht häufig anzutreffen, in außerdeutschen Ländern (vor allem USA, auch in Kanada und Mexiko) weit verbreitet. Dunkler Scheibenhonig ist solcher, der in brutfreien, größtenteils verdeckelten, höchstens ein Jahr alten Waben steckt, die wenig bebrütet waren.

Leckhonig (Tropf-, Lauf-, Senkhonig) fließt aus brutfreien, zerkleinerten Waben ohne weitere Einwirkung aus (Ausbeute 50–70%). Bei zähflüssigen Honigen (Honigtau-, Heidehonig) ist diese Gewinnungsart meist nicht möglich.

Schleuderhonig wird mit der Schleuder aus brutfreien, stockwarmen Waben auszentrifugiert. Diese Gewinnungsart liefert die Hauptmenge an Honig; gelinde Wärme (bis 40 °C) begünstigt das Auslaufen.

Preßhonig ist aus brutfreien Waben durch hydraulisches Pressen auf kaltem Wege gewonnener Honig.

Seimhonig wird aus den brutfreien, nichteingestampften oder eingestampften Waben durch gelindes Erwärmen und nachfolgendes Pressen gewonnen.

Stampfhonig gewinnt man durch Einstampfen nichtbrutfreier Waben. Er wird nur als Futterhonig für Bienen verwendet.

Nach dem *Verwendungszweck* unterscheidet man:

Speisehonig als vollwertigen, zum unmittelbaren Genuß durch den Menschen bestimmten und geeigneten Honig, und

Backhonig als nicht vollwertigen, nur als Zusatz zu Backwaren verwendbaren Honig. Solcher Honig ist entweder in starke Gärung übergegangen, hat infolge Treibens fremdartigen Geruch und Geschmack angenommen oder wurde stark erhitzt.

Auch angebrannter (karamelisierter) Honig rechnet hierher.

Nach der *Eintragszeit* unterscheidet man:

Frühhonige (Tracht bis Ende Mai), Haupthonige (Tracht im Juni und Juli) sowie Späthonige (Tracht im August und September).
Nach der geographischen Herkunft trennt man in *deutsche Honige* (Schwarzwald-, Allgäu-Honig) und in *ausländische Honige* (z.B. ungarischer oder kalifornischer Honig, Chile- oder Havanna-Honig).

Nach der *Pflanzenherkunft* unterscheidet man die folgenden Sorten:

Blütenhonig (Heide-, Linden-, Akazien-, Klee-, Esparsetten-, Raps-, Buchweizen-, Obstblütenhonig usw.) ist in frischem Zustand dickflüssig durchscheinend und wird allmählich mehr oder minder fest und kristallinisch. Honige dieser Art zeigen weiße, hellgelbe bis dunkelgelbe, grünlichgelbe oder braune Farbe. So ist Ahornhonig hellgelb, Heidehonig dunkelrötlich, Kleehonig hellgelb bis rötlich und Wiesenblumenhonig gelb bis braun gefärbt. Blütenhonige haben einen von der Tracht abhängigen typischen Geschmack, sind süß und aromatisch, z.T. hocharomatisch und zeigen manchmal, wie vor allem einige Heidehonige, spezifischen, an Melasse erinnernden Beigeschmack (Esparsetten- und Buchweizenhonig).

Honigtauhonige (Tannen-, Fichten-, Blatthonig) erstarren nur schwer. Sie sind meist weniger süß, dunkel gefärbt und weisen nicht selten einen gewürzhaften, harzigen, terpentinartigen Geruch und Geschmack auf.

19.2.1.3 Verarbeitung

Honig kommt als flüssiges und als halbfestes Produkt in den Handel.
Honig ist meist mit Glucose übersättigt. Bei der Gewinnung fällt er als stabiles System von Glucosehydratkristallen in Sirup an. Zur Stabilisierung des flüssigen Zustandes wird bei der Verarbeitung auf *flüssigen Honig* das Produkt durch Druckfiltration von Zuckerkristallen und anderen als Kristallisationskeime wirkenden Bestandteilen befreit. Die zur Erniedrigung der Viskosität während Verarbeitung und Abfüllung notwendige Erhitzung, die zugleich der vollständigen Lösung der Glucose und der Pasteurisierung dient, ist so schonend wie möglich durchzuführen, da Honig infolge des relativ niedrigen pH-Wertes und des hohen Fructosegehaltes sehr empfindlich ist. Wie bei anderen Lebensmitteln ist auch bei Honig kontinuierlichen Hocherhitzungskurzzeitverfahren (z.B. ca. 65 °C/30 s, dann schnelle Abkühlung auf ca. 50 °C) der Vorzug zu geben.
Für die Verarbeitung auf *halbfesten Honig* wird dem flüssigen Produkt bei ca. 27 °C 10% feinkristalliner Honig zugesetzt. Anschließend wird das Produkt zur vollständigen Kristallisation eine Woche bei ca. 14 °C belassen.

19.2.1.4 Physikalische Eigenschaften

Die Dichte (20 °C) hängt vom Wassergehalt ab und liegt zwischen 1,44404 (14% Wasser) und 1,3550 (21% Wasser). Honig ist hygroskopisch. Über die Viskosität bei verschiedenen Temperaturen informiert Tab. 19.10. Die meisten Honige sind *Newton*sche Flüssigkeiten, einige haben jedoch auch thixotrope Eigenschaften (z.B. Heidehonig), die auf Proteine zurückgehen sollen, oder

Tabelle 19.10. Viskosität von Honig bei verschiedenen Temperaturen

	Temperatur (°C)	Viskosität (Poise)
Honig 1[a]	13,7	600,0
	20,6	189,6
	29,0	68,4
	39,4	21,4
	48,1	10,7
	71,1	2,6
Honig 2[b]	11,7	729,6
	20,2	184,8
	30,7	55,2
	40,9	19,2
	50,7	9,5

[a] Steinkleehonig (*Melilotus*, 16,1% Wasser).
[b] Salbeihonig (*Salvia*, 18,6% Wasser).

dilatante Eigenschaften (z.B. Opuntiahonig), die auf Dextrane zurückgehen sollen.
Die spezifische Wärme (20 °C, 17,4% Wasser) liegt bei 2,26 J/g und °C. Wegen der schlechten Wärmeleitung sind die Möglichkeiten einer Hochfrequenzerhitzung geprüft worden. Für das Erhitzen von 1 t/h von 30 °C auf 55 °C werden danach ca. 25 kW benötigt.

19.2.1.5 Zusammensetzung

Honig, der im wesentlichen eine konzentrierte wäßrige Lösung von Invertzucker darstellt, enthält daneben eine sehr komplexe Mischung verschiedener anderer Kohlenhydrate, außerdem Enzyme, Aminosäuren, organische Säuren, Mineralstoffe, Aromastoffe, Pigmente, Wachse, Pollenkörner usw. Tab. 19.11 informiert über die Zusammensetzung. Die Analysenwerte stammen von Honigen aus den USA, die aber denen anderer Länder im wesentlichen entsprechen.

19.2.1.5.1 Wasser

Der Wassergehalt sollte unter 20% liegen, da Honige mit höheren Werten sehr anfällig gegen eine Vergärung durch osmophile Hefen sind. Bei Werten < 17,1% ist praktisch keine Anfälligkeit gegeben, bei Werten zwischen 17,1% und 20% hängt sie vom Keimgehalt (osmophile Hefen) ab.

Tabelle 19.11. Zusammensetzung von Honig (%)

Bestandteil	Mittelwert	Schwankungsbreite
Wasser	17,2	13,4–22,9
Fructose	38,2	27,3–44,3
Glucose	31,3	22,0–40,8
Saccharose	2,4	1,7–3,0
Maltose	7,3	2,7–16,0
Höhere Zucker	1,5	0,1–8,5
Sonstiges	3,1	0–13,2
Stickstoff	0,06	0,05–0,08
Mineralstoffe	0,22	0,20–0,24
Freie Säure[a]	22	6,8–47,2
Lactone[a]	7,1	0–18,8
Gesamtsäure[a]	29,1	8,7–59,5
pH-Wert	3,9	3,4–6,1
Diastase-Zahl	20,8	2,1–61,2

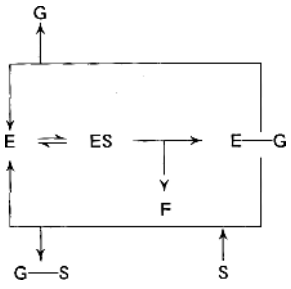
[a] mval/kg.

19.2.1.5.2 Kohlenhydrate

Vorherrschende Zucker sind Fructose mit durchschnittlich 38% und Glucose mit durchschnittlich 31%. Andere Monosaccharide sind bisher nicht aufgefunden worden. Daneben wurden mehr als 20 Oligosaccharide identifiziert (Tab. 19.12). Mengenmäßig steht Maltose in der Oligosaccharidfraktion an erster Stelle, gefolgt von Kojibiose (Tab. 19.13). Der Saccharosegehalt kann in Abhängigkeit vom Reifegrad des Honigs stark schwanken. Vorwiegend wird die Zusammensetzung der Oligosaccharidfraktion durch die Pflanzen bestimmt, von denen der Honig stammt, regionale und jahreszeitliche Einflüsse sind geringer.

19.2.1.5.3 Enzyme

Die wichtigsten Enzyme in Honig sind α-Glucosidasen (Invertase, Saccharase), α- und β-Amylasen (Diastase), Glucoseoxidase, Katalase und saure Phosphatase. Die durchschnittlichen Aktivitäten sind Tab. 19.14 zu entnehmen. Invertase- und Diastaseaktivitäten haben, zusammen mit dem Hydroxymethylfurfuralgehalt, Bedeutung erlangt für die Abschätzung der thermischen Belastung, die ein Honig erfahren hat.



(19.3)

Von der α-*Glucosidase* sind 7–18 Isoenzyme bekannt. Sie hat ein breites pH-Optimum zwischen 5,8 und 6,5. Der K_M-Wert für Saccharose ist 0,030 mol/l. Das Enzym hydrolysiert Maltose und andere α-Glucoside. Es besitzt auch Transglucosylaseaktivität. Bei der Hydrolyse von Saccharose wird vorwiegend Erlose (α-Maltosyl-β-D-fructofuranosid) neben ande-

Tabelle 19.12. In Honig nachgewiesene Zucker

Trivialname	Systematischer Name
Glucose	
Fructose	
Saccharose	α-D-Glucopyranosyl-β-D-fructofuranosid
Maltose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-D-glucopyranose
Isomaltose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-D-glucopyranose
Maltulose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-D-fructose
Nigerose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 3)-D-glucopyranose
Turanose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 3)-D-fructose
Kojibiose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 2)-D-glucopyranose
Laminaribiose	O-β-D-Glucopyranosyl-(1 → 3)-D-glucopyranose
α,β-Trehalose	α-D-Glucopyranosyl-β-D-glucopyranosid
Gentiobiose	O-β-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-D-glucopyranose
Melezitose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 3)-O-β-D-fructofuranosyl-(2 → 1)-α-D-glucopyranosid
3-α-Isomaltosylglucose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 3)-D-glucopyranose
Maltotriose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-D-glucopyranose
1-Kestose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 2)-β-D-α-fructofuranosyl-(1 → 2)-β-D-fructofuranosid
Panose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-D-glucopyranose
Isomaltotriose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-D-glucopyranose
Erlose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-α-D-glucopyranosyl-β-D-fructofuranosid
Theanderose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-α-D-glucopyranosyl-β-D-fructofuranosid
Centose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-D-glucopyranose
Isopanose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 4)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-D-glucopyranose
Isomaltotetraose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-[O-α-D-glucopyranosyl-(1 →]$_2$-D-glucopyranose
Isomaltopentaose	O-α-D-Glucopyranosyl-(1 → 6)-[O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)]$_3$-D-glucopyranose

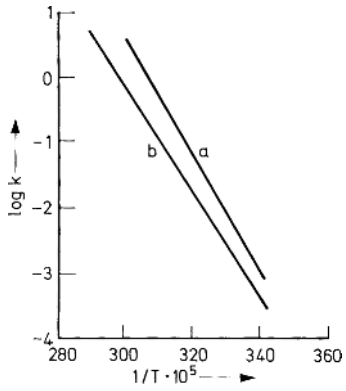


Abb. 19.12. Inaktivierungsgeschwindigkeit von (*a*) Invertase, (*b*) Diastase in Honig (nach *White*, 1978)

ren Oligosacchariden gebildet (E: Enzym, S: Saccharose, G: Glucose, F: Fructose):

Im weiteren Verlauf der Hydrolyse werden diese Oligosaccharide zum größten Teil wieder gespalten.

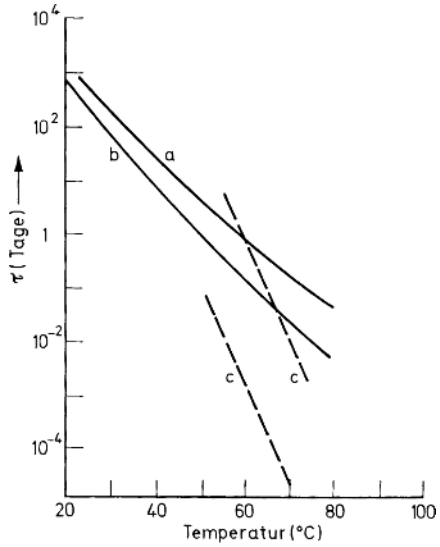


Abb. 19.13. Halbwertszeiten (τ) der Aktivitäten von Diastase (*a*), Invertase (*b*) und Glucoseoxidase (*c*) in Honig bei verschiedenen Temperaturen (nach *White*, 1978)

Tabelle 19.13. Zusammensetzung der Oligosaccharidfraktion von Honig

Zucker	Menge[a] (%)
Disaccharide	
Maltose	29,4
Kojibiose	8,2
Turanose	4,7
Isomaltose	4,4
Saccharose	3,9
Maltulose (und zwei nicht identifizierte Ketosen)	3,1
Nigerose	1,7
α-, β-Trehalose	1,1
Gentiobiose	0,4
Laminaribiose	0,09
Trisaccharide	
Erlose	4,5
Theanderose	2,7
Panose	2,5
Maltotriose	1,9
1-Kestose	0,9
Isomaltotriose	0,6
Melezitose	0,3
Isopanose	0,24
Centose	0,05
3-α-Isomaltosylglucose	+[b]
Höhere Oligosaccharide	
Isomaltotetraose	0,33
Isomaltopentaose	0,16
Saure Fraktion	6,51

[a] Die Werte sind auf die gesamten Oligosaccharide (= 100%) bezogen, die in Honig zu durchschnittlich 3,65% vertreten sind. Berücksichtigt sind nur die wichtigsten Zucker.

[b] Spuren.

Tabelle 19.14. Durchschnittliche Enzymaktivitäten in Honig

Nr.	Enzym	Aktivität[a]
1	α-Glucosidase (Saccharase)	7,5–10
2	Diastase (α- und β-Amylase)	16–24
3	Glucoseoxidase	80,8–210
4	Katalase	0–86,8
5	Saure Phosphatase	5,07–13,4

[a] 1: g Saccharose hydrolysiert/100 g Honig und Stunde (40 °C), 2: g Stärke abgebaut/100 g Honig und Stunde (40 °C), 3: µg H_2O_2 gebildet/g Honig und Stunde, 4: katalytische Aktivität/g Honig, 5: mg P/100 g Honig und 24 Stunden.

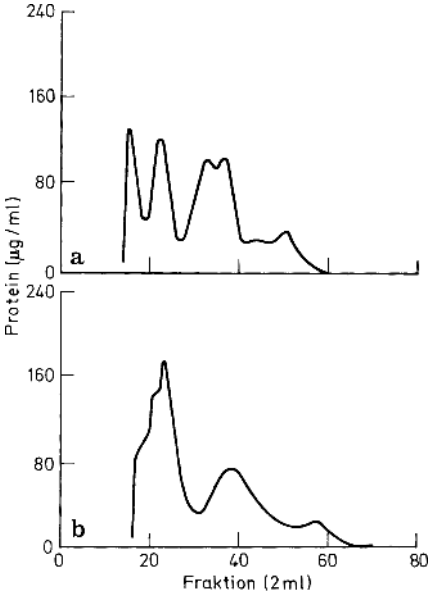


Abb. 19.14. Proteinmuster von zwei Honigsorten, Sephadex G-200, **a** Baumwollhonig, **b** Honig von zuckergefütterten Bienen (nach *White*, 1978)

Über die thermische Inaktivierung von *Invertase* und über ihre Halbwertszeiten bei verschiedenen Temperaturen in Honig, die aus dem genannten Grund viel untersucht wurden, informieren Abb. 19.12 und Abb. 19.13. Praktisch die gesamte Invertaseaktivität stammt von der Biene. Die α- und β-*Amylasen* des Honigs, deren pH-Optimum im Bereich von 5–5,3 liegt, stammen hauptsächlich ebenfalls von der Biene. Die Diastase-Aktivität ist etwas thermostabiler als die Invertaseaktivität (Abb. 19.12, 19.13).

Die *Glucoseoxidase* in Honig, deren pH-Optimum bei 6,1 liegt, geht ebenfalls auf die Biene zurück. Neben Glucose (100%) wird Mannose (9%) oxidiert. Die enzymatische Oxidation von Glucose liefert Gluconsäure, die Hauptsäure des Honigs, und Wasserstoffperoxid. Kürzlich durchgeführte Untersuchungen widersprechen der Annahme, daß die bakteriostatische Wirkung von nichterhitztem Honig allein auf das

Vorkommen von Wasserstoffperoxid zurückgeht. Die Ursache für diesen Effekt ist weiterhin unklar. Da sowohl die Aktivität als die Thermostabilität der Glucoseoxidase in Honig stark zu variieren scheinen (Grenzwerte in Abb. 19.13), ist dieses Enzym kein geeigneter Indikator für eine thermische Belastung von Honig.
Die im Honig gefundene *Katalase* stammt wahrscheinlich aus den Pollen, die im Gegensatz zum Nektar hohe Aktivität besitzen. Ähnliches gilt für die *saure Phosphatase*, deren Anwesenheit vorwiegend auf die Pollen, zum Teil aber auch auf den Nektar zurückzuführen ist.

19.2.1.5.4 Proteine

Die Proteine des Honigs stammen zum Teil aus dem pflanzlichen Material, zum Teil von der Biene. Abb. 19.14 zeigt, daß Honig von zuckergefütterten Bienen ein weniger komplexes Proteinmuster hat als z.B. Baumwollhonig.

19.2.1.5.5 Aminosäuren

Honig enthält freie Aminosäuren in Mengen von 100 mg/100 g Trockenmasse. Prolin, das von der Biene stammen soll, überwiegt ganz stark und macht 50–85% der Aminosäurefraktion aus (Tab. 19.15). Auf Grund des Aminosäuremusters ist eine regionale Zuordnung von Honig möglich (Abb. 19.15).

Tabelle 19.15. Freie Aminosäuren in Honig

Aminosäure	mg/100 g Honigtrockenmasse	Aminosäure	mg/100 g Honigtrockenmasse
Asp	3,44	Tyr	2,58
Asn + Gln	11,64	Phe	14,75
Glu	2,94	β-Ala	1,06
Pro	59,65	γ-Abu	2,15
Gly	0,68	Lys	0,99
Ala	2,07	Orn	0,26
Cys	0,47	His	3,84
Val	2,00	Trp	3,84
Met	0,33	Arg	1,72
Met-O	1,74	Unbekannte	
Ile	1,12	As (6)	24,53
Leu	1,03	Summe	118,77

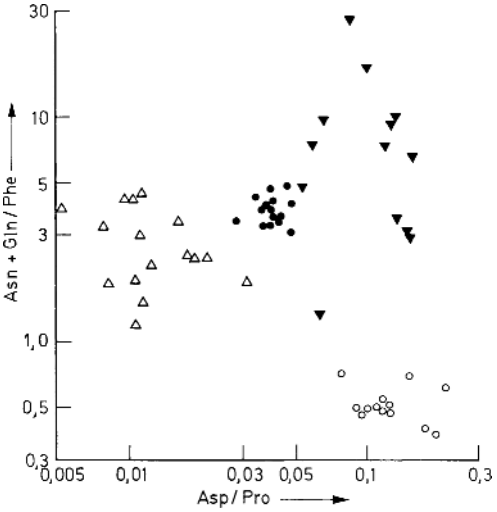


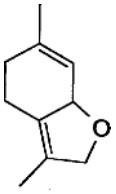
Abb. 19.15. Regionale Zuordnung von Honigen auf Grund von Aminosäureanalysen (nach *White*, 1978). Herkunft: Δ Australien, ● Kanada, ▼ USA (Klee), ○ Yukatan

19.2.1.5.6 Säuren

Die Hauptsäure im Honig ist die durch Glucoseoxidase gebildete Gluconsäure, die im Gleichgewicht mit Gluconolacton vorliegt. Die Gluconsäuremenge ist hauptsächlich abhängig von der Zeit, die vergangen ist zwischen der Nektaraufnahme durch die Biene und dem Erreichen der endgültigen Honigdichte im Stock, bei der das Enzym nur noch geringe Aktivität besitzt. Eine Reihe anderer Säuren kommt in geringer Menge vor, z.B. Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Äpfelsäure und Oxalsäure.

19.2.1.5.7 Aromastoffe

Über 300 flüchtige Verbindungen wurden in Honig nachgewiesen, von denen mehr als 200 identifiziert sind. Es handelt sich um Ester aliphatischer und aromatischer Säuren, Aldehyde, Ketone und Alkohole. Von Bedeutung sind insbesondere β-Damascenon und Phenylacetaldehyd, die honigähnlichen Geruch und Geschmack haben. Anthranilsäuremethylester ist typisch für Honig von Citrusarten und von Lavendel, 2,4,5,7a-Tetrahydro-3,6-dimethylbenzofuran (Formel 19.4, Lindenether) für Lindenhonig.



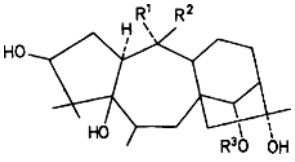
(19.4)

19.2.1.5.8 Farbstoffe

Über die Farbstoffe des Honigs ist relativ wenig bekannt. Die Farbe wird auf phenolische Verbindungen und auf Bräunungsreaktionen zwischen Aminosäuren und Fructose in saurer Lösung zurückgeführt.

19.2.1.5.9 Toxische Inhaltsstoffe

Giftige Honige sind schon seit *Xenophon* und *Plinius* bekannt (pontischer Honig, Trapezunt-Honig, Tollhonig). Sie stammen vor allem von Bienen, die aus Rhododendronarten (Kleinasien, Kaukasus) und anderen *Ericaceae*, aus der Tollkirsche, aus Kalmiaarten, aus *Euphorbiaceae* oder aus verschiedenen anderen Trachten Stoffe sammeln, z.B. auch den von der Zikade ausgeschiedenen toxischen Honigtau. Rhododendren enthalten als Giftstoffe u.a. die Grayanotoxine I, II und III, tetracyclische Diterpene, die in der Medizin als Antihypertonica Verwendung finden (I: R^1 = OH, R^2 = CH_3, R^3 = $COCH_3$; II: R^1, R^2 = CH_2, R^3 = H; III: R^1 = OH, R^2 = CH_3, R^3 = H):



(19.5)

Für die Giftwirkung neuseeländischer Honige sind die aus dem Tutu-Strauch (Gerberstrauchgewächs, *Coriaria arborea*) stammenden Toxine Tutin und Hyenanchin verantwortlich. Offenbar nicht giftig, zum mindesten jedoch in Deutschland mengenmäßig als Trachten zu vernachlässigen sind die Nektarien mancher giftiger Blüten, wie Tabak, Oleander, Jasmin, Bilsenkraut oder Schierling.

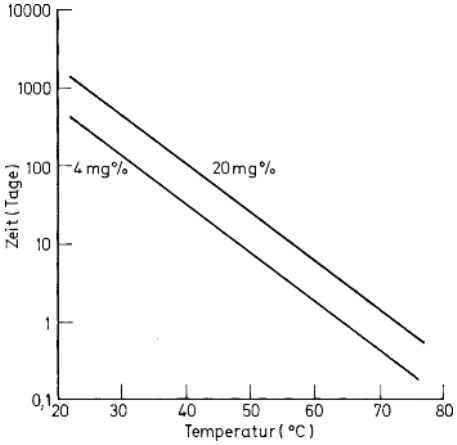


Abb. 19.16. Entstehung von Hydroxymethylfurfural in Honig in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit (nach *White*, 1978)

19.2.1.6 Lagerung

Bei der Lagerung von Honig wird die Farbe im allgemeinen dunkler und das Aroma nimmt ab. Der Gehalt an Hydroxymethylfurfural steigt in Abhängigkeit von pH-Wert, Zeit und Temperatur (Abb. 19.16). Die enzymatische Inversion von Saccharose geht in kleinem Umfang auch in Honig weiter, der seine endgültige Dichte erreicht hat.

Honig sollte vor Luftfeuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden bei Temperaturen < 10°C falls er nicht, bei Temperaturen von 18–24 °C falls er verarbeitet ist.

19.2.1.7 Verwendung

Die Verwendung von Honig geht in prähistorische Zeiten zurück. Im Altertum spielte er neben dem Wachs als Erzeugnis der Honigbiene bei allen Kulturvölkern eine wichtige Rolle. Honig wurde den Verstorbenen als Seelenspeise mit ins Grab gegeben, und das Alte Testament kennzeichnet das Land der Verheißung als solches, „darin Milch und Honig fließt". Auch im Mittelalter galt Honig als hervorragendes Stärkungsmittel, er war außerdem bis zur Einführung des Rohrzuckers das einzige Süßungsmittel der alten Welt für Speisen. Außer zum unmittelbaren Genuß als Speisehonig dient er zu Backzwecken (Honigkuchen usw.),

zur Herstellung alkoholischer Getränke durch Mischen mit Alkohol (Honiglikör, Bärenfang) oder durch Vergären zu gewürztem Honigwein (Met). In Kombination mit Milch und Getreideprodukten findet man Honig auch in Kindernährmitteln. Tabake werden mitunter durch Honigzusatz aromatisiert. Medizinisch wird Honig in reiner Form oder in Zubereitungen (Honigmilch, Fenchelhonig) verordnet, auch in honighaltigen Wundsalben benutzt. Die kosmetische Industrie stellt Glycerin-Honig-Gelee und honighaltige Hautcreme her.

Die Bedeutung des Honigs als Lebensmittel liegt vor allem in seinem hohen Gehalt an leicht resorbierbaren Kohlenhydraten und in seinem Gehalt an Aromastoffen.

19.2.2 Invertzuckercreme (Kunsthonig)

19.2.2.1 Einführung

Unter Invertzuckercreme versteht man aus mehr oder weniger stark invertierter Saccharose (Rüben- oder Rohrzucker) mit oder ohne Verwendung von Stärkezucker oder Stärkesirup hergestellte, aromatisierte, in Aussehen, Geruch und Geschmack dem Honig ähnliche Erzeugnisse, die von ihrer Herstellung her organische Nichtzuckerstoffe, Mineralstoffe und Saccharose sowie stets Hydroxymethylfurfural enthalten.

19.2.2.2 Herstellung

Eine 75%ige Saccharoselösung wird säurehydrolytisch (Salz-, Schwefel-, Phosphor- und Kohlensäure, Ameisen-, Milch-, Wein- und Citronensäure) oder seltener durch Invertase in Glucose und Fructose gespalten. Der zur Inversion benutzte Säurezusatz wird mit Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat, Calciumcarbonat, Ätzkalk u.a. neutralisiert. Der invertierte Sirup wird schließlich aromatisiert, bisweilen auch mit stark schmeckenden Honigen, zur Erleichterung der Kristallisation mit schon erstarrter Invertzuckercreme geimpft und automatisch abgepackt. Bei der Inversion entstehen hauptsächlich aus der Fructose als Reversionsdextrine bezeichnete Oligosaccharide. Allzulanges Erhitzen des Sirups im Gange der Inversion führt zur Überinversion, wobei der Sirup sich dunkel färbt und mehr oder minder bitteren Geschmack annimmt. Weiterhin entsteht durch Zersetzung von Fructose und Glucose eine merkliche Menge an Hydroxymethylfurfural, dessen Anwesenheit zur Erkennung dieses Erzeugnisses dient.

Flüssige Invertzuckercreme wird aus invertiertem, neutralisierten Sirup durch Zusatz von Saccharosesirup gewonnen. Zur Verhinderung der Kristallisation können bis zu 20% Stärkesirup (zweckmäßig schwach abgebauter, dextrinreicher Sirup), bezogen auf das fertige Produkt, zugegeben werden.

19.2.2.3 Zusammensetzung

Invertzuckercreme enthält Invertzucker ($\geq$50%), Saccharose ($\leq$38,5%), Wasser ($\leq$22%), Asche ($\leq$0,5%) und gegebenenfalls Stärkeverzuckerungsprodukte ($\leq$38,5%). Der pH-Wert soll $\geq$2,5 sein. Aromaträger sind vor allem Phenylessigsäureethylester, bisweilen auch Diacetyl u.a. Das oben erwähnte Hydroxymethylfurfural kommt in Mengen zwischen 0,08 und 0,14% vor. Färbung mit zugelassenen Farbstoffen ist üblich.

19.2.2.4 Verwendung

Verwendung findet Kunsthonig als Brotaufstrich sowie zur Herstellung von Printen, Lebkuchen und anderen Backwaren.

19.3 Literatur[a]

Birch, G.G., Green, L.F. (Eds.): Molecular structure and function of food carbohydrate. Applied Science Publ.: London. 1973

Blank, I., Fischer, K.-H., Grosch, W.: Intensive neutral odorants of linden honey. - Differences from honeys of other botanical origin. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *189*, 426 (1989)

Crane, E. (Ed.): Honey. Heinemann: London. 1979

[a] cf. 4.5.

Crittenden, R.G., Playne, M.J.: Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides. Trends Food Sci. Technol. *7*, 353 (1996)

Fincke, A.: Zuckerwaren. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 24, S. 795, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Hoffmann, H., Mauch, W., Untze, W.: Zucker und Zuckerwaren. Verlag Paul Parey: Berlin. 1985

Hough, C.A.M., Parker, K.J., Vlitos, A.J. (Eds.): Developments in sweeteners-1 ff., Applied Science Publ.: London. 1979ff.

Jeanes, A., Hodge, J. (Eds.): Physiological effects of food carbohydrates. ACS Symposium Series 15, American Chemical Society: Washington, D.C. 1975

Katan, M.B., DeRoos, N.: Promises and problems of functional foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *44*, 369 (2004)

Koivistoinen, P., Hyvönen, L. (Eds.): Carbohydrate sweeteners in foods and nutrition. Academic Press: New York. 1980

Lehmann, J., Tegge, G., Huchette, M., Pritzwald-Stegmann, B.F., Reiff, F., Raunhardt, O., Van Velthuysen, J.A., Schiweck, H., Schulz, G.: Zucker, Zuckeralkohole und Gluconsäure. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 24, S. 749, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Pancoast, H.M., Junk, W.R.: Handbook of sugars, 2nd edn., AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1980

Pfnuer, P., Matsui, T., Grosch, W., Guth, H., Hofmann, T., Schieberle, P.: Development of a stable isotope dilution assay for the quantification of 5-methyl-(E)-2-hepten-4-one: Application to hazelnut oils and hazelnuts. J. Agric. Food Chem. *47*, 2044 (1999)

Quax, W.J.: Thermostable glucose isomerases. Trends Food Sci. Technol. *4*, 31 (1993)

Rymon Lipinski, G.-W. von, Schiweck, H.: Handbuch Süßungsmittel. Behr's Verlag: Hamburg. 1991

Schiweck, H.: Disaccharidalkohole. Süßwaren 22 (14), 13 (1978)

Schiweck, H., Bär, A., Vogel, R., Schwarz, E., Kunz, M.: Sugar alcohols. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A25, p. 413, Verlag Chemie, Weinheim, 1994

Schiweck, H., Clarke, M.: Sugar. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A25, p. 345, Verlag Chemie, Weinheim, 1994

Shallenberger, R.S., Birch, G.G.: Sugar chemistry. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1975

Sturm, W., Hanssen, E.: Über Cyanwasserstoff in Prunoideensamen und einigen anderen Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *135*, 249 (1967)

Tegge, G., Riehm, T., Sinner, M., Puls, J., Sahm, H.: Verzuckerung von Stärke und cellulosehaltigen Materialien. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 23, S. 555, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

White jr., J.W.: Honey. Adv. Food Res. *24*, 287 (1978)

20 Alkoholische Getränke

Alkoholische Getränke werden aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten durch alkoholische Gärung erzeugt. Dabei kann von Hefe vergärbarer Zucker als solcher vorliegen oder aber im Gange der Rohstoffverarbeitung durch hydrolytische Spaltung von Stärke, Dextrinen, Di- und anderen Sacchariden gebildet werden. Die wichtigsten alkoholischen Getränke sind Bier, Wein und Branntwein. Die Gewinnung von Bier und Wein war vielen Kulturvölkern schon lange vor Beginn unserer Zeitrechnung bekannt und wurde z.T. als hochentwickelte Industrie betrieben. Der Destillationsvorgang zur Herstellung von Branntwein ist erst wesentlich später erfunden worden. Abb. 20.1 bringt zur Orientierung das *Embden-Meyerhoff-Parnas*-Schema der alkoholischen Gärung und Glykolyse. Hinsichtlich aller Einzelheiten über den Reaktionsablauf und die beteiligten Enzyme wird auf die Lehrbücher der Biochemie verwiesen.

Tabelle 20.1. Produktion und Verbrauch von Bier 1980, 1997 und 2004

Land	Produktion (10^6 hl)			Verbrauch (l pro Einwohner)		
	1980	1997	2004	1980	1997	2004
Belgien	14,3	14,0	15,7	131	101	93
Dänemark	8,1	9,2	8,4	131	117	90
Deutschland	92,3[a]	114,8	10,6	146[a]	131	116
Finnland	2,8	4,8	4,6	54	67	84
Frankreich	21,7	19,5	18,1	57		33
Griechenland	4,1[b]	3,9	4,4	41[b]	39	
Irland	6,0	8,1	8,0	122	124	108
Italien	8,6	11,5	13,7	17	25	30
Luxemburg	0,7	0,5	0,4	116	115	
Holland	15,7	24,7	25,1	86	86	78
Österreich	7,6	9,4	8,9	102	113	109
Portugal	3,6	6,6	7,3	35	64	62
Schweden	3,7	4,9	4,0	47	62	52
Spanien	20,0	24,9	30,6	54	67	
United Kingdom	64,8	59,1	58,0	118	104	101
Tschechien			18,5			161

[a] Ohne ehemalige DDR. [b] 1990.

20.1 Bier

20.1.1 Einführung

Bier wird vorwiegend aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser hergestellt. Neben Gerstenmalz spielen andere stärke- und/oder zuckerhaltige Rohstoffe eine Rolle, z.B. andere Malzarten (Weizenmalz), nicht gemälzte Getreide, auch als Rohfrucht bezeichnet (Gerste, Weizen, Mais, Reis), Stärkemehle, Stärkeabbauprodukte und Zucker. Die genannten zusätzlichen Rohstoffe erfordern zum Teil den Einsatz von mikrobiellen Enzympräparaten.

Bier verdankt seine anregenden und berauschenden Eigenschaften dem Ethanol, seine aromatischen dem Hopfen, den Darrprodukten und bei der Gärung gebildeten Aromastoffen, seine nährenden dem nicht unerheblichen Gehalt an unvergorenem Extrakt (Kohlenhydrate, Proteine) und schließlich seine erfrischende Wirkung der Kohlensäure als wichtigem, wertgebenden Bestandteil.

Über Produktion und Verbrauch informiert Tab. 20.1; einen Überblick über die Herstellung von Bier gibt Abb. 20.2.

20.1.2 Rohstoffe

20.1.2.1 Gerste

Gerste nimmt unter den Rohstoffen die erste und durch keine andere Getreidefrucht ersetzbare Stelle ein. Als Braugerste wird in Deutschland vor allem die zweizeilige nickende Sommergerste (*Hordeum vulgare convar. distichon*) in reinen Gerstensorten mit besonders geeigneten

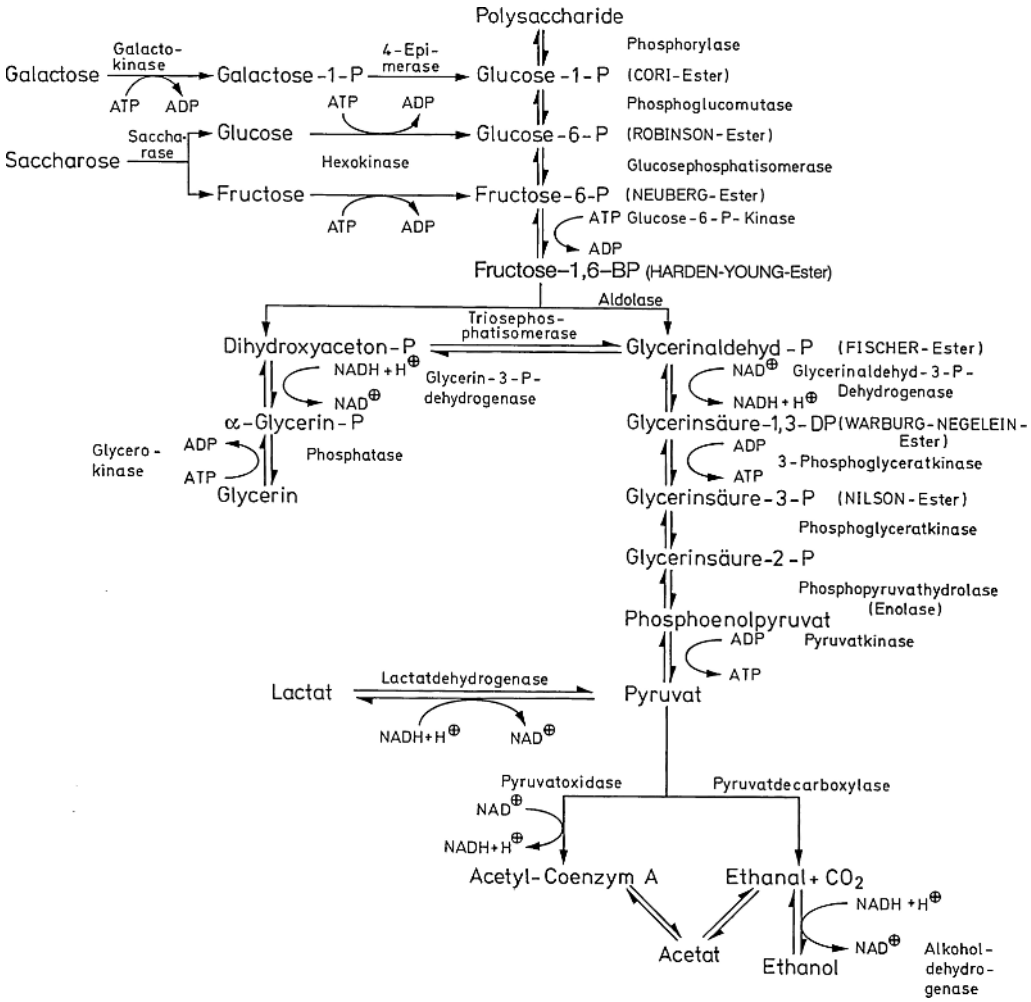


Abb. 20.1. *Embden-Meyerhoff-Parnas*-Schema der alkoholischen Gärung und Glykolyse

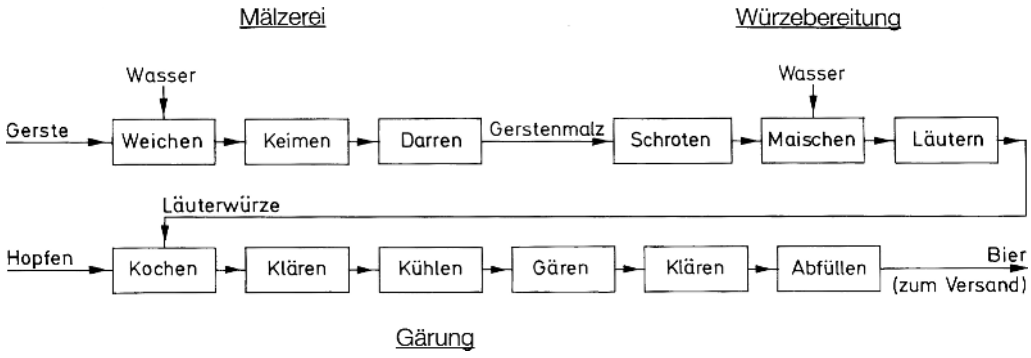


Abb. 20.2. Herstellung von Bier

Eigenschaften verwendet. Daneben spielt die sechszeilige Wintergerste eine zunehmende Rolle.
Gerste hohen Brauwertes liefert reichliche Extraktmengen aus dem Malz, zeigt hohen Stärke-, doch mäßigen Eiweißgehalt (9–10%), gute Keimfähigkeit (mindestens 95% der Körner), große Keimenergie und gutes Quellvermögen. Zur Beurteilung der Gerste wird auch der Sinnenbefund (Handbonitierung) herangezogen.

20.1.2.2 Andere stärke- und zuckerhaltige Rohstoffe

20.1.2.2.1 Weizenmalz

Weizenmalz wird in Mischung mit Gerstenmalz (40:60) bei der Herstellung obergäriger Biere verwendet.

20.1.2.2.2 Rohfrucht

Neben Gerstenmalz werden als Rohfrucht bezeichnete unvermälzte Getreide in Anteilen von 15–50% eingemaischt, z.B. Gerste, Weizen, Mais, Reis (Bruchreis). Die Verwendung erfolgt in Form von Schrot, Grieß oder Mehl.
Da Rohfrucht nur geringe Enzymaktivitäten enthält, erfordert ihre Verwendung den Einsatz mikrobieller Enzympräparate mit α-Amylase- und Proteinaseaktivität.
Ungemälzte Gerste enthält ca. dreimal soviel β-Glucane wie Gerstenmalz. Zur Senkung der Viskosität des Extraktes auf die bei Verwendung von Malz üblichen Werte ist deshalb ein Abbau mit β-Glucanasen erforderlich, die in den erwähnten Enzympräparaten enthalten sind.

20.1.2.2.3 Sirup, Extraktpulver

Da die Verarbeitung von Rohfrucht zu Störungen führen kann, werden zum Teil Extrakte eingesetzt, die durch enzymatische Hydrolyse oder durch Säurehydrolyse von Gerste, Weizen oder Mais erhalten werden, und die als Sirup oder auch als Pulver im Handel sind. Eine Verwendung von Gerstensirup ist z.B. bis zu 45% der Gesamtmaische möglich.

20.1.2.2.4 Malzextrakt, Würzekonzentrat

Zur Herstellung ungehopfter Malzextrakte und gehopfter Würzekonzentrate werden Würzen herkömmlicher Art durch Eindampfen im Vakuum oder durch Ausfrieren konzentriert. Bei der Verarbeitung werden sie auf die gewünschte Konzentration rückverdünnt. Bitterstoffgehalt und Trübungsneigung sind im allgemeinen geringer, infolge Ausflockung von Gerbstoffen und Proteinen beim Konzentrieren.

20.1.2.2.5 Brauzucker

Verwendung finden Saccharose, Invertzucker und Stärkezucker, die beim Hopfenkochen oder auch vor der Abfüllung zugesetzt werden.

20.1.2.3 Hopfen

20.1.2.3.1 Allgemeines

Hopfen ist ein wichtiger und unentbehrlicher Rohstoff bei der Bierbereitung. Er bewirkt als Klärmittel eine Fällung der Eiweißstoffe in der Würze, verändert den Charakter der Würze nach der Richtung eines spezifischen Aromas und bitteren Geschmackes, trägt durch seinen Gehalt an antibiotisch wirksamen Substanzen neben Alkohol und Kohlensäure zur Haltbarkeit des Bieres bei und unterstützt durch seinen Pektingehalt die Schaumbildung.
Hopfen (*Humulus lupulus*) ist eine winterharte, zweihäusige Kletterpflanze. In Hopfenkulturen baut man nur weibliche Pflanzen an und vermehrt vegetativ. Trotz fehlender Bestäubung wachsen die Blütenstände unter Verlängerung der Hoch- und Vorblätter zu sogenannten „Dolden“ heran, die im August/September gepflückt werden. Die becherförmigen Drüsenhaare der Hoch- und Vorblätter enthalten neben ätherischen Ölen auch die Hopfenbitterstoffe. Über die Hopfenproduktion informiert Tab. 20.2.

20.1.2.3.2 Zusammensetzung

Über die Zusammensetzung von Hopfen informiert Tab. 20.3. Weitaus die wichtigsten Bestandteile des Hopfens sind die Bitterstoffe. In frischem Hopfen liegen sie vorwiegend in Form der α-Bittersäuren (Humulon, I; Cohumulon,

Tabelle 20.2. Produktion von Hopfen 1996 (1 000 t)

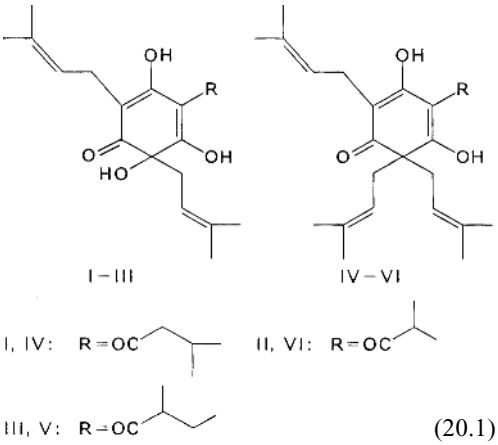
Erdteil	Hopfen	Land	Hopfen
Welt	100	Deutschland	29
		USA	25
Afrika	–	China	20
Amerika, Nord-, Mittel-	25	Tschechien	6
Amerika, Süd-	–	Polen	3
Asien	23	UK	3
Europa	49	Demokr. Volksrepublik Korea	2
Ozeanien	3	Australien	2
		Slowenien	2
		Frankreich	1
		Spanien	1
		Albanien	1
		$\sum$(%)[a]	95

[a] Weltproduktion = 100%.

Tabelle 20.3. Zusammensetzung von Hopfen

Inhaltsstoff	Menge (%)[a]	Inhaltsstoff	Menge (%)[a]
Bitterstoffe	18,3	Rohfaser	15,0
Ätherische Öle	0,5	Asche	8,5
Polyphenole	3,5	N-freie Extrakt-	
Rohprotein	20,0	stoffe	34,0

[a] Bezogen auf Trockenmasse, Wassergehalt ca. 11%.



(20.1)

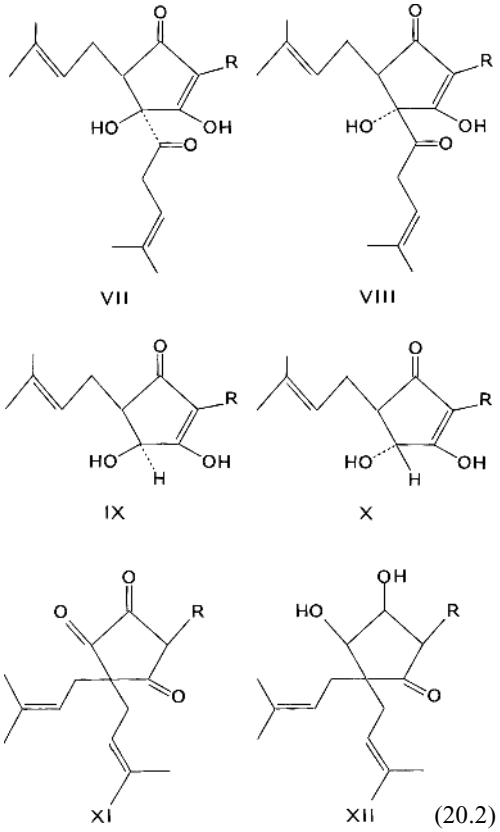
II; Adhumulon, III) und der β-Bittersäuren (Lupulon, IV; Colupulon, V; Adlupulon, VI) vor. Es handelt sich um sehr reaktionsfähige Verbindungen, die während der Trocknung, Lagerung und Verarbeitung durch Isomerisierung, Oxidation, Polymerisation eine große Zahl von Folgeprodukten liefern.

Tabelle 20.4. Humulone und Lupulone in Hopfen verschiedener Herkunft (Werte in %)

Hopfen	α-Säuren			β-Säuren		
	Humulon	Cohumulon	Adhumulon	Lupulon	Colupulon	Adlupulon
Japan	46	41	13	21	68	11
Amerika	54	34	12	32	57	11
Hallertau	59	27	14	45	43	12
Northern Brewer	64	24	12	46	43	11
Saaz	67	21	12	51	37	12

Qualität und Intensität des Bittergeschmacks dieser verschiedenen Folgeprodukte ist unterschiedlich. Die Bewertung eines Hopfens wird deshalb entscheidend von der Zusammensetzung der Bitterstofffraktion bestimmt, die sehr unterschiedlich sein kann (Tab. 20.4).

Beim Würzekochen gehen die Humulone in Isohumulone (cis-Verbindungen: VII, trans-Verbindungen: VIII) über, die leichter löslich und bitterer als die Ausgangsverbindungen sind. Die Isohumulone können zu den Humulinsäuren (IX, X) weiterreagieren, deren Bitterkeit im Vergleich zu den Isohumulonen bei etwa 30% liegt.



(20.2)

Folgeprodukte der Lupulone, die Hulupone (XI) bzw. Luputrione (XII) haben einen besonders angenehmen milden Bittergeschmack. Sie sind aber deutlich weniger bitter, so daß der Bittergeschmack des Bieres vorwiegend von der Humulonfraktion geprägt wird.

Über die Aromastoffe von getrocknetem Hopfen informiert Tab. 20.5. Bemerkenswert ist das Vorkommen von Undecatrien und -tetraen, die balsamisch, würzig, kiefernartig riechen. Diese Kohlenwasserstoffe, aber insbesondere Myrcen und Linalool gehören zu den Verbindungen, die den charakteristischen Geruch des Hopfens hervorrufen. In welchem Umfang sie und die anderen in Tab. 20.5 aufgeführten Aromastoffe in die Würze übergehen und den Brauprozeß überstehen sind noch offene Fragen.

Tabelle 20.5. Potente Aromastoffe von Hopfen

Verbindung	Konzentration (mg/kg TM)
Myrcen	3 200
(R)-Linalool	68
Buttersäure	28
Hexansäure	21
Pentansäure	20
Nonanal	3,6
2-Methylpropansäure	2,4
3-Methylbuttersäure	2,3
2-Methylbuttersäure	1,5
Hexanal	1,5
4-Vinylguajacol	1,5
2-Methylbuttersäuremethylester	0,15
(E,Z)-1,3,5-Undecatrien	0,076
(E,Z,E)-1,3,5,9-Undecatetraen	0,045
(Z)-3-Hexenal	0,029
1,3,5,8-Undecatetraen[a]	0,024
Isobuttersäureethylester	0,023
1-Octen-3-on	0,022
2-Methylbuttersäurepropylester	0,0018

[a] Stereochemie unbekannt. TM, Trockenmasse.

20.1.2.3.3 Verarbeitung

Frisch geernteter Hopfen wird in Hopfendarren mit warmer Luft (30–65 °C) auf 8–10% Restwassergehalt getrocknet und anschließend auf 11–12% Wasser eingestellt.

Neben Doldenhopfen, der auch bei sachgemäßer Lagerung Qualitätsverluste erleidet, werden teilweise weiterverarbeitete Produkte eingesetzt.

Durch Trocknen und Vermahlen von Doldenhopfen erhält man Hopfenpulver (Wassergehalt 3–8%), bei dem die aromawirksamen Inhaltsstoffe besser extrahierbar sind. Zum Teil wird vor der Vermahlung inertes Material abgetrennt, so daß lupulinreiche Hopfenkonzentrate entstehen.

Durch Extraktion von Hopfen mit Gemischen aus organischen Lösungsmitteln (z.B. Alkohol, Diethylether) und Wasser werden Hopfenextrakte unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten. Neuerdings ist auch eine Extraktion mit überkritischem CO_2 möglich.

Zur Kalthopfung eignen sich Isoextrakte, bei denen der sonst beim Würzekochen ablaufende Übergang von Humulonen in Isohumulone durch einen Hitzeschritt schon vollzogen ist. Isoextrakte werden bei der Hauptgärung oder auch erst später zugesetzt.

Beim Hopfenkochen geht ein großer Teil der Bestandteile des Hopfenöls mit dem Wasserdampf verloren. Zugabe von Hopfen kurz vor dem Ende des Kochprozesses oder von Hopfenöl zum Fertigprodukt verstärken deshalb das Hopfenaroma. Die in Hopfen enthaltenen phenolischen Bestandteile tragen beim Würzekochen zum Ausfällen des Proteins bei. Zum Teil scheiden sich die Gerbstoff-Protein-Komplexe allerdings erst bei tieferen Temperaturen und nach längerer Lagerung ab, so daß Trübungen im Endprodukt auftreten können.

20.1.2.4 Brauwasser

Brauwasser ist das im Sudhaus zur Herstellung der Würze benutzte Wasser, dessen Zusammensetzung von großem Einfluß auf die Qualität und den Charakter des Bieres ist. Die Salze des Wassers verändern vor allem den pH-Wert von Maische und Würze, wobei praktisch als pH-erhöhendes Ion das Hydrogencarbonation, als pH-erniedrigende Ionen das Ca- und das Mg-Ion in Frage kommen. Beim Erhitzen hydrogencarbonathaltiger Wässer tritt Alkalitätserhöhung gemäß der Gleichung

$$HCO_3^{\ominus} + H^{\oplus} \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \qquad (20.3)$$

ein, da in der Wärme CO_2 entweicht. Ca-Ionen bilden, gleich den Mg-Ionen, mit den Ionen des sekundären Phosphates aus der Würze unlösliches tertiäres Phosphat und Protonen, die zur Säuerung des Wassers führen:

$$3Ca^{2\oplus} + 2HPO_4^{2\ominus} \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_3 + 2H^{\oplus} \qquad (20.4)$$

Magnesiumsulfat macht in hohen Konzentrationen das Bier unangenehm bitter, Mangan- und Eisensalze bedingen Trübungen, Verfärbungen und Geschmacksverschlechterung. Zu hohe Gehalte an NaCl oder Nitrat (> 300 mg/l) verursachen Gärstörungen. Nitrat wird während der Gärung zu Nitrit reduziert, einem Gift für die Hefe.
Die Eigenart vieler Biere und Biertypen (Pilsen, Dortmund, München, Burton-on-Trent) ist historisch gesehen zweifellos auf die jeweils verfügbaren Brauwässer zurückzuführen, wobei die Restalkalität eine wesentliche Rolle spielt. Wässer mit niedriger Restalkalität (Pilsen) eignen sich für stärker gehopfte, helle Biere, Wässer mit höherer Restalkalität (München) für dunkle Biere.
Bei der Aufbereitung des Brauwassers handelt es sich meist um die Entfernung der Carbonate. Fällung mit Kalk in der Hitze ist gebräuchlich („Entcarbonisieren"). Außerdem wird mit Kalkwasser in der Kälte enthärtet. Zur Eliminierung großer Salzmengen lassen sich mit Vorteil Ionenaustauscher einsetzen. Heute ist man in der Lage jedes Wasser so aufzubereiten, wie es der gewünschte Biertyp erfordert.

20.1.2.5 Bierhefe

Als Bierhefen werden ausschließlich *Saccharomyces*-Arten verwendet. Man unterscheidet obergärige Hefen, die bei Temperaturen > 10 °C arbeiten und untergärige Hefen, die bis zu 0 °C verwendet werden können.
Die obergärigen Hefen, z.B. *Saccharomyces cerevisiae* Hansen, scheiden sich während der Gärung durch Bildung größerer Sproßverbände an der Oberfläche des Bieres ab. Sie vergären Raffinose zu nur ca. 30%, da ihnen das Enzym Melibiase fehlt. Untergärige Hefen der Art *Saccharomyces carlsbergensis* Hansen setzen sich im Gärungsverlauf zu Boden und vergären neben den meisten anderen Zuckern auch Raffinose vollständig.
Man unterscheidet hochvergärende Hefen, die als „Staubhefen" lange suspendiert bleiben und hohen Vergärungsgrad liefern, von den niedrigvergärenden Hefen, die frühzeitig als Flocken oder Bruch zu Boden sinken („Bruchhefen") und damit ihre Gärkraft nur teilweise zur Wirkung bringen können. Bei der Reinzucht der großen Zahl heute verwendeter Hefestämme geht man von einer einzelnen Hefezelle aus und verwendet die reingezüchtete Hefe als „Anstellhefe" im Betrieb. Ein Teil der nach beendeter Hauptgärung entnommenen Hefe wird wieder mit frischer Würze angestellt, bis die Hefe durch Infektion oder Degenerierung unbrauchbar geworden ist. Auf diese Weise läßt sich stets ein für bestimmte Zwecke geeigneter Stamm auswählen.

20.1.3 Malzbereitung

Getreide wird durch Weichen mit Wasser zum Keimen gebracht und das so erhaltene Grünmalz

durch Trocknen und Rösten in mehr oder weniger dunkles und aromareiches Darrmalz überführt. Der auf Trockenmasse bezogene Mälzungsverlust liegt bei 11–13%. Bis zur Verwendung wird Darrmalz 4–6 Wochen gelagert.

20.1.3.1 Weichen

Beim Weichen wird dem Getreide das zum Keimen notwendige Wasser zugeführt. Die Endwassergehalte liegen für helles Malz bei 42–44%, für dunkles Malz bei 44–46%. Der Prozeß läuft meist als Naß-Trocken-Prozeß, d.h. Weichwasser wird periodisch zu- und abgeführt. Die Gerste wird zunächst durch eine kurze Weiche von 4–6 h bei 12–15 °C Wassertemperatur auf einen Wassergehalt von ca. 30% gesenkt. In der folgenden Trockenperiode, die 18–20 h dauert, quellen die Körner und enzymatische Prozesse setzen verstärkt ein. In der zweiten Naßweiche bei ca. 18 °C stellt sich in 2 h ein Wassergehalt von 38% ein. Eine gute Belüftung (15 $m^3/t \cdot h$) ist in allen Phasen von Bedeutung, da sie durch Entfernung des gebildeten CO_2 keimungsfördernd wirkt. Die meist konischen Weichbehälter werden über Ringdüsensysteme belüftet und bewässert, gleichzeitig werden CO_2 und Wasser abgeführt. Die normale Weichtemperatur liegt bei 12–24 °C. Eine Alkalisierung des Weichwassers (CaO, NaOH) dient der Keimabtötung und der Entfernung unerwünschter Polyphenole aus den Spelzen.

20.1.3.2 Keimen

Wenn das Getreide den gewünschten Weichgrad erlangt hat (nach ca. 26 h) und die Auskeimung beginnt, läßt man es im Keimdarrkasten oder seltener in Trommeln keimen. Die Abführung von CO_2 und Wärme erfolgt durch Einblasen von feuchter Luft (500 m^3/t). In 16–20 h bei 16–18 °C treibt der Keim aus. Der Wassergehalt der Gerste wird durch Besprühen zunächst auf ca. 41% und dann zur weiteren Unterstützung der Keimung gestuft bis auf 47% angehoben. Das Wachstum des Würzelchens setzt sich bis auf die $1^1/_2$fache Kornlänge fort. Zum Ende des Prozesses, der insgesamt ca. 40–50 h dauert, wird die Temperatur auf 11–13 °C gesenkt. In manchen Ländern erlaubt der Gesetzgeber Zusätze von Wuchsstoffen zur Beschleunigung der Keimung, z.B. Gibberellinsäure.

20.1.3.3 Darren

Das als Grünmalz bezeichnete gekeimte Getreide mit einem Wassergehalt von 43–47% wird durch den Darrprozeß in lagerfähiges Darrmalz mit Wassergehalten von 2,5% (dunkles) bis 4,5% (helles) überführt.
Helles Malz erfordert eine schnelle Trocknung, damit die *Maillard*-Reaktion nicht so zum Zuge kommt. Der Prozeß wird in Hochleistungsdarren bei einer Temperatur durchgeführt, die von 50 auf 65 °C gesteigert wird. Die Gerste erwärmt sich und oberhalb von 40 °C bei einem auf 20% gesunkenen Wassergehalt, hört die Keimung auf. Die Aktivitäten von Hydrolasen (Endopeptidasen, α-Amylasen) steigen aber noch an, was erwünscht ist. Die Endtrocknung erfolgt bei 82–85 °C, was zu unvermeidlichen Enzymverlusten führt.
Zur Herstellung von dunklem Malz wird die Feuchtigkeit so langsam entzogen, daß die Guttemperatur höher ist als beim hellen Malz. Dadurch wird die Keimung schon gehemmt, jedoch die Periode, in der die Aktivitäten von Hydrolasen zunehmen, wird verlängert. Entsprechend umfangreich verläuft der Abbau von Proteinen und Kohlenhydraten zu Vorläufern der *Maillard*-Reaktion. Abschließend wird das Malz bei 100 bis 105 °C beschleunigt getrocknet, wobei die *Maillard*-Reaktion intensive Farb- und Aromastoffe liefert.

20.1.3.4 Kontinuierliche Verfahren

Es sind eine Reihe von Anlagen bekannt, die eine kontinuierliche Führung von Weichen, Keimen und gegebenenfalls auch Darren gestatten und damit eine Einsparung von Zeit. Das Weichen besteht dabei meist in einem Waschen und in einem anschließenden Berieseln und geht kontinuierlich in das Keimen über. Die erforderlichen Betriebsbedingungen werden durch das Einblasen von Luft gesteuert. Bei einigen Anlagen wird das Gut bewegt, bei anderen verbleibt es vom Weichen bis zum Darren im gleichen Behälter.

20.1.3.5 Spezialmalze

Spezialmalze werden für zahlreiche Sonderzwecke hergestellt. Dunkles Karamelmalz wird zur Verzuckerung der Stärke kurz bei 60–80 °C gehalten und dann bei 150–180 °C bis zum gewünschten Farbgrad geröstet. Das farbstoffreiche Malz ist frei von Diastase, ein guter Schaumbildner und dient hauptsächlich zum Aromatisieren von Malz- und Bockbieren. Helles Karamelmalz wird ähnlich wie das vorgenannte Malz gewonnen, jedoch nach der Verzuckerung bei niedriger Temperatur getrocknet. Es ist noch enzymatisch aktiv, schwach gefärbt und erhöht Vollmundigkeit sowie Schaum der aus hellem Malz hergestellten Biere. Farbmalz entsteht durch Rösten von Darrmalz ohne vorhergehende Verzuckerung bei 190–220 °C. Es dient zur Verstärkung der Farbe dunkler Biere.

20.1.4 Würzebereitung

Das geschrotete Malz wird in Wasser dispergiert, wobei durch die malzeigenen Enzyme eine Hydrolyse von Stärke und anderen Malzinhaltsstoffen erfolgt. Durch Filtration wird eine vergärbare, klare Lösung, die Würze, erhalten, die zur Aromatisierung mit Hopfen gekocht wird.

20.1.4.1 Schroten der Malze

Das Malz wird über mehrere Walzenstühle mit dazwischengeschalteten Sieben zerkleinert. Die anfallenden Mahlprodukte, Spelzen, Grieße und Mehle, werden dann in der gewünschten Weise kombiniert. Zu feine Schrotung steigert zwar die Extraktausbeute, erschwert aber die Filtration der Würze. Bevorzugt wird vielfach das Naßschroten, da es die für die Filtration wichtigen Spelzen vermehrt intakt läßt und die Extraktausbeute steigert. Dazu wird das Malz auf 25 bis 30% Wassergehalt eingestellt, mit einem Walzenstuhl vermahlen und sofort verarbeitet.
Um eine definierte Einweichzeit zu gewährleisten und damit ein Schmierigwerden und Verkleistern der Malzkörner durch zu langes Einweichen zu vermeiden, sind kontinuierliche Naßschrotweichen entwickelt worden.

20.1.4.2 Maischen

Zum Maischen wird das Malzschrot (heizbare Rührbehälter) mit Brauwasser angeteigt und durch malzeigene Enzyme teilweise abgebaut und löslich gemacht.
Für 100 kg Malz werden 4–5 hl Wasser für helle Biere und 3–3,5 hl für dunkle Biere benötigt. Diese als Guß bezeichnete Wassermenge unterteilt sich in den Hauptgenuß zum Einmaischen und in einen oder mehrere Nachgüsse zum Auswaschen der Treber (Ausschwämmwasser). Verlauf von pH-Wert und Tempertur beim Maischen sind für die Zusammensetzung der Würze und damit für Typ und Qualität des Bieres von entscheidender Bedeutung. Die α-Amylasen der Malze wirken optimal bei 70–75 °C und pH 5,6–5,8, die β-Amylasen bei 60–65 °C und pH 5,4–5,6, die Endopeptidasen bei 50–60 °C und pH 5,0–5,2.
Da Würze einen pH-Wert von ca. 6 hat, liegen ohne pH-Korrektur keine optimalen Bedingungen vor.
Die Verfahren zur Steuerung des Temperaturverlaufs beim Maischen kann man in zwei große Gruppen einteilen, in die Dekoktionsverfahren und die Infusionsverfahren.
Bei den Dekoktionsverfahren wird die Temperatur der Gesamtmaische von der Anfangs-(Einmaisch-)temperatur auf die End-(Abmaisch-)temperatur dadurch gesteigert, daß Teilmengen der Maische abgezogen, getrennt gekocht und dann wieder mit der im Maischbottich verbliebenen Restmaische gemischt werden. Je nach der Zahl solcher Kochmaischen unterscheidet man Ein-, Zwei- oder Dreimaischverfahren, von denen das letztgenannte fast ausschließlich für die Herstellung dunkler Biere, das Zweimaischverfahren für helle Biere und das Einmaischverfahren (Kesselmaischverfahren) für Biere aller Art benutzt wird.
Als Beispiel sei das Dreimaischverfahren kurz geschildert. Hier wird bei 37 °C im Maischbottich eingemaischt und eine erste Kochmaische entnommen, zum Kochen erhitzt und wieder in den Bottich zurückgebracht, so daß die Gesamtmaische eine Temperatur von 52 °C erreicht. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Prozedur werden stufenweise Hauptmaischetemperaturen von 64 ° und 75 °C erreicht. Bei einer

Abmaischtemperatur von etwa 74–78 °C ist das Verfahren beendet.
Bei schlecht „gelösten" Malzen, bei denen die stärkeführenden Membranen nicht gesprengt sind, kann der enzymatische Abbau und damit die Extraktausbeute dadurch verbessert werden, daß bei 47–50 °C eine kurze Rast vor der weiteren Temperatursteigerung eingelegt wird. Dadurch wird die Enzyminaktivierung verzögert. Umgekehrt kann für die Herstellung alkoholarmer Biere bei 37 °C eingemaischt und dann durch Einfließenlassen in kochendes Wasser sofort eine Temperatur von 70 °C und damit eine weitgehende Enzyminaktivierung erreicht werden.
Bei den Infusionsverfahren, die vor allem in England zur Gewinnung obergäriger Biere in Gebrauch sind, wird die Abmaischtemperatur nicht durch Kochen von Teilen der Maische, sondern durch Zusatz von Dampf oder Heißwasser erreicht, wobei der Temperaturverlauf wie bei den Dekoktionsverfahren sehr unterschiedlich sein kann.

20.1.4.3 Abtrennung der Treber

Die Trennung der Würze von den als Treber bezeichneten unlöslichen Rückständen (Läutern) erfolgt beim klassischen Verfahren in einem zylindrischen Gefäß mit doppeltem Boden, wobei der obere ein Siebboden ist, auf dem der Treber eine natürliche, etwa 35 cm hohe Filterschicht bildet. Die Filterschicht wird während des Abläuterns durch rotierende Messer aufgelockert und der Filterkuchen zur Ausbeutesteigerung mit Wasser nachgewaschen (Anschwänzen). Neben solchen Läuterbottichen werden leistungsstärkere Aggregate wie Strainmaster oder Maischefilter eingesetzt. Maischefilter sind als Kammerpresse wirkende Plattenfilter mit Filterschichten aus Polypropylen. Die Treber dienen als Futtermittel.

20.1.4.4 Kochen und Hopfen der Würze

Das Kochen der Würze mit Hopfen oder Hopfenprodukten erfolgt beim klassischen Prozeß in der Würzepfanne (Hopfenkessel), wo Vorderwürze und Nachwürze des Läuterungsprozesses („Pfannevollwürze") gesammelt werden.
Der Zusatz von Hopfen richtet sich nach Bierart und Bierqualität. Er beträgt (Doldenhopfen/hl) für helles Lagerbier 130–150 g, für Dortmunder Bier 180–220 g, für Pilsener Bier 250–400 g, für dunkles Münchner Bier 130–170 g, für Malzbier und dunklen Bock 50–90 g. Entscheidend für die Dosierung des Hopfens ist der Bitterstoffgehalt. Die Ausnutzung der Bitterstoffe (α-Säuren) beträgt nur 30–35%.
Durch das Kochen (70–120 min) wird die Würze auf die gewünschte Konzentration eingedampft, das Eiweiß koaguliert („Bruchbildung"), verschiedene wertvolle Hopfenbestandteile gehen in Lösung (Übergang der Bitterstoffe in die Isoverbindungen) und die Enzyme werden inaktiviert. Bei modernen Verfahren wird die klassische Würzepfanne durch Whirlpoolpfannen mit Außenkocher abgelöst. Mit diesem System lassen sich verkürzte Kochzeiten und bessere Bierqualitäten erzielen, zudem kann die Hopfentreberabtrennung im gleichen Gerät vorgenommen werden.
Bei Verfahren, die mit Druckkochung arbeiten (Hochtemperaturwürzekochung, bis zu 150 °C), können die Biere einen unangenehmen Kochgeschmack haben.

20.1.4.5 Kontinuierliche Verfahren

Es laufen Bestrebungen, den Prozeß über Wärmeaustauscher kontinuierlich und durch Wärmerückgewinnung aus den Brüden sowohl energetisch günstiger als auch umweltfreundlicher zu gestalten.
Die Würzeaufbereitung, d.h. die Entfernung des beim Kochen gebildeten Trubs (Protein-Polyphenol-Komplexe, cf. 18.1.2.5.8), erfolgt meist in Whirlpoolbottichen (evtl. kombiniert mit Würzetrocknung) oder über kontinuierliche Zentrifugen. Nach Abkühlung auf die Anstelltemperatur (6–8 °C) wird der entstandene Kühltrub durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt.

20.1.5 Gärung

20.1.5.1 Untergärung

Bei der Untergärung unterscheidet man zwischen Hauptgärung und Nachgärung.

Zur Hauptgärung wird die gekühlte Würze, die ca. 6,5–18% Malzextraktstoffe enthält, in Gärtanks (meist Aluminium oder V_2A-Stahl) mit Hefe in Form von dickem Hefebrei aus *Saccharomyces Carlsbergensis* versetzt (ca. 1 l/hl Bier) und bei Temperaturen zwischen 8 und 14 °C über 7–8 d vergoren, wobei ca. 90% des vergärbaren Extraktes umgesetzt werden. Bei einem Extraktgehalt der Würze von 12% entsteht bei der Vergärung etwa 4% Ethanol. Zur Nachgärung (Reifung) wird das Jungbier im Lagerkeller über 1–2 Monate bei 0–1 °C gelagert. Das Bier klärt sich durch Absetzen der Hefe und durch Ausscheiden von Protein-Polyphenol-Komplexen (cf. 18.1.2.5.8). Die Hefe vermehrt sich auf die 4–5-fache Menge und wird nach der Gärung geerntet. Sie wird mehrmals eingesetzt, bis sie biologisch nicht mehr rein ist oder an Gärkraft verloren hat.

20.1.5.2 Obergärung

Die Obergärung (Weizenbier, Kölsch, Altbier) wird bei höheren Temperaturen (18–24 °C) durchgeführt. Dadurch verkürzt sich die Gärzeit auf ca. 3 d. Eine Nachgärung unterbleibt vielfach, kann aber sowohl in Tanks als auch in Flaschen erfolgen. Die Obergärung spielt vor allem in England und Belgien eine Rolle, in Deutschland zur Herstellung von Weißbieren.

20.1.5.3 Kontinuierliche Verfahren, Schnellverfahren

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, die bei kontinuierlicher Führung eine Beschleunigung der Gärung ermöglichen. Sie arbeiten z.B. mit thermophilen Hefen, höheren Gärtemperaturen und stärkerer Würzebelüftung.

20.1.6 Filtrieren und Abfüllen

Zur Abtrennung der Hefen werden heute meist Anschwemmfilter mit Kieselgur als Filterhilfsmittel eingesetzt. Oft wird die Kieselgurfiltration mit einem Schichtenfilter aus stark gepreßten Baumwollfasern und Asbest (Entkeimungsschicht) kombiniert. Eine Pasteurisation wird bei Übersee-Exportware angewendet, nach vorheriger adsorptiver Entfernung der hitzeinstabilen Kolloide über Bentonite, Kieselgele, Xerogele oder Polyvinylpyrrolidon.
Um Bier ohne CO_2-Verluste schaumfrei in Lager- und Versandbehälter (Fässer, Flaschen, Dosen) abfüllen zu können, arbeiten die Füllmaschinen isobarometrisch. Die bei längerer Lagerung von Bieren auftretenden Kältetrübungen können durch Proteinasenzusatz verhindert werden.
Wesentlich für die Bierqualität ist die Vermeidung von Temperaturschwankungen beim Lagern und beim Transport.

20.1.7 Zusammensetzung

20.1.7.1 Ethanol

Der Ethanolgehalt, der sehr wesentlich das Aroma beeinflußt, beträgt bei niedrig vergorenen, extraktreichen Bieren 1,0–1,5 Gew.-%, Dünnbieren 1,5–2,0 Gew.-%, Vollbieren 3,5–4,5 Gew.-%, Starkbieren 4,8–5,5 Gew.-%. Daneben liegen in geringen Mengen (ca. 68 mg/l) höhere Alkohole wie 3-Methylbutanol, 2-Methylbutanol, 2-Methylpropanol und 2-Phenylethanol als Gärungsnebenprodukte vor.

20.1.7.2 Extrakt, Stammwürze

Der alkoholfreie Extrakt des Bieres schwankt innerhalb weiter Grenzen von 2–3% bei einfachen Bieren, bis zu 8–10% bei Starkbieren. Er besteht zu etwa 80% aus Kohlenhydraten, im wesentlichen Dextrinen. Aus ihm und dem Alkoholgehalt läßt sich auf Grund der Gärungsgleichung, wonach 2 Gewichtsteile Zucker 1 Gewichtsteil Alkohol liefern, der ursprüngliche Extraktgehalt der Würze errechnen, der bei der Bierherstellung zur Vergärung gekommen ist. Man bezeichnet diesen ursprünglichen Extraktgehalt, der gleichzeitig ein Maß für das verarbeitete Malz ist, als Stammwürze (St) und berechnet ihn aus dem Extrakt (E) und dem Alkoholgehalt (A) nach der Formel:

$$\mathrm{St} = \frac{100(\mathrm{E} + 2{,}0665\mathrm{A})}{100 + 1{,}0665\mathrm{A}} \qquad (20.5)$$

Der Stammwürzegehalt beträgt in Deutschland für Einfachbiere 2–5,5%, Schankbiere 7–8%, Vollbiere 11–14%, Starkbiere über 16%.

20.1.7.3 Säuren

Für den Genußwert und die Haltbarkeit wesentlich ist der Kohlensäuregehalt (0,36–0,44% bei untergärigen Bieren, bei Weißbier bis zu 0,6 bis 0,7%). Ein Kohlensäuregehalt unter 0,2% liefert schale Biere. Neben kleinen Mengen an Milch-, Essig-, Ameisen- und Bernsteinsäure enthält Bier 9,10,13- und 9,12,13-Trihydroxyoctadecensäuren. In fünf Sorten wurden 9,9 ± 2,1 mg/l gefunden; die 9(S), 12(S), 13(S)-Trihydroxy-10(E)-octadecensäure war die Hauptverbindung mit einem Anteil von 50–55% an den 16 Stereoisomeren. Der pH-Wert von Bier liegt zwischen 4,7 (dunkles Starkbier) und 4,1 (Weißbier).

20.1.7.4 Stickstoffverbindungen

Die Stickstoffsubstanz des Bieres (0,15 bis 0,75%) stammt vor allem aus den Eiweißstoffen des Ausgangsmaterials und der Hefe und besteht zum Teil aus Proteinen, die für die Kältetrübung verantwortlich sind, vorwiegend aber aus hochmolekularen Proteinabbauprodukten. An Aminosäuren kommen im Bier alle auch im Malz gefundenen vor. Dabei scheint die Glutaminsäure Bedeutung für den Biergeschmack zu haben. Auch flüchtige Amine finden sich.

20.1.7.5 Kohlenhydrate

Der Gehalt an Kohlenhydraten liegt bei etwa 3–5%, bei manchen Starkbieren und Malzbieren erheblich höher. Neben Dextrinen, Mono- und Oligosacchariden (Maltotriose, Maltose u.a.) finden sich auch Pentosane. Glycerin ist im Bier normalerweise zu 0,2–0,3% enthalten.

20.1.7.6 Mineralstoffe

Die Mineralstoffe (0,3–0,4%) bestehen vorwiegend aus Kalium und Phosphat, daneben aus Calcium, Magnesium, Eisen, Chlorid, Sulfat und Silikat.

20.1.7.7 Vitamine

Vitamine, vor allem solche der B-Gruppe (Vitamin B_1 und B_2, Nicotinsäure, Pyridoxin und Pantothensäure), finden sich gleichfalls in den verschiedenen Bieren.

20.1.7.8 Aromastoffe

Für Pilsener Bier als Beispiel sind die Aromastoffe in Tab. 20.6 angegeben. Eine entsprechende Mischung dieser Verbindungen gelöst in Wasser, dessen pH mit Kohlensäure auf den Wert 4,3 eingestellt ist, reproduziert das Aroma. Dies unterstreicht, daß die wesentlichen Aromastoffe dieser Biersorte analytisch erfaßt werden können. Aus dem Hopfen stammen (R)-Linalool und Ethyl-4-methylpentanoat, die beim Kochen der Würze in das Bier übergehen.
Die Geruchs- und Geschmacksstoffe bestimmen wesentlich den Typ des Bieres. So wird der bittere Geschmack der Pilsener Biere durch relativ hohe Konzentrationen an Isohumolonen und Humulenen (einschl. Oxidationsprodukte) hervorgerufen, während größere Mengen Furaneol die Karamelnote dunkler Biere ergeben.
Bei der Herstellung von alkoholfreiem Bier sinken die Konzentrationen wichtiger Aromastoffe (Tab. 20.7).

20.1.7.9 Schaumbildner

An der Schaumbildung sind Proteine, Polysaccharide und Bitterstoffe beteiligt. β-Glucane wirken durch Viskositätserhöhung schaumstabilisierend. Zusatz halbsynthetischer Polysaccharide, wie z.B. Propylenglykolalginat (4 g/hl), führt zu sehr stabilen Schäumen, die negativ zu bewerten sind. Lysophosphatidylcholine (LPC), die im Getreide als Amylose-Einschlußverbindungen (Stärkelipide: cf. 15.2.5) vorkommen, setzen die Schaumstabilität herab. Die Temperaturführung beim Maischprozeß reguliert die LPC-Konzentration, da sie das Aktivitätsverhältnis bestimmt zwischen der α-Amylase, die an der Freisetzung der LPC aus der Amylose mitwirkt, und der Phospholipase B, die den Abbau der LPC katalysiert. Temperaturen über 65 °C begünstigen die stabilere α-Amylase, so daß die LPC-Konzentration steigt.

Tabelle 20.6. Aromastoffe in Pilsener Bier

Verbindung	Konzentration (mg/l)	Aromawert[a]
Ethanol	4 080	1 639
(E)-ß-Damascenon	0,0023	575
(R)-Linalool	0,045	321
Acetaldehyd	5,1	204
Ethylbutanoat	0,198	198
Ethyl-2-methylpropanoat	0,0032	160
Ethyl-4-methylpentanoat	0,00028	93
Dimethylsulfid	0,059	59
3-Methylbutanol	49,6	50
2-Methylbutanol	14,4	45
Ethylhexanoat	0,205	41
4-Hydroxy-2 (oder 5)-ethyl-5 (oder 2)-methyl-3 (2H)-furanon	0,019	17
2-Phenylethanol	15,1	15
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	0,312	13
Diethoxyethan	0,050	10
3-Methylbutanal	0,004	10
3-Methyl-2-buten-1-thiol	0,00001	8
3-(Methylthio)propanol	0,991	4
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon	0,001	3
Buttersäure	1,8	2
Ethyloctanoat	0,160	2
3-Methylbuttersäure	0,855	1
4-Vinyl-2-methoxyphenol	0,137	1

[a] Aromawert: Quotient aus Konzentration und orthonasalem Geruchsschwellenwert der Substanz in Wasser.

20.1.8 Biertypen

Zu unterscheiden sind obergärige und untergärige Biere.

20.1.8.1 Obergärige Biere

Obergärige, deutsche Biere sind z.B. das auf 7–8% Stammwürze eingebraute, aus Gersten- und Weizenmalz mit Hefe und Milchsäurebakterien hergestellte Berliner Weißbier und die verwandte Leipziger Gose, die beide meist mit Fruchtsirup gesüßt getrunken werden, das aus schwach geräuchertem Gerstenmalz und wenig Weizenmalz

Tabelle 20.7. Aromastoffe in einem hellen Vollbier und einem alkoholfreien Bier

Verbindung	Vollbier (mg/l)	Alkoholfreies Bier (mg/l)
3-Methylbutanol	49,6	6,7
2-Phenylethanol	17,5	2,3
Ethylhexanoat	0,15	0,01
Ethylbutanoat	0,06	0,01
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	0,35	0,19
4-Vinylguajacol	0,52	0,13

nur mit Hefe vergorene Bayerische Weißbier, das aus Weizenmalz mit Rauchgeschmack hergestellte Grätzer Bier (7–8% Stammwürze) und das Malzbier (Karamelbier), ein dunkles, süßes und schwach gehopftes Vollbier. Bitterbiere, wie Kölsch und Düsseldorfer Altbier sind stark gehopfte Vollbiere. Obergärige Einfachbiere (Jungbier, Frischbier) sind schwach eingebraute, oft mit künstlichem Süßstoff gesüßte Biere. Braunschweiger Mumme ist nichtgehopfter Malzextrakt, der nicht nach einem Gärverfahren gewonnen wird und deshalb nicht als Bier oder bierähnliches Getränk gilt. Englische Biertypen haben Stammwürzegehalte bis zu 11–13%. Ein tief dunkelgefärbtes, stark eingebrautes und alkoholreiches Bier (bis zu 25% Stammwürze, über 6,5% Alkohol) ist Stout, in leichteren Sorten auch als Porter bezeichnet. Helle, stark gehopfte Biere sind das Pale Ale und das milder gehopfte, dunklere Mild Ale. Zusätze von Ingwerwurzelauszügen liefern Ingwerbiere (Ginger Ale). Obergärige Biere belgischer Herkunft von langer Lagerzeit sind Lambic und Faro.

20.1.8.2 Untergärige Biere

Sie zeigen wesentlich erhöhte Lagerfähigkeit und werden als helle, mittelfarbige oder dunkle Biere hergestellt.
Pilsener Bier als Prototyp der hellen Qualitätsbiere ist ein ausgesprochenes Hopfenbier mit 11,8–12,7% Stammwürze im Gegensatz zum Dortmunder Typ, der stärker eingebraute, höher vergore-

ne und damit alkoholreichere Biere liefert. Lagerbiere (Norddeutsches Lagerbier) stehen in der Hopfengabe dem Dortmunder, im Stammwürzegehalt dem Pilsener Bier nahe. Münchner Biere sind dunkle, schwach gehopfte Biere, die unter Zusatz von 0,5–2% Farbmalz, oft auch von wenig Karamelmalz hergestellt sind. Sie schmecken süßlich und ausgesprochen malzaromatisch und enthalten 11–14% Stammwürze.
Die extraktreichen Biere werden auch als Exportbiere bezeichnet. Dunkle, neuerdings auch helle Spezialbiere (Bockbier, Salvator, Animator u.a.) enthalten als Starkbiere über 16% Stammwürze. Noch reicher an Farbmalzextraktstoffen und damit noch dunkler als die Münchner Biere sind die dunklen Nürnberger und Kulmbacher Biere. Als Beispiel eines mittelfarbigen, ohne Mitverwendung von Farbmalz aus Münchner Malz hergestellten Bieres sei das Märzenbier genannt (im Mittel 13,8% Stammwürze).

20.1.8.3 Diätbiere

Sie weisen hohen Vergärungsgrad auf und enthalten fast keine den Diabetiker belastenden Kohlenhydrate. Sie werden nach speziellen Gärführungen hergestellt und haben dadurch zunächst einen relativ hohen Alkoholgehalt, der aber vielfach anschließend auf für normale Biere typische Werte herabgesetzt wird.

20.1.8.4 Alkoholfreie Biere

Zur Herstellung alkoholfreier Biere wird der Alkoholgehalt eines normalen Bieres (unter- oder obergärig, hell oder dunkel) durch Umkehrosmose (cf. 18.2.10.3) oder Destillation im Vakuum bei ca. 40 °C weitgehend ($\leq$ 0,5 Vol-%) entfernt. Der Einfluß auf das Aroma ist unter 20.1.7.8 dargestellt.

20.1.8.5 Übersee-Exportbiere

Sie können den verschiedensten Typen entstammen. Sie werden meist pasteurisiert und zur weitgehenden Entfernung von Eiweißstoffen mit mechanisch wirkenden Fällungs- oder Adsorptionsmitteln (Tannin, Bentoniterden) oder mit proteolytischen Enzympräparaten behandelt, die hochmolekulare Eiweißstoffe zu löslichen Spaltprodukten abbauen und solche Biere auch bei langem Transport und in der Kälte trübungsfest machen (*chill proofing*).

20.1.9 Biergeschmack und Bierfehler

Das Geschmacks- und Geruchsprofil eines Bieres einschließlich möglicher Aromafehler kann mit den in Abb. 20.3 angegebenen 44 Begriffen, die zu 14 Oberbegriffen zusammengefaßt sind, detailliert beschrieben werden. Neben einer Vielfalt von Begriffen für Geruchsnoten werden die Begriffe bitter, salzig, metallisch und alkalisch nur auf den Geschmack und die Begriffe sauer, süß, „Körper“ u.a. sowohl auf den Geschmack als auch auf den Geruch angewandt.
Neun der in Abb. 20.3 angegebenen Begriffe beschreiben bei einem guten Bier die wichtigsten Geruchs- und Geschmacksmerkmale (Tab. 20.8). Sie sind auch zur Unterscheidung von Biersorten geeignet (Tab. 20.8). Zum Biergeschmack tritt als wesentliches Kriterium die Schaumbildung, unterschieden nach Schaumvolumen (bedingt durch den Kohlensäuregehalt), Schaumdichte und insbesondere nach Schaumhaltigkeit (bedingt durch Eiweißabbauprodukte, Hopfenbitterstoffe und Pentosane). Schaumzerstörend wirken niedere Fettsäuren, die im Bierbukett vorkommen.
Bierfehler beeinträchtigen Geruch und Geschmack und werden durch unsachgemäße Herstellung und Lagerung verursacht. Als Geschmacksfehler ist z.B. ein unausgewogener, harter Bittergeschmack zu bewerten, der durch die Oxidation von Polyphenolen und von Hopfeninhaltsstoffen hervorgerufen wird. Schaler Geschmack rührt wie oben erwähnt von zu geringem Kohlensäuregehalt her. Diacetyl und Ethanal bedingen in Konzentrationen über 0,13 mg/l bzw. 25 mg/l einen Fehlgeschmack. Eine Gärbeschleunigung, z.B. durch intensives Rühren der Würze, steigert den Gehalt des Bieres an Diacetyl und an höheren Alkoholen und senkt den Gehalt an Estern und Säuren. Insgesamt wird das Aroma negativ beeinflußt. Höhere Konzentrationen an Ethanal können z.B. bei höheren Gärtemperaturen und bei höheren Hefekonzentrationen auftreten.

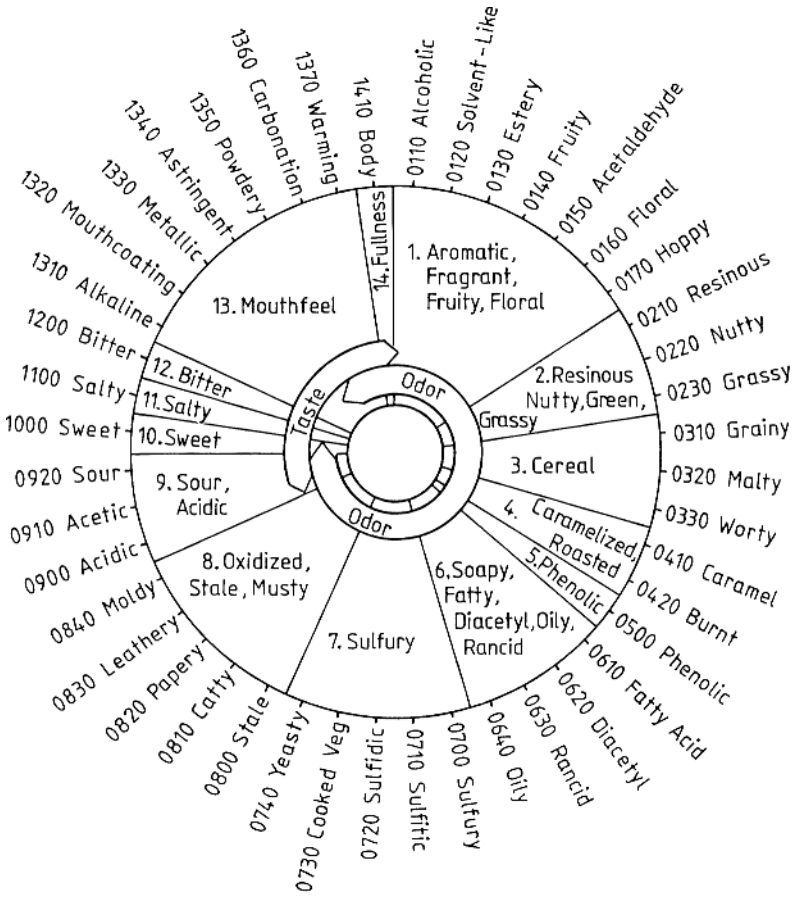


Abb. 20.3. Terminologie für die Beschreibung von Geruchs- und Geschmacksnoten bei Bier (*American Society of Brewing Chemist*.; nach *Meilgaard*, 1982)

Tabelle 20.8. Hauptmerkmale des Geruchs und Geschmacks von Biersorten

	Intensität[a]					
Geruch/Geschmack	Münchner	Pilsener	Pale Ale	U.S.-Lager	Stout[b]	Lambic
bitter	3–6	6–10	5–8	2–4	6–10	3–6
alkoholisch	2–4	3–4	3–4	3–5	3–5	3–6
Kohlensäure	3–4	3–4	1–3	4	3–4	3–5
Hopfennote	2–6	6–10	5–8	0,5–4	6–10	3–6
Karamelnote	4–8	0,5–2	3–5	0,5–1	6–100	1–3
Esternote	1–2	1–1,5	1–2	2–3	2–3	3–5
süß	2–3	1–2	1–2	2–3	1–2	1–2
sauer	1–2	1–2	1–2	1–2	2–3	3–20
gekochtes Gemüse	1–2	1–3	0,2–0,8	1–3	0,2–0,8	1–10

[a] Semiquantitative Angaben auf der Basis von Aromawerten.
[b] Obergäriges engl. Starkbier mit einem Stammwürzegehalt bis zu 25%.

Bier ist ausgesprochen licht- und oxidationsempfindlich. Der Lichtgeschmack wird auf die Bildung von 3-Methyl-2-buten-1-thiol (cf. Tab. 5.5) zurückgeführt, das sich oberhalb von 0,3 μg/l unangenehm bemerkbar macht. Unterhalb dieser Konzentration gehört es zu den charakteristischen Aromastoffen. Durch enzymatische Peroxidation von Lipiden, die in der Würze enthalten sind, und durch nichtenzymatische Folgereaktionen beim Würzekochen entstehen die in Abb. 20.3 unter Nr. 8 aufgeführten Aromafehler.
Zur Bekämpfung oxidativ bedingter Farb- und Geschmacksfehler wird Zusatz von Ascorbinsäure oder von Glucoseoxidase/Katalase (cf. 2.7.2.1.1) empfohlen. Auch ein sauerstoffarmes Abfüllen ist deshalb von großer Bedeutung. Flaschenbier sollte nicht mehr als 1 mg O_2/l enthalten.
Unerwünschte Carbonylverbindungen, die im gelagerten Bier einen Altgeschmack hervorrufen können, werden durch Sulfit gebunden, das aus dem Hefestoffwechsel stammt. Hefen reduzieren das in der Würze vorkommende Sulfat zum Sulfit und Sufid, das dann bei der Biosynthese schwefelhaltiger Aminosäuren verbraucht wird. Kommt das Hefewachstum zum Stillstand, so wird überschüssiges Sulfit ausgeschieden, das die Stabilität des Bieres gegen oxidative Vorgänge erhöht.
Der sehr potente Aromastoff 3-Methyl-3-mercaptobutylformiat (cf. 5.3.2.5) kann einen Aromafehler hervorrufen, der als „catty“ (0810 in Abb. 20.3) bezeichnet wird. Auch Phenylacetaldehyd kann bei der Lagerung von Bier so stark ansteigen, daß es sich im Aroma unangenehm bemerkbar macht.
Bier kann sich bei der Lagerung eintrüben und es kann sich ein Bodensatz bilden. 40–75% der Trubstoffe sind Proteine und Polypeptide, die u.a. durch Ausbildung intermolekularer Disulfidbindungen, Komplexbildung mit Polyphenolen oder Reaktion mit Schwermetallionen (Cu, Fe, Sn) unlöslich geworden sind. Zu den weiteren Bestandteilen der Trubstoffe gehören Kohlenhydrate (2–15%), in erster Linie α- und β-Glucane. Über Maßnahmen zur Verhinderung einer Trübung cf. 20.1.8.5.
Unerwünschte Mikroorganismen, z.B. thermophile Milchsäurebakterien, Essigbakterien *(Acetobacter, Gluconobacter)* und Hefen, können auf verschiedenen Prozeßstufen (Maische, Gärung, Fertigprodukte) zu Störungen und Fehlern führen. Ein bekannter Aromafehler ist z.B. der Diacetylgeschmack.

20.2 Wein

20.2.1 Einführung

Wein ist das durch vollständige oder teilweise alkoholische Gärung von frischen, auch eingemaischten Weintrauben oder von Traubenmost erhaltene Getränk. Der Weinbau spielte in den Mittelmeerländern von alters her eine große Rolle und noch jetzt sind Italien, Frankreich und Spanien zu über 50% an der Weltproduktion von Wein beteiligt. Bedeutende Weinproduzenten sind heute aber auch die USA, Argentinien, Chile und Südafrika. Tabelle 20.9 orientiert über Weinproduktion und Weinverbrauch in verschiedenen Ländern. Abbildung 20.4 gibt einen Überblick über die einzelnen Verfahrensschritte bei der Weinherstellung.

20.2.2 Rebsorten

Von der europäischen Kulturrebe *Vitis vinifera* L. *subsp. sativa* ist eine große Zahl von Sorten bekannt. Sie werden u.a. veredelt auf reblausfesten Unterlagen angebaut, bei denen es sich meist um Kreuzungen verschiedener resistenter Wildformen nordamerikanischen Ursprungs handelt. Der Form nach gibt es rund- und langbeerige, groß-, mittel- und kleinbeerige Trauben, dem Verwendungszweck nach unterscheidet man Keltertrauben für Weiß- und Rotweine und Tafeltrauben (Eßtrauben), die in nördlichen Ländern in Gewächshäusern gezogen werden. Die Sorten können sich sowohl im Zuckergehalt, als auch im Aroma sehr voneinander unterscheiden. Tabelle 20.10 orientiert über wichtige Rebsorten Deutschlands und einige ihrer Merkmale, Tab. 20.11 über den Anteil der Hauptsorten an der gesamten Rebfläche, Tab. 20.12 schließlich über Rebsorten einiger anderer Länder.

Tabelle 20.9. Weinproduktion 1996 und 2003 (1 000 t), Weinanbaufläche (1993, 1 000 ha) und Weinverbrauch (pro Kopf in Liter)

Erdteil	Wein (1996, 2003)		Rebfläche (1993)
Welt	26 842	27 126	8 281
Afrika	1 071	907	347
Amerika, Nord-, Mittel-	2 065	2 537	793
Amerika, Süd-	2 442	2 174	
Asien	916	1 563	1 385
Europa	19 708	18 636	5 686
Ozeanien	640	1 310	700

Land	Wein (1996)	Weinanbaufläche (1993)	Weinverbrauch		
			(1971)	(1993)	(1997)
Italien	6 000	981	111	61	54
Frankreich	5 897	942	107	64	60
Spanien	2 883	1 370	60	39	38
USA	1 864	325	5	6	–
Argentinien	1 710	205	85	48	–
Deutschland	1 200	106	18	23	23
Südafrika	950	–	–	–	–
Portugal	713	370	91	55	53
Australien	584	63	–	–	–
Rumänien	550	251	23	55	–
$\sum$(%)[a]	83				

[a] Weltproduktion = 100%.

Spitzensorten für Weißweine sind:

- *Riesling*, in Deutschland heimisch und an Mosel, Rhein, Nahe und in der Pfalz besonders gut gedeihend,
- *Traminer*, im Elsaß, in Baden, in der Pfalz und in Österreich viel angebaut,
- *Ruländer* (Grauer Burgunder, Pinot gris), im Elsaß, am Kaiserstuhl, in Burgund und in Ungarn eine Rolle spielend,
- *Kerner*, eine früh reifende, dem Riesling in Ausgewogenheit nahekommende Sorte.
- *Sémillon blanc*, zusammen mit Sauvignon und gegebenenfalls auch mit Muscadel die Sauternes-Weine des Gebietes um Bordeaux liefernd,
- *Sauvignon*, neben der genannten Verwendung, z.B. im Loire-Gebiet auch zu eigenständigen Weinen verarbeitet,
- *Weißburgunder* (Pinot blanc), die weißen Weine Burgunds (Chablis, Meursault, Puligny-Montrachet) liefernd,
- *Chardonnay*, mit Weißburgunder verwandt und z.B. in der Champagne gebaut,
- *Auxerrois*, ebenfalls mit Weißburgunder verwandt.

Rebsorten für gute Weißweine sind darüber hinaus:

- *Muskateller* und *Muskat-Ottonel*, die besonders bukettreich sind,
- *Furmint*, die Rebsorte des ungarischen Tokajers,
- *Silvaner*, in der Pfalz, in Rheinhessen und Franken eine Rolle spielend,
- *Müller-Thurgau*, eine in der Ostschweiz und in Deutschland viel angebaute Kreuzung Riesling × Silvaner, die heute als Selbstkreuzung Riesling × Riesling angesehen wird,
- *Gutedel* (Chasselas, Fendant, Dorin), in Baden, im Elsaß, in der Westschweiz und in Frankreich häufig anzutreffen,
- *Scheurebe*, eine in Deutschland beliebte Kreuzung Silvaner × Riesling,

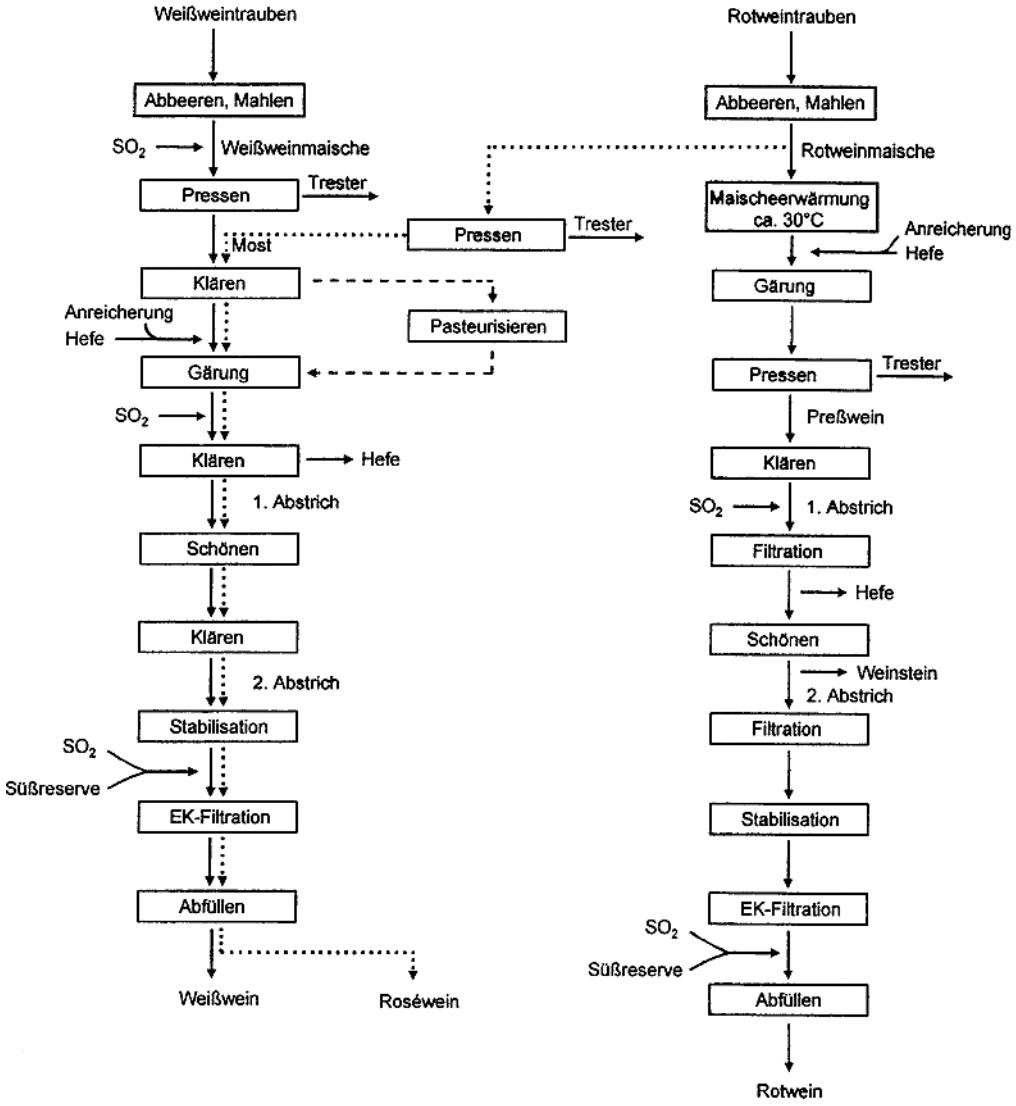


Abb. 20.4. Herstellung von Wein

- *Morio-Muskat*, eine sehr bukettreiche Sorte,
- *Veltliner*, in Österreich von Bedeutung, ebenso wie
- *Zierfandler*.

Rebsorten für Spitzenrotweine sind:

- *Blauer Spätburgunder* (Pinot noir), die berühmten Rotweine der Cote d'Or Burgunds liefernd und in Deutschland an der Ahr und in Baden gebaut,
- *Cabernet Sauvignon*,
- *Carbernet franc*,
- *Merlot*, die im gemischten Satz angebaut werden und die berühmten Rotweine des Gebietes um Bordeaux ergeben.

Andere rote Rebsorten sind:

- *Gamay*, in den südlichen Gebieten Burgunds, im Beaujolais und Maconnais angebaut,
- *Müllerrebe* (Pinot meunier, Schwarzriesling), in der Champagne, in Württemberg und Baden von Bedeutung,

Tabelle 20.10. Wichtige deutsche Rebsorten

Sorte	Kreuzung (Mutter × Vater)[a]	Weinart[b]	Säure[c]	Mostgewicht[d]	Reife[e]	Ertrag[f]	Bemerkungen zum Wein
Weißweinsorten							
Albalonga	(Sil × Rie) × Rie	M	3	3	2	3	vornehm, fruchtig, rassig, elegant
Auxerrois	Eig		2	2	4	3	lebhaftes, vornehmes Bukett
Bacchus	(Sil × Rie) × Mül	M	2	2	3	3	blumig, dezenter Muskatton
Burgunder, Weißer	Eig		3	2	4	2	vollmundig, fein aromatisch, neutraler als Ruländer
Ehrenfelser	Rie × Sil	R	2	2	5	2	feine Säure, fruchtig, rieslingähnlich
Elbling, Weißer	Eig		3	1	6	3	leicht, körperarm, ohne Bukett
Faberrebe	Bur × Mül	M		2	2	3	elegant, fruchtig, frisch
Findling	Eig		2	2	1	2	angenehm, dezent
Freisamer	Sil × Rul	S	2	2		3	frisch, leicht, harmonisch
Gutedel, Weißer	Eig		1	1	3	3	leicht, ansprechend, süffig, mild, wenig Bukett
Huxelrebe	Gut × MuC	M	2	2	2	3	reif, rassig, dezentes Muskatbukett
Kanzler	Mül × Sil	S	2	2			körperreich, fein, rassig
Kerner	Tro × Rie	R	2	2	4	2	frisch, rassig, feines Bukett, rieslingähnlich
Mariensteiner	Sil × (Sil × Rie)	S	2	2		3	rassig, säurebetont, körperreich, schwaches Pfirsichbukett
Morio-Muskat	Sil × Bur	B	2	1	3	3	kräftiges Muskatbukett
Müller-Thurgau	Eig		2	1	2	3	mild, frisch, feiner Muskatgeschmack
Muskateller	Eig	B	2	2	5	1–2	leicht, rassig, kräftiges, feines Muskatbukett
Muskat-Ottonel	Eig	B	2	2		2	gefällig, kräftiges, sehr feines Muskatbukett
Nobling	Sil × Gut	S	2	2	2	2	fruchtig, körperreich, feines Bukett
Optima	(Sil x Rie) × Mül	R, A	2	3	2	2	elegant, rassig, duftiges Bukett
Ortega	Mül × (Mad × Tra)	B	2	3	1	1	feines, pfirsichartiges Bukett, harmonisch
Perle	Tra × Mül	T	1	2	3	3	leicht, mild, blumig
Regner	Lug × Gam	M	2–3	2		3	frisch, rassig, intensives Muskatbukett
Reichensteiner	Mül × (Mad × Cal)	S	2–3	2		3	neutral
Rieslaner	Sil × Rie	R	3	2–3		1	fruchtig, gehaltvoll, rassig (bei > 90 ° Ö)
Riesling, Weißer	Eig		3	1	5	2	frisch, rassig, elegant, würzig, sehr fruchtig, sehr blumig, vornehmes Bukett
Ruländer (Grauer Burgunder)	Eig		2	2	3	3	feurig, gehaltvoll, körperreich, zartes Bukett
Scheurebe	Sil × Rie	R	3	2	4	3	kräftig, fruchtig, körperreich, Bukett nach schwarzer Johannisbeere
Schönburger	Bus × (Cha × MuH)	T		2	5	2	feines, zartes Muskatbukett
Septimer	Tra × Mül	T	1	2–3	2	1–2	mild, weich, kräftig, traminerartiges Bukett
Siegerrebe	Mad × Tra	B	1	3	1	1	extrem starkes Bukett von feiner Art
Silvaner, Grüner	Eig		2	1	4	3	mild, lieblich, angenehm, mundig, feinfruchtig
Traminer, Roter/ Gewürztraminer (Clevner)	Eig		2	2	4	1	starkes, langanhaltendes Bukett
Würzer	Tra × Mül	T	2–3	2	3	2–3	frisch, rassig, fruchtig, feines Gewürztraminer- und Muskatbukett

Tabelle 20.10. (Fortsetzung)

Sorte	Kreuzung (Mutter × Vater)[a]	Wein-art[b]	Säure[c]	Most-gewicht[d]	Reife[e]	Ertrag[f]	Bemerkungen zum Wein
Rotweinsorten							
Burgunder, Blauer Spät-	Eig		2–3	2	4	2–3	vollmundig, samtig kräftig, feingewürzt, dunkelrot, weiches, volles Bukett
Burgunder, Blauer Früh-	Eig			3		1	braunrot, zarter Burgunder-ton, feiner Duft, vornehm
Deckrot	Rul × Fär		4	1–2	4	3	tiefrot, Deckwein
Domina	Por × Bus						liefrot, kräftig, füllig
Dornfelder	(Buf × Tro) × (Por × Lim)		2	2	3	3	gehaltvoll, rund, kräftig, farbstark
Dunkelfelder	Fär × Cal				1		tiefrot, Deckwein
Helfensteiner	Buf × Tro			2	5	2–3	gefällig, neutral, saftig-kräftig
Heroldrebe	Por × Lim						leicht, rassig, neutral, gerbstoff-
Kolor	Bus × Fär		4			2	betonttiefrot, Deckwein
Limberger, Blauer	Eig		2	2	5	2	charaktervoll, fruchtig, feinherb, frisch, bläulich-rot, violett schimmernd
Müllerrebe (Schwarzriesling)	Eig		2	2	4	2	ähnlich Spätburgunder, aber nicht so gut
Muskat-Trollinger	Tro × Mus (?)				5	3	hellrot, zart, elegant
Portugieser, Blauer	Eig		2	1–2	1	3	mild, neutral, bukettarm, bläulich-rot
Rotberger	Tro × Rie						herzhaft saftige Rosés
Samtrot	Eig		2	3		2	fein, zart, samtig, rubin- bis dunkelrot
Trollinger, Blauer	Eig		2	2		3	mild, hellrot, frisch, leicht, pikant, herzhaft

[a] Buf: Blauer Frühburgunder, Bur: Weißer Burgunder, Bus: Blauer Spätburgunder, Cal: Calabreser Frölich, Cha: Chásselas rosa, Eig: Eigenständige Sorte, Fär: Färbertraube (Teinturier), Gam: Gamay früh, Gut: Weißer Gutedel, Lim: Blauer Limberger, Lug: Luglienca bianca, Mad: Madeleine angevine, MuC: Muscat de Courtiller, Mül: Müller-Thurgau, MuH: Muscat de Hambourg, Mus: Muskateller, Por: Blauer Portugieser, Rie: Weißer Riesling, Rul: Ruländer, Sil: Grüner Silvaner, Tra: Traminer, Tro: Blauer Trollinger.

[b] R: Rieslinggruppe (rassiger, fruchtiger Wein mit deutlicher Säure)
S: Silvanergruppe (neutraler Wein ohne deutliches Bukett)
M: Müller-Thurgaugruppe (leichter, blumiger Wein mit dezentem Bukett)
T: Traminergruppe (Wein mit feinem Bukett)
B: Bukettgruppe (Wein mit kräftigem, aromatischen Bukett)
A: Auslesegruppe (Wein gehaltvoll, hochedel)

[c] 1: niedrig (ca. 5 g/l). 2: mittelhoch (ca. 5–10 g/l), 3: hoch (10–15 g/l), 4: sehr hoch (> 15 g/l).

[d] 1: 60–70° Oe, 2: 70–85° Oe, 3: > 85° Oe (cf. 20.2.3.3).

[e] 1: sehr früh (Anfang–Mitte Sept.), 2: früh (Mitte–Ende Sept.), 3: mittelfrüh (Ende Sept.–Anfang Okt.), 4: mittelspät (Anfang–Mitte Okt.), 5: spät (Mitte–Ende Okt.), 6: sehr spät (Ende Okt.–Anfang Nov.).

[f] 1: niedrig (60 hl/ha), 2: mittelhoch (60–80 hl/ha), 3: hoch (≥ 90 hl/ha).

- *Portugieser*, in der Pfalz, in Rheinhessen und in Württemberg anzutreffen,
- *Trollinger* (Vernatsch), u.a. in Südtirol und in Württemberg angebaut,
- *Limberger*, in Württemberg und Österreich zu finden,
- *Aramon*, die Weine des Midi liefernd,
- *Rossara*, in Südtirol viel gebaut.

Für die Kultur der Rebe notwendig sind mittlere Jahrestemperaturen von 10–12 °C; die mittlere Monatstemperatur soll von April bis Oktober

Tabelle 20.11. Anbau wichtiger Rebsorten in Deutschland

Rebsorte	Rebfläche 2005 in ha	
Weiße Rebsorten	64 500	(63,2%)
Riesling	20 794	(20,4%)
Müller-Thurgau	14 346	(14,1%)
Silvaner	5 383	(6,3%)
Kerner	4 253	(4,2%)
Grauburgunder (Ruländer)	4 211	(4,1%)
Weißburgunder	3 335	(3,3%)
Bacchus	2 205	(2,2%)
Scheurebe	1 864	(1,8%)
Gutedel	1 129	(1,1%)
Chardonnay	1 018	(1,0%)
Sonstige	5 962	(9,2%)
Rote Rebsorten	37 537	(36,8%)
Blauer Spätburgunder	11 660	(11,4%)
Dornfelder	8 259	(8,1%)
Blauer Portugieser	4 818	(4,7%)
Blauer Trollinger	2 543	(2,5%)
Schwarzriesling	2 459	(2,4%)
Regent	2 158	(2,1%)
Lemberger	1 612	(1,6%)
Sonstige	4 028	(10,7%)

nicht unter 15 °C liegen, womit die nördliche Grenze der Weinbaumöglichkeit etwa durch den 50. Grad n.B. gegeben ist. Die mögliche Höhenlage ist abhängig vom Klima (Ebenen Italiens, Spaniens und Portugals, sonnige Südhänge Deutschlands, am Ätna bis etwa 1 300 m, am Himalaya bis zu 2 700 m). Bodenpflege, Bodenbeschaffenheit und Witterung sind von entscheidender Bedeutung.

20.2.3 Traubenmost

20.2.3.1 Entwicklung und Lese der Trauben

Nach Blüte und Befruchtung beginnen die Beeren bis Mitte oder Ende August zu wachsen, bleiben aber grün und hart. Der Säuregehalt ist hoch, der Zuckergehalt noch niedrig. Mit einsetzender Reife geht die Farbe in gelbgrün bzw. blaurot über, der Zuckergehalt steigt stark, der Säuregehalt sinkt, ebenso der Wassergehalt (Abb. 20.5).

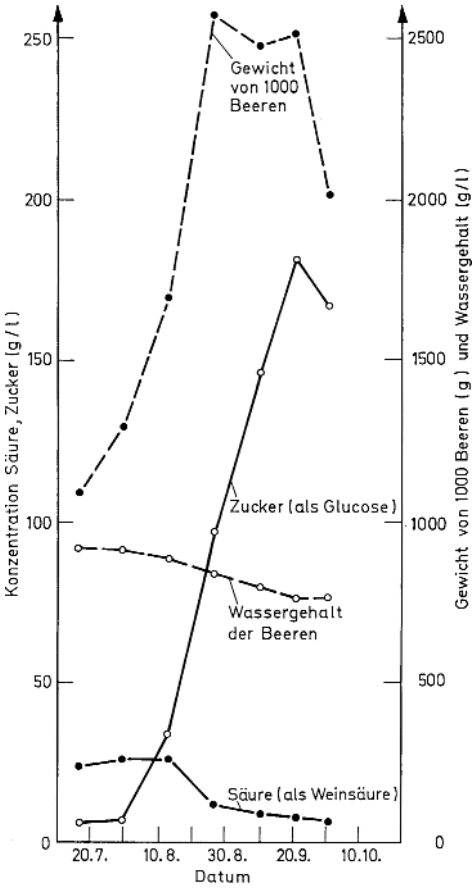


Abb. 20.5. Reifung von Silvaner. Säure (als Weinsäure), Zucker (als Glucose), Gewicht von 1 000 Beeren, Wassergehalt der Beeren

Die Ernte der Trauben erfolgt, wenn irgend möglich, im Stadium der Vollreife, etwa Mitte September bis Ende November, auch oft im Stadium der Überreife. Für die sehr arbeitsintensive Traubenlese werden in den USA und auch in Europa zunehmend Maschinen, sog. Traubenvollernter eingesetzt, die aber kein Sortieren der Trauben nach Reifegrad gestatten. Man unterscheidet Vorlese, Hauptlese und Spätlese. Die letztgenannte Bezeichnung dient in Deutschland auch als Qualifizierung der betreffenden, meist hochwertigen Weine. Besonders gut entwickelte Trauben edler Sorten aus guten Lagen werden getrennt auf Weine mit dem Prädikat Auslese verarbeitet. Läßt man die Trauben über die

Tabelle 20.12. Wichtige Rebsorten verschiedener Länder

Land	Rebsorte	Bemerkungen über Anbaugebiete und Qualität
Frankreich	*Weißweinsorten*	
	Aligoté	Bourgogne, einfache Qualität
	Chardonnay	Champagne, Bourgogne (Chablis, Montrachet, Pouilly), sehr gute Qualität
	Chenin blanc	Tourraine, Anjou, Loiregebiet
	Folle blanche	Grundstoff für Branntwein in Cognac und Armagnac
	Grenach blanc	Midi
	Melon blanc (Muscadet)	leicht, frisch, lieblich, leichtes Muskatbukett
	Muscadelle	Bourdeaux, Charente, zu 5–10% an Wein von Sauternes und Graves beteiligt
	Pinot blanc	Elsaß, Champagne, Loire, Cote d'Or
	Pinot gris	Elsaß
	Roussane (Rouselle)	Rhonegebiet, körperreich, lieblich, duftig
	Sauvignon blanc	Bordeaux, Gebiet von Loire und Cher, voll, rund, feines Bukett, mit Sémillon an Weinen von Sauternes beteiligt
	Sémillon blanc	wie Sauvignon, an Weinen von Sauternes beteiligt
	Rotweinsorten	
	Cabernet franc	Bordeaux, Loire-Gebiet, harmonisch, vollkommen, vornehm, kräftig, rassig, mit Cabernet Sauvignon und Merlot Bestandteil der Bordeaux-Weine
	Cabernet Sauvignon	wie Cabernet Franc, tief gedeckt, bukettreich, auserlesene Qualität
	Carignan	Rhonegebiet, Midi, Provence
	Cot (Malbec)	Bordeaux, eine der besten Rebsorten
	Cinsaut	Südfrankreich
	Grenache noir	Südfrankreich
	Gamay noir	Beaujolais, Maconnais, fruchtig, frisch, angenehm
	Malbec	Bordeaux, wertvolle Rebe, Ergänzung zu Cabernet Sauvignon, an Bordeaux-Weinen beteiligt
	Merlot	Bordeaux, körperreich, vollmundig, mild, wie Cabernet Franc und Cabernet Sauvignon, Bestandteil der Bordeaux-Weine
	Petit Verdot	Bordeuax, an Bordeaux-Weinen beteiligt, gerbstoffreich
	Pinot noir	Bourgogne, Weine der Cote d'Or
	Syrah	Südfrankreich
Italien	*Weißweinsorten*	
	Malvasia bianca	wichtige Sorte in ganz Italien
	Moscato	vorwiegend im Norden, Wein des Asti-Gebietes
	Trebbiano	weit verbreitet in ganz Italien
	Vermentino	italienische Riviera, sehr guter Weißwein
	Terlaner	Südtirol
	Rotweinsorten	
	Aleatico	weit verbreitet in ganz Italien
	Barbera	eine der wichtigsten Sorten
	Freisa	Piemont, Vercelli, eine der besten Sorten Italiens

Tabelle 20.12. (Fortsetzung)

Land	Rebsorte	Bemerkungen über Anbaugebiete und Qualität
	Vernatsch (Trollinger)	Bozen, Trient, Como
	Lagrein	Südtirol
	Merlot	
	Nebbiolo	Piemont, Lombardei, vorzügliche Sorte
	Pino nero	Norditalien bis Rom
	Sangiovese	Toscana bis Latium, Hauptbestandteil von Chiantiweinen
Österreich	*Weißweinsorten*	
	Müller-Thurgau	
	Muskat-Ottonel	
	Neuburger	ausgeprägtes Sortenbukett, angenehme Säure
	Rheinriesling	
	Rotgipfler	fruchtig, bukettreich, rassig, vollmundig, mit Zierfandler an Gumpoldskirchner Weinen beteiligt
	Sylvaner	
	Traminer	
	Veltliner, Grüner	ansprechend, frisch, angenehmes Bukett
	Veltliner, Roter	fruchtig, feines Bukett
	Veltliner, Frühroter (Malvasier)	
	Welschriesling	mild, feines Bukett
	Zierfandler, Roter	feurig, würzig, charakteristisches Sortenbukett
	Rotweinsorten	
	Spätburgunder, Blauer	
	Blaufränkisch (Limberger)	
	Portugieser, Blauer	
	Sankt Laurent	kräftige, tiefrote Farbe, feines Bordeaux-Bukett
	Zweigelt	Limberger × St. Laurent
Schweiz	*Weißweinsorten*	
	Gutedel (Chasselas, Fendant Dorin)	Hauptrebsorte
	Marsanne Blanche (Hermitage) Riesling	weich, feines Bukett
	Müller-Thurgau	wichtigste Sorte der Ostschweiz
	Johannisberg (Grüner Silvaner)	
	Rotweinsorten	
	Pinot noir	
	Gamay	Westschweiz
	Merlot	Tessin
Ungarn	*Weißweinsorten*	
	Furmint, Gelber	an Tokayer beteiligt
	Rotweinsorten	
	Kadarka	gehört zu den wichtigsten Rotweinsorten Ungarns

Vollreife hinaus (zuweilen nach vorzeitiger Knickung der Stiele) am Stock eintrocknen, so erhält man Beeren- bzw. Trockenbeerenauslesen (Ausbruchweine). In manchen Gegenden (Tirol, Trentino) werden die Trauben auf Stroh oder Schilf zum Schrumpfen gebracht und liefern dann die Strohweine. Trauben im Zustand der Edelfäule, hervorgerufen durch den Pilz *Botrytis cinerea*, bringen gleichfalls die schon genannten Ausbruchweine. Gefrieren reifer Trauben am Stock (bei –6 °C bis –8 °C geerntet und im gefrorenen Zustand gepreßt) liefert Eismoste, die (durch Ausfrieren des Wassers) zucker- und säurereich sind und zu edlen Weinen führen können.

20.2.3.2 Gewinnung und Behandlung des Mostes

Nach der zum richtigen Zeitpunkt fachgerecht ausgeführten Lese werden die Trauben maschinell abgebeert und zwischen Gummiquetschwalzen vermahlen. Die so gewonnene Maische wird in mechanischen, z.T. kontinuierlich arbeitenden Keltern (Spindel-, Schneckenpressen) oder hydraulischen bzw. pneumatischen Pressen (meist Packpressen) abgepreßt, wobei der Most (Ausbeute ca. 75–85%) vom Trester getrennt wird.

Bei Rotweinen werden Saft und Trester zunächst gemeinsam vergoren (Maischegärung), da die roten und blauen Farbstoffe (Anthocyane) in der Schale lokalisiert sind und erst während der Gärung in Lösung gehen. Daneben sind Verfahren zum thermischen oder enzymatischen Aufschluß bekannt. Werden blaue Trauben so wie die weißen gekeltert und vergoren, erhält man schwach rosa gefärbten Wein (Rosé, Weißherbst). Die gemeinsame Verarbeitung von weißen und blauen Trauben liefert Rotling (Schillerwein). Die als Trester zurückbleibenden Stiele, Schalen und Kerne dienen als Futter- und Düngemittel.

Der frische, noch süße Most kann zur Unterdrückung oxidativer Verfärbung und unerwünschter Mikroorganismen geschwefelt (50 mg SO_2/l) und zur Entfernung von Geruchs- und Geschmacksabweichungen mit Aktivkohle behandelt werden. Bei einwandfreiem Material und Einsatz von Reinzuchthefen wird meist auf die Schwefelung vor der Gärung verzichtet.

Zur Klärung des Mostes werden Hochleistungsklärseparatoren mit selbstentleerender Trommel eingesetzt. Zur Vorabscheidung grober Feststoffe ist häufig ein Drehbürstensieb vorgeschaltet. Gegebenenfalls wird der Most durch Kurzzeiterhitzen (87 °C/2 min) pasteurisiert.

Die Zuckerung und die Entsäuerung von Most werden unter 20.2.5.4 besprochen.

20.2.3.3 Zusammensetzung des Mostes

Tab. 20.13 orientiert über die durchschnittliche Zusammensetzung von Traubenmost. Für die Bewertung eines Traubenmostes ist seine relative Dichte D bei 20 °C maßgebend, die mit einem speziellen Ärometer (Mostwaage) gemessen wird. Das Mostgewicht M, angegeben in Grad Oechsle, wird direkt abgelesen.

$$\mathrm{M}\,[^{\circ}\mathrm{Oe}] = (\mathrm{D} - 1) \times 10^3 \qquad (20.6)$$

Entsprechend hat ein Most mit D = 1,080 ein M von 80°Oe. Traditionell werden in Deutschland die Qualitätsstufen für Wein über das Mostgewicht definiert, z.B. (°Oe): Kabinett (70–73), Spätlese (85–90), Auslese (92–100), Beerenauslese (120). International ist der natürliche Alkoholgehalt ein Merkmal für Qualität. Für den deutschen Wein sind entsprechende Werte in Tab. 20.14 angegeben.

Da die Dichte des Mostes in erster Linie vom Zuckergehalt c abhängig ist, kann er mit Hilfe folgender Formel geschätzt werden.

$$\mathrm{c}\,[\%] = (^1/_4 \times {}^{\circ}\mathrm{Oe}) - 3 \qquad (20.7)$$

Ein Most von 100° Oe enthält demnach etwa 22% Zucker.

Tabelle 20.13. Durchschnittliche Zusammensetzung von Traubenmost

Bestandteil	Menge (g/l)
Wasser	780–850
Zucker (als Glucose)	120–250
Säuren (als Weinsäure)	6–14
N-Verbindungen	0,5–1
Mineralstoffe	2,5–3,5

Tabelle 20.14. Qualitätsstufen und natürliche Mindestalkoholgehalte deutscher Weine

Qualitätsstufe	Mindestalkoholgehalt	
	Zone A[a]	Zone B[a]
Tafelwein	5,0	6,0
Landwein	5,5	6,5
Qualitätswein	7,0[b]	8,0
Qualitätswein mit Prädikat		
– Kabinett	9,5[c]	10,0
– Spätlese	10,0	11,4
– Auslese	11,1	13,4
– Beerenauslese	15,3	17,5
– Eiswein	15,3	17,5
– Trockenbeeren	21,5	21,5

[a] Weinanbaugebiet: Deutschland ohne Baden (Zone A), Baden (Zone B).
[b] Teilweise 6,0.
[c] Teilweise 9,0.

20.2.3.3.1 Kohlenhydrate

Reife Trauben enthalten Glucose und Fructose in etwa gleichen Mengen; in überreifen oder edelfaulen Trauben überwiegt Fructose. Außerdem kommen vor: L-Arabinose (ca. 1 g/l), Rhamnose (bis ca. 400 mg/l), Galactose (bis. ca. 200 mg/l), D-Ribose (ca. 100 mg/l), D-Xylose (ca. 100 mg/l), Mannose (bis ca. 50 mg/l). Saccharose (ca. 10 g/l) ist nur nachweisbar, wenn die Saccharase beim Keltern inhibiert wird. Weitere Oligosaccharide: Raffinose (bis ca. 200 mg/l), Maltose (ca. 20 mg/l), Melezitose (ca. 100 mg/l), Stachyose (ca. 150 mg/l). In geringer Menge kommen Pektine (0,12 bis 0,15%) und Pentosane vor.

20.2.3.3.2 Säuren

Die Hauptsäuren des Mostes sind Weinsäure und Äpfelsäure. Bernsteinsäure, Citronensäure und einige andere Säuren (cf. 18.1.2.4 und 20.2.6.5) treten stark zurück. In guten, reifen Jahrgängen hat Weinsäure einen Anteil von 65–70% an der titrierbaren Säure, in unreifen Jahrgängen geht der Anteil auf 35–40% zurück, so daß Äpfelsäure überwiegt. Der gute Jahrgang 1911 enthielt z.B. 3,1 g/l Äpfelsäure und 6,4 g/l Weinsäure, der geringe Jahrgang 1912 dagegen 10,7 g/l Äpfelsäure und 6,0 g/l Weinsäure.

20.2.3.3.3 Stickstoffverbindungen

Proteine, darunter verschiedene Enzyme, Peptide und Aminosäuren sind in geringer Menge vorhanden (cf. 18.1.2.1).

20.2.3.3.4 Lipide

Der Gehalt des Mostes an Lipiden liegt bei 0,01 g/l.

20.2.3.3.5 Phenolische Verbindungen

Gerbstoffe sind vorwiegend in Stielen, Schalen und Kernen enthalten. Bei vorsichtiger Gewinnung ist der Gerbstoffgehalt weißer Moste mit $\leq$ 0,2 g/l gering. Rotweine enthalten dagegen 1–2,5 g/l und mehr. Bei weißen Trauben tragen Quercetin, dessen 3-Rhamnosid Quercitrin und Carotinoide zur Farbe bei. Freie (unveresterte) Anthocyanidin-3-glucoside mit Malvidin-3-glucosid (40–90% der Anthocyane) als dominierender Verbindung stellen den Hauptteil der Farbpigmente europäischer Rotweinreben. Bei Kreuzungen mit amerikanischen Rebsorten (sog. Hybride) kommen neben den 3-Monoglucosiden auch Anthocyanidin-3,5-diglucoside vor.
β-Glucosidasen, die aus der Hefe stammen, hydrolysieren während der Gärung die freien Anthocyanidinglucoside zu den instabilen Aglyconen. Analytisch von besonderem Interesse sind die als Nebenkomponenten vorkommenden, mit Essigsäure, p-Cumarsäure oder Kaffeesäure acylierten Anthocyanglucoside, die von den Hydrolasen nicht angegriffen werden und leicht mit der RP-HPLC getrennt werden können. Das Spektrum dieser Farbstoffe steht in Beziehung zur Rebsorte, z.B. enthält die Sorte Cabernet Sauvignon etwa dreimal soviel Malvidin-3-acetylglucosid wie Malvidin-3-cumarylglucosid. Allerdings nehmen auch die acylierten Anthocyane infolge von Oxidations- und Kondensationsreaktionen mit der Zeit ab, so daß ihr Nachweis bei Weinen, die älter als 2–3 Jahre sind, zunehmend erschwert ist.
Cyanidin-3-glucosid ist als Indikator für Kirschweine geeignet, die einem Wein zur Intensivierung der roten Farbe zugesetzt worden sind.

20.2.3.3.6 Mineralstoffe

Most enthält vorwiegend Kalium, gefolgt von Calcium, Magnesium, Natrium und Eisen. Wichtige Anionen sind Phosphat, Sulfat, Silikat und Chlorid.

20.2.3.3.7 Aromastoffe

Die Aromastoffe des Mostes werden zusammen mit denen des Weines behandelt (cf. 20.2.6.9).

20.2.4 Gärung

Die Weingärung erfolgt entweder spontan durch verschiedene, an der Beerenoberfläche sitzende Hefen, meist aber durch Zugabe von Reinzuchthefen, gegebenenfalls nach vorhergehender Pasteurisation des Mostes. Wilde Formen sind insbesondere *Saccharomyces apiculatus* und *exiguus*, Reinhefen entstammen der Art *Saccharomyces cerevisiae, var. ellipsoideus* oder *pastorianus*. Die Reinhefearten zeigen recht verschiedene Aktivität. Benutzt werden hochvergärende Stämme, die hohe Alkoholausbeuten (bis 145 g/l) liefern und solche, die bei hohem Endvergärungsgrad resistent gegen Gerbstoffe sind (für Rotwein). Andere Hefetypen sind „Sulfithefen", die gegen schweflige Säure geringe Empfindlichkeit zeigen, „Kaltgärhefen", die bei niedrigen Temperaturen gärwirksam bleiben und schließlich Spezialhefen der Schaumweinherstellung, die dichten, körnigen und daher leicht abtrennbaren Trub liefern. Hefeansätze dieser Arten (5–10 g Trockenhefe pro Hektoliter Most) werden zu dem in Gärbehälter (Eichenholzfässer, Tanks aus Chrom-Nickel-Stahl mit Glas, Emaille oder Kunststoff ausgekleidet) abgefüllten Most gegeben. Der Most muß gezügelt, d.h. langsam (bis 21 Tage) und kühl (unter 20 °C bei Weißwein, 20–24 °C bei Rotwein) vergären. Der Gärverlauf wird durch schweflige Säure beeinflußt: 100 mg/l SO_2 verzögern den Beginn der Gärung um 3 Tage, 200 mg/l SO_2 um 3 Wochen.

Zum Schutz gegen Lufteinwirkung (Braunwerden), Fremdinfektion (Essigsäurebakterien) und zur Erhaltung der Kohlensäure wird der Flüssigkeitsverlust im Gärbehälter durch Nachfüllen gleichartigen Weines ausgeglichen. Am Ende der Hauptgärung, die in 5–7 Tagen

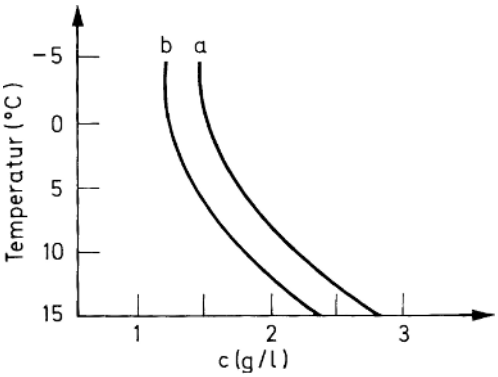


Abb. 20.6. Löslichkeit von Weinstein in Wein in Abhängigkeit von Temperatur und Ethanolkonzentration. *a*: 8 Vol.-%, *b*: 12 Vol.-% (nach *Vogt*, 1974)

abläuft, ist der Zucker weitgehend zu Alkohol vergoren, Eiweiß-, Pektin- und Gerbstoffe, außerdem Tartrate und Zellfragmente scheiden sich zusammen mit der Hefe als Bodensatz ab (Weingeläger, Trub, Drusen). Die Ausscheidung eines Teils der Weinsäure als Weinstein (Gemisch aus K-Hydrogentartrat und Ca-Tartrat) hängt von Temperatur, Alkoholgehalt und pH-Wert ab (Abb. 20.6). Durch einen Zusatz von Metaweinsäure (bis 100 mg/l), die durch Erhitzen von Weinsäure über den Schmelzpunkt gewonnen wird, kann die Kristallisation von Weinstein verlangsamt werden. Der Zusatz erfolgt direkt vor der Flaschenfüllung. Es wird eine Weinsteinstabilität von 6–9 Monaten erreicht. Dann geht die Metaweinsäure langsam in Weinsäure über. Der noch vorhandene, nicht vergorene Zucker (Restsüße) wird gegebenenfalls durch Unterbindung der Nachgärung mit schwefliger Säure erhalten. Je nach Hefeart kommt die Gärung bei 12–15 Vol-% an Ethanol zum Stillstand.

Der junge Wein, in einigen Gegenden als „Federweißer" oder „Sauser" mit der Hefe getrunken, wird nach der Hauptgärung meist über Klärseparatoren aus dem Gärtank abgezogen.

Rotweinmaischen werden auf den Trestern bei etwas höherer Temperatur nach verschiedenen Verfahren, vielfach in geschlossenen, doppelwandigen, emaillierten Stahltanks vergoren. Beim Ablassen von der Maische wird der bessere Wirzwein und durch anschließendes Auspressen herber Preßwein erhalten. Der junge

Wein darf nicht länger als für eine ausreichende Farbstofflösung notwendig auf der Maische verbleiben, da er sonst zu gerbstoffreich und rauh wird. In größeren Betrieben erfolgt die Farbstofflösung im allgemeinen nicht durch Maischegärung, sondern durch das erwähnte Erhitzen der Maische (cf. 20.2.3.2).
Die Rückstände der Gärung (Geläger) werden auf Hefepreßwein oder Hefebranntwein, auf Weinöl (für Branntweinessenzen) und auf Weinsäure verarbeitet. Die Rückstände sind ein ausgezeichnetes Futter- und Düngemittel. Tresterwein, der durch Vergären von Zuckerwasser auf ausgepreßten Trestern gewonnen wird (Petiotisieren), wird nur als Haustrunk hergestellt und nicht in den Verkehr gebracht.

20.2.5 Kellerbehandlung nach der Gärung, Lagerung

Die weitere Kellerbehandlung, auch als Ausbau des Weines bezeichnet, umfaßt das Herausarbeiten eines bestimmten Weincharakters sowie die Stabilisierung und Haltbarmachung.

20.2.5.1 Abstechen, Lagern und Reifen

Das Abstechen des Jungweines, d.h. das Abziehen aus dem Faß vom gebildeten Trub auf große geschwefelte Fässer, erfolgt mit oder ohne Lüftung; der Zeitpunkt bleibt der Erfahrung des Kellermeisters überlassen. Bisweilen ist wiederholter Abstich notwendig. Immer mehr wird möglichst früher Abstich angestrebt. Gegebenenfalls werden dem Wein zur Abrundung und Süßung 5–10% unvergorener steriler Traubenmost, die Süßreserve, zugesetzt.
Die Lagerung des Weines bezweckt den weiteren Ausbau der Geruchs- und Geschmackskomponenten und benötigt recht verschiedene Zeiten. Im allgemeinen wird Wein nach 3–9 Monaten vom Faß in Flaschen gefüllt, in denen sich die Reifung fortsetzt. Dauer der Reifung und Lagerfähigkeit sind unterschiedlich und hängen von der Qualität ab. Große Burgunder- und Bordeauxweine brauchen mindestens 4–8 Jahre zur Entwicklung, bei durchschnittlichen deutschen Weinen ist der Höhepunkt der Entwicklung nach 5–7 Jahren erreicht oder bereits überschritten. Nur edle Weine vertragen ein Alter von mehr als 10–12 Jahren ohne Qualitätsverlust.
Die Veränderungen beim Reifen des Weines sind noch ungenügend bekannt. Es finden Reaktionen zwischen Inhaltsstoffen wie Ethanol, Säuren, Carbonylverbindungen statt, die zur Ausbildung typischer Aromastoffe führen, die im Abschnitt 20.2.6.9 abgehandelt werden.

20.2.5.2 Schwefeln

Das Schwefeln der Maische oder des Mostes unmittelbar nach der Kelterung dient der Erhaltung oxidationsempfindlicher Inhaltsstoffe, der Verhinderung der enzymatischen Bräunung durch Phenoloxidation und der Hemmung unerwünschter Mikroorganismen (Essigbakterien, wilde Hefen, Schimmelpilze). Das Schwefeln des Weines vor dem ersten Abstich und danach trägt aus den gleichen Gründen zur Stabilisierung bei (cf. 8.12.6). Ein sehr wichtiger Effekt ist weiterhin die Unterdrückung unerwünschter Aromanoten („Luftton“, „Oxidationston“, „Alterston“, „Sheryton“) durch die Bindung von Carbonylverbindungen, insbesondere von Ethanal, als Hydroxysulfonsäuren.
Das Schwefeln kann erfolgen durch Zusatz von Sulfiten, durch wäßrige Lösungen von schwefliger Säure oder durch flüssiges SO_2. Die Höchstmengen hat der Gesetzgeber festgelegt. Von der zugeführten schwefligen Säure bleibt nur ein Teil als freie Säure erhalten. Ein Teil wird zu Sulfat oxidiert, ein weiterer Teil wird an Zucker und andere Carbonylverbindungen gebunden. Die rasche Oxidation der schwefligen Säure kann durch einen Zusatz von L-Ascorbinsäure zum Teil rückgängig gemacht werden. Die richtige Dosierung von SO_2 ist für den Verlauf von Gärung, Reifung und Haltbarkeit und damit für die Weinqualität von großer Bedeutung. Angestrebt werden in fertig ausgebautem Wein 30–50 mg freies SO_2/l.

20.2.5.3 Klären und Stabilisieren

Geeignete Maßnahmen sollen vorhandene Trübungen beseitigen und ihrem Entstehen bei der Lagerung vorbeugen (Schönung).

Trubstoffe sind meist Proteine sowie oxidierte und kondensierte Polyphenole. Weiterhin können mehrwertige Metallionen zu Verfärbungen und Abscheidungen führen.

Eine Klärung der Weine ist durch Fällung, Filtration oder Zentrifugation üblich. Bei der Blauschönung werden die für Metalltrübungen verantwortlichen Metalle Eisen, daneben auch Kupfer und Zink durch genau berechnete Mengen an Kaliumhexacyanoferrat(II) ausgefällt. Dabei entsteht zunächst löslicher Berliner Blau,

$$KFe(CN)_6 + FePO_4 \rightarrow KFe_4 \cdot Fe(CN)_6 + K_3PO_4 \quad (20.8)$$

das dann von überschüssigen Fe^{3+}-Ionen in unlösliches Berliner Blau umgewandelt wird.

$$3\,KFe_4(CN)_6 + 3\,FePO_4 \rightarrow Fe_4 \cdot Fe(CN)_6 + K_3PO_4 \quad (20.9)$$

Gleichzeitig werden mit dem entstehenden „Blautrub“ hartnäckige Eiweißtrübungen beseitigt (grauer und schwarzer Bruch). Der behandelte Wein wird sicherheitshalber auf überschüssiges Cyanoferrat und auf freies Cyanid untersucht. Bei anderen Schönungsverfahren werden Speisegelatine, Hausenblase (getrocknete Schwimmblase der Fischart Hausen) kombiniert mit Casein, Eiereiweiß, Tannin, eisenfreier Bentonit, Kaolin, Agar-Agar und gereinigte Holz- oder Knochenkohle zugesetzt, die trübende und unangenehm schmeckende Stoffe adsorbieren oder ausfällen. Zur Entfernung von phenolischen Verbindungen wird Polyvinylpyrrolidon, zur Entfernung unerwünschter Schwefelverbindungen Kupfersulfat verwendet.

Die Klärung durch Filtration erfolgt über Asbest, Cellulose oder Kieselgur. Die Filter sind meist als Schichtenfilter oder Anschwemmfilter ausgebildet. Große Bedeutung für die Haltbarkeit von Wein und Süßmost hat die entkeimende Filtration erlangt. Mit EK-Filtern aus Asbest- oder aus Membranschichten werden nicht nur Hefezellen sondern auch die sehr viel kleineren Sporen von Pilzen und selbst Bakterien zurückgehalten. Sie eignen sich auch zur Unterbrechung der Gärung, um bestimmte Mengen unvergorenen Zuckers (Restsüße) bei einem gewünschten Vergärungsgrad zu erhalten.

Geeignete Maßnahmen gegen kristalline Ausscheidungen in der Flasche sind z.B. Kühlen des Weins über einige Tage auf 0–4 °C, Zusatz von Metaweinsäure (cf. 20.2.4), Senkung der Konzentrationen an Kalium, Calcium und Weinsäure durch Elektrodialyse. Überhöhte Calciumkonzentrationen, die durch Entsäuerungsmaßnahmen bedingt sind (cf. 20.2.5.4), können zusätzliche Kristallausscheidungen (Calciumtartrat, -mucat, -oxalat) bedingen. Als Gegenmaßnahme wird die Abscheidung des überschüssigen Calciums mit D-Weinsäure empfohlen.

20.2.5.4 Verbessern

Ein Verbessern der Moste und Weine ist dann notwendig, wenn infolge der Ungunst der Witterung mancher Jahre derart viel Säure oder derart wenig Zucker in den erntereifen Trauben enthalten ist, daß der gewonnene Most nicht ohne weiteres trinkbaren, harmonischen Wein liefert. Der verbesserte Wein sollte nicht mehr Alkohol und nicht weniger Säure enthalten als Weine gleicher Art und Herkunft aus guten Jahrgängen. Übliche Verfahren sind insbesondere die Zuckerung, die Entsäuerung und das Verschneiden.

Die Zuckerung (*Anreicherung*), für die in den meisten Ländern gesetzliche Regelungen bestehen, kann vor und während der Gärung erfolgen. Zugesetzt werden Saccharose (Trockenzuckerung) und Traubenmostkonzentrate. Zur Hebung der Qualität kann die *Süßreserve* des Weines durch Zusatz von Traubenmost erhöht werden, dessen Gärung durch kaltsterile Einlagerung, Kurzzeiterhitzung (87 °C) oder Imprägnierung mit CO_2 (15 g/l, Drucktank) verhindert worden ist. Mangel an Blume und Bukett kann durch Zuckerung nicht behoben werden. Kleiner Wein bleibt klein.

Eine Entsäuerung erfolgt meist mit $CaCO_3$, wobei je nach den Bedingungen nur Calciumtartrat oder ein Gemisch aus Calciumtartrat und Calciummalat ausfällt. Bei ungeschwefelten Weinen mit noch zu hohem Säuregehalt kann ein biologischer Säureabbau (malolaktische Gärung) durchgeführt werden. Milchsäurebakterien (z.B. *Leuconostoc oenos*) überführen dabei L-Äpfelsäure (10 g) in Milchsäure (6,7 g):

$$HOOC—CHOH—CH_2—COOH \longrightarrow HOOC—CHOH—CH_3 + CO_2 \quad (20.10)$$

Außerdem werden Restzucker, Aldehyde und Pyruvat abgebaut, so daß der SO_2-Bedarf bei einer nachfolgenden Schwefelung sinkt. Die Vermehrung der Milchsäurebakterien wird durch eine Erhöhung der Temperatur auf 20 °C und Aufrühren des Hefetrubs gefördert.
Das Verschneiden der Weine stellt eine geeignete Maßnahme dar, um Geschmacksfehler zu korrigieren, alte Weine aufzufrischen, die Farbe von Rotweinen zu vertiefen (Deckweine), zu geringes Bukett zu verstärken oder zu hohen bzw. zu niedrigen Säuregehalt auszugleichen und so Weine gleichmäßiger Qualität in den Verkehr zu bringen. Bei säurearmen Weinen aus südlichen Ländern kann Wein- oder Citronensäure zugesetzt werden. Das Gipsen oder Phosphatieren zur Verstärkung der Rotweinfarbe, das bei bestimmten Südweinen (z.B. Malaga, Marsala) durchgeführt wird, beruht auf der Erhöhung der Farbausbeute durch pH-Absenkung mit $CaSO_4$ oder $CaHPO_4$.

20.2.6 Zusammensetzung der Weine

Die chemische Zusammensetzung der Weine schwankt verständlicherweise innerhalb weiter Grenzen. Sie wird beeinflußt durch Klima und Witterungsbedingungen, Boden, Lage, Art und Behandlung von Trauben, Most und Wein.
Im Rahmen der Weinanalyse sind besonders wichtig Extrakt, Alkohol, Zucker, Säuren, Asche, Gerb- und Farbstoffe, Stickstoffverbindungen und Bukettstoffe. Wert und Güte des Weines werden insbesondere bestimmt durch den Gehalt an Ethanol, Extrakt, Zucker, Glycerin, Säuren und Bukettstoffen.
Bei der Vielzahl wertbestimmender Inhaltsstoffe ist die Beurteilung und Einordnung von Wein nur durch eine Kombination von chemischer Analyse und sensorischer Prüfung möglich.

20.2.6.1 Extrakt

Unter Extrakt faßt man alle genannten Komponenten, mit Ausnahme der destillierbaren Anteile, zusammen. Viele von ihnen sind auch im Most vorhanden und dort beschrieben worden, andere treten als typische Gärungs- und Abbauprodukte hinzu.
Der Extraktgehalt liegt bei etwa 85% aller deutschen Weißweine zwischen 20 und 30 g/l (Mittel etwa 22 g/l), der von Rotweinen ist meist etwas höher. Deutsche Ausleseweine enthalten etwa 60 g, ausländische Süßweine zwischen 30 und 40 g/l. Da der Zuckergehalt manipulierbar ist, hat für eine Qualitätsbeurteilung der „zuckerfreie Extrakt" (Extrakt in g/l minus reduzierende Zucker in g/l plus 1 g/l für Arabinose, die bei der reduktometrischen Bestimmung mit erfaßt wird, aber nicht vergärbar ist) größere Bedeutung.

20.2.6.2 Kohlenhydrate

Als Kohlenhydrate (0,03–0,5%) treten bei vollständig vergorenen Weinen in geringen Mengen Glucose und Fructose auf. Weine mit unterbrochener Gärung enthalten beide Monosaccharide, und zwar wesentlich mehr an langsam vergärender Fructose als an Glucose. Im Durchschnitt liegt das Verhältnis Glucose/Fructose im Restzucker bei 0,58, schwankt aber in weiten Grenzen (0,48–0,90).
Pentosen kommen in vergorenen Weinen stets vor: Arabinose zu 0,05–0,13%, Rhamnose zu 0,02–0,04%, Xylose in sehr geringer Menge.

20.2.6.3 Ethanol

Die Ethanolkonzentration in Wein ist sehr wechselnd. Sie dient als Qualitätsmerkmal (cf. 20.2.3.3). Ein Alkoholgehalt über 144 g/l weist darauf hin, daß Ethanol zugesetzt wurde.
Inwieweit Ethanol bei der Gärung aus zugesetztem Zucker (Saccharose, Glucose, Fructose) stammt, kann durch eine NMR-spektroskopische Messung des Verhältnisses der Wasserstoffisotope ^1H und ^2H ermittelt werden. Die Methode beruht darauf, daß das pflanzenspezifische $^2H/^1H$-Verhältnis (R-Wert, cf. 18.4.3) des Zuckers auch im Ethanol erscheint: etwa 2,24 (Mais-Zucker), etwa 2,70 (Rübenzucker), etwa 2,45 (Wein). Die Nachweisgrenze liegt bei einem Wein unbekannter Herkunft bei 6–8 °Oe und sie sinkt auf 2–3 °Oe (entspricht etwa 0,5 Vol-% Ethanol), wenn Jahrgang, Herkunft und Rebsorte bekannt sind.

20.2.6.4 Andere Alkohole

Methanol findet sich stets in sehr kleinen Mengen (38–200 mg/l) im Wein, reichlicher vor allem nach Vergärung auf Trestern als Spaltprodukt der Pektine. Tresterbranntweine enthalten oft 1–2% Methanol. Höhere Alkohole sind Propyl-, Butyl- und Amylalkohole (99% des Fuselöles) sowie kleine Mengen noch höherer Alkohole (Hexyl-, Heptyl-, Nonylalkohol u.a.) einschließlich 2-Phenylethanol (bis 150 mg/l). Butylenglykol (2,3-Butandiol) als zweiwertiger Alkohol kommt im Mittel zu 0,4–0,7 g/l vor, und zwar als Gärprodukt der Hefe aus Diacetyl. Glycerin entsteht aus dem Zucker, kommt zu 6–10 g/l vor und verleiht dem Wein Vollmundigkeit und abgerundeten Geschmack (Körper). Zugesetztes Glycerin kann durch eine Bestimmung des Glycerin-Faktors (GF) erkannt werden:

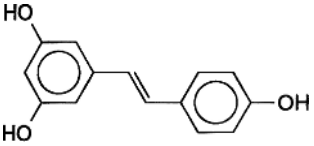
$$\mathrm{GF} = \frac{\text{Glyerin (g/l)} \times 100}{\text{Alkohol (g/l)}} \qquad (20.11)$$

Die natürliche Schwankungsbreite des GF bei Weinen, soweit sie nicht aus edelfaulem Material hergesellt wurden, liegt zwischen 8 und 10. Bei Werten über 12 handelt es sich um einen Zusatz. Geringe Zusätze können über den GF nicht sicher nachgewiesen werden. Geeignet ist die Untersuchung des Weins mit Hilfe GC-MS auf Nebenprodukte der technischen Glycerinsynthese, z.B. 3-Methoxypropandiol oder cyclische Diglycerole. Sorbit findet sich nur in sehr kleinen Mengen. Höhere Konzentrationen sind ein Indikator für einen Verschnitt mit Kern- oder Steinobstprodukten. D-Mannit ist in gesunden Weinen nicht, wohl aber in kranken, bakteriell infizierten Weinen bis zu 35 g/l enthalten.

20.2.6.5 Säuren

Der pH-Wert von Traubenweinen liegt zwischen 2,8 und 3,8. Titrierbare Säuren kommen in ausgebauten deutschen Weinen zwischen etwa 4 und 9 g/l (als Weinsäure berechnet) vor. Säureabbau und Weinsteinausscheidung mindern die Säure des reifen Weines. Rotweine enthalten meist weniger Säure als Weißweine. Säurearm sind vor allem Weine aus südlichen Ländern und oft auch hochgrädige Weine (Beeren-, Trockenbeerenauslesen).

An der Gesamtsäure sind Wein- Äpfel- und Citronensäure, außerdem als Gärungsprodukte und als Produkte des Säureabbaues Bernsteinsäure, Kohlensäure und Milchsäure sowie geringe Mengen flüchtiger Säuren beteiligt. Essigsäure, Propionsäure und anomale Mengen von Milchsäure kommen in kranken Weinen vor.



(20.12)

Botrytis cinerea kann bis zu 2 g/l Most an Gluconsäure bilden, die deshalb in entsprechenden Weinen anzutreffen ist.

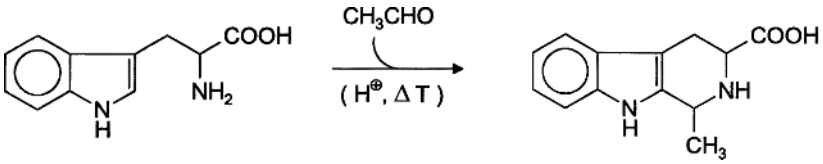
20.2.6.6 Phenolische Verbindungen

Rotweine enthalten Phenole in wesentlich höheren Konzentrationen als Weißweine (Tab. 20.15). Ausnahmen wurden für Gentisin- und Ferulasäure gefunden, wobei relativ hohe Konzentrationen der zuletzt genannten Verbindungen für die Sorte Riesling charakteristisch sind.

Tabelle 20.15. Phenole in Weiß- und Rotwein[a]

Verbindung	Weißwein	Rotwein
Gentisinsäure	0,15–1,07	0,44–0,46
Vanillinsäure	0,09–0,38	2,3 –3,7
Ferulasäure	0,05–4,40	0,05–2,9
p-Cumarsäure	1,57–3,20	2,6 –4,5
Kaffeesäure	1,50–5,20	3,15–13
Gallussäure	0,50–2,80	13–30
cis-Resveratrol	< 0,10	0,27–0,88
trans-Resveratrol[b]	< 0,25	0,71–2,5
cis-Polydatin[c]		0,02–0,68
trans-Polydatin[c]		0,02–0,98
(+)-Catechin	3,8–4,20	60–213
(−)-Epicatechin	1,7–3,8	25–82
Quercetin		0,5–2,6

[a] Konzentration in mg/l.
[b] trans-3,4′,5-Trihydroxystilben (cf. Formel 20.12).
[c] cis- bzw. trans-3,4′,5-Trihydroxystilben-3-β-D-glucosid.



(20.13)

Bei der Alterung von Rotwein polymerisieren die Gerbstoffe (Proanthocyanidine, cf. 18.1.2.5.2) auf zwei Wegen und werden unlöslich, so daß der adstringierende Geschmack abnimmt. Säurekatalysiert verläuft die Polymerisation über das in Formel 18.21 angegebene Carbokation. Außerdem werden Proanthocyanidine durch Acetaldehyd vernetzt, der aus einer bei der Lagerung von Rotwein stattfindenden geringfügigen Oxidation von Ethanol stammt.

20.2.6.7 Stickstoffverbindungen

Von den Stickstoffverbindungen des Mostes fällt ein Teil beim Einmaischen und Keltern gebunden an Gerbstoffe aus, ein großer Teil (70–80%) wird durch die wachsende Hefe assimiliert. Der Hauptteil des noch vorhandenen Stickstoffes (etwa 200–800 mg/l) besteht aus freien Aminosäuren, wobei Prolin dominiert.
Tryptophan, das im Most in Konzentrationen von 1–30 mg/l vorkommt, und Acetaldehyd, den die Hefe liefert, sind Vorläufer von 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-β-carbolin-3-carboxylsäure (MTCA). In Wein wurden 0–18 mg/l MTCA nachgewiesen. Ihre Bildung (cf. Formel 20.13) wird durch SO_2 gehemmt, das die Vorläufer abfängt. Bei der Destillation verbleibt MTCA offensichtlich im Rückstand, denn im Weinbrand oder Whisky treten, wenn überhaupt, nur Spuren auf. MTCA ist aber nicht auf fermentierte Produkte wie Wein, Bier, Sojasoße beschränkt, da die Vorläufer verbreitet vorkommen, z.B. in Milch, Käse, geräucherten Lebensmitteln.

20.2.6.8 Mineralstoffe

Der Mineralstoffgehalt ist niedriger als der des Mostes, da ein Teil vorwiegend durch Abscheidung weinsaurer Salze eliminiert wird. Weine enthalten im Mittel etwa 1,8 bis 2,5 g/l Asche, gegenüber Mosten mit 3 bis 5 g/l. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Weinasche (%) beträgt K_2O : 40, MgO : 6, CaO : 4; Na_2O : 2; Al_2O_3 : 1; CO_2 : 18; P_2O_5 : 16; SO_3 : 10; Cl : 2; SiO_2 : 1.
Eisen findet sich zu 5,7–13,4 mg Fe_2O_3/l, kann jedoch durch unsachgemäße Verarbeitung der Trauben und des Mostes beträchtlich höhere Werte (20–30 mg Fe/l) erreichen.

20.2.6.9 Aromastoffe

Im Wein sind über 800 flüchtige Verbindungen mit einer Gesamtkonzentration von 0,8–1,2 g/l identifiziert worden. Für die Weinsorten Gewürztraminer und Scheurebe wurden ermittelt, daß die in Tab. 20.16 aufgeführten Verbindungen so geruchsaktiv sind, daß sie das jeweilige Aroma hervorrufen können. In einem Modellversuch konnte diese Aussage für den Gewürztraminer bekräftigt werden. Eine synthetische Mischung der Geruchs- und Geschmacksstoffe in den in den Tab. 20.16 und 20.17 angegebenen Konzentrationen reproduzierte das Aroma und den Geschmack des Gewürztraminers.
Als sortentypische Aromastoffe für Gewürztraminer und Scheurebe wurden die beiden cis-Rosenoxide und 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on, dessen Geruchsschwelle außerordentlich niedrig ist (cf. 5.3.2.5), identifiziert. Außerdem zeigen Ethyloctanoat, Ethylhexanoat, 3-Methylbutylacetat, Ethylisobutanoat, Linalool, (E)-β-Damascenon und Weinlacton (cf. Struktur in 5.2.5) hohe aber unterschiedliche Aromawerte in den beiden Weinsorten. Weitere sortentypische Aromastoffe sind in Tab. 20.18 aufgeführt. Auch Ethanol gehört bei Wein zu den dominierenden Aromastoffen. Da die Geruchsschwellen vieler Aromastoffe bei seiner Anwesenheit zunehmen, z.B. die von Ethyl-2- und -3-methylbutanoat um den Faktor 100 (Tab. 20.19), beeinflußt es das Bukett des Weines. Entsprechend stieg die Intensität

Tabelle 20.16. Geruchsstoffe von Gewürztraminer und Scheurebe

Aromastoff	Konzentration (mg/l)	
	Gewürztraminer[a]	Scheurebe[b]
Acetaldehyd	1,86	1,97
3-Methylbutylacetat	2,9	1,45
Ethylhexanoat	0,49	0,28
(2S,4R)-Rosenoxid	0,015	0,003
(2R,4S)-Rosenoxid	0,006	
Ethyloctanoat	0,63	0,27
(E)-β-Damascenon	0,00083	0,00098
Geraniol	0,221	0,038
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (HD2F)	0,0054	0,0033
(3S,3aS,7aR)-Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(3)-benzofuranon (Weinlacton)	0,0001	0,0001
Ethanol	90 000	90 000
Ethylisobutanoat	0,150	0,480
Ethylbutanoat	0,210	0,184
Linalool	0,175	0,307
Ethylacetat	63,5	22,5
1,1-Diethoxyethan	0,375	n.a.
Diacetyl	0,150	0,180
Ethyl-2-methylbutanoat	0,0044	0,0045
Ethyl-3-methylbutanoat	0,0036	0,0027
2-Methylpropanol	52	108
3-Methylbutanol	128	109
Dimethyltrisulfid	0,00025	0,00009
4-Mercapto-4-methyl-pentan-2-on	< 0,00001	0,0004
(3-Methylthio)-1-propanol (Methionol)	1,415	1,040
Hexansäure	3,23	2,47
2-Phenylethanol	18	21,6
trans-Ethylcinnamat	0,002	0,023
Eugenol	0,0054	0,0005
(Z)-6-Dodecensäure-γ-lacton	0,00027	0,00014
Vanillin	0,045	n.a.
Schwefeldioxid	7,3	30

[a] Gewürztraminer, trocken, Jahrgang 1992.
[b] Scheurebe, Kabinett halbtrocken, Jahrgang 1993.
n.a., nicht analysiert.

der fruchtigen Note in einem Aromamodell für Gewürztraminer, wenn der Alkoholgehalt verringert wurde. Die Aromastoffe stammen zum Teil aus der Traube (Primäraroma), zum Teil werden sie bei der Gärung (Sekundäraroma) gebildet.

Tabelle 20.17. Geschmacksstoffe von Gewürztraminer und Scheurebe

Verbindung/Ion	Konzentration (mg/l)	
	Gewürztraminer[a]	Scheurebe[b]
Gruppe I: sauer, adstringierend		
Essigsäure	280	255
Weinsäure	1 575	1 260
Citronensäure	875	594
Äpfelsäure	377	4 790
Milchsäure	1 680	980
Bernsteinsäure	590	480
Oxalsäure	100	< 50
γ-Aminobuttersäure	21	23
Gruppe II: süß		
D-Glucose	870	13 040
D-Fructose	575	13 500
Prolin	760	320
Gruppe III: salzig		
Chlorid	20	135
Phosphat	270	245
Sulfit	35	120
Kalium	1 240	1 100
Calcium	32	231
Magnesium	55	81
Glutaminsäure	54	18
Gruppe IV: bitter		
Lysin	27	16

[a,b] vgl. Tabelle 20.16.

Ein großer Teil der verwendeten Trauben ist im Aroma neutral (z.B. Weißburgunder, Silvaner, Chardonnay). Es gibt aber auch aromareiche Trauben, wie z.B. Muskateller, Gewürztraminer, Morio-Muskat, Sauvignon.

Tabelle 20.20 orientiert über die Konzentrationsbreiten, in denen Ester bei der Untersuchung einer größeren Zahl von Weiß- und Rotweinen angetroffen wurden. Die große Variabilität der Esterfraktion wirkt sich auf die Intensität fruchtiger Noten im Aromaprofil aus.

Menge und Zusammensetzung der Esterfraktion wird durch die Gärungsbedingungen wesentlich beeinflußt. Höhere Temperaturen und niedrigere pH-Werte senken die Konzentration (Tab. 20.21).

Tabelle 20.18. Sortenspezifische Aromastoffe von Wein

Verbindung	Sorte
Zimtsäureethylester	Muskateller Weine
β-Ionon	
Linalool	
Geraniol	
Nerol	
cis-Rosenoxid	Gewürztraminer
4-Mercapto-4-methyl-pentan-2-on	Scheurebe
β-Damascenon	Riesling, Chardonnay
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	Sauvignon
2-*sec*-Butyl-3-methoxypyrazin	

Tabelle 20.19. Geruchsschwellen von Geruchsstoffen des Weines in Wasser (I) und in 10% (w/w) Ethanol (II)

Verbindung	Schwellenwert (μg/l)	
	I	II
Acetaldehyd	10	500
Ethylacetat	7 500	7 500
Ethyl-2-methylbutanoat	0,06	1
Ethyl-3-methylbutanoat	0,03	3
3-Methylbutylacetat	3	30
Ethylhexanoat	0,5	5
Ethyloctanoat	0,1	2
Essigsäure	22 000	200 000
cis-Rosenoxid	0,1	0,2
4-Mercapto-4-methyl-pentan-2-on	0,0001	0,0006
Weinlacton	0,008	0,01
(E)-β-Damascenon	0,001	0,05
Linalool	1,5	15
Geraniol	7,5	30

Am Aroma von Muskateller-Weinen und in geringerem Umfang auch am Aroma anderer Weine sind vorwiegend Terpene beteiligt, die aber im Most noch überwiegend als geruchlose Glykoside, Di- und Polyole vorliegen (cf. 5.3.2.4). Am Beispiel Gewürztraminer zeigt Tab. 20.22, daß die Terpene aber auch die Ester und Alkohole bei der Gärung stark zunehmen; die Monoterpene noch zusätzlich bei der Reifung des Weines im Edelstahltank. Zum einen werden Terpenglycoside durch mosteigene Glycosidasen hydrolysiert, zum anderen wird die nichtenzymatische Hydrolyse dieser Vorläufer durch eine

Tabelle 20.20. Sensorisch relevante Ester in Wein

Verbindung	Weißwein (mg/l)	Rotwein (mg/l)
Ethylacetat	0,15–150	9–257
Ethylpropionat	0–0,9	0–20
Ethylpentanoat	1,3	5–10
Ethylhexanoat	0,03–1,3	0–3,4
Ethyloctanoat	0,05–2,3	0,2–3,8
Ethyldecanoat	0–2,1	0–0,3
Hexylacetat	0–3,6	0–4,8
2-Phenylethylacetat	0–18,5	0,02–8
3-Methylbutylacetat	0,03–0,5	0–23
Ethyllactat	0,17–378	12–382

Tabelle 20.21. Einfluß der Gärungsbedingungen auf die Bildung höherer Alkohole und Ester

Temperatur (°C)	pH	Höhere Alkohole insgesamt (mg/l)	Fettsäureester insgesamt (mg/l)
20	3,4	201	10,8
20	2,9	180	9,9
30	3,4	188	7,8
30	2,9	148	5,4

Tabelle 20.22. Konzentrationsänderung von Aromastoffen bei der Herstellung von Gewürztraminer[a]

Aromastoff	Konzentration (mg/l)		
	I	II	III
Ethyl-2-methylbutanoat	< 0,0001	0,0023	0,0026
Ethylhexanoat	0,0035	0,465	0,345
cis-Rosenoxid	0,0011	0,0053	0,011
Linalool	0,0026	0,029	0,043
Geraniol	0,0087	0,035	0,045
3-Methylbutanol	0,440	64,0	61,0
(E)-β-Damascenon	0,00003	0,0063	0,0017

[a] I, Preßsaft; II, nach malolaktischer Gärung (cf. 20.2.5.4); III, nach Reifung im Edelstahltank.

Tabelle 20.23. Reifung von Gewürztraminer im Edelstahltank (I) und im Eichenholzfaß (II) – Veränderungen in den Konzentrationen wichtiger Aromastoffe[a]

Geruchsstoff	Konzentration (mg/l)	
	I	II
Acetaldehyd	1,86	4,32
3-Methylbutanal	<0,001	0,051
3-Methylbutylacetat	2,9	0,450
Methional	<0,0005	0,0099
(E)-β-Damascenon	0,00084	0,0028
Guajacol	0,0036	0,056
Vanillin	0,045	0,335
Quercus-Lacton	n.a.	0,134

[a] Lagerung 14 Monate; n.a., nicht analysiert.

Hitzebehandlung des Mostes und den niedrigen pH gefördert. Außerdem wird die Cyclisierung und Dehydratisierung von Monoterpendi- und -polyolen unter Bildung von Aromastoffen (z.B. Neroloxid, Linalooloxide, Hotrienol) gefördert (cf. 5.3.2.4), z.B. können die cis-Rosenoxide durch Cyclisierung von 3,7-Dimethylocta-6-en-1,5-diol entstehen. Bei einer Lagerung im Eichenholzfaß extrahiert der Wein das Quercus-Lacton (Struktur cf. 5.3.2.3). Ein Unterschied im Aroma zur Reifung im Stahltank resultiert aber auch von oxidativen Prozessen, die im Eichenholzfaß einen Anstieg der Aldehyde zur Folge haben, wie das Beispiel Gewürztraminer in Tab. 20.23 zeigt. Es erhöhen sich auch β-Damascenon und Vanillin.

Zu den Aromastoffen, die bei Flaschenlagerung gebildet werden, gehört das 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN). Nach längerer Lagerung überschreitet es die Aromaschwelle (ca. 20 μg/l Wasser) und trägt mit einer kerosinartigen Aromanote zum Aromaprofil alter Weine bei. In Rieslingweinen aus südlichen Ländern kann dieser Aromastoff bei der Alterung so zunehmen, daß sie schon nach kurzer Lagerung sehr unangenehm schmecken (Kerosin-/Petrolnote, Tab. 20.24). Durch die intensive Sonneneinstrahlung und hohe Temperatur entstehen in dieser Rebsorte die Vorläufer-Carotinoide in relativ

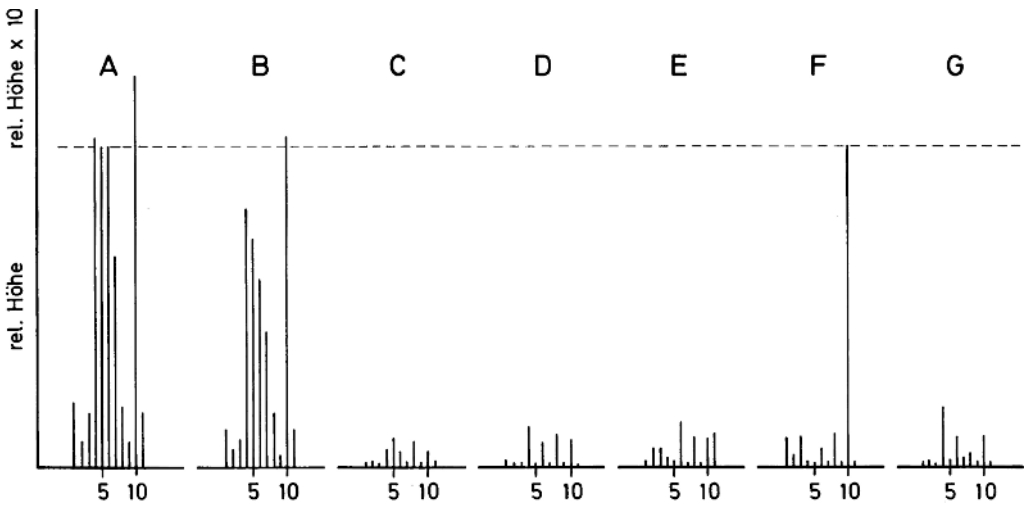


Abb. 20.7. Monoterpene in Weinen der Rebsorte „Weißer Riesling“ und in Weinen anderer Rebsorten, die als „Riesling“ in den Handel gebracht werden (nach *Rapp* et al., 1985).
A: Weißer Riesling (Rheinpfalz), *B*: Weißer Riesling (Frankreich), *C*: Welschriesling (Österreich), *D*: Welschriesling (Italien), *E*: Laski Rizling (Jugoslawien), *F*: Hunter-Valley Riesling (Australien), *G*: Emerald Riesling (USA).
Monoterpene: **1** trans-Furanlinalooloxid, **2** cis-Furanlinalooloxid, **3** Neroloxid, **4** Linalool, **5** Hotrienol, **6** α-Terpineol, **7** nicht identifiziert, **8** trans-Pyranlinalooloxid, **9** cis-Pyranlinalooloxid, **10** 3,7-Dimethylocta-1,5-trans-dien-3,7-diol, **11** 3,7-Dimethyl-1-octen-3,7-diol

Tabelle 20.24. Aromafehler beim Wein

Aromafehler	Schlüsselaromastoffe	Ursache
Mäuselton	2-Ethyl-3,4,5,6-tetrahydropyridin, 2-Acetyl-3,4,5,6-tetrahydropyridin, 2-Acetyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin	Milchsäurebakterien in Verbindung mit Hefen der Gattung *Brettanomyces*
Erdbeerton	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H) -furanon (HD3F): > 150 µg/l	Eigenschaft der Rebsorte
Medizinton	4-Vinylphenol + 4-Vinylguajacol: > 800 µg/l	Klima, mikrobiologische Prozesse
Medizinisch, holzig, rauchig, Pferdeschweiß	4-Ethylphenol + 4-Ethylguajacol: > 400 µg/l	Klima, mikrobiologische Prozesse
Kerosin-/Petrolnote	1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN): > 300 µg/l	Südliches Klima, zu hohe Carotinoid-konzentration im Rieslingwein
Böckser	Schwefelwasserstoff	Fermentation
Korkgeschmack/Muffton	2,4,6-Trichloranisol, Geosmin, 2-Methylisoborneol, 1-Octen-3-on, 4,5-Dichlorguajacol, Chlorvanillin	Kontamination bei der Weinlagerung
Untypische Alterungsnote (Naphthalinton, Foxton, Hybridton)	2-Aminoacetophenon: > 0,5 µg/l	Streßreaktion der Rebe

hohen Konzentrationen und werden dann zum TDN abgebaut.

Das Monoterpenmuster ist zur Sortendifferenzierung geeignet. Ein Beispiel ist die Unterscheidung von Weinen der Rebsorte „Weißer Riesling“ von Weinen anderer Rebsorten, die auch unter der Bezeichnung „Riesling“ in den Handel gebracht werden. Wie aus Abb. 20.7 hervorgeht, sind die Konzentrationen der Monoterpene (insbesondere Linalool, Hotrienol, α-Terpineol, 3,7-Dimethylocta-1,5-trans-dien-3,7-diol) im „Weißen Riesling“ wesentlich höher als in den anderen „Riesling“-Weinen.

Methoxypyrazine (Tab. 20.18) in Konzentrationen von 10–20 ng/l sind charakteristisch für Weine der Sorte Sauvignon. Sie sind außerordentlich geruchsaktiv (cf. 5.3.1.7) und verursachen eine Paprikanote im Aromaprofil.

20.2.7 Fehler des Weins

Wie bei Bier beeinträchtigen Mängel und Fehler Aussehen, Geruch und Geschmack des Weines und können, wenn sie nicht rechtzeitig bekämpft werden, ein völliges Verderben herbeiführen. Beide Möglichkeiten sind außerordentlich vielgestaltig und können hier nur in groben Zügen Erwähnung finden.

Fehler sind zunächst das Braunwerden (Rahn- oder Fuchsigwerden, brauner Bruch), das auf der Oxidation phenolischer Verbindungen beruht und bei Rotweinen bis zur völligen Ausflockung des Farbstoffes führen kann. Die hier ablaufenden Oxidationsprozesse sind sowohl chemischer wie enzymatischer (Polyphenoloxidasen) Art. Als vorzügliches Mittel zur Verhütung des braunen Bruches hat sich die schweflige Säure bewährt; braungewordene Weine können mit Aktivkohle aufgehellt werden. Mit dieser Behandlung können auch Geschmacksfehler (Maischegeschmack, Geschmack nach faulen Trauben) beseitigt werden.

Die Eisentrübung (weißer oder grauer Bruch) tritt in Form weißer, grauweißer oder grauer Schleier bzw. Trübungen auf, die im wesentlichen aus unlöslichem Eisen(III)-phosphat ($FePO_4$) bestehen und durch Einwirkung von Luftsauerstoff aus den im Wein enthaltenen Eisen(II)-verbindungen gebildet werden. Eiweiß, Gerbstoffe oder Pektine können an solchen Trübungen beteiligt sein und z.B. zum schwarzen Bruch führen. Die sogenannte Kupfertrübung beruht auf der Bildung

von Cu_2S und anderen Verbindungen, die einwertiges Kupfer enthalten. Sie entstehen, wenn die vorhandenen $Cu^{2\oplus}$-Ionen durch einen zu großen Überschuß an SO_2 reduziert werden.
Weitere Geschmacksfehler, die in Tab. 20.24 zusammengefaßt sind, können unterteilt werden in solche,

- die von der Rebsorte hervorgerufen werden (z.B. Erdbeerton, Foxton);
- die bei der Gärung durch weitere mikrobielle Prozesse entstehen (z.B. Böckser, Mäuselton, Medizinton);
- die während der Weinlagerung und der Alterung in Holzfassern gebildet werden oder durch Kontamination in den Wein gelangen (z.B. Korkton, Muffton, Kerosinnote, untypische Alterungsnote).

Ein Medizinton wird wahrnehmbar, wenn die in Tab. 20.24 aufgeführten Phenole beim Abbau von Ferula- und p-Cumarsäure in zu hohen Konzentrationen entstehen. Der Aromafehler wurde insbesondere bei der Sorte „Kerner" beobachtet, wenn die Trauben intensivem Sonnenlicht ausgesetzt waren.
Auch die „untypische Alterungsnote" (Tab. 20.24) wird bei der Reife der Beeren durch Streß hervorgerufen. Trockenheit, geringe Stickstoffaufnahme bei hohem Ertrag können zur Folge haben, daß der unerwünschte Aromastoff 2-Aminoacetophenon bei der Gärung entsteht.
Böckser tritt als Schwefelwasserstoffgeruch bei jungen Weinen auf. Der viel unangenehmere Faul- und Hefeböckser (Mercaptan-Böckser) wird durch das übelriechende und fest haftende Ethylthiol verursacht, kann aber durch Behandlung mit Aktivkohle beseitigt werden. Die flüchtigen Schwefelverbindungen entstehen, indem Sulfit von den Hefen bis zum H_2S reduziert wird, das dann mit Ethanol zu Ethylthiol reagiert.
Weitere Geschmacksfehler sind z.B. der Firn- und Altgeschmack sowie der Korkgeschmack, der wahrscheinlich auf Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen zurückgeht. Der Korkgeschmack beruht auf 2,4,6-Trichloranisol in Konzentrationen oberhalb von 15–20 ng/l sowie auf die anderen in Tab. 20.24 angegebenen Geruchsstoffe. Weitere Fehler sind das durch Milchsäurebakterien verursachte „Zähwerden" oder „Öligwerden", das auf der Bildung von viskositätserhöhenden Polysacchariden beruht, und der durch Essigsäure- oder Milchsäurebakterien bedingte Essig- oder Milchsäurestich (*pigure* oder *acescence*), oft verbunden mit der Mannitgärung, bei der zuweilen beträchtliche Mengen an Mannit entstehen.
Sorbinsäure kann durch heterofermentative Milchsäurebakterien zu 2-Ethoxy-3,5-hexadien umgesetzt werden, das in Konzentrationen von 0,1 mg/l einen „Geranienton" bedingt.
Das häufig bei Obst- und Beerenweinen, seltener bei Traubenweinen, anzutreffende Mäuseln ist mit einem an Mäuseharn erinnernden Geruch verbunden. Es wird angenommen, daß dieser Aromafehler von den in Tab. 20.24 angegebenen Tetrahydropyridinen, die aus dem Stoffwechsel von Mikroorganismen hervorgehen sollen, verursacht werden. Im Brot entsteht es auf nichtenzymatischem Weg und trägt zum angenehmen Röstaroma bei (cf. 15.4.3.3).
Rotweine zeigen das gleichfalls mikrobiell verursachte Umschlagen (*la tourne*), vor allem bei farbstoffarmen Weinen, wobei gleichzeitig der Gehalt an flüchtigen Säuren beträchtlich erhöht wird und Weinsäure sowie Glycerin abgebaut werden.
Das Bitterwerden von Rotweinen wird durch Bakterien, Schimmelpilze und Hefen verursacht. Der Bittergeschmack ist in erster Linie dem aus Glycerin gebildeten Divinylglykol zuzuschreiben.
Trübungen der Weine können als Hefe- und Bakterientrübungen auftreten und auch rein physikalisch bedingt sein, wie die Weinsteintrübung, bei der – häufig erst auf der Flasche – aus übersättigten Lösungen saures Kaliumtartrat (Weinstein) oder Calciumtartrat ausfällt, oder die Eiweiß-Gerbstoff-Trübungen, bei denen gelblichgraue, feine Schleier sich am Boden absetzen. Auch Trübungen, bedingt durch Salze der Schleimsäure sind bekanntgeworden.

20.2.8 Likörweine

Im Unterschied zum Wein werden Likörweine (ältere Bezeichnung „Dessertweine") nicht ausschließlich aus frischen oder eingemaischten Trauben oder Traubenmost hergestellt. Der Alkoholgehalt beträgt mindestens 15 Vol-% und

Tabelle 20.25. Zusammensetzung von Likörweinen

	Extrakt (g/l)	Alkohol (g/l)	Zucker (g/l)	Glycerin (g/l)	titrierbare Säure[a] (g/l)
Malaga	159,2	143,4	135,8	5,0	5,3
Portwein	67,6	166,5	47,0	2,8	4,5
Madeira	129,0	149,5	107,5		
Marsala	81,0	150,4	52,2	6,2	5,9
Samos	119,0	152,0	82,0	7,5	6,8
Tokayer Essenz	257,5	84,4	225,3	4,1	6,5
Rheingauer Trockenbeerenauslese	140,6	107,7	99,4	14,3	10,2
Pfälzer Trockenbeerenauslese	171,6	86,7	121,3	10,5	11,6
Sauternes Trockenbeerenauslese	127,8	101,2	82,7		0,3

[a] Als Weinsäure.

höchstens 22 Vol-%. Die Produktion erfolgt nach zwei verschiedenen, teilweise auch kombinierten Verfahren:

- *Konzentrierte Likörweine* werden hergestellt durch Vergärung von konzentrierten, sehr zuckerreichen Traubensäften (z.B. aus Trockenbeeren) oder durch Zusatz von konzentriertem Traubensaft zu Wein;
- *Gespritete Likörweine* (z.B. Shery/Malaga, Portwein/Madeira, Samos, Marsala) werden hergestellt aus teilweise vergorenem Most unter Zusatz von Alkohol oder gespritetem eingedicktem Most. Der Alkohol-Zusatz stoppt die Gärung.

Extrakt-, Alkohol- und Zuckergehalt derartiger Weine gehen aus Tab. 20.25 hervor.
Der Ausbau dieser Weine erfordert zumeist 2–5 Jahre. Zum Teil, z.B. bei Sherry, erfolgt die Lagerung in nur teilweise gefüllten Fässern unter Luftzutritt. Auf der Oberfläche bildet sich eine geschlossene Hefedecke (Sherryhefe). Der typische Geschmack geht auf die aeroben Bedingungen der Reifung zurück, bei denen unter Verbrauch von Alkohol und flüchtigen Säuren andere Verbindungen zunehmen, vor allem Ethanal, Acetale, Ester, Sotolon (cf. 5.3.1.3) und Butylenglykol. Bei Portwein wird vor der Beendigung der Gärung abgestochen und in Fässer mit Weindestillat gefüllt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Prozedur wird schließlich der gewünschte Endalkoholgehalt erreicht. Sotolon ist der Schlüsselaromastoff von Portwein. Seine Geruchsschwelle beträgt darin 19 μg/l. Während der Lagerung steigt seine Konzentration linear an. Eine ein Jahr gelagerte und eine 60jährige Probe enthielten 5 bzw. 958 μg/l Sotolon.

20.2.9 Schaumwein

Ausgehend von der Erfahrung, daß Kohlensäure die Weine, z.B. auch die bereits erwähnten Jungweine (Federweißer, Sauser), frisch, spritzig und lebendig macht, hat sich eine verfeinerte Form der Herstellung kohlensäurereicher Weinarten, der Schaumweine, entwickelt, die zu Beginn des 18. Jahrhunderts zuerst in der Champagne durchgeführt wurde (Champagner).

20.2.9.1 Flaschengärung (méthode champenoise)

Zur Herstellung von Schaumwein (Sekt) dient Jungwein geeigneter Weinbaugebiete, der aus Traubensäften besonderen Buketts (cuvé) durch Vergärung in Fässern gewonnen wird. Durch Verschnitt (*coupage*) von Weinen verschiedener Lagen, häufig unter Zusatz alter Weine, strebt man eine einheitliche Qualität des Endproduktes an.
Um den geklärten und ausgebauten stillen Wein in ein moussierendes Getränk umzuwandeln, wird er einer zweiten Gärung unterworfen, indem man die für den gewünschten Endalkoholgehalt (85–108 g/l) und den Kohlendioxiddruck (etwa 4,5 bar bei 20 °C) notwendige Zuckermenge (etwa

20–25 g/l) zusammen mit Reinzuchthefe zugibt. Gewählt werden Spezialhefen, die gärkräftig und wenig kohlensäureempfindlich sind und sich nach beendeter Gärung als fester körniger Trub (Depot) abscheiden.
Die Flaschen werden bis auf einen geringen Luftrest (Klammer) gefüllt (*tirage*) und mit Korken (auch mit Kunststoff-Stopfen und in großem Umfang mit Kronkorken) verschlossen und der Verschluß durch einen Stahlbügel (Agraffe) gesichert. Die Verwendung der Kulturgärhefen erlaubt es heute, die Flaschen sofort in Kellerräume von normaler Temperatur (9–12 °C) zu bringen. Die Gärung dauert mehrere Monate, der Ausbau des Sektes kann sich über 3–5 Jahre hinziehen. Dabei steigt der Kohlendioxiddruck stark an und je nach dem Druck unterscheidet man in Frankreich Schaumweine hohen Druckes (4,5–5 bar) als „grand mousseux", solche mittleren Druckes (4–4,5 bar) als „mousseux" und solche geringen Druckes (unter 4 bar) als „cremant". Der in diesem Stadium „auf Stoß" gestapelte Sekt wird nun zur Entfernung der Hefe (*Degorgieren*) in Rüttelpulten mit dem Hals nach unten mehrmals geschüttelt, bis der Hefetrub sich als Propf auf dem Korken ansammelt. Nach 6–8 Wochen wird die Flasche nach oben gedreht und der Kork mit Hilfe einer Degorgierzange entfernt. Dabei wird gleichzeitig der angesammelte Hefesatz aus der Flasche geschleudert. Um diesen schwierigsten Arbeitsgang der Schaumweinfabrikation zu erleichtern, friert man oft den obersten Teil des Flaschenhalses ein, so daß beim Degorgieren die Hefe im gebildeten Eispfropf abgetrennt werden kann.
Der von der Hefe befreite Schaumwein (*vin brut*) wird je nach gewünschter Geschmacksrichtung dosiert, indem „Likör" (dosage; heute meist eine Lösung von Kandiszucker in Wein) zugegeben und die Flasche dann bis zur „Kammer" (etwa 15 ml) aufgefüllt und wieder verschlossen wird. Zum weiteren harmonischen Ausbau lagert der Fertigsekt noch 3–6 Monate.
Um die zeitraubende und kostspielige Prozedur des Degorgierens zu vermeiden, ist man vielfach zur Filtrationsenthefung (*Transvasierverfahren*) übergegangen: Der in der Flasche vergorene Rohsekt wird zunächst in einen Tank gegeben, dort dosiert und dann in die Versandflasche gefiltert.

20.2.9.2 Großraumgärverfahren (produit en cuve close)

Um das teure und zeitraubende klassische Verfahren der Schaumweinherstellung zu vereinfachen, wird kohlensäurehaltiger Wein nicht in Flaschen, sondern in druckfesten Stahltanks vergoren und dosiert und nach entsprechender Klärung und Filtration stark unterkühlt auf Flaschen abgefüllt. Die Gärung dauert hier bei einem Druck von etwa 7 bar 3–4 Wochen.

20.2.9.3 Imprägnierverfahren

Beim Imprägnierverfahren (vin mousseux gacéifié) wird die Kohlensäure des Fertigproduktes nicht durch Gärung, sondern durch künstliche Imprägnierung des Weines – ähnlich wie bei künstlichem Mineralwasser – zugeführt. Zweite Gärung, Zuckerzusatz und Degorgieren entfallen hier, doch wird derartiger Schaumwein gleich anderen Sorten mit Likör gesüßt, verkorkt und verdrahtet. Auch Perlwein ist ein Wein mit künstlich zugeführter Kohlensäure, deren Druck zur Unterscheidung von Sekt auf 2,5 bar begrenzt ist.

20.2.9.4 Verschiedene Schaumweintypen

Champagner ist ein nach dem klassischen Flaschengärverfahren aus Weinen des französischen Weinbaugebietes der Champagne und nur dort hergestellter Schaumwein.
Nach dem Restzuckergehalt (g/l) werden die Sekte als extra brut (0–6), brut (0–15), extra dry (12–20), trocken (17–35), halbtrocken (35–50) oder mild (> 50) bezeichnet. Diabetikerschaumwein wird mit Sorbit gesüßt.
Fruchtschaumweine werden aus Obst- und Beerenweinen (Äpfel, Birnen, weiße und rote Johannisbeeren, Heidelbeeren) hergestellt. Das Verfahren der Wahl ist hier fast ausschließlich die oben beschriebene Imprägnierung.

20.2.10 Weinähnliche Getränke

Über die Zusammensetzung einiger typischer Produkte orientiert Tab. 20.26.

Tabelle 20.26. Zusammensetzung einiger weinähnlicher Getränke[a]

Getränk	Alkohol	Extrakt	Säure[b]	Zucker	Mineralstoffe
Tafelapfel	58,4	23,4	3,8$^+$	1,7	2,8
Cidre	51,0	29,7	2,8$^+$	10,4	2,6
Mostbirne	49,3	53,7	6,5$^+$	9,0	4,1
Rote Johannisbeere	62,1	39,8	18,6*	1,8	4,0
Stachelbeere	96,3	78,6	7,5*	55,8	1,8
Sauerkirsche	101,4	62,7	11,7*	3,8	3,61
Malzwein	70,6	24,5	4,6$^+$	4,9	1,36
Malton-Sherry	123,0	115,2	8,1$^+$	55,9	2,3
Met	51,4	242,4	3,9$^+$	208,0	1,34
Sake	121,2	28,6	5,7$^+$	5,5	1,0

[a] Werte in g/l.
[b] Säure berechnet als Äpfelsäure$^+$, als Citronensäure*.

20.2.10.1 Fruchtweine

Zur Herstellung verwendet man insbesondere Obstpreßsäfte (Obstmost) von Äpfeln, Birnen, Kirschen, Zwetschgen, Pfirsichen, Johannis-, Stachel- und Heidelbeeren, Preisel- und Himbeeren, von Hagebutten und Rhabarber. Die Verarbeitung entspricht im allgemeinen den bei Wein besprochenen Gesichtspunkten. Äpfel- und Birnenmaische wird zuerst abgekeltert und dann wird der abgepreßte Most vergoren. Beerenfruchtmaische wird dagegen zur Extraktion der Farbstoffe meist direkt zur Vergärung gebracht. Zur Unterdrückung von Fremdgärungen ist der Zusatz von Reinzuchthefen (Kaltgärhefen) üblich; die Gärkraft in den stickstoffarmen Beerenmosten kann durch geringe Mengen an Ammoniumsalzen (Gärsalze) gesteigert werden. Bei säurearmen Mosten, vor allem solchen aus Birnen, wird Milchsäure bis zu 3 g/l zugesetzt. Um reintönige Gärungen zu erzielen und den oft sauren Charakter zu mildern, ist bei Beeren- und Steinobstwein ein Zusatz von Zuckerwasser üblich. Kernobstsäfte werden durch Anrühren der Trester mit 10% Wasser und durch Zuckerzusatz bis zur Erhöhung des Mostgewichtes auf 55° Oechsle verbessert.
Kellereitechnische Maßnahmen, insbesondere Klärung und Stabilisierung erfolgen bei Fruchtweinen wie bei Wein.
Fruchtweine werden in vielen Ländern in größtem Umfang großtechnisch wie im Kleinstbetrieb aus den verschiedensten Obstarten gewonnen, z.B. der Apfelwein (Cidre) und der Birnenwein (Poiré) in Frankreich. In Deutschland sind Fruchtweine, z.B. an der Mosel, um Frankfurt, in Baden-Württemberg, ein Volksgetränk und werden meist als Most schlechthin bezeichnet.

20.2.10.2 Malzweine, Met

Malzweine werden durch Vergärung von Malzauszügen (Heißwasserextrakte aus geschrotetem Malz) hergestellt. Maltonweine werden gleichfalls aus Malz gewonnen, dem man zur Steigerung des Zucker- und Alkoholgehaltes bis zur 1,8fachen Menge des Malzes Zucker zusetzt. Die Würze wird mit Milchsäurebakterien gesäuert (0,6–0,8% Milchsäure), die Säurebildung durch Erhitzen auf 78 °C sistiert und anschließend wird mit Reinzuchthefe auf einen Alkoholgehalt von 10–13,5% vergoren. Es entstehen Getränke vom Charakter der Dessertweine, die aber durch ihren hohen Gehalt an Milchsäure und den Geschmack nach Malzextrakt sich von echten Dessertweinen unterscheiden.
Kwaß wird aus Gerstenmalz, Roggenmalz und Roggenmehl, gegebenenfalls unter Zuckerzusatz hergestellt.
Met wird durch Vergärung einer Honig-Wasser-Mischung (höchstens 2l Wasser auf 1 kg Honig) hergestellt. Er war bereits in frühgeschichtlicher Zeit ein weitverbreitetes Getränk in Europa und wird auch heute noch, vor allem in Ost- und Nordeuropa genossen.

20.2.10.3 Sonstige Erzeugnisse

Weitere weinähnliche Erzeugnisse sind Palm- und Agavenweine (Pulque), Ahorn- und Tamarindenweine sowie der Reiswein (Sake), ein sherryartiges Getränk, das warm genossen wird.

20.2.11 Weinhaltige Getränke

Weinhaltige Getränke sind unter Verwendung von Wein, Likörwein und/oder Schaumwein hergestellte alkoholische Getränke.

20.2.11.1 Wermutwein

Wermutwein wurde zuerst im letzten Drittel des 18. Jahrhunderts in Italien (Vermouth di Torino, Vino Vermouth), später auch in Ungarn, Frankreich, Slowenien und Deutschland erzeugt. Zur Herstellung wird entweder Wermutkraut (*Artemisia absynthium*) mit gärendem Most oder mit Wein extrahiert, oder es wird ein Extrakt aus der Pflanze zugegeben. Zusätze anderer würzender Pflanzenteile (Thymian, Enzian, Calmus u.a.) sind üblich.

20.2.11.2 Kräuterweine (aromatische Weine)

Kräuterweine sind Getränke, die aus Wein unter Verwendung würzender Kräuter hergestellt werden, z.B. Bitterweine von der Art des Ingwerweines.

20.3 Spirituosen

20.3.1 Einführung

Spirituosen sind alkoholische Getränke, deren Alkohol aus der Destillation (Brennen) vergorener zuckerhaltiger Flüssigkeiten stammt. Man unterscheidet Branntweine, Liköre, Punschextrakte und alkoholhaltige Mischgetränke. Tab. 20.27 vergleicht für ausgewählte Länder den Alkoholkonsum beim Genuß von Spirituosen, Wein und Bier.

Tabelle 20.27. Alkoholkonsum 2003 nach Getränkearten in l pro Einwohner

Land	Spirituosen	Wein	Bier	Summe
Luxemburg	1,6	6,7	4,3	12,6
Ungarn	3,5	3,9	4,0	11,4
Tschechien	3,8	1,0	6,2	11,0
Irland	2,0	2,7	6,1	10,8
Deutschland[a]	1,0	2,6	5,6	10,1
Spanien	2,4	3,2	4,4	10,0
UK	1,8	2,2	5,6	9,6
Dänemark	1,1	3,5	4,9	9,5
Frankreich	2,4	4,9	2,0	9,3
Österreich	1,4	3,2	4,7	9,3
Schweiz	1,6	4,1	3,3	9,0
Slowakei	3,5	1,2	3,8	8,5
Lettland	6,1	0,5	1,5	8,1
Griechenland	1,6	3,4	2,7	7,7
Schweden	0,9	1,7	2,3	4,9

[a] Im Jahr 2004.

20.3.2 Branntweine und Alkohol für Lebensmittel

Branntweine sind extraktfreie oder extraktarme Spirituosen mit oder ohne Geschmackszutaten.

20.3.2.1 Herstellung von Branntweinen

Die Herstellung läuft darauf hinaus, aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten den Alkohol durch Destillation abzutreiben. Flüssigkeiten, die solchen Bedingungen genügen, können entweder bereits Alkohol enthalten oder aber über die alkoholische Vergärung von zuckerhaltigen Maischen gewonnen werden, wobei gärfähige Zucker (D-Glucose, D-Fructose, D-Mannose und D-Galactose) entweder bereits vorliegen, oder aber durch Hydrolyse von Di- und Oligosacchariden (Saccharose, Lactose, Raffinose, Gentianose, Melecitose u.a.) bzw. von Polysacchariden erst gebildet werden.
Rohstoffe sind vor allem:

- alkoholische Flüssigkeiten (Wein, Bier, Obstweine, vergorene Milch);
- zuckerhaltige Stoffe (Zuckerrohr, Zuckerrübe und deren Melassen, Obstarten und Obsterzeugnisse, Obsttrester, Molke, Palmensaft und tropische zuckerreiche Pflanzenteile);

- stärke- und inulinhaltige Rohstoffe (Früchte und Getreidearten, Kartoffel, Topinambur, Batate, Maniok, Tapioka, Zichorie).

Die Verzuckerung wird bei stärkehaltigem Material mit Malz (Grünmalz und Darrmalz) und mit mikrobiellen Amylasen, z.B. aus Stämmen von *Aspergillus niger* und *A. oryzae* durchgeführt.

Die Vergärung erfolgt mit *Saccharomyces cerevisiae*, die Saccharose und Hexosen (Glucose, Galactose, Mannose, Fructose) umsetzt. Andere Substrate können z.B. mit *Saccharomyces uvarum* (Raffinose), *Kluyveromyces fragilis* (Lactose) und *Kluyveromyces marxianus* (Inulin) vergoren werden.
Die Destillation erfolgt je nach Art des Ausgangsmaterials und des gewünschten Endproduktes auf verschiedene Weise. Bei Weinbrand, Rum, Arrak, Obst- und Getreidebranntweinen wird sie oft unter Verwendung relativ einfacher Apparaturen derart geleitet, daß neben dem Ethanol auch die bei der Gärung entstehenden oder dem Ausgangsmaterial eigentümlichen Aromastoffe wie höhere Alkohole, Ester, Aldehyde, Säuren, ätherische Öle, Blausäure ganz oder teilweise in das Destillat (Lutter, Rohbrand) übergehen. Zur Gewinnung alkoholreicher Destillate ist mehrmalige Destillation notwendig. Bei der Darstellung reinen Alkohols wird dagegen die möglichst vollkommene Entfernung aller Nebenprodukte, insbesondere des Fuselöls, und oft die Gewinnung absoluten Alkohols angestrebt.

20.3.2.2 Herstellung von Alkohol

Der zu Trinkzwecken bestimmte Alkohol wird vor allem aus Kartoffeln, Getreide und Melasse sowie im Ausland auch aus Sulfitablaugen gewonnen. Zur Vergärung werden Brennereihefen, insbesondere obergärige Heferassen benutzt (cf. 20.3.2.1). Da die nicht sterilen Maischen rasch bei höherer Temperatur vergoren werden und die Hefeentwicklung in mit Milch- oder Schwefelsäure angesäuerten Maischen erfolgt (pH 2,5 bis 5,5), müssen die Hefen hohe Gärkraft haben, an relativ hohe Gärtemperaturen ($\leq 43\,^{\circ}C$) gewöhnt und gegen Säure sowie gegen Alkohol resistent sein. Neben der Verzuckerung mit hauptsächlich β-Amylase enthaltendem Malz hat sich auch die Verwendung α-amylasereicher mikrobieller Enzyme eingebürgert. Melasse bedarf keiner Verzuckerung und kann direkt vergoren werden.
Die verzuckerten Maischen werden auf $30\,^{\circ}C$ abgekühlt und mit einer in milchsaurem oder schwefelsaurem Medium auf der Maische gezüchteten Anstellhefe oder direkt mit Brennereihefe versetzt. Nach der meist 48 h dauernden Gärung wird der in der vergorenen Maische zu 6–10 Vol.-% vorhandene Alkohol samt allen flüchtigen Bestandteilen abgebrannt, und zwar in drei- oder mehrteiligen kontinuierlich arbeitenden Kolonnenapparaten. Diese erlauben direkt die Gewinnung eines Alkohols mit einem Alkoholgehalt bis zu 96,6 Vol.-%.
Die Reinigung des Rohalkohols erfolgt durch kontinuierliche Rektifikation, nachdem der Rohalkohol zur Erleichterung der Fuselölabtrennung auf etwa 15 Vol.-% verdünnt worden ist. Das Kopfprodukt der Rektifizierkolonne ist fast reines Ethanol von 96,6 Vol.-%. Es liefert den für Trinkbranntweinzwecke geeigneten Neutralalkohol (Primasprit). In den Abzügen der Vorlaufkolonne finden sich viel Acetaldehyd, Methanol und niedrigsiedende Ester, in der Nachlaufkolonne vor allem die Fuselöle, andere höhere Alkohole und Furfural sowie Ester. Vor- und Nachlauf sowie die Zwischenfraktionen liefern technischen Alkohol. Das in Mengen von 0,1–0,51 je 1 001 Alkohol anfallende Fuselöl findet technische Verwendung, die verbleibende Schlempe dient in der Regel als Viehfutter. Die Ausbeute an Sprit aus 100 kg eingemaischter Stärke beträgt 62–641 Reinalkohol (etwa 89% der Theorie).
Technischen Zwecken dienender Alkohol wird zur Verhinderung mißbräuchlicher Verwendung für den Genuß unbrauchbar gemacht (vergällt, denaturiert). Die Vergällung erfolgt entweder bei Brennspiritus mit einer Mischung aus Pyridinbasen oder bei Ethanol für industrielle Zwecke mit verschiedenen Stoffen, z.B. mit Petroleumbenzin, Kampfer, Ethylether, Farbstoff oder anderen geeigneten Vergällungsmitteln.

20.3.2.3 Branntweine aus Wein, Obst, Getreide und Zuckerrohrstoffen

Die genannten Branntweine zeichnen sich durch einen besonders ausgeprägten Geschmack

und Geruch aus und enthalten mindestens 38 Vol.-% Ethanol. Sie werden als natürliche oder originäre Branntweine bezeichnet. Im einfachen Destillationsgang wird ein Destillat mit geringem Alkoholgehalt gewonnen (Lutter oder Rohbrand), das oft spezifische Geruchs- und Geschmackskomponenten des Ausgangsmaterials enthält (Kornlutter, Wacholderlutter).
Bei der Herstellung kommt es darauf an, durch geeignete Maischung, Gärung und Destillation die wertgebenden spezifischen Duft- und Aromastoffe weitgehend zu erhalten (Ester, ätherische Öle) oder zu entwickeln (Blausäure, Gärprodukte, Hefeöl). Zur Abrundung von Geschmack und Aroma ist die Lagerung von ausschlaggebender Bedeutung.

20.3.2.3.1 Branntwein aus Wein

Weinbrand ist die auf der Grundlage von Weindestillat hergestellte Flüssigkeit, die mindestens 38 Vol.-% Alkohol aufweist. Trinkbranntwein, der neben Weinbrand Sprit enthält, wird als Weinbrandverschnitt bezeichnet.
Das Wort *Cognac* bleibt dem Weinbrand vorbehalten, der aus bestimmten Gebieten Frankreichs (Charente u.a.) stammt. Von annähernd gleichem Qualitätsniveau ist der aus Anbaugebieten Südfrankreichs stammende *Armagnac*.
Die Herstellung von Weinbrand erfolgte ursprünglich in Frankreich aus gegorenem Traubensaft, der in Destillationsvorrichtungen einfachster Art (kupfernen Branntweinblasen) auf offenem Feuer, oft ohne vorhergehende Entfernung der Hefe, gebrannt, d.h. destilliert wurde. Dabei wird zunächst ein Rauhbrand (sectionnement) gewonnen; das Destillat (brouillis) liefert durch wiederholte Destillation (repasse) den Weinbrand. Die Herstellung dieses Trinkbranntweines verbreitete sich bald auf viele Länder (Deutschland, Rußland, Spanien, Ungarn, Kalifornien, Australien) und wird heute auch in kontinuierlich arbeitenden Großbetrieben durchgeführt. In Deutschland dienen als Ausgangsmaterial Brennweine, die aus dem Ausland eingeführt werden und die mehr und mehr auch aus Rohbränden stammen. Brennwein ist ein Wein ohne Restzucker, dem ein nicht rektifiziertes Weindestillat mit max. 86 Vol.-% Alkohol zugesetzt worden ist. Er enthält 18–24 Vol.-% Alkohol und max. 1,5 g/l flüchtige Säuren (berechnet als Essigsäure).
Das anfallende Weindestillat (52–86 Vol.-% Ethanol) ist als Rohstoff für die Weinbrandherstellung ein Halbfabrikat. Der eigentliche Weinbrand entsteht aus dem Destillat erst dann, wenn es „nach Art des Cognacs“ behandelt wird, d.h. eine veredelnde halb- bis mehrjährige Lagerung (Reifung) in Holzfässern durchmacht. Als Faßmaterial dienen vor allem Eiche (barriques aus Limousinholz von etwa 3 001 Inhalt), daneben Kastanienholz und andere Holzarten. Das Weindestillat nimmt dabei phenolische Verbindungen des Holzes und Holzfarbstoffe auf, wodurch die typische, mehr oder minder goldgelbe, zuweilen auch grüngelbe Farbe des Weinbrandes entsteht. Gleichzeitig ablaufende Oxidations- und Veresterungsprozesse verfeinern Aroma und Geschmack. Zur Qualitätsverbesserung üblich sind Zusätze von Auszügen, die mit Weindestillat aus Eichenholz, Pflaumen, grünen Walnüssen oder getrockneten Mandelschalen gewonnen wurden (Typagestoffe, Bonifikateure), außerdem Zusätze von Wasser, Zucker, Zuckercouleur und 1 Vol.-% Dessertweine zum Aufsüßen. Auch Behandlung mit Filter- und Klärstoffen ist üblich. Die erforderliche Alkoholkonzentration wird durch entsprechende Verdünnung der Destillate erzielt.

20.3.2.3.2 Obstbranntweine

Erzeugnisse dieser Art sind unter Bezeichnungen wie Kirschwasser, Zwetschgenwasser, Heidelbeergeist, Himbeergeist u.dgl. anzutreffen. Als Beispiel für die Herstellung derartiger Obstbranntweine sei die Gewinnung von Kirschwasser und Zwetschgenwasser dargestellt. Kirschwasser (Kirschbranntwein) wird vor allem in Süddeutschland (Schwarzwälder Kirschwasser), Frankreich und in der Schweiz (Chriesiwasser) derart gewonnen, daß verschiedene Süßkirschensorten meist ganz oder unter Zerkleinerung eines Teiles der Kerne (elsässische Art) zerstampft und einige Wochen der Gärung (meist mit Reinzuchthefe) überlassen werden. Die vergorene Maische wird dann in kupfernen Blasen über freiem Feuer oder mit Dampf unter Abscheidung eines Vor- und Nachlaufes destilliert. Das anfallende Destillat enthält 60%

und mehr Alkohol und wird als klarer, farbloser Branntwein meist mit einem Alkoholgehalt von 50% in den Handel gebracht. Der im Destillat gefundene geringe Blausäuregehalt (Steingeschmack) stammt aus dem enzymatisch abgebauten Amygdalin der Kerne. Kirschwasser, z.B. der Maraskasprit aus Dalmatien und Italien, dient auch als Zusatz zu Likören (Curaçao, Cherry Brandy, Maraschino u.a.).
Für die Herstellung von Zwetschgenwasser werden die vollreifen Pflaumen ähnlich den Kirschen behandelt, doch meist ohne Zerkleinerung der Kerne. Hauptproduktionsländer sind außer Deutschland, die Schweiz (Pflümliwasser), Jugoslawien (Slibowitz), Rumänien, Tschechien und Ungarn sowie Frankreich. Neben der gewöhnlichen Zwetschge wird auch die hocharomatische Mirabelle verarbeitet. Mirabellenbranntwein dient als wertvoller Zusatz zu Fruchtsaftlikören.
Obstgeiste werden aus frischen oder tiefgekühlten Früchten oder deren Säften (Heidelbeeren, Himbeeren, Erdbeeren, Johannisbeeren, Aprikosen, Pfirsichen u.a.) unter Zusatz von Alkohol destilliert.
Bei „Williams“ handelt es sich um einen Birnenbrand, der ausschließlich aus der Sorte „Williams Christ“ gewonnen worden ist. Als charakteristischer Aromastoff wurde (E,Z)-2,4-Decadiensäureethylester identifiziert (Bildung, cf. 5.3.2.2).
Kernobstbranntweine werden aus frischen vergorenen Äpfeln oder aus anderem Kernobst, aus der vollen Obstfrucht oder deren Säften ohne Zusatz von zuckerhaltigen Stoffen, Zucker oder Alkohol anderer Art mit einem Mindestalkoholgehalt von 38 Vol.-% gewonnen. In der chemischen Zusammensetzung spielt bei Obstbranntweinen der Blausäuregehalt eine wesentliche Rolle. Kirschwässer des Handels enthalten etwa 0,3–60 mg Gesamtblausäure/l Alkohol. Daneben kommen Benzaldehyd (mindestens 20 mg/l) und Bukettstoffe (etwa 7–15 mg/100 ml Kirschwasser) vor. Zwetschgenwasser enthält geringere Blausäuremengen (0,6–21,3 mg/l).

20.3.2.3.3 Enzianbranntwein

Enzian oder Enzianbranntwein ist ein Erzeugnis, das durch Abtrieb von Maische aus vergorenen Enzianwurzeln oder aus Enziandestillat, das unter Verwendung von vergorenen Enzianwurzeln gewonnen wurde, hergestellt wird.
Ausgangsmaterial sind die Wurzeln verschiedener *Gentiana*-Arten (Bitterwurzel, Fieberwurzel), die in frischem Zustand reichliche Mengen an Zucker (6–13%) sowie als Bitterstoffträger verschiedene Glykoside wie Gentiopikrin, Gentiogenin, Gentiomarin u.a. enthalten. Hauptfabrikationsgebiete sind die Alpenländer (Tirol, Bayern, Schweiz) sowie der Französische und Schweizer Jura.

20.3.2.3.4 Wacholderbranntwein

Wacholder ist ein Branntwein, der aus Sprit- und/oder Korndestillat unter Hinzufügung von Wacholderdestillat und/oder Wacholderlutter hergestellt wird. Die Verwendung von Wacholderöl ist unüblich. Wacholdergeist wird ausschließlich unter Verwendung von Wacholderdestillat aus der vollen Beere oder aus deren vergorenen wäßrigen Auszügen hergestellt. Die Beeren des Wacholderstrauches (*Juniperus communis*) werden in Deutschland, Ungarn, Mähren, Frankreich und in der Schweiz auf Branntwein verarbeitet. Steinhäger wird ausschließlich durch Abtrieb unter Verwendung von Wacholderlutter aus vergorener Wacholderbeermaische mit mindestens 38 Vol.-% Alkohol hergestellt.
Reine Wacholderbranntweine werden auch als Halbfabrikate zur Herstellung von Trinkbranntweinen mit Wacholderbeeraroma verwendet, z.B. für Genever, der aus einer Maische von Getreide und reichlich Darrmalz gebrannt wird, für Bommerlunder aus Schleswig-Holstein oder für Doornkaat aus Ostfriesland.
Gin wird gleichfalls unter Verwendung von Wacholderbeerdestillaten und Gewürzen mit mindestens 38 Vol.-% Alkohol hergestellt. Trokkener Gin (Dry Gin) hat einen Alkoholgehalt von mindestens 40 Vol.-%.

20.3.2.3.5 Rum

Haupterzeugungsländer sind Jamaika, Cuba, Barbados, Puerto-Rico, Britisch- und Niederländisch-Guayana, Brasilien, Mauritius und Martinique.
Die Herstellung von Rum in den Zuckerrohranbaugebieten erfolgt aus Rohrzuckersirup und frischem Preßsaft, häufig unter Zusatz von Neben-

produkten, wie Schaumrückstände (skimmings), Melasse, Preßrückständen und deren Extrakten, Schlempe (Dunder) aus früheren Destillationen. Die zuckerhaltigen, verdünnten Lösungen werden bei maximal 36 °C einer Spontangärung überlassen und dann meist in einfachen Blasenapparaten (pot still) destilliert. Zur Erhöhung und Fixierung des Aromas werden der Maische zuweilen aromatisierende Pflanzenteile beigegeben, so daß Rumsorten verschiedensten Aromas (mit Ananas-, Juchten- oder Neutralgeschmack) im Handel anzutreffen sind.
Auch die Qualität der einzelnen Erzeugnisse schwankt beträchtlich. Besonders hochgeschätzt ist Jamaika-Rum, der in verschiedenen Qualitäten im Handel ist. Allgemeine Klassifizierung erfolgt als Trink-Rum (Drinking Rum) und Verschnitt-Rum (Blending Rum). Der zur Ausfuhr bestimmte Rum weist einen Alkoholgehalt von etwa 76–80 Vol.-% auf (Original-Rum). Als Trink-Rum (Echter Rum) wird er meist auf 50 Vol.-% verdünnt oder mit Sprit und Wasser verschnitten. Rum weist unter allen Trinkbranntweinen das intensivste Aroma auf, das er erst durch längere Faßlagerung unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, durch Aufnahme von Extraktstoffen aus dem Eichenholz und durch Neubildung von Estern sowie von anderen Aromastoffen erlangt. Original-Rum enthält etwa 80–150 mg/100 ml Gesamtsäure (ber. als Essigsäure), wobei ein Großteil frei in Form von Ameisen- und Essigsäure, der Rest zusammen mit anderen niederen Fettsäuren verestert vorkommt. Zusammensetzung und Gehalt an Estern ist für die Wertbestimmung von größter Bedeutung.

20.3.2.3.6 Arrak

Arrak wird unter Verwendung von Reis, Zuckerrohrmelasse oder zuckerhaltigen Pflanzensäften (vor allem dem Saft von Blütenkolben der Kokospalme) durch Gärung und Destillation gewonnen. Produktionsländer sind vor allem Java, Sri Lanka, die Malabarküste und Thailand; bekannte Handelssorten sind Batavia und Goa.

Arrak weist im Vergleich zu Rum geringeren Sortenreichtum auf und wird mit einem Alkoholgehalt von 56–60 Vol.-% als Original-Arrak importiert. Echter Arrak ist ein Original-Arrak, der auf Trinkstärke (50 oder 38 Vol.-% Alkohol) herabgesetzt wurde. Bei Arrak-Verschnitt soll mindestens 10% des Alkohols aus echtem Arrak stammen. Arrak dient zur Bereitung von Heißgetränken, von Schwedenpunsch, als Zusatz zu Likören sowie in der Süßwarenindustrie und bei Bäckereiprodukten als Würzkomponente. Batavia-Arrak enthält bei einer Alkoholkonzentration von 57,3 Vol.-% bezogen auf 100 ml reinen Alkohol im Mittel 92 mg Säuren, 189 mg Ester, 21 mg Aldehyde und 174 mg höhere Alkohole.

20.3.2.3.7 Getreidebranntweine

Hierher rechnen als typische Vertreter der Kornbranntwein und der Whisky.
Zur Herstellung dienen verschiedene Getreidearten (Roggen, Weizen, Buchweizen, Hafer, Gerste, Mais, Hirse), die zunächst geschrotet und mit schwefelsäurehaltigem Wasser verkleistert werden. Die Verzuckerung erfolgt nach Zusatz von etwa 15% Darrmalz im Vormaische-Bottich bei etwa 56 °C unter Rühren. Sie geht im Temperaturbereich von 55–60 °C unter dem Einfluß der Malzdiastase schnell vonstatten. Anschließend wird zur Inaktivierung auf 62 °C erhitzt und dann sofort auf 19–23 °C abgekühlt. Kornbranntwein wird aus Roggen, Weizen oder Gerste stets im Maische- und nicht im Würzeverfahren gewonnen, d.h. ein Abläutern von den Trebern unterbleibt. Die Gewinnung von Malzbranntwein kann dagegen auch im Würzeverfahren erfolgen. Die süße Maische wird durch eine Spezialhefe vergoren und abgebrannt.
Zum Brennen dienen im Kleinbetrieb einfache Blasen, bei der industriellen Verarbeitung im Gange der Destillation und Rektifikation kontinuierliche Kolonnenapparate hoher Leistungsfähigkeit. Die Ausbeuten betragen je nach der Verarbeitungstechnik 30 bis 35 l Alkohol aus 100 kg Getreide (Roggen). Es ist verständlich, daß die verschiedenen Verfahren Kornbranntweine sehr verschiedenartigen Charakters und wechselnder Qualität liefern. Einfache Blasenapparate führen bei primitiver Abtrennung von Vor- und Nachlauf zu charakteristischen Erzeugnissen, die jedoch oft reich an Kornfuselölen sind. Der moderne Brennereibetrieb erlaubt die weitgehende Abtrennung der Fuselöle

Tabelle 20.28. Geruchsstoffe von Whisky

Aromastoff	Konzentration (mg/l)	
	Malt Whisky[a]	Bourbon Whisky[b]
Ethanol	316 000	316 000
2-Methoxyphenol	0,025	0,056
5-Methyl-2-methoxyphenol	0,0019	0,0011
4-Methyl-2-methoxyphenol	0,010	0,016
4-Ethyl-2-methoxyphenol	0,017	0,059
2-Methylphenol	0,034	0,003
4-Methylphenol	0,017	0,008
3-Methylphenol	0,008	0,004
4-Ethylphenol	0,016	0,166
3-Ethylphenol	0,0033	n.n.
Eugenol	0,027	0,240
3-Methylbutanol	568,1	1062,1
2-Methylbutanol	194,2	423,8
2-Phenylethanol	11,2	13,87
Ethylbutanoat	0,76	0,55
Ethylhexanoat	2,07	1,99
Ethyloctanoat	12,30	8,35
Ethyl-2-methylpropanoat	0,52	0,13
Ethyl-3-methylbutanoat	0,21	0,052
(S)-Ethyl-2-methylbutanoat	0,092	0,030
(S)-Ethyl-2-hydroxy-3-methylbutanoat	0,005	0,003
(2S,3S)-Ethyl-2-hydroxy-3-methylpentanoat	0,004	0,003
3-Methylbutylacetat	4,02	2,59
2-Phenylethylacetat	4,10	1,94
Methylpropanal	1,74	0,23
3-Methylbutanal	0,65	0,34
Vanillin	0,68	2,13
(3S,4S)-cis-Whiskylacton	0,39	2,49
(3S,4R)-trans-Whiskylacton	0,07	0,34
γ-Nonalacton	0,11	0,12
γ-Decalacton	0,010	0,002
2,3-Butandion	0,39	0,033
(E)-β-Damascenon	0,024	0,011
(E)-2-Nonenal	0,024	0,009
(E,E)-2,4-Decadienal	0,006	0,039
1,1-Diethoxyethan	21,86	15,33

[a] Single Malt Whisky aus Schottland, 8 Jahre im Eichenfaß gelagert.

[b] Amerikanischer Kentucky Straight Bourbon Whisky, mindestens 3 Jahre in einem angekohlten Eichenfaß gelagert.

und gibt hochprozentigen Kornsprit, aus dem mild schmeckende, geschmacklich reine Kornbranntweine mit weniger aufdringlichem Aroma herstellbar sind. Wichtig für den Endgeschmack all dieser Erzeugnisse ist eine gut geleitete Faßlagerung.

Whisky wird je nach Typ auf verschiedene Weise hergestellt. Rohstoff für den schottischen Malzwhisky (Single Malt Whisky) ist ein über Torf- oder Kohlerauch gedarrtes Gerstenmalz. Dieses Rauchmalz wird bei 60 °C mit Wasser eingemaischt und die erhaltene Würze bei

20–32 °C nach Zusatz von Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*) vergoren. Irischer „Whiskey" wird grundsätzlich nicht aus „Rauchmalz" hergestellt. Die Destillation erfolgt zweistufig, zum Teil noch in einfachen Blasenapparaten. Bei der zweiten Destillation werden mit dem Vor- und Nachlauf aus dem zunächst erhaltenen Rohbrand unerwünschte Komponenten abgetrennt.

Bei der Herstellung von schottischem Getreidewhisky (Grain Whisky) wird nach Verzuckerung der Stärke und Vergärung meist in kontinuierlichen Apparaturen ein Destillat gewonnen, das neutraler und aromastoffärmer ist, als der Malzwhisky.

In beiden Fällen muß das Destillat mit ca. 63 Vol.-% Alkohol zur vollen Aromaentfaltung eine längere Lagerung durchmachen, die am besten in alten Sherry-Fässern oder in angekohlten Holzfässern erfolgt. Anschließend wird auf eine Trinkstärke von 43 Vol.-% Alkohol herabgesetzt. Je nach der gewünschten Geschmacksrichtung wird Malzwhisky mit Getreidewhisky verschnitten (Blended Whisky).

Amerikanischer Whisky wird aus Mais, Roggen und Weizen durch Verzuckerung mit Malz, Vergären der Würze und zweimalige Destillation in Kolonnenapparaten gewonnen. Die Lagerung erfolgt meist in angekohlten Eichenholzfässern. Bourbon-Whisky enthält mindestens 51%, Corn-Whisky mindestens 80% Maisdestillat. Rye-Whisky enthält mindestens 51% Roggen- und Wheat-Whisky überwiegend Weizendestilat. Tabelle 20.28 orientiert über die Zusammensetzung der Aromen von Malt Whisky (MW) und Bourbon Whisky (BW). Ein Vergleich zeigt, daß in den beiden Getränken dieselben Geruchsstoffe vorkommen, jedoch in unterschiedlichen Mengen. Im MW sind die Konzentrationen der Ester und von 2,3-Butandion höher, im BW die von 2- und 3-Methylbutanol, Eugenol, Vanillin und Whiskylacton. Offensichtlich steigt die Extraktionsausbeute der zuletzt genannten drei Aromastoffe bei einer Lagerung von BW in einem angekohlten Faß. Auch bei einer längeren Lagerung von MW wird dieser Effekt erzielt und zusätzlich ein Anstieg der Ester, z.B. enthält ein 18 Jahre alter MW (mg/l): Eugenol (0,09), Vanillin (2,2), cis- und trans-Whiskylacton (1,1), Ethylhexanoat (3,7), Ethyloctanoat (22,2). – In MW (10 Jahre gelagert), der aus stark geräuchertem Malz stammt, ist die Phenolfraktion (mg/l) im Vergleich zu dem MW in Tab. 20.28 erhöht: 2-Methoxyphenol (1,5), 4-Methyl-2-methoxyphenol (0,6), 2-Methylphenol (1,3) 4-Methylphenol (1,2).

20.3.2.4 Andere Branntweine

Viele Trinkbranntweine werden auf kaltem Wege durch einfaches Vermischen von gereinigtem Sprit unterschiedlicher Herkunft mit Wasser hergestellt und tragen örtlich gebundene Bezeichnungen wie Klarer, Weißer, Ostdeutscher. Oft enthalten sie auch Geschmacksträger (Würzen) wie Kornlutter, Kornbranntwein, Abtriebe von Kümmel, Anis, Fenchel usw. sowie Zucker, Essenzen, ätherische Öle und andere Geschmacksstoffe und werden dann als aromatisierte Branntweine bezeichnet. Im folgenden werden einige Beispiele gegeben.

Wodka (russisch = Wässerchen) ist ein Branntwein, der aus Sprit und/oder Korndestillat nach besonderen Verfahren mit geringen Zusätzen hergestellt wird. Dabei müssen die charakteristischen Merkmale, vor allem die Weichheit des Geschmacks erreicht werden. Die Zusätze dürfen geschmacklich kaum spürbar sein, der Extraktgehalt liegt bei 0,3 g/100 ml, der Mindestalkoholgehalt bei 37,5 Vol.-%.

Aquavit ist ein vorwiegend mit Kümmel oder Dillsamen aromatisierter Branntwein. Er wird unter Verwendung eines Destillats von Kräutern, Gewürzen oder Drogen hergestellt und hat mindestens 37,5 Vol.-% Alkohol.

Bittere Erzeugnisse. Bittere Branntweine werden mit bitteren und aromatischen Pflanzen- und Fruchtauszügen und/oder -destillaten, Fruchtsäften, ätherischen Ölen mit oder ohne Zucker bzw. Stärkesirup hergestellt. Erzeugnisse dieser Art sind z.B. Boonekamp, Bittere Tropfen, Englisch- und Spanisch-Bitter, Angostura. Aufgesetzter wird aus schwarzen Johannisbeeren mit Sprit oder Korn hergestellt.

Absinth ist Branntwein, der aromatische Bestandteile des Wermutkrautes in Verbindung mit anderen aromatischen Pflanzenstoffen enthält und sich beim Verdünnen mit Wasser trübt.

Sonstige Erzeugnisse. An Spezialbranntweinen von regionaler Bedeutung sind zu erwähnen: Tequilla und Mescal Südamerikas aus Agaven sowie Branntweine des Nahen Ostens aus Rosinen, Feigen und Datteln.

20.3.3 Liköre

Liköre sind Spirituosen mit mindestens 15 Vol.-% (Eierlikör 14 Vol.-%) Alkohol, mindestens 150 g/l Zucker (ausgedrückt als Invertzucker), die mit Früchten, Gewürzen, Extrakten, Essenzen aromatisiert sind.

20.3.3.1 Fruchtsaftliköre

In Fruchtsaftlikören ist der Saft derjenigen Fruchtarten, nach denen die Liköre benannt sind, als wesentlicher geschmacksbestimmender Bestandteil enthalten. Der Mindestanteil an Fruchtsaft beträgt 20 l pro 100 l Fertigware, an Alkohol 25 Vol.-%. Eine besondere Art Kirschlikör ist der Cherry Brandy, der im wesentlichen aus Kirschsaft, Kirschwasser, Zucker oder Stärkesirup, Weingeist und Wasser hergestellt wird.

20.3.3.2 Fruchtaromaliköre

Fruchtaromaliköre sind Spirituosen, die unter Verwendung von natürlichen Essenzen, Destillaten und Extrakten von Früchten hergestellt werden.

20.3.3.3 Fruchtbrandies

Fruchtbrandies sind Fruchtsaft- und Fruchtaromaliköre mit mindestens 5 l Obstbranntwein (40 Vol.-% Ethanol) je 100 l Fertigerzeugnis, gewonnen aus der Frucht, nach der das Erzeugnis benannt ist.

20.3.3.4 Sonstige Liköre

Weitere Liköre sind Kristall-Liköre, die Zuckerkristalle enthalten (z.B. Kristall-Kümmel) und Allasch als besonders aromatischer, alkohol- und zuckerreicher Kümmellikör mit mindestens 40 Vol.-% Alkohol. Eisliköre werden mit Eis vermischt getrunken (z.B. Zitronen-Eislikör). Sie weisen einen Mindestextraktgehalt von 30 g in 100 ml und einen Mindestalkoholgehalt von 35 Vol.-% auf. Goldwasser ist ein Gewürzlikör, der Blattgold als charakteristischen Bestandteil enthält und nach Art des zuerst in Danzig hergestellten Erzeugnisses gewonnen wird.
Schließlich rechnen hierher auch Vanillelikör, dessen Aroma ausschließlich aus Vanilleschoten stammt, Honiglikör (Bärenfang, Petzfang) mit mindestens 25 kg Bienenhonig auf 100 l Fertigerzeugnis und Schwedenpunsch, der unter Mitverwendung von Arrak und Gewürzen hergestellt wird und mindestens 25 Vol.-% Alkohol enthält.
Kakao-, Kaffee- und Teeliköre werden unter Verwendung von Extrakten aus den entsprechenden Ausgangsmaterialien hergestellt. Emulsionsliköre sind Schokoladen-, Sahne- und Milchliköre, Mokka-mit-Sahne-Likör, Eierlikör (Eiercreme, Advokat), Eierweinbrand und Liköre mit Eizusatz. Der verbreitet konsumierte Eierlikör ist eine Zubereitung aus Alkohol, Zucker und Hühnereigelb.
Kräuter-, Gewürz- und Bitterliköre werden mit Fruchtsäften und/oder Pflanzenteilen, natürlichen ätherischen Ölen, natürlichen Essenzen und mit Zucker hergestellt (Anis-, Kümmel-, Curaçao- bzw. Pomeranzen-, Pfefferminz-, Ingwer-, Quittenlikör u.v.a.).

20.3.4 Punschextrakte

Punschextrakte oder Punschsirupe, auch kurz Punsche genannt, sind Konzentrate, die dazu bestimmt sind, verdünnt getrunken zu werden.
Rum- oder Arrakpunsche enthalten 5% Rum oder 10% Arrak, bezogen auf den Gesamtalkoholgehalt. Aromatisierung mit künstlichen Rum- oder Arrakessenzen, Fruchtethern oder -estern ist unüblich.

20.3.5 Alkoholhaltige Getränke

Mischgetränke (Mixgetränke, Cocktails) sind Mischungen von Branntweinen, Likören, Weinen, Essenzen, Frucht- und Pflanzensäften u.a. Zu den Mischgetränken gehören die Alkopops, d.h. Süßgetränke, die durch Mischen von Limonade mit

destilliertem Alkohol, Bier oder alkoholischen Getränken hergestellt werden. Der Alkoholgehalt liegt zwischen 2,5 und 7 Vol.-%. Zu dieser Kategorie gehören auch Instantgetränkepulver, die überwiegend aus Zucker, Säuerungsmittel, Aromen und Farbstoffen bestehen. Der Alkohol ist an eine Zucker/Dextrose-Matrix adsorbiert. Vorschriftsmäßiges Lösen des Pulvers in Wasser ergibt ein Getränk mit einem Alkoholgehalt von 4,8 Vol.-%.

20.4 Literatur

Bluhm, L.: Distilled beverages. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 447, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Fritsch, H.T., Schieberle, P.: Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a Bavarian Pilsener-type beer. J. Agric. Food Chem. *53*, 7544 (2005)

Guth, H.: Identification of character impact odorants of different white wine varieties. J. Agric. Food Chem. *45*, 3022 (1997)

Guth, H.: Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. J. Agric. Food Chem. *45*, 3027 (1997)

Guth, H.: Comparison of different white wine varieties in odor profiles by instrumental analysis and sensory studies. In: Chemistry of Wine Flavor. ACS Symp. Ser. *714*, 39 (1998)

Hamberg, M.: Trihydrooctadecenoic acids in beer: qualitative and quantitative analysis. J. Agric. Food Chem. *39*, 1568 (1991)

Hardwick, W. A.: Beer. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 165, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Herraiz, T., Ough, C.S.: Chemical and technological factors determining tetrahydro-β-carboline-3-car-boxylic acid content in fermented alcoholic beverages. J. Agric. Food Chem. *41*, 959 (1993)

Hillebrand, W.: Taschenbuch der Rebsorten. 5. Aufl., Zeitschriftenverlag Dr. Bilz und Dr. Fraund KG.: Wiesbaden. 1978

Hoffmann, K. M.: Weinkunde in Stichworten. 3. Aufl., Verlag Ferdinand Hirt: Unterägeri. 1987

Jounela-Eriksson, P.: The aroma composition of distilled beverages and the perceived aroma of whisky. In: Flavor of foods and beverages (Eds.: Charalambous, G., Inglett, G.E.), p. 339, Academic, Press: New York. 1978

Kreipe, H.: Getreide- und Kartoffelbrennerei, 3. Aufl., Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1981

Lafon-Lafourcade, S.: Wine and brandy. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 81, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Meilgaard, M.C.: Prediction of flavor differences between beers from their chemical composition. J. Agric. Food Chem. *30*, 1009 (1982)

Molyneux, R.J., Wong, Yen-i: High-pressur liquid chromatography in the separation and detection of bitter compounds. J. Agric. Food Chem. *21*, 531 (1973)

Narziß, L.: Abriß der Bierbrauerei, 5. Aufl., Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart. 1986

Narziß, L.: Malz. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, pp. 286

Narziß, L.: Bier. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin 1988, pp. 294

Nykänen, L., Suomalainen, H.: Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages. D. Reidel Publ. Co.: Dordrecht. 1983

Palamand, S.R., Aldenhoff, J.M.: Bitter tasting compounds of beer. Chemistry and taste properties of some hop resin compounds, J. Agric. Food Chem. *21*, 535 (1973)

Pieper, H.J., Bruchmann, E.-E., Kolb, E.: Technologie der Obstbrennerei. Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1977

Poisson, L., Schieberle, P.: Characterization of the most odor-active compounds in Bourbon Whisky. J. Agric. Food Chem. (submitted)

Pollock, J.R.A. (Ed.): Brewing Science, Vol. 1, 2. Academic Press: London. 1979/81

Rapp, A., Güntert, M., Heimann, W.: Beitrag zur Sortencharakterisierung der Rebsorte Weißer Riesling. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *181*, 357 (1985)

Rapp, A.: Technologie des Weines. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen, Vol. 2 (Ed.: D. Osteroth) Springer, Berlin, 1991, pp. 315

Rapp, A.: Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception. Nahrung *42*, 351 (1998)

Rapp, A.: Markowetz, A.: NMR-Spektroskopie in der Weinanalytik. Chem. unserer Zeit *27*, 149 (1993)

Schieberle, P.: Primary odorants of pale lager beer. Differences to other beers and changes during storage. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *193*, 558 (1991)

Soleas, G.J., Dam, J., Carey, M., Goldberg, D.M.: Toward the fingerprinting of wines: Cultivar-related patterns of polyphenolic constituents in Ontario wines. J. Agric. Food Chem. *45*, 3871 (1997)

Steinhaus, M., Schieberle, P.: Comparison of the most odor-active compounds in fresh and dried hop cones (*Humulus lupulus* L. Variety Spalter Select) based on GC-olfactometry and odor dilution techniques. J. Agric. Food Chem. *48*, 1776 (2000)

Williams, P.J., Strauss, C.R., Wilson, B., Dimitriadis, E.: Recent studies into grape terpene glycosides. In: Progress in flavour research 1984 (Ed.: Adda, J.), p. 349, Elsevier Science Publ.: Amsterdam. 1985

Wilson, B., Strauss, C.R., Williams, P.J.: Changes in free and glycosidically bound monoterpenes in developing muscat grapes. J. Agric. Food Chem. *32*, 919 (1984)

21 Kaffee, Tee, Kakao

21.1 Kaffee und Kaffee-Ersatz

21.1.1 Einführung

Unter Kaffee (Bohnenkaffee) versteht man die von der Fruchtschale vollständig und von der Samenschale („Silberhaut“) nach Möglichkeit befreiten, rohen (Rohkaffee) oder gerösteten (Röstkaffee), ganzen oder zerkleinerten Samen von Pflanzen der Gattung *Coffea*, wie auch das daraus zubereitete Getränk.

Die Heimat des Kaffees ist Afrika (Äthiopien, Abessinien). Von dort aus kam er über Arabien und Konstantinopel nach Venedig und verbreitete sich trotz zahlreicher behördlicher Verbote und ärztlicher Warnungen seit Mitte des 17. Jahrhunderts über ganz Europa.

Der Kaffeebaum gehört zur Familie der *Rubiaceae*. Je nach Art erreicht er eine Höhe von 3–12 m. Zur Erleichterung der Ernte wird er meist strauchartig auf 2–2 1/2 m gestutzt. Er besitzt lederartige, immergrüne, kurzstielige Blätter und weiße, jasminähnlich duftende Blüten, aus denen sich kirschenähnliche Steinfrüchte von etwa 1,5 cm Durchmesser entwickeln.

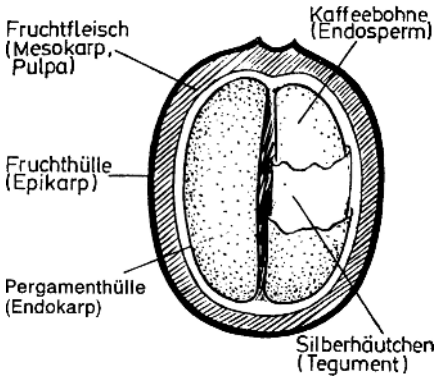


Abb. 21.1. Schnitt durch die Kaffeefrucht (nach *Vitzthum*, 1976)

Die Frucht (Abb. 21.1) zeigt ledrige Oberhaut, ist anfangs grün, färbt sich im reifen Zustand rot bis violett und enthält im süßen Fruchtfleisch (Mesokarp, Pulpa) zwei mit ihren abgeflachten Seiten aneinanderliegende Steinkerne. Sie sind mit einer Furche versehen, fest vom gelblichen, durchscheinenden Silberhäutchen (Samenhaut, Tegument) eingehüllt und darüber von der Pergamentschicht oder Hornschale, dem kräftig entwickelten Endokarp bedeckt. Gelegentlich findet sich (zu etwa 10–15%) in der Frucht nur ein einzelner Samen in Form einer rundlich-walzenförmigen Bohne, die im Handel als Perlkaffee bezeichnet wird.

Für das Gedeihen des Kaffeebaumes sind mittlere tropische Höhenlagen (nicht zu feucht und schattig, mittlere Jahrestemperatur zwischen 15–25 °C, 600–1 200 m ü. M.) besonders günstig. Nach 3–4 Jahren beginnt der Strauch zu blühen, liefert nach dem 6. Jahr Vollernten und erreicht sein Maximum nach 10–15 Jahren. Die Reifezeit nach der Blüte beträgt 8–12 Monate.

Tabelle 21.1. Produktion von Rohkaffee 2004 (1 000 t)

Erdteil	Rohkaffee	Land	Rohkaffee
Welt	7 761	Brasilien	2 476
		Vietnam	835
Afrika	1 018	Indonesien	702
Amerika, Nord-, Mittel-	1 093	Kolumbien	664
		Mexiko	311
Amerika, Süd-	3 492	Indien	275
Asien	2 098	Äthiopien	260
Europa	–	Guatemala	217
Ozeanien	60	Uganda	186
		Honduras	178
		Σ (%)[a]	79

[a] Weltproduktion = 100%.

Von den ca. 70 *Coffea*-Arten sind nur zwei von großer wirtschaftlicher Bedeutung: *Coffea arabica* liefert rund 75% der Welterzeugung und *C. canephora* rund 25%. Die Anteile von *C. liberica* und weiteren Arten liegen bei weniger als 1%. Die Menge frischer Kaffeekirschen, die 1 kg marktfertigen Kaffee liefern (Rendement) beträgt für *C. arabica* 6,38 kg, *C. canephora* 4,35 kg und *C. liberica* 11,5 kg.
Daten über die Produktion von Rohkaffee bringt Tab. 21.1.

21.1.2 Rohkaffee

21.1.2.1 Ernte und Aufbereitung

Auf der nördlichen Halbkugel fällt die Ernte etwa in die Monate Dezember bis Februar, südlich des Äquators erfolgt sie etwa in den Monaten Mai bis August. Die Aufbereitung der mit der Hand gepflückten oder abgestreiften und am Boden eingesammelten Früchte erfordert vor allem die Entfernung des Fruchtfleisches und geschieht nach zwei Verfahren:
Bei der trockenen, in Brasilien fast ausschließlich üblichen Aufbereitung bringt man die Früchte sofort nach der Ernte auf Trockenterrassen, breitet sie dort aus und trocknet sie an der Sonne, bis die Bohnen in der Schale rascheln.
Mit Schälmaschinen (konischen Schneckenwalzen) werden das getrocknete Fruchtfleisch, außerdem die Pergamenthaut und (soweit wie möglich) auch das Silberhäutchen entfernt. Der geschälte und gereinigte Kaffee wird nach Größe sortiert und in Säcken zu 60 kg verpackt. Häufig schichtet man die frischen Früchte in Haufen, läßt sie 3–4 Tage unter Selbsterhitzung fermentieren und verarbeitet sie dann wie geschildert weiter. In beiden Fällen erhält man ungewaschenen Kaffee.
Die nasse Aufbereitung ist kostspieliger, moderner und bei den Arabica-Kaffees üblich, vor allem in Mittelamerika, Kolumbien und Afrika. Hier werden die Kirschen dem Pulper zugeführt, der durch ein System verstellbarer, zum Teil gerauhter Scheiben und Walzen das weiche Fruchtfleisch abquetscht, ohne die Bohnen zu beschädigen. Das Fruchtfleisch dient als Düngemittel. Die so behandelten Bohnen enthalten neben Silberhaut und Pergamentschicht noch erhebliche Mengen Fruchtfleisch. Sie werden in wasserdurchströmten Gärbassins 12–48 h fermentiert, wobei durch kaffee-eigene pektinolytische Enzyme, gegebenenfalls auch unter Beteiligung von Mikroorganismen das Fruchtfleisch soweit gelockert und abgebaut wird, daß es durch Waschen leicht entfernt werden kann. Die auf Sieben abgetropften, auf Zementböden an der Sonne oder mit Heißluft bei 65–85 °C getrockneten Bohnen sind noch von der Pergamenthülse umgeben (Pergament- oder Hülsenkaffee, Cafe in pergamino) und werden wie bei der trockenen Aufbereitung in Schälmaschinen weiter verarbeitet. Sie liefern die gewaschenen Kaffeesorten (milds, Cafe lavado). Hochwertige Bohnen werden oft zur restlosen Entfernung der Silberhaut und zur Glättung der Oberfläche poliert.

21.1.2.2 Rohkaffeesorten

Von den drei genannten *Coffea*-Arten sind ca. 80 Varietäten bekannt. Am wichtigsten sind bei *Coffea arabica* die Varietäten *typica, bourbon, maragogips* und *mocca*, bei *Coffea canephora* die Varietäten *robusta, typica, uganda* und *quillon.* Alle Varietäten von *Coffea canephora* sind als Robusta im Handel.
Üblicherweise wird Rohkaffee nach seiner Herkunft bezeichnet, d.h. nach dem Erzeugerland oder dem Verschiffungshafen (Provenienzen). Wichtige gewaschene Arabicas sind z.B. Kenya, Tansania, Columbia, Salvador, Guatemala, Mexico. Ungewaschene Arabicas sind der milde Santos und die harten Rio und Bahia, alle aus Brasilien. Meist ungewaschene Robustas sind z.B. Angola, Uganda, Elfenbeinküste, Madagaskar.
Arabicas, insbesondere solche aus Kenia, Kolumbien und Mittelamerika, haben eine „feine Säure“ und „gute Fülle“. Der brasilianische Arabica Santos ist infolge seines kräftigen aber weichen Geschmacks ein wichtiger Bestandteil von Röstkaffeemischungen. Robustas sind dagegen kräftiger, grober und herber im Aroma.
Die Qualitätsbeurteilung von Rohkaffee erfolgt neben der Geruchs- und Geschmacksprüfung insbesondere nach Größe, Farbe, Form, Härte und Schnitt. Hauptfehler (Defects, Imperfections) sind vor allem „Fehlbohnen“, die sorgfältig ausgelesen werden müssen, da sie zum Teil ganze

Partien geschmacklich verderben, zum mindesten aber das Aussehen des Kaffees mindern können. Es sind dies vor allem unreife Samen (Grasbohnen), die beim Rösten hell bleiben, überfermentierte Bohnen, deren Geschmacksfehler u.a. auf Essigsäure, Acetoin, Diacetyl, Butanol und Isobutanol beruhen, Frost- und Brechbohnen, insekten- und regenbeschädigte Bohnen sowie vertrocknete Bohnen (feve noir, black beans). Eine einzige solche Bohne verdirbt den ganzen Kaffeeaufguß. Weitere Kaffeefehler sind vor allem muffige (ungenügend getrocknete, zu früh eingesackte) und erdige (fehlerhaft, z.B. auf Gras getrocknete) Produkte.
In höheren Lagen gewachsene Kaffeesorten sind im allgemeinen wertvoller als solche aus Niederungen.

21.1.2.3 Zusammensetzung des Rohkaffees

Die Zusammensetzung von Rohkaffee ist von Sorte, Herkunft, Gewinnung und von klimatischen Einflüssen abhängig. Tab. 21.2 gibt einen Überblick über die Unterschiede bei Arabica und Robusta-Kaffees. Bei Röstkaffee wird näher auf verschiedene Inhaltsstoffe eingegangen.

21.1.3 Röstkaffee

21.1.3.1 Röstung

Beim Rösten gehen im Temperaturbereich zwischen 100 und der Endtemperatur von ca. 200 °C tiefgreifende Veränderungen vor sich, die rein äußerlich durch Volumenzunahme (50–80%), Struktur- und Farbveränderungen, Gewichtsminderung (Einbrand, 11–20%) und insbesondere durch Ausbildung eines typischen, der Rohbohne fehlenden Aromas (Röstgeruch und -geschmack) gekennzeichnet sind. Gleichzeitig geht die spezifische Masse von 1,126–1,272 auf 0,570–0,694 zurück: der geröstete Kaffee schwimmt nach Benetzung auf dem Wasser, Rohkaffee geht unter. Die im rohen Zustand hornartige, zähe und schwer zu zerkleinernde Bohne wird spröde und mürbe.
Im Rahmen des Röstprozesses unterscheidet man 4 Hauptphasen: Trocknung, Entwicklung, Zersetzung und Vollröstung. Die ersten Veränderungen treten bei 50 °C in den Gewebeschichten auf, dann gerinnt das Eiweiß und das Wasser verdampft. Oberhalb von 100 °C bräunt sich die Bohne durch thermische Zersetzung der organischen Substanz nach Art einer Schwelung oder einer beginnenden trockenen Destillation, bei etwa 150 °C treten gasförmige Produkte auf (Wasserdampf, CO_2, CO), die zur Volumenvermehrung führen (die Bohne wächst). Bei 180 bis 200 °C beginnt die Zersetzungsphase, gekennzeichnet durch Sprengung der Bohne (Platzen der Kaffeefurche unter Knacken, Knallen), Bildung bläulichen Rauches und Auftreten des Kaffeearomas. Anschließend wird unter optimaler Karamelbildung das Stadium der Vollröstung erreicht, wobei der Wassergehalt auf 1,5–3,5% fällt.
Der Röstprozeß ist gekennzeichnet durch die Abnahme alter und das Auftreten neuer Inhaltsstoffe. Darüber wird bei den einzelnen Inhaltsstoffen berichtet (cf. 21.1.3.3). Die Führung des Röstvorganges erfordert viel Übung und Erfahrung, um gleichmäßige Tönung und optimale Aromaentwicklung zu erzielen und Schädigung durch Überrösten und Anbrennen zu vermeiden. Die Wärmeübertragung bei der Röstung erfolgt durch Kontakt der Bohnen mit den Wänden der Röstapparatur bzw. durch heiße Luft oder Flammenabgase (Konvektion). Die reine *Kontaktröstung* hat wegen der ungleichmäßigen Wärmeübertragung und den erforderlichen langen Röstzeiten (20–40 min) heute keine Bedeutung mehr. Bei *Kontakt-Konvektions-Röstverfahren* (Röstzeit 6–15 min) ist man bestrebt, den Konvektionsanteil durch geeignete Prozeßführung möglichst groß zu machen. Man arbeitet u.a. mit Zentrifugalröstern (rotierende flache Schalen), Drehrohrröstern, Wirbelschichtröstern (ca. 90% Konvektion). Der Betrieb erfolgt chargenweise oder auch kontinuierlich. Bei den neuen *Kurzzeit-Röstverfahren* (Röstzeit 2 bis 5 min) ist die Aufheizphase durch bessere Wärmeübertragung stark abgekürzt worden. Die dadurch bedingte puffartige Wasserverdampfung führt zu einer stärkeren Volumenvergrößerung der Bohne als herkömmliche Röstverfahren. Die Dichte des auf diesem Wege hergestellten Röstkaffees ist demzufolge im gemahlenen Zustand um 15–25% geringer.
Der Röstvorgang wird durch Probenziehung oder elektronisch kontrolliert, das fertiggeröstete

Tabelle 21.2. Zusammensetzung von Arabica und Robusta Rohkaffees[a,b]

Bestandteil	Arabica	Robusta	Komponenten
Lösliche Kohlenhydrate	9–12,5	6–11,5	
Monosaccharide	0,2–0,5		Fructose, Glucose, Galactose, Arabinose (Spuren)
Oligosaccharide	6–9	3–7	Saccharose (> 90%), Raffinose (0–0,9%), Stachyose (0–0,13%)
Polysaccharide	3–4		Polymere aus Galactose (55–65%), Mannose (10–20%), Arabinose (20–35%), Glucose (0–2%)
Unlösliche Polysaccharide	46–53	34–44	
Hemicellulosen	5–10	3–4	Polymere aus Galactose (65–75%), Arabinose (25–30%), Mannose (0–10%)
Cellulose, β(1–4)Mannan	41–43	32–40	
Säuren und Phenole			
Flüchtige Säuren	0,1		
Nichtflüchtige aliphat. Säuren	2–2,9	1,3–2,2	Zitronensäure, Äpfelsäure, Chinasäure
Chlorogensäuren[c]	6,7–9,2	7,1–12,1	Mono-, Di–caffeoyl- und Feruloylchinasäure
Lignin	1–3		
Lipide	15–18	8–12	
Wachs	0,2–0,3		
Öl	7,7–17,7		Hauptfettsäuren: 16:0 und 18:2 (9, 12)
N-Verbindungen	11–15		
Freie Aminosäuren	0,2–0,8		Haupt-AS: Glu, Asp, Asp-NH^2
Proteine	8,5–12		
Coffein	0,8–1,4	1,7–4,0	Spuren von Theobromin und Theophyllin
Trigonellin	0,6–1,2	0,3–0,9	
Mineralstoffe	3–5,4		

[a] Werte in % der Trockenmasse.
[b] Wassergehalt des Rohkaffees: 7–13%.
[c] Hauptkomponente: 5-Caffeoylchinasäure (Chlorogensäure: Arabica 3,0–5,6%; Robusta 4,4–6,6%).

Produkt möglichst schnell auf Kühlsieben oder durch Aufsprühen von Wasser abgekühlt, um Nachrösten, Verbrennen oder Aromaverlust zu vermeiden. Während des Röstens auftretende Dämpfe sowie Zellfragmente (Silberhäutchen) werden durch Exhaustoren abgesaugt und in größeren Betrieben verbrannt.

Der angestrebte Röstgrad ist sehr unterschiedlich. In den USA und in Mitteleuropa wird hell geröstet (200–220 °C, 3–10 min, Einbrand 14–17%), in Frankreich, Italien und den Balkanländern zum Teil auch stark dunkel (Espressokaffee, 230 °C, Einbrand 20%).

21.1.3.2 Aufbewahrung und Verpackung

Gerösteter Kaffee wird durch Handarbeit an Verlesetischen, in großen Röstereien fotoelektrisch

vollautomatisch verlesen, um Fehlbohnen zu entfernen. Handelsüblicher Röstkaffee ist eine Mischung aus 4–8 Provenienzen, die infolge unterschiedlichen Verhaltens meist getrennt geröstet werden müssen. Als Mokka werden im allgemeinen besonders kräftige Mischungen bezeichnet. Während Rohkaffee 1–3 Jahre gelagert werden kann, bleibt Röstkaffee in handelsüblicher Verpackung nur 8–10 Wochen frisch. Das Röstaroma geht zurück, und zunehmend tritt eine ranzige Aromanote auf (Alterung, staling). Gemahlener Kaffee ist bei Verpackung unter Sauerstoffausschluß 6–8 Monate haltbar, altert jedoch nach Öffnen der Packung in 1–2 Wochen. Der Alterungsprozeß, über dessen chemischen Hintergrund noch wenig bekannt ist, wird durch Lagerung des Röstkaffees bei möglichst tiefer Temperatur unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasserdampf verzögert.

21.1.3.3 Zusammensetzung von Röstkaffee

Tab. 21.3 orientiert über die Zusammensetzung von Röstkaffee, die in Abhängigkeit von Sorte und Röstgrad erheblich schwanken kann.

Tabelle 21.3. Zusammensetzung von Röstkaffee (mittlerer Röstgrad)

Komponente	Menge (%)[a]	
	Arabica	Robusta
Coffein	1,3	2,4
Lipide	17,0	11,0
Protein[b]	10,0	10,0
Kohlenhydrate	38,0	41,5
Trigonellin, Niacin	1,0	0,7
Aliphatische Säuren	2,4	2,5
Chlorogensäuren	2,7	3,1
Flüchtige Verbindungen	0,1	0,1
Mineralstoffe	4,5	4,7
Melanoidine[c]	23,0	23,0

[a] Bezogen auf Trockensubstanz. Wassergehalt variiert zwischen 1 und 5%.
[b] Berechnet als Summe der Aminosäuren nach Säurehydrolyse.
[c] Berechnet als Differenz.

21.1.3.3.1 Proteine

Beim Erhitzen in Gegenwart von Kohlenhydraten ist das Protein großen Veränderungen unterworfen, die in der Verschiebung der Aminosäurezusammensetzung von Säurehydrolysaten vor und nach der Röstung zum Ausdruck kommen (Tab. 21.4). Der Gesamtgehalt an in Säurehydrolysaten erfaßbaren Aminosäuren nimmt um ca. 30% ab. Arginin, Asparaginsäure, Cystin, Histidin, Lysin, Serin, Threonin und Methionin haben als besonders reaktive Aminosäuren in Röstkaffee gegenüber dem Rohkaffee mehr oder weniger stark abgenommen, während die stabileren Aminosäuren, insbesondere Alanin, Glutaminsäure und Leucin relativ zugenommen haben. Freie Aminosäuren sind in Röstkaffee nur in Spuren vorhanden.

Tabelle 21.4. Aminosäurezusammensetzung von Säurehydrolysaten aus Columbia-Kaffee vor und nach der Röstung

Aminosäure	Rohkaffee (%)	Röstkaffee[a] (%)
Alanin	4,75	5,52
Arginin	3,61	0
Asparaginsäure	10,63	7,13
Cystin	2,89	0,69
Glutaminsäure	19,80	23,22
Glycin	6,40	6,78
Histidin	2,79	1,61
Isoleucin	4,64	4,60
Leucin	8,77	10,34
Lysin	6,81	2,76
Methionin	1,44	1,26
Phenylalanin	5,78	6,32
Prolin	6,60	7,01
Serin	5,88	0,80
Threonin	3,82	1,38
Tyrosin	3,61	4,35
Valin	8,05	8,05

[a] Einbrand: 17,6%.

21.1.3.3.2 Kohlenhydrate

Überwiegend liegen unlösliche Verbindungen vor und zwar neben Cellulose Polysaccharide, die aus Mannose, Galactose und Arabinose bestehen. Die hochmolekulare lösliche Fraktion

besteht aus Bruchstücken der zuletzt genannten Polysaccharide.
Die in Rohkaffee vorhandene Saccharose (cf. Tab. 21.2) wird bis auf Gehalte von 0,4–2,8% abgebaut. Auch Monosaccharide sind kaum vorhanden.

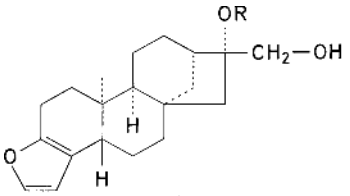
21.1.3.3.3 Lipide

Die Lipidfraktion erleidet durch den Röstprozeß nur geringe Veränderungen. Ihre Zusammensetzung geht aus Tab. 21.5 hervor.
An Fettsäuren herrscht Linolsäure vor, gefolgt von Palmitinsäure. Aus der Hüllschicht der Bohne stammt das in Rohkaffee gefundene Wachs, das u.a. Hydroxytryptamide verschiedener Fettsäuren (Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure) enthält. In normalem Röstkaffee kommen diese Verbindungen in Mengen von 0,06–0,1% vor.

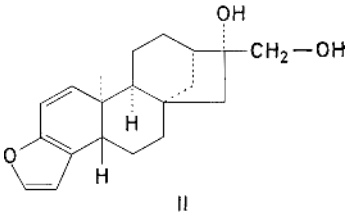
Tabelle 21.5. Zusammensetzung der Lipidfraktion des Röstkaffees (Kaffeeöl)

Bestandteil	Menge (%)	Bestandteil	Menge (%)
Triglyceride	78,8	Triterpene (Sterine)	0,34
Diterpenester	15,0	Unbekannte Substanzen	4,0
Diterpene	0,12		
Triterpenester	1,8		

Bei den Diterpenen handelt es sich um Cafestol (I; R = H), 16-O-Methylcafestol (I; R = CH_3) und Kahwel (II), von denen Cafestol und Kahweol durch den Röstprozeß abgebaut werden.

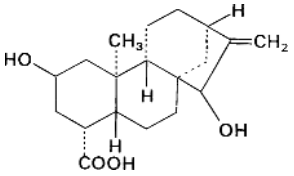


I



II (21.1)

Da 16-O-Methylcafestol nur im Robusta-Kaffee (0,6–1,8 g/kg TM, Rohkaffee) vorkommt, ist es als Indikator für den Nachweis eines Verschnittes von Arabica- mit Robusta-Kaffee geeignet, auch bei löslichem Kaffee.
Ein Diterpenglykosid ist Atractylosid, dessen Aglykon das Atractyligenin ist:

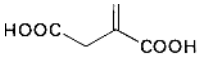


(21.2)

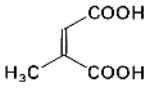
Hauptkomponenten der Sterinfraktion sind Stigmasterin und Sitosterin.

21.1.3.3.4 Säuren

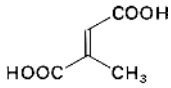
Unter den flüchtigen Säuren überwiegen Ameisensäure und Essigsäure, unter den nichtflüchtigen Milchsäure, Weinsäure, Brenztraubensäure und Citronensäure. Höhere Fettsäuren sowie Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Äpfelsäure kommen nur in geringen Mengen vor. Itaconsäure (I), Citraconsäure (II) und Mesaconsäure (III) sind als Folgeprodukte der Citronensäure, Fumarsäure und Maleinsäure als Folgeprodukte der Äpfelsäure anzusehen.



I



II



III (21.3)

Die mengenmäßig wichtigsten Säuren des Kaffees sind die Chlorogensäuren (Tab. 21.2, Tab. 21.3). Bei der Röstung sinkt ihr Gehalt wie in Tab. 21.6 angegeben.

Tabelle 21.6. Chlorogensäuregehalt in Abhängigkeit vom Röstgrad

Roh/Röstgrad	Arabica	Robusta
Roh	6,9%	8,8%
Hell	2,7%	3,5%
Mittel	2,2%	2,1%
Dunkel	0,2%	0,2%

21.1.3.3.5 Coffein

Unter den Stickstoffsubstanzen am besten bekannt ist auf Grund seiner pharmakologischen Wirkungen das Coffein, 1,3,7-Trimethylxanthin. Es zeigt schwach bitteren Geschmack (Schwellenwert in Wasser: 0,8–1,2 mmol/l), kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser in seidenglänzenden Nadeln, schmilzt unter Druck bei 236,5 °C und sublimiert ab 178 °C. Der Coffeingehalt des Rohkaffees liegt bei 0,9–1,4% (Arabica) bzw. 1,5–2,6% (Robusta). Umgekehrt gibt es auch coffeinfreie *Coffea*-Arten. Arabica Santos liegt an der unteren, Robusta Angola an der oberen angegebenen Grenze. Weitere Purinalkaloide sind Theobromin(Arabica: 36–40 mg/kg, Robusta: 26–82 mg/kg), Theophyllin(Arabica: 7–23 μg/kg, Robusta: 86–344 μg/kg).
Coffein bildet teilweise einen hydrophoben π-Molekülkomplex mit Chlorogensäure im molaren Verhältnis 1:1. Im Kaffeegetränk liegen ca. 1% des Coffeins und ca. 6% der Chlorogensäuren in dieser Form vor. Durch den Röstprozeß verringert sich die Coffeinmenge nur geringfügig. Neben dem bei der Entcoffeinierung von Kaffee anfallenden Coffein wird in der pharmazeutischen Industrie und in der Getränkeindustrie auch synthetisches Coffein verwendet, das durch Methylierung des aus Harnsäure und Formamid zugänglichen Xanthins erhalten wird.

21.1.3.3.6 Trigonellin, Nicotinsäure

Trigonellin, N-Methylnicotinsäure, von dem in Rohkaffee ca. 0,6% vorkommen, wird beim Rösten zu ca. 50% abgebaut. Dabei entstehen u.a. Nicotinsäure, Pyridin, 3-Methylpyridin, Nicotinsäuremethylester und eine Vielzahl anderer Verbindungen.

21.1.3.3.7 Aromastoffe

Die flüchtige Fraktion von Röstkaffee ist sehr kompliziert zusammengesetzt. Verdünnungsanalysen (cf. 5.2.2) haben ergeben, daß von den bisher identifizierten 850 flüchtigen Verbindungen nur die in Tab. 21.7 aufgeführten 40 zum Aroma beitragen. Mit 28 Aromastoffen in Konzentrationen, wie sie in einem Getränk aus einem mittel gerösteten Arabica-Kaffee vorkommen (Tab. 21.8), kann dessen Aroma weitgehend angenähert werden. Die Übereinstimmung wird noch verbessert durch Zusatz von 4-Methoxy-2-methylbutan-2-thiol (cf. 5.3.2.5), dessen Konzentration im Getränk mit 0,022 μg/kg angegeben wird.

Tabelle 21.7. Aromastoffe von Röstkaffee – Ergebnis von Verdünnungsanalysen

Aromastoff
Acetaldehyd, Methanthiol, Propanal, Methylpropanal, 2-/3-Methylbutanal, 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 3-Methyl-2-buten-1-thiol, 2-Methyl-3-furanthiol, 2-Furfurylthiol, 2-/3-Methylbuttersäure, Methional, 2,3,5-Trimethylthiazol, Trimethylpyrazin, 3-Mercapto-3-methyl-1-butanol, 3-Mercapto-3-methylbutylformiat, 2-(1-Mercaptoethyl)-furan, 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin, 5-Ethyl-2,4-dimethylthiazol, 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, Phenylacetaldehyd, 2-Ethenyl-3,5-dimethylpyrazin, Linalool, 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin, 3,4-Dimethyl-2-cyclopentenol-1-on, Guajacol, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, 3-Isobutyl-2-methoxypyrazin, 2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazin, 6,7-Dihydro-5-methyl-5H-cyclopentapyrazin, (E)-2-Nonenal, 5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanon, 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon, 4-Ethylguajacol, p-Anisaldehyd, 5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanon, 4-Vinylguajacol, (E)-β-Damascenon, Bis(2-methyl-3-furyl)disulfid, Vanillin

Das Aromaprofil des Kaffees setzt sich aus den Noten süß/karamelartig, erdig, schweflig/röstig und rauchig/phenolisch zusammen. Tabelle 21.8 zeigt, daß die meisten Aromastoffe diesen Noten zugeordnet werden können. Die restlichen Aromastoffe riechen fruchtig bzw. würzig. Sie sind im Aromaprofil diskret wahrzunehmen, wenn ihre Konzentrationen erheblich höher sind als in Tab. 21.8. Weglaßversuche (cf. 5.2.7) zeigen, daß der wichtigste Beitrag zum Kaffeearoma vom 2-Furfurylthiol ausgeht. Seine Vorläufer sind Arabinose enthaltende Polysaccharide, z.B. Arabinogalactane, außerdem Cystein in freier und gebundener Form. Ein erheblicher Anteil des Furfurylthiols und der anderer Thiole, die in Tab. 21.8 aufgeführt sind, liegt im Röstkaffee als Disulfid gebunden an Cystein, SH-Peptide und Proteine vor. Beim Rösten wird die Bildung des Furfurylthiols durch den Wassergehalt und den leicht sauren pH-Wert der Bohnen gefördert, da unter diesen Bedingungen die endständige

Tabelle 21.8. Konzentrationen potenter Aromastoffe in einem Arabica-Kaffee aus Columbien.[a] – Ausbeuten der Aromastoffe bei der Herstellung des Getränks[b]

Nr.	Gruppe/Aromastoff	Konzentration (mg/kg)	Ausbeute (%)
	Süß/karamelartige Gruppe		
1	Methylpropanal	28,2	59
2	2-Methylbutanal	23,4	62
3	3-Methylbutanal	17,8	62
4	2,3-Butandion	49,4	79
5	2,3-Pentandion	36,2	85
6	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	120	95
7	5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanon (EHM3F)	16,7	93
8	Vanillin	4,1	95
	Erdige Gruppe		
9	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	0,326	79
10	2-Ethenyl-3,5-dimethylpyrazin	0,053	35
11	2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	0,090	67
12	2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazin	0,017	25
13	3-Isobutyl-2-methoxypyrazin	0,087	23
	Schweflig/röstige Gruppe		
14	2-Furfurylthiol	1,70	19
15	2-Methyl-3-furanthiol	0,064	34
16	Methional	0,239	74
17	3-Mercapto-3-methylbutylformiat	0,112	81
18	3-Methyl-2-buten-1-thiol	0,0099	85
19	Methanthiol	4,55	72
20	Dimethyltrisulfid	0,028	n.a.
	Rauchig/phenolische Gruppe		
21	Guajacol	3,2	65
22	4-Ethylguajacol	1,6	49
23	4-Vinylguajacol	55	30
	Fruchtige Gruppe		
24	Acetaldehyd	130	73
25	Propanal	17,4	n.a.
26	(E)-β-Damascenon	0,226	11
	Würzige Gruppe		
27	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (HD2F)	1,58	78
28	4-Ethyl-3-hydroxy-5-methyl-2(5H)-furanon (EHM2F)	0,132	n.a.

[a] Röstgrad: medium.

[b] Ausbeute der Aromastoffe bei der Herstellung des Getränks (1 l) durch Perkolation von Kaffeepulver (54 g) mit Wasser (ca. 90 °C).

n.a., nicht analysiert.

Tabelle 21.9. Schlüsselaromastoffe für den Unterschied zwischen Arabica- und Robusta-Kaffee

Aromastoff	Konzentration (mg/kg)	
	Arabica	Robusta
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	0,326	0,940
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	0,090	0,310
Guajacol	3,2	28,2
4-Ethylguajacol	1,61	18,1
4-Vinylguajacol	55	178

Arabinose in den Vorläufer-Polysacchariden durch partielle Hydrolyse freigesetzt wird.

Robustas enthalten Alkylpyrazine und Phenole in signifikant höheren Konzentrationen als Arabicas (Tab. 21.9). Entsprechend intensiver sind die erdigen und rauchig/phenolischen Noten im Aromaprofil. Arabicas sind meistens reicher an den Aromastoffen aus der süß/karamelartigen Gruppe.

Das erbsige, kartoffelartige Aroma des Rohkaffees wird von 3-Alkyl-2-methoxypyrazinen verursacht, worunter das 3-Isobutyl-2-methoxypyrazin den höchsten Aromawert zeigt. Als sehr stabile Verbindungen überstehen sie ohne weiteres den Röstprozeß, der jedoch so intensive Aromastoffe liefert, daß der Geruch der Methoxypyrazine weitgehend unterdrückt wird. Nur, wenn die Konzentrationen der Alkylmethoxypyrazine, die von Bakterien synthetisiert werden, die nach Vorarbeit von Insekten in die Kaffeefrüchte eindringen können, zu stark ansteigen, verursachen sie im Röstkaffee einen Aromafehler, den „*Potato taste*“ (Tab. 21.10). Mit steigendem Röstgrad nehmen insbesondere 2-Furfurylthiol und Guajacol zu (Abb. 21.2).

Das Aroma von Kaffee ist nicht stabil; die frische Note geht schnell verloren. Von den leichtflüchtigen Aromastoffen verdampft Methanthiol am schnellsten gefolgt vom Acetaldehyd (Tab. 21.11). Das Aromaprofil verändert sich, weil insbesondere die schwerflüchtigen Furanone zurückbleiben (Tab. 21.11). Dies kann dazu führen, daß der würzeähnliche Geruch des 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanons (cf. 12.7.3.5) die Aromabalance zerstört, da er isoliert wahrzunehmen ist. Bei einer offenen Lagerung intakter Bohnen sind die Verluste bei

Tabelle 21.10. Aromafehler bei Kaffee

Aromafehler	Schlüsselaromastoffe	Ursache
Phenolisch, muffig, medizinisch	2,4,6-Trichloranisol	Abbau von Fungiciden
Schimmlig	2-Methylisoborneol	Mikroorganismen
„*Potato taste*“	Alkylmethoxypyrazine	Zusammenwirken von Insekten und Bakterien
Fruchtig, silageartig	Cyclohexancarbonsäureethylester	Unkontrollierte Fermentation

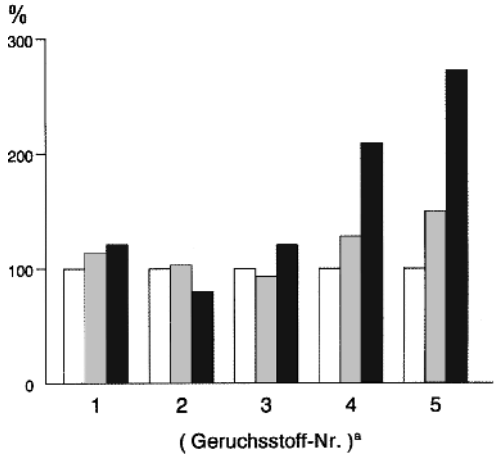


Abb. 21.2. Konzentrationsänderungen potenter Geruchsstoffe im Röstprozeß (nach *Mayer* et al. 1999). Arabica-Kaffee aus Columbien wurde leicht (□), mittel (▒) und stark (■) geröstet. *1*, 2,3-Butandion, *2*, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon; *3*, 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin; *4*, 2-Furfurylthiol; *5*, Guajacol

den leichtflüchtigen Aromastoffen wesentlich geringer; z.B. verdampfen vom Methanthiol nur 11% in 15 min bei Raumtemperatur statt 43%.

21.1.3.3.8 Mineralstoffe

Wie bei allen pflanzlichen Materialien enthält die Asche vorwiegend Kalium (1,1%), gefolgt von Calcium (0,2%) und Magnesium (0,2%). Unter den Anionen sind Phosphat (0,2%) und Sulfat (0,1%) vorherrschend. Daneben sind viele weitere Elemente in Spuren vertreten.

21.1.3.3.9 Sonstige Bestandteile

In der wasserlöslichen Fraktion von Röstkaffee kommen braungefärbte Verbindungen (Melanoidine) vor, die Molekulargewichte von

Tabelle 21.11. Aromastoffverluste bei gemahlenem und offen gelagertem Kaffee

Aromastoff	Verlust (%)[a]
Methanthiol	66
Acetaldehyd	45
2-Methylbutanal	32
3-Methylbutanal	27
2-Furfurylthiol	23
3-Isobutyl-2-methoxypyrazin	21
Guajacol	18
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	12
4-Vinylguajacol	5
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	1,4
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon	1,1

[a] Verlust in 30 min bei Raumtemperatur.

5 000–10 000 haben und aus der *Maillard*-Reaktion oder aus der Karamelisierung von Kohlenhydraten stammen. über die Struktur dieser Pigmente ist noch wenig bekannt. Offensichtlich ist auch Chlorogensäure an solchen Bräunungsreaktionen beteiligt, da in alkalischen Hydrolysaten von Melanoidinen Kaffeesäure gefunden wurde.

21.1.3.4 Kaffeegetränk

Zur Gewinnung aromatischer Kaffeegetränke mit hohem Gehalt an Geschmacks- und Anregungsstoffen sind eine Reihe von Bedingungen zu erfüllen, die bei den wichtigsten Verfahren, dem Aufbrüh-, Auslaug- und Filtrationsverfahren jeweils nicht vollkommen gegeben sind und zu mannigfachen Kombinationen Anlaß gaben. Während in unserem Kulturkreis Kaffee als Klargetränk genossen wird, bereitet man im Orient den Kaffee aus staubfein gemahlenen Bohnen, setzt mit kaltem Wasser an, erhitzt zum Sieden

und genießt ihn samt dem Satz als Trübgetränk (Türkischer Mokka). Beim Aufgußverfahren (Aufbrühen) läßt man den Kaffee etwa 10 min mit kochend heißem Wasser ziehen und seiht ab oder filtriert. Beim Aufkochen wird der Kaffee ins heiße Wasser gegeben, kurz aufgekocht und wie oben abgegossen, beim Auslaugverfahren zieht das mit heißem Wasser übergossene, in einem Beutel befindliche Kaffeemehl gleichfalls etwa 10 min. Im Filtrationsverfahren (Perkolation) wird das Kaffeepulver auf einer filtrierenden Unterlage (Papier-, Leinen-, Kunststoffilter, Glasfritte usw.) mit heißem Wasser extrahiert. Dieses Prinzip liegt den meisten Kaffeemaschinen zugrunde. Bei den in Italien entwickelten Espressomaschinen wird mit 100–110 °C heißem Wasser kurz extrahiert und die Filtration durch Druck (4–5 bar) beschleunigt. Das besonders starke Getränk ist meist trübe und wird aus spezialgerösteten dunklen Kaffees hergestellt. Zur Gewinnung aromatischer Getränke, bei denen die flüchtigen Aromastoffe weitgehend erhalten bleiben, soll die Wassertemperatur nicht über 85–95 °C liegen. Die Beschaffenheit des Wassers spielt zweifellos eine Rolle, vor allem bei anomal zusammengesetzten Wässern (gewisse Mineralquellen, übermäßig hartes, gips- und magnesiumhaltiges, auch gechlortes Wasser). Auch das längere Stehen zubereiteter Kaffeegetränke ist mit Geschmacksveränderungen verbunden.

Für einen normalen Kaffeeaufguß verwendet man ca. 50 g Röstkaffee/l (7,5 g/Tasse zu 150 ml), für Mokka 100 g/l und für italienischen Espresso 150 g/l. Je nach Mahlgrad und Zubereitungsart gehen 18–35% des Röstkaffees in Lösung, bei haushaltsüblicher Zubereitung ca. 22%. Die Trokkenmasse des Getränks liegt bei 1–3%. Über ihre Zusammensetzung orientiert Tab. 21.12. Die Bestandteile wurden bei Röstkaffee bereits behandelt.

Der pH-Wert ist für den Kaffeegeschmack von großer Bedeutung. Er sollte bei Verwendung von 42,5 g/l Kaffee mittlerer Röstung bei 4,9–5,2 liegen. Bei pH < 4,9 schmeckt Kaffee zu sauer, bei pH 5,2 flach und bitter. Verschiedene Provenienzen ergeben Aufgüsse mit unterschiedlichen pH-Werten. Im allgemeinen ist der pH-Wert bei Robusta-Sorten höher als bei Arabica-Sorten. Abb. 21.3 zeigt den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Geschmack bei Aufgüssen aus verschiedenen Einzelprovenienzen.

Das Aroma des Getränks unterscheidet sich von dem des gemahlenen Kaffees durch inten-

Tabelle 21.12. Zusammensetzung des Kaffeegetränkes[a]

Bestandteil	Menge (% der Trockenmasse)
Protein[b]	6
Polysaccharide	24
Saccharose	0,8
Monosaccharide	0,4
Lipide	0,8
Flüchtige Säuren	1,4
Nichtflüchtige Säuren	1,6
Chlorogensäuren	14,8
Coffein	4,8
Trigonellin	1,6
Nicotinsäure	0,08
Flüchtige Aromastoffe	0,4
Mineralstoffe	14
Unbekannte Bestandteile (Farbstoffe, Bitterstoffe etc.)	29,4

[a] Arabica-Kaffee, normal geröstet, 50 g/l.

[b] Berechnet als Summe der Aminosäuren nach Säurehydrolyse.

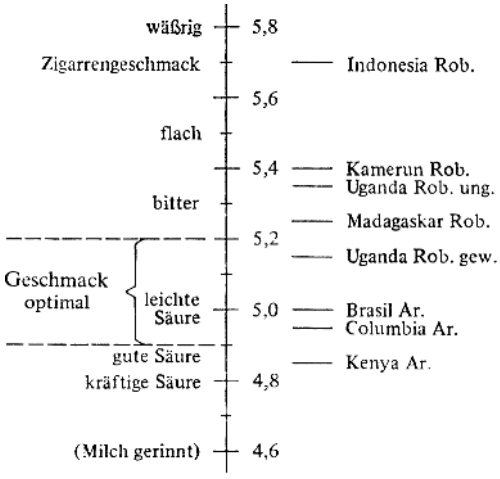
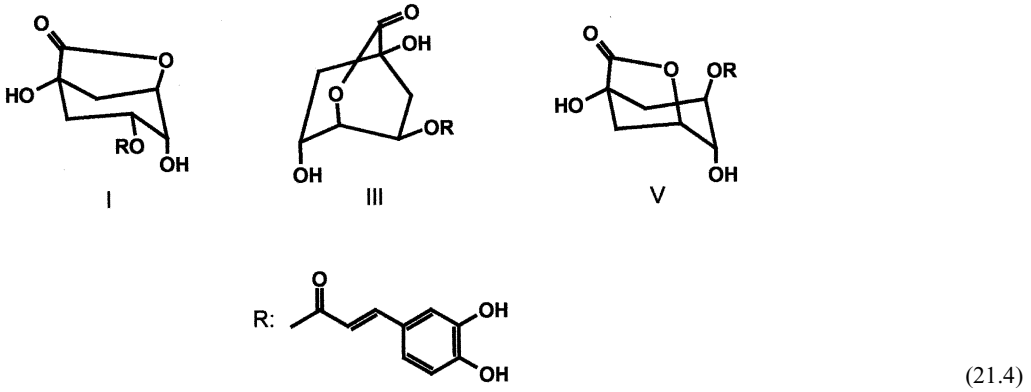


Abb. 21.3. Geschmack und pH-Wert von Röstkaffeeaufgüssen (nach *Vitzthum*, 1976),
(Rob.: Robusta, Ar.: Arabica, ung.: ungewaschen, gew.: gewaschen)



(21.4)

Tabelle 21.13. Bittere Chinasäurelactone in entcoffeiniertem Kaffeegetränk[a]

Nr.	Chinasäurelacton (quinide)[b]	Schwelle[c]	Konzentr.
		(mg/l)	
I	3-O-Caffeoyl-γ-	13,4	33,15
II	4-O-Caffeoyl-γ-	12,1	19,68
III	4-O-Caffeoyl-*muco*-γ-	11,2	8,27
IV	5-O-Caffeoyl-*muco*-γ-	9,7	6,12
V	5-O-Caffeoyl-*epi*-δ-	60,5	3,28
VI	3-O-Feruloyl-γ-	13,7	6,75
VII	4-O-Feruloyl-γ-	13,7	3,03
VIII	3,4-Dicaffeoyl-γ-	4,9	5,40
IX	4,5-Dicaffeoyl-*muco*-γ-	4,9	1,65
X	3,5-Dicaffeoyl-*epi*-δ-	24,9	0,80

[a] Hergestellt durch Perkolation von Kaffeepulver (54 g) mit Wasser (80 °C, 1,1 l).
[b] Die Strukturen der Lactone I, III und V sind in Formel 21.4 dargestellt.
[c] Schwelle für Bittergeschmack.

sivere phenolische, butter- und karamelartige Noten und einen schwächeren Rösteindruck. Verursacht wird diese Veränderung durch Konzentrationsverschiebungen der Aromastoffe beim Aufbrühen (Tab. 21.8). Verbindungen wie 2,3-Butandion, die Furanone 6, 7 und 27, 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, Thiole 17 und 18 werden mit Ausbeuten von über 75% extrahiert, während vom 2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazin, 3-Isobutyl-2-methoxypyrazin, 2-Furfurylthiol und β-Damascenon nur 25% und weniger in das Getränk übergehen. Die niedrige Ausbeute des 2-Furfurylthiols ist zum Teil durch Reaktionen bedingt, die bei der Perkolation des Kaffeepulvers stattfinden.

Coffein und die in Tab. 21.13 aufgeführten Chinasäurelactone sind die Bitterstoffe des Kaffeegetränks. Entsprechend sind diese Lactone in einem entcoffeinierten Kaffeegetränk, auf das sich Tab. 21.13 bezieht, nahezu ausschließlich für die bittere Note verantwortlich. Die Konzentrationen der Lactone III-VII, IX und X sind zwar niedriger im Getränk als ihre Schwellenkonzentrationen (cf. Tab. 21.13), dennoch tragen sie additiv zum Bittergeschmack bei (cf. 5.1.2: additiver Effekt).

21.1.4 Kaffeeprodukte

Als Kaffeeprodukte werden hier zusammengefaßt löslicher Kaffee, entcoffeinierter Kaffee und Kaffee, dem verschiedene andere Inhaltsstoffe entzogen worden sind.

21.1.4.1 Löslicher Kaffee

Löslicher Kaffee (Instantkaffee) wird durch Extraktion von Röstkaffee gewonnen. Das erste technisch brauchbare Verfahren wurde 1938 in der Schweiz von *Morgenthaler* entwickelt. Der gemahlene Kaffee (2–6 mm Korngröße) wird unter Druck in Perkolatoren-Batterien nach dem Gegenstromprinzip chargenweise oder in Extraktoren kontinuierlich extrahiert. Das Heißwasser kann Temperaturen bis zu 200 °C aufweisen; der Extrakt verläßt die letzte Zelle

mit einer Austrittstemperatur von 40–80 °C. Die Extraktlösungen weisen eine Konzentration von ca. 15% auf und werden in Vakuumdünnschichtverdampfern auf 35–70% Trockenmasse eingedampft. Um Aromaverluste zu vermeiden, kann die Extraktion zweistufig geführt werden: Auf schonende Weise wird ein erster Extrakt mit 25–27% Trockenmasse gewonnen, der den Hauptteil des Aromas mitführt, und ohne Konzentrierung einem zweiten Extrakt, der unter schärferen Bedingungen gewonnen und aufkonzentriert wurde, zugemischt. Daneben können auch Aromakonzentrate durch Strippen gewonnen und vor oder nach der Trocknung wieder zugesetzt werden. Die technischen Extraktionsausbeuten werden mit 36–46% angegeben.

Die Trocknung der Extrakte erfolgt durch Sprühtrocknung oder durch Gefriertrocknung. Bei dem letzteren Verfahren wird der Dickextrakt unter Verschäumen mit inerten Gasen gefroren (−40 °C), in Körner von 2–3 mm Durchmesser zerhackt und im Vakuum getrocknet. Sprühgetrockneter Kaffee-Extrakt kann in Vibrationsfließbetten durch Dampf oder Sprühnebel agglomeriert werden.

Getrocknete Kaffee-Extrakte sind äußerst hygroskopisch und müssen daher unmittelbar nach der Herstellung in wasserdampfundurchlässige Behältnisse abgefüllt werden. Wie bei Röstkaffee sind auch hier verschiedene Sorten im Handel, neben Extrakten aus normal geröstetem Kaffee, z.B. stark geröstete Espressoprodukte oder coffeinfreie Kaffee-Extrakte.

Löslicher Kaffee enthält 1,0–6,0% Wasser, in der Trockensubstanz 7,6–14,6% Asche, 3,2–13,1% reduzierende Zucker (ber. als Glucose), 2,4 bis 10,5% Galactomannane, 12% niedermolekulare organische Säuren, 15–28% braune Pigmente, 2,5–5,4% Coffein und 1,56–2,65% Trigonellin.

Außer zur Bereitung von Kaffeegetränk werden derartige Produkte auch zur Aromatisierung von Süßspeisen, Gebäck und Speiseeis benutzt.

21.1.4.2 Entcoffeinierter Kaffee

Um die physiologischen Wirkungen des nicht allen Menschen zuträglichen Coffeins auszuschalten, wurden Verfahren entwickelt, dem Kaffee das Coffein bis auf $< 0{,}1\%$ zu entziehen. Üblich sind folgende Verfahrensschritte:

- Quellen des Rohkaffees mit Wasser bzw. Dampf bei 22–100 °C bis zu einem Wassergehalt von 30–40%,
- Extraktion des Coffein-Kalium-Chorogenat-Komplexes mit einem wassergesättigten Lösungsmittel (Methylenchlorid, Ethylacetat bei 60–150 °C),
- Behandlung mit Dampf bei 100–110 °C zur Entfernung des Lösungsmittels (Desodorisierung),
- Trocknung mit Warmluft oder unter Vakuum bei 40–80 °C.

Bei indirekten, vorwiegend in den USA angewendeten Verfahren werden der Rohbohne zunächst alle wasserlöslichen Stoffe einschießlich des Coffeins entzogen. Der wäßrige Extrakt wird dann mit einem organischen Lösungsmittel (z.B. Dichlorethan) entcoffeiniert, dem Rohkaffee wieder zugesetzt und aufgetrocknet.

Gequollener Rohkaffee kann auch mit überkritischem CO_2 (krit. Punkt: 31,06 °C; 73,8 bar) bei 40–80 °C und einem Druck von 200–300 bar entcoffeiniert werden.

Der hohe Dampfdruck des Kohlendioxids unter Normalbedingungen garantiert ein Produkt, das frei von Lösemittelrückständen ist. Neben der Coffeinextraktion sind die Extraktion von Geruchs- und Geschmacksstoffen aus Hopfen und anderen pflanzlichen Materialien weitere Anwendungsgebiete für dieses Verfahren.

21.1.4.3 Behandelter Kaffee

Als Reizstoffe in Kaffee werden die Röststoffe, die phenolischen Säuren und die Kaffeewachse angesehen. Um Röstkaffee für empfindliche Menschen bekömmlicher zu machen, wurden verschiedene Verfahren entwickelt.

Lendrich (1927) hat versucht, ohne Abtrennung des Coffeins durch Wasserdampfbehandlung der Rohbohne unter erhöhtem Druck bestimmte Stoffe (z.B. Wachse) zu entfernen und Chlorogensäure zu spalten. Beim *Bach*-Verfahren (1957) werden die gerösteten Bohnen mit flüssigem CO_2 gewaschen. Bei einem weiteren Verfahren werden zunächst beim Rohkaffee Oberflächenwachse mit

einem leichtflüchtigen organischen Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird nach *Lendrich* gedämpft. Die Entfernung von Wachsen läßt sich z.B. über eine Analyse der erwähnten Carbonsäuretryptamide nachweisen.

21.1.5 Kaffee-Ersatz und Kaffee-Zusatzstoffe

21.1.5.1 Einführung

Kaffee-Ersatzstoffe sind durch Rösten von Pflanzenteilen, auch unter Zusatz anderer Stoffe, hergestellte Erzeugnisse, die durch Ausziehen mit heißem Wasser ein kaffeeähnliches Getränk liefern und als Ersatz des Kaffees oder als Zusatz zu ihm dienen.
Kaffeezusatzstoffe (Kaffeegewürze) sind durch Rösten von Pflanzenteilen, Pflanzenstoffen, Zuckerarten oder Gemischen dieser Stoffe, auch unter Zusatz anderer Stoffe, hergestellte Erzeugnisse, die als Zusatz zu Kaffee oder Kaffee-Ersatzstoffen dienen.
Die Ausgangsmaterialien zur Herstellung derartiger Erzeugnisse sind sehr vielgestaltig: Gerste, Roggen, Milo und ähnliche stärkereiche Früchte, Gersten- und Roggenmalz sowie anderes gemälztes Getreide, Zichorie, Zuckerrüben, Mohrrüben und weitere Wurzelgewächse, Feigen, Datteln, Johannisbrot und andere zuckerreiche Früchte, Erdnüsse, Sojabohnen und andere öl- und fettreiche, auch ganz oder teilweise entölte Samen, Eicheln und andere gerbstoffreiche Pflanzenteile und schließlich verschiedene Zuckerarten.
Kaffee-Ersatzmittel sind schon sehr lange bekannt, z.B. der aus Wurzeln der Zichorie (*Cichoricum intybus var. sativum*) hergestellte Zichorienkaffee oder Klargetränke (Brennsuppen) aus gerösteten Cerealien.

21.1.5.2 Verarbeitung der Rohstoffe

Die Rohstoffe werden entweder als solche gelagert (sämtliche Getreidearten, Feigen u.a.) oder aber bis zur Verarbeitung in Trockenschnitzelform gewonnen (Hackfrüchte, wie Zichorie und Zuckerrübe). Nach sorgfältiger Reinigung erfolgt je nach Erfordernis das Weichen, die Mälzung und das Dämpfen in Dampffässern, Dampftöpfen oder Druckgefäßen. Der Röstprozeß wird bis zu der bei 180–200 °C liegenden Endphase geführt.
Zur Herstellung von Ersatz- und Zusatzessenzen werden flüssige, zuckerhaltige Säfte (Rohr- und Rübenmelassen, Siruparten und Stärkezucker, Pflanzenauszüge) in Kochkesseln bei normalem Druck durch Erhitzen auf über 160 °C karamelisiert. Das dunkelbraune bis schwarze Produkt erstarrt nach dem Erkalten zu einer glasharten, stark hygroskopischen Masse, die vermahlen wird.
Pulverförmige Kaffeesurrogatextrakte werden aus entsprechenden Ausgangsmaterialien, ähnlich wie bei Kaffee beschrieben, durch Sprüh-, Walzen-, Band- oder Luftumwälzertrocknung gewonnen.
Bei der Gewinnung von Kaffeesurrogaten, beim Weichen, Dämpfen und insbesondere beim Mälzen wird die vorhandene Stärke diastatisch abgebaut zu leicht karamelisierbaren, wasserlöslichen Kohlenhydraten, speziell in Malzkaffee. Beim Röstprozeß auftretende Karamelstoffe (Assamar, Röstbitter), die dem Getränk Farbe und Aroma geben, werden vor allem aus kohlenhydratreichen Rohstoffen (Stärke, Inulin, Zucker) gebildet. Da fettreiches Material rasch zu Ranzigkeit führt, bevorzugt man kohlenhydratreiche gegenüber fett- und proteinreichen Rohstoffen.
Röstöle als Aromaträger sind insbesondere für Malz- und Zichorienkaffee eingehend untersucht worden. Unter den Aromastoffen wurden zahlreiche der beim Kaffeearoma erwähnten Komponenten auch aufgefunden. Ein grundsätzlicher Unterschied scheint jedoch darin zu liegen, daß die in der Röstbohne so zahlreich vorkommenden schwefelhaltigen Verbindungen, z.B. 2-Furfurylthiol, in wesentlich geringeren Mengen auftreten.

21.1.5.3 Einzelne Produkte

21.1.5.3.1 Gerstenkaffee

Gersten-(Roggen-, Korn-, Weizen-)kaffee wird aus gereinigten Früchten der genannten Pflanzen durch Rösten hergestellt. Die Früchte müssen einen Weich- oder Dämpfungsprozeß durchgemacht haben; die Erzeugnisse enthalten bis zu 12% Wasser und liefern bis zu 4% Asche.

21.1.5.3.2 Malzkaffee

Malzkaffee wird aus Gerstenmalz durch Rösten mit oder ohne nachherige Behandlung mit Wasserdampf hergestellt. Malzkaffee des Handels enthält 4,5% Wasser, 2,6% Mineralstoffe, 74,7% Kohlenhydrate (berechnet), 1,8% Fett, 10,8% Rohprotein, 5,6% Rohfaser und liefert 42,4% wasserlöslichen Extrakt. Außerdem wurden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Roggen- und Weizenmalzkaffee sind aus Roggen- oder Weizenmalz in gleicher Weise wie Malzkaffee hergestellte Erzeugnisse.

21.1.5.3.3 Zichorienkaffee

Zichorienkaffee (Zichorie) ist das aus den gereinigten Wurzeln der Zichorie auch unter Zusatz von Zuckerrüben, geringen Mengen von Speisefetten, Speiseölen, Speisesalz und Alkalicarbonaten durch Rösten und Zerkleinern mit oder ohne nachherige Behandlung mit Wasserdampf oder Wasser hergestellte Erzeugnis. Es enthält im Mittel 13,3% Wasser, 4,4% Mineralstoffe, 68,4% Kohlenhydrate, 1,6% Fett, 6,8% Rohprotein, 5,5% Rohfaser und liefert 64,6% wasserlöslichen Extrakt.

21.1.5.3.4 Feigenkaffee

Feigenkaffee wird aus Feigen durch Rösten und Zerkleinern, mit oder ohne nachherige Behandlung mit Wasserdampf oder Wasser hergestellt und enthält neben 11,4% Wasser, 70,2% Kohlenhydrate, 3,0% Fett und 67,9% wasserlösliche Extraktstoffe.

21.1.5.3.5 Eichelkaffee

Eichelkaffee wird aus den von der Fruchtschale und dem größten Teil der Samenschale befreiten Samen der Eiche (*Quercus*-Arten) gleich dem Feigenkaffee hergestellt. Er enthält im Mittel u.a. 10,5% Wasser, 73,0% Kohlenhydrate und 28,9% wasserlöslichen Extrakt.

21.1.5.3.6 Weitere Produkte

Kaffee-Ersatzmischungen und gleichsinnig bezeichnete Erzeugnisse sind Mischungen von Kaffee-Ersatzstoffen, auch mit Kaffeezusatzstoffen und auch mit Bohnenkaffee. Coffeinhaltigen Kaffee-Ersatz- und Kaffeezusatzstoffen können als Zusatzstoffe vor, bei oder nach dem Rösten coffeinhaltige Pflanzenauszüge zugegeben werden. Der Coffeingehalt beträgt nicht mehr als 0,2%.

21.2 Tee und teeähnliche Erzeugnisse

21.2.1 Einführung

Als Tee oder Teemischungen werden die nach den in den Ursprungsländern üblichen Verfahren zubereiteten Blattknospen, jungen Blätter und jungen Triebe des Teestrauchs bezeichnet.
Der Teestrauch wurde schon in vorchristlicher Zeit in China und Japan kultiviert und wird auch in Indien, Pakistan, Sri Lanka, Indonesien, Formosa, Ostafrika, Südamerika usw. angebaut. Tab. 21.14 informiert über die Teeproduktion.
Der immergrüne Teestrauch (*Camellia sinensis*, syn. *Thea sinensis*) wird als *var. sinensis* (kleine Blätter) und als *var. assamica* (große Blätter) kultiviert, erreicht wildwachsend eine Höhe bis zu 9 m, wird jedoch auf den Plantagen und in den Teegärten zur leichteren Ernte durch ständiges Beschneiden in Form von 1–1,5 m hohen Büschen gehalten. Der Teestrauch wird aus Setzlingen gezogen; er gedeiht im tropischen und subtropischen Klima bei ausreichender Luftfeuchtigkeit und liefert nach 4–5 Jahren die ersten Vollernten. Seine durchschnittliche Nutzungsdauer liegt bei

Tabelle 21.14. Produktion von Tee 2004 (1 000 t)

Erdteil	Tee	Land	Tee
Welt	3 295	China	861
		Indien	851
Afrika	480	Sri Lanka	303
Amerika, Nord-, Mittel-	1	Kenia	295
		Indonesien	173
Amerika, Süd-	78	Türkei	154
Asien	2 726	Vietnam	108
Europa	1	Japan	95
Ozeanien	9	Argentinien	64
		Bangladesch	56
		$\sum$(%)[a]	90

[a] Weltproduktion = 100%.

60–70 Jahren. Je nach Lage und klimatischen Verhältnissen erntet man 8–9 Monate im Jahr oder pflückt das ganze Jahr hindurch alle 6–9 Tage. In China sind 3–4 Ernten pro Jahr üblich.
Die Qualität des Tees ist um so besser, je jünger die Blätter sind. Man erntet die weißlich behaarte Knospe (Pekko: Silberhaar) und die jüngsten 2–3 Blätter (tips; two leaves and the bud). Wird mittel oder grob gepflückt, so kommen auch ältere Blätter in das Gut. Die weitere Behandlung des so gepflückten Materials liefert schwarzen oder grünen Tee.

21.2.2 Schwarzer Tee

Die Hauptmenge der Tee-Ernte wird auf schwarzen Tee verarbeitet. Zunächst erfolgt das Welken in Welkhäusern oder Welktrommeln; es entzieht den frischen Teeblättern das Wasser so weit (von ca. 75% auf 55–65%), daß sie sich ohne Bruch rollen lassen, und dauert bei 25–35 °C etwa 4–18 h. Die in möglichst dünnen Schichten ausgebreiteten Blätter verlieren an der Luft oder durch Zufuhr von Warmluft etwa 50% ihres Gewichts. Anschließend werden die Blätter ganz leicht und drucklos gerollt (Konditionieren), um eine gleichmäßige Verteilung der in diskreten Zellen der Epidermis lokalisierten Polyphenoloxidasen zu erzielen. Als weiterer Arbeitsgang schließt sich das eigentliche Rollen an. In Rollmaschinen wird durch mehrmals wiederholte Rollprozesse der Saft herausgepreßt und die Zellstruktur zerstört, um dem Sauerstoff der Luft Zugang für die anschließende Oxidation zu verschaffen. Dieser, auch als Fermentation bezeichnete Vorgang erfolgt bei 25 °C, wobei die Teeblätter etwa 3,5–7 cm hoch aufgeschichtet werden. Der traditionelle Fermentationsprozeß dauert etwa 2–3 h. Der fermentierte Tee wird in Bandtrocknern im Gegenstrom mit Heißluft von ca. 90 °C auf einen Wassergehalt von 3 bis 4% getrocknet. Das Blattgut wird dabei auf 80 °C erwärmt, was zur Inaktivierung der Polyphenoloxidasen ausreicht. Der beim Rollen und Fermentieren ausgetretene Saft erstarrt während des Trocknens auf den feinen Härchen an der Oberfläche des Blattes. Dieser Tee-Extrakt hat eine goldene oder silberne Farbe. Das sind die „Tips“, ein Zeichen für gute Qualität. Sie lösen sich beim Aufguß. Beim Trocknen werden Aromastoffe gebildet und die kupferrote Farbe wird in einen schwärzlichen Ton verwandelt (schwarzer Tee).
Spezielle Verarbeitungsmethoden sind das vor allem in Assam geübte CTC-Verfahren (*crushing, tearing, curling* = zerquetschen, zerreißen, rollen), bei dem Rollzeit und Fermentierungsdauer wesentlich verringert werden, und die Tobacco- oder leg-cut-Methode, die von nicht gewelkten Blättern ausgeht und damit das Welkhaus entbehrlich macht.
Earl Grey-Tee ist mit Bergamotteöl parfürmierter schwarzer Tee.

21.2.3 Grüner Tee

Bei dem vor allem in China und Japan hergestellten grünen Tee unterbleibt die Fermentierung. Bei dem ursprünglichen Verfahren werden die Blätter zunächst auf Matten über siedendem Wasser oder im eigenen Saft zur Inaktivierung der Oxidasen gedämpft, wodurch die Oxidation der Gerbstoffe verhindert wird und das Chlorophyll erhalten bleibt. Anschließend breitet man den Tee an der Sonne aus, rollt und trocknet.
Nach einem anderen Verfahren wird das Erntegut unmittelbar nach dem Pflücken in rotierenden zylindrischen Behältern unter Druck gedämpft und in mehreren Stufen gerollt und getrocknet.
Grüner Tee liefert sehr helle, klare, bitter schmeckende Aufgüsse. Er wird in China und Japan oft mit Orangen-, Rosen-, Jasminblüten u.a. m. parfümiert. Eine Mittelstellung zwischen schwarzem und grünem Tee nehmen die in China, insbesondere in Taiwan produzierten Ooolong- und Pouchong-Tees ein, die nur zu 50% und 30% fermentiert sind. Gelber Tee (Blumentee) unterscheidet sich von grünem Tee dadurch, daß hier nicht an der Sonne, sondern im Schatten getrocknet wird.
In Indonesien wird grüner Tee zum Teil abschließend bei 200 °C geröstet. Dieser geröstete grüne Tee (Hoji-cha) unterscheidet sich von grünem Tee beträchtlich im Aroma.

21.2.4 Teesorten

Die zahlreichen Handelssorten werden bestimmt durch Herkunft, klimatische Verhältnisse, Alter,

Verarbeitungsart und Sortierung der Blätter. Sie lassen sich, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, etwa folgendermaßen einordnen:

- nach dem Blattgrad (Sorten mit großem, kaum gebrochenem Blatt) als Flowery Orange Pekoe und Orange Pekoe, bestehend aus den Blattknospen und den zwei jüngsten silberbehaarten Blättern mit gelblichweißen Spitzen (tips), Pekoe (die dritten Blätter), Pekoe Souchong, mit den gröbsten (vierten bis sechsten) handelsüblichen Blättern.
- Broken-Tee mit gebrochenen oder geschnittenen Blättern, ähnlich den obengenannten Sorten, wobei fein gebrochene Tees mit den äußersten goldgelben Blattspitzen neben gröber gebrochenen Tees unterschieden werden. Broken-Tee wird heute im Welthandel bevorzugt, da er ein feineres Aroma aufweist und durch Vergrößerung der Oberfläche ergiebiger ist.
- Fannings aus Blattbruch und Flaum, weitgehend frei von Stengeln und Stielen, wird bevorzugt von der Aufgußbeutel-Industrie aufgenommen.
- Dust ist Teestaub, der in Europa keine Bedeutung besitzt.
- Ziegeltee kommt gleichfalls für den europäischen Konsum nicht in Frage. Er wird aus Teestaub durch Sieben, Dämpfen und Pressen in hölzernen Formen gewonnen, wobei zugefügte Bindemittel eine sehr feste Konsistenz des Backsteintees ergeben. Tafeltee stammt von besseren Sorten Teegrus.

Hinsichtlich der Provenienz besonders hochwertig sind die aus der Provinz Darjeeling am Himalaya und aus dem Hochland von Sri Lanka stammenden Teesorten. Zur Qualitätssteigerung, Entwicklung und gleichbleibenden Erhaltung bestimmter vom Verbraucher geforderter Geschmacksrichtungen und um regional verschiedenen Wasserverhältnissen zu entsprechen, werden in aller Welt Teemischungen hergestellt (Chinesische, Russische, Ostfriesische Mischung, Haushaltsmischungen). Wie bei Kaffee werden auch bei Tee Extrakte in Trockenpulverform (Instanttee) in den Handel gebracht.

Tabelle 21.15. Zusammensetzung der Trockensubstanz (%) von frischen und fermentierten Teeblättern und von Teeaufguß

Bestandteil	Frisches Material	Schwarzer Tee	Teeaufguß[a]
Phenolische Verbindungen[b]	30	5	4,5
Oxidierte phenolische Verbindungen[c]	0	25	15
Proteine	15	15	+[d]
Aminosäuren	4	4	3,5
Coffein	4	4	3,2
Rohfaser	26	26	0
Andere Kohlenhydrate	7	7	4
Lipide	7	7	+
Pigmente[e]	2	2	+
Flüchtige Verbindungen	0,1	0,1	0,1
Mineralstoffe	5	5	4,5

[a] Brühzeit 3 min. [b] Vorwiegend Flavanole.
[c] Vorwiegend Thearubigene, weniger Theaflavine.
[d] Spuren. [e] Chlorophyll und Carotinoide.

21.2.5 Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung des Teeblattes schwankt je nach Herkunft, Alter und Behandlung innerhalb weiter Grenzen. Tab. 21.15 informiert über die Bestandtele frischer und fermentierter Teeblätter. Bei fermentiertem Tee sind 38–41% der Trockenmasse in heißem Wasser löslich, d.h. deutlich mehr als bei Röstkaffee.

21.2.5.1 Phenolische Verbindungen (cf. 18.1.2.5)

25–35% der Trockenmasse von frischen jungen Teeblättern sind phenolische Verbindungen, 80% davon Flavanole (Tab. 21.16). Der Rest verteilt sich auf Proanthocyanidine, phenolische Säuren, Flavonole und Flavone. Während der Fermentation werden die Flavanole enzymatisch oxidiert. Die Folgeprodukte sind für Farbe und Geschmack von schwarzem Tee von großer Bedeutung. Die kräftige rötlich-gelbe Farbe eines Aufgusses

aus schwarzem Tee ist im wesentlichen auf Theaflavine und Thearubigene (cf. 21.2.6) zurückzuführen. Den adstringierenden Geschmack verursachen in erster Linie Flavonol-3-glycoside. Besonders aktiv ist das Quercetin-3-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyransid] mit einem Schwellenwert von 0,001 μmol/l. Außerdem sind von Bedeutung (Schwellenwerte): Kaempferol-3-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranosid] (0,25 μmol/l), Quercetin-3-O-β-D-galactopyranosid (0,43 μmol/l), Quercetin-3-O-β-D-glucosid (0,65 μmol/l), Kaempferol-3-O-β-D-glucopyranosid (0,67 μmol/l). Bei grünem Tee werden die Enzyme inaktiviert, um die Oxidation der Flavanole zu verhindern. Die grünliche bis zitronengelbe Farbe von grünem Tee geht u.a. auf die anwesenden Flavonole und Flavone zurück. Aufgrund dieser unterschiedlichen Herstellung unterscheiden sich schwarzer und grüner Tee chemisch vor allem in der Zusammensetzung der Phenolfraktion. Grüner Tee enthält 17,5% und schwarzer Tee 14,4% Polyphenole (ausgedrückt in Gallussäure-Äquivalenten). Hauptkomponente sind im grünen Tee die Catechine (90% der Polyphenolfraktion), die im schwarzen Tee nur 25% ausmachen.

Während der Entwicklung des Teeblattes am Strauch treten Veränderungen in der Phenolfraktion auf. Mit zunehmender Entwicklung nimmt der Gesamtphenolgehalt ab, und es kommt auch zu quantitativen Verschiebungen innerhalb der anwesenden Komponenten. Tee guter Qualität ist deshalb nur aus jungen Blättern zu erhalten. Unter den übrigen Phenolen nimmt Theogallin (XI in Formel 18.14) eine Sonderstellung ein, da es nur in Tee vorkommt und da seine Menge auch mit der Teequalität korreliert ist.

Tabelle 21.16. Phenolische Verbindungen in frischen Teeblättern (% der Trockenmasse)

Verbindung	Menge
(−)-Epicatechin	1–3
(−)-Epicatechingallat	3–6
(−)-Epicatechindigallat	+[a]
(−)-Epigallocatechin	3–6
(−)-Epigallocatechingallat	9–13
(−)-Epigallocatechindigallat	+
(+)-Catechin	1–2
(+)-Gallocatechin	3–4
Flavonole und Flavonolglykoside (u.a. Quercetin, Kämpferol)	+
Flavone (u.a. Vitexin)	+
Leukoanthocyane	2–3
Phenolcarbonsäuren und Ester (u.a. Gallussäure, Chlorogensäuren, p-Cumaroylchinasäuren, Theogallin)	∼5
Phenole insgesamt	25–35

[a] Keine quantitativen Daten vorhanden.

21.2.5.2 Enzyme

Ein wesentlicher Teil der Proteinfraktion dürfte von Enzymen gestellt werden.

Besonders wichtig für die Fermentation sind die *Polyphenoloxidasen*, die hauptsächlich in der Blattepidermis lokalisiert sind. Ihre Aktivität nimmt während des Welkens und Rollens zu, während der Fermentation dann ab, wahrscheinlich infolge von Reaktionen zwischen Produkten der Phenoloxidation und dem Enzymprotein.

5-Dehydroshikimatreduktase ist ein Schlüsselenzym für die Biosynthese von Phenolen über den Phenylalaninweg.

Die *Phenylalanin-Ammoniak-Lyase* ist ebenfalls wichtig für die Phenolbiosynthese. Ihre Aktivität in Teeblättern geht parallel mit dem Catechingehalt.

Proteinasen bewirken einen Proteinabbau während des Welkens, der zu einem Anstieg der freien Aminosäuren führt.

Die beobachtete Oxidation von Linolensäure zu (Z)-3-Hexenal, das teilweise zu (E)-2-Hexenal isomerisiert, erfolgt enzymatisch (*Lipoxygenase, Hydroperoxid-Lyase*, cf. 3.7.2.3) und durch Autoxidation. (Z)-3-Hexenal trägt zum Aroma von grünem Tee bei (cf. Tab. 21.19).

Chlorophyllasen sind am Chlorophyllabbau beteiligt, *Transaminasen* an der Bildung von Vorläufern für Aromastoffe.

Die Demethylierung der Pektine durch *Pektinmethylesterase* soll zur Bildung eines Pektinsäuregels und damit zur Abnahme der Geschwindigkeit

der Sauerstoffdiffusion während der Fermentation führen.

21.2.5.3 Aminosäuren

Freie Aminosäuren machen etwa 1–3% der Trokkenmasse von Teeblättern aus. 50% davon entfallen auf Theanin (5-N-Ethylglutamin), der Rest auf alle übrigen Proteinbausteine. Zusätzlich ist β-Alanin anwesend.
Grüner Tee enthält viel mehr Theanin als schwarzer Tee. Insgesamt bestehen bei diesen beiden Teearten charakteristische Unterschiede im Gehalt an Aminosäuren einerseits und an phenolischen Verbindungen andererseits (Tab. 21.17).

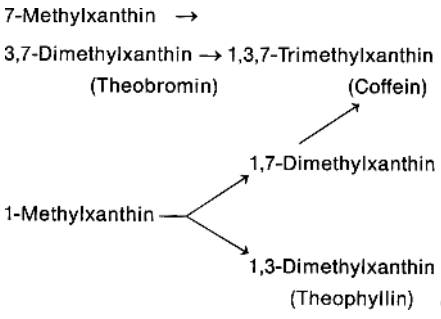
Tabelle 21.17. Aminosäuren und phenolische Verbindungen in grünem und schwarzem Tee (% der Trockenmasse)

Tee	Phenolische Verbindungen	Aminosäuren
Grüner Tee		
Beste Qualität (Japan)	13,2	4,8
Konsumqualität (Japan)	22,9	2,1
Konsumqualität (China)	25,8	1,8
Schwarzer Tee		
Hochland (Sri Lanka)	28,0	1,6
Ebene (Sri Lanka)	30,2	1,7

Theanin soll für den Geschmack von grünem Tee Bedeutung haben. Die Biosynthese erfolgt in der Wurzel aus Glutaminsäure und Ethylamin, das aus Alanin stammt. Die Verbindung wird dann in die Blätter transportiert. In geringer Menge kommen analoge Verbindungen in Tee vor und zwar 4-N-Ethylasparagin und 5-N-Methylglutamin.

21.2.5.4 Coffein

Coffein macht 2,5–5,5% der Trockenmasse aus und ist für den Geschmack von Tee bedeutungsvoll. In sehr geringer Menge kommen daneben Theobromin (0,07–0,17%) und Theophyllin (0,002–0,013%) vor. Die Biosynthese erfolgt durch Methylierung von Hypoxanthin bzw. Xanthin:



(21.5)

21.2.5.5 Kohlenhydrate

An Zuckern wurden Glucose (0,72%), außerdem Fructose, Saccharose, Arabinose und Ribose gefunden. Rhamnose und Galactose stammen aus Glykosiden. Von Polysacchariden sind neben Cellulose auch Hemicellulosen und Pektinsubstanzen anwesend. Inosit kommt gleichfalls im Teeblatt vor.

21.2.5.6 Lipide

Lipide sind nur in kleinen Mengen vorhanden. In jungen Blättern überwiegen in der polaren Fraktion Glycerophospholipide, in älteren Blättern Glykolipide.
In der unverseifbaren Fraktion überwiegen Triterpenalkohole mit β-Amyrin, Butyrospermol und Lupeol als Hauptkomponenten. Die Sterinfraktion enthält nur Δ^7-Sterine, vor allem α-Spinasterin und Δ^7-Stigmasterin.

21.2.5.7 Pigmente (Chlorophyll und Carotinoide)

Chlorophyll wird bei der Verarbeitung abgebaut. In fermentierten Blättern finden sich Chlorophyllide und Phäophorbide (braun), die beim Erhitzen in Phäophytine (schwarz) übergehen.
In Teeblättern wurden 14 Carotinoide identifiziert. Hauptkomponenten sind Xanthophyll, Neoxanthin, Violaxanthin und β-Carotin (cf. 3.8.4.1). Der Carotingehalt nimmt während der Herstellung von schwarzem Tee ab. Abbauprodukte, wie z.B. das aus Neoxanthin (cf. 3.8.4.4) entstehende β-Damascenon, tragen zum Teearoma bei (Tab. 21.18).

Tabelle 21.18. Konzentrationen potenter Aromastoffe in schwarzem Tee (Darjeeling Gold Selection) – Ausbeuten bei der Herstellung des Getränks[a]

Aromastoff	Konzentration (mg/kg)	Ausbeute (%)
2-Methyllpropanal	0,25	2300
3-Methylbutanal	0,32	1105
2-Methylbutanal	0,54	1262
Hexanal	1,60	289
(E)-2-Hexenal	0,27	2406
(Z)-4-Heptenal	0,051	108
(Z)-3-Hexen-1-ol	1,60	500
(E)-2-Nonenal	0,032	103
R/S-Linalool	6,60	180
(E,Z)-2,6-Nonadienal	0,038	122
Phenylacetaldehyd	0,65	731
(E,E)-2,4-Nonadienal	0,087	45
3-Methylnonan-2,4-dion	0,062	65
(E,E)-2,4-Decadienal	0,073	330
(E)-β-Damascenon	0,0098	125
Geraniol	0,37	3227
(E,E,Z)-2,4,6-Nonatrienal	0,16	58
β-Ionon	0,17	75
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon	0,10	2167

[a] Ausbeute der Aromastoffe bei der Herstellung des Getränks aus 12 g Tee und 1 l Wasser (95 °C).

21.2.5.8 Aromastoffe

Die Aromastoffe von schwarzem Tee zeigt Tab. 21.18. Beim Aufbrühen des Getränks nehmen eine Reihe von Aromastoffen stark zu. Es wird diskutiert, dass eine modifizierte *Strecker*-Reaktion (cf. 4.2.4.4.7) zu einem Anstieg von 2-Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal beiträgt. o-Dichinone, die durch Oxidation aus den im Tee zahlreich vorkommenden phenolischen Verbindungen hervorgehen, übernehmen darin den Part der Dicarbonylverbindung. Die Zunahme von Geraniol geht möglicherweise auf die Hydrolyse entsprechender Glykoside zurück. Einige Aromastoffe, die aus der Peroxidation ungesättigter Fettsäuren hervorgehen, spielen in schwarzem Tee eine Rolle, sind aber noch wichtiger in grünem Tee (Tab. 21.19). So sind (Z)-1,5-Octadien-3-on, (Z)-3-Hexenal und 3-Methyl-2,4-nonandion (MND) für die grünen und heuartigen Noten im Aromaprofil dieser Teesorte verantwortlich. Vorläufer der ersten beiden Carbonylverbindungen ist die Linolensäure; beim MND handelt es sich um ein Abbauprodukt von Furanfettsäuren (cf. 3.7.2.1.5), über deren Konzentrationen im Tee Tab. 3.10 informiert. Ein Vergleich der Werte für den Tee und dem daraus hergestellten Getränk (Tab. 21.19) zeigt, daß die Extraktionsausbeute für die meisten Aromastoffe über 50% beträgt. Zu den Ausnahmen gehört β-Damascenon mit einer Ausbeute von 11%.

Tabelle 21.19. Konzentration wichtiger Aromastoffe in grünem Tee und dem daraus hergestellten Getränk

Verbindung	Menge (μg/kg)	
	Tee	Getränk[a]
(Z)-1,5-Octadien-3-on	1,8	0,012
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (HD2F)	49	0,6
3-Methyl-2,4-nonandion	83	0,56
(Z)-4-Heptenal	112	0,63
(E)-3-Hexenal	101	0,28
(E,Z)-2,6-Nonadienal	61	0,48
1-Octen-3-on	6	0,03
(E,E)-2,4-Decadienal	127	0,9
(E)-β-Damascenon	9	0,01
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon (HD3F)	276	n. a.
2-/3-Methylbuttersäure	5 280	63
2-Phenylethanol	1 140	10,5
Linalool	206	1,0

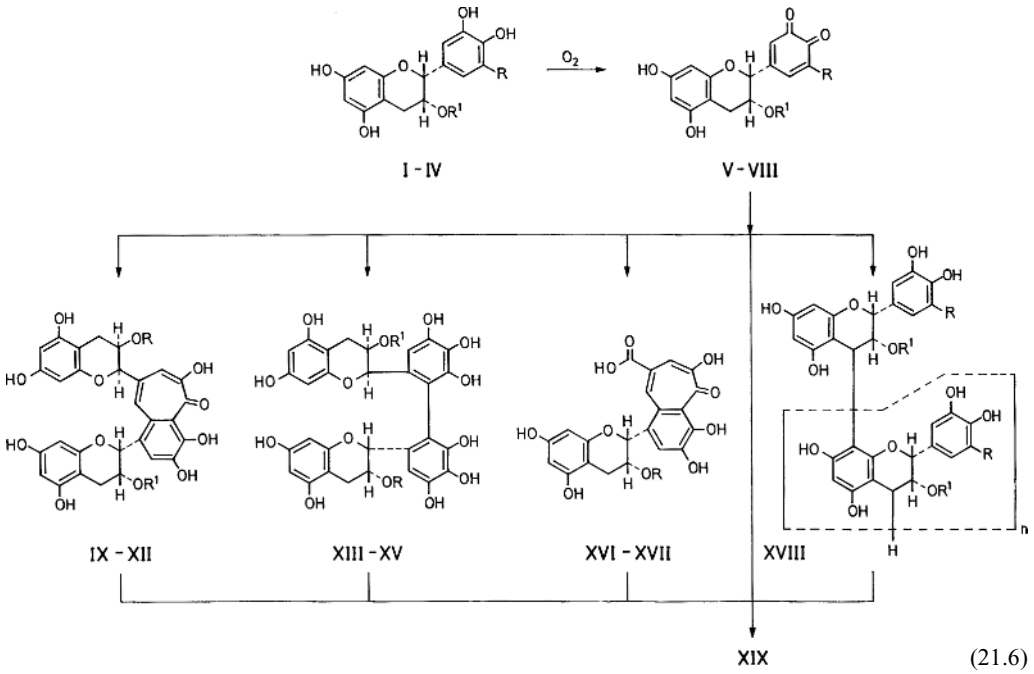
[a] Getränk (1 kg) aus 10 g Tee.
n.a., nicht analysiert.

21.2.5.9 Mineralstoffe

Tee enthält etwa 5% Mineralstoffe. Hauptelement mit etwa 50% ist Kalium. Manche Teesorten enthalten viel Fluor (0,015–0,03%).

21.2.6 Reaktionen während der Herstellung

Die Veränderungen beginnen beim *Welken*. Es kommt zur Bildung von Aminosäuren durch



(21.6)

enzymatische Proteinhydrolyse und zur Bildung von Ketosäuren durch Transaminierung. Sowohl Aminosäuren als auch Ketosäuren sind Vorläufer für Aromastoffe. Der einsetzende Chlorophyllabbau ist wichtig für das Aussehen der Endprodukte. Ein zu starker, durch Chlorophyllase katalysierter Übergang in Chlorophyllide ist unerwünscht, da er letzthin braune Phäophorbide und nicht die erwünschten schwarzen Phäophytine liefert. Die Erhöhung der Zellpermeabilität während des Welkens begünstigt die spätere Fermentation.

Beim *Konditionieren* erfolgt die bereits erwähnte gleichmäßige Verteilung der Polyphenoloxidasen.

Beim *Rollen* wird das Blatt mazeriert, Substrate und Enzyme kommen zusammen. Die Voraussetzungen für die anschließende Fermentation sind gegeben.

Die irreführende Bezeichnung *Fermentation* für die nun ablaufenden oxidativen enzymatischen Reaktionen stammt aus einer Zeit, in der die Beteiligung von Mikroorganismen angenommen wurde. Bei dem Prozeß kommt es zur Bildung von Farb- und Aromastoffen, vorwiegend infolge der Oxidation von Phenolen durch Polyphenoloxidasen. Daneben spielt die Oxidation von Aminosäuren, Carotinoiden und ungesättigten Fettsäuren eine Rolle.

I: (−)-Epicatechin, R, R^1 = H,
II: (−)-Epicatechin-3-gallat, R = H, R^1 = 3,4,5-Trihydroxybenzoyl,
III: (−)-Epigallocatechin, R = OH, R^1 = H,
IV: (−)-Epigallocatechin-3-gallat, R = OH, R^1 = 3,4,5-Trihydroxy- benzoyl,
V–VIII: o-Chinone von I-IV,
IX: Theaflavin, R, R^1 = H,
X: Theaflavingallat A, R = H, R^1 = 3,4,5-Trihydroxybenzoyl,
XI: Theaflavingallat B, R = 3,4,5-Trihydroxybenzoyl, R^1 = H,
XII: Theaflavindigallat, R, R^1 = 3,4,5-Trihydroxybenzoyl,
XIII: Bisflavanol A, R = R^1 = 3,4,5-Trihydroxybenzoyl,
XIV: Bisflavanol B, R = 3,4,5-Trihydroxybenzoyl, R^1 = H,
XV: Bisflavanol C, R = R^1 = H,
XVI: Epitheaflavinsäure, R = H,
XVII: 3-Galloylepitheaflavinsäure, R = 3,4,5-Trihydroxybenzoyl,

XVIII: Thearubigene (Proanthocyanidin-Typ), R = H, OH; R^1= H, 3,4,5-Trihydroxybenzoyl,

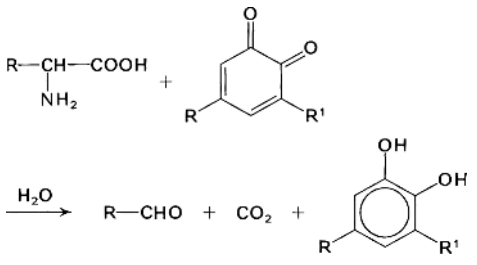
XIX: Thearubigene (Polymere Catechine unbekannter Struktur).

Harler (1963) beschreibt die Entwicklung des Teearomas während der Herstellung wie folgt: „*The aroma of the leaf changes as fermentation proceeds. Withered leaf has the smell of apples. When rolling (or leaf maceration) begins, this changes to one of pears, which then fades and the acrid smell of green leaf returns. Late, a nutty aroma develops and finally a sweet smell, together with a flowery smell if flavour is present*."

Die enzymatische Oxidation von Flavanolen führt über die entsprechenden o-Chinone zu den Theaflavinen (Formel 21.6, IX-XII: leuchtend rote Farbe, gute Löslichkeit), Bisflavanolen (XIII-XV: farblos) und den Epitheaflavinsäuren (XVI, XVII: leuchtend rote Farbe, ausgezeichnete Löslichkeit). Die Theaflavine und Epitheaflavinsäuren sind für die Farbe von schwarzem Tee wesentliche Benzotropolonderivate.

Eine zweite, offensichtlich sehr heterogene Gruppe von Verbindungen, die bei der enzymatischen Oxidation von Flavanolen in Tee gebildet werden, sind die Thearubigene (XVIII, XIX), die ebenfalls zur charakteristischen rötlich-gelben Farbe beitragen (cf. 18.1.2.5.2, Formel 18.21). Insgesamt besteht die Phenolfraktion des schwarzen Tees aus folgenden Hauptkomponenten (g/kg): Thearubigene (59,5), Epigallocatechingallate (16,5), Epigallocatechin (10,5), Epicatechingallat (8,0) und Theaflavingallat (6,6).

Die Aromaentwicklung während der Fermentation kommt in der Zunahme von für Tee typischen flüchtigen Verbindungen zum Ausdruck, die durch *Strecker*-Reaktion von Aminosäuren



(21.7)

mit oxidierten Flavanolen (Formel 21.7), durch Oxidation ungesättigter Fettsäuren und des Carotinoids Neoxanthin entstehen.

Während des *Trocknens* kommt es zunächst zu einer Steigerung der Enzymaktivität: 10–15% des Theaflavins werden während der ersten 10 min der Trocknung gebildet. Dann erfolgt die Inaktivierung aller Enzyme. Der Tee erhält seine schwarze Farbe durch Übergang von Chlorophyll in Phäophytin. Voraussetzung für die Reaktion ist höhere Temperatur und ausreichend saures Milieu. Bei höheren pH-Werten kommt es zur Bildung unerwünschter brauner Produkte. Komplexbildung zwischen phenolischen Verbindungen und Proteinen mildert den adstringierenden Charakter.

Auch für die Balance zwischen den Aromastoffen scheint der Trocknungsprozeß wesentlich zu sein. Einerseits kommt es zu einem Verlust flüchtiger Verbindungen, andererseits tritt bei der höheren Temperatur verstärkt die Bildung typischer Aromastoffe ein, z.B. während der Trocknung durch Reaktionen zwischen Zuckern und Aminosäuren.

21.2.7 Verpackung, Lagerung, Zubereitung

Tee wird im Ursprungsland von gröberen Verunreinigungen und Teestaub befreit, nach Blattgröße sortiert und in Standardsperrholzkisten mit 20 oder 50 kg Inhalt, die mit Aluminium-, Zinn- oder Kunststoffolien ausgelegt sind, verpackt. Zur Qualitätserhaltung werden die Folien verlötet bzw. verschweißt. Zur Aufbewahrung eignen sich vor allem Porzellan-, Glas- und Metallbehälter. Große Bedeutung hat die portionsweise Abfüllung in Teebeutel aus Pergament- oder Filterpapier erlangt.

Bei der Lagerung muß Tee vor Licht, Wärme ($T < 30\,^{\circ}C$) und Feuchtigkeit (Wassergehalt 3–5%) geschützt werden, sonst wird das Aroma flach und weich. Auch Fremdgerüche sind fernzuhalten.

Die Zubereitung des Teegetränkes erfolgt meist durch Übergießen der Teeblätter mit heißem Wasser und Ziehenlassen bis zu 5 min. Oft gewinnt man zunächst ein Teekonzentrat, das dann mit Wasser verdünnt wird. Gewöhnliche Aufgüsse erfordern 4–6 g, starker Aufguß etwa 8 g Teeblätter pro Liter. Die anregende Wirkung des Teegeträn-

kes beruht in erster Linie auf seinem Gehalt an Coffein.

21.2.8 Löslicher Tee

Zur Herstellung von löslichem Tee (Instanttee) wird Schwarzer Tee mit Wasser extrahiert, der Extrakt konzentriert und sprühgetrocknet. Meist werden die Aromastoffe aus dem Extrakt abgetrennt, konzentriert und vor dem Sprühtrocknen dem Teekonzentrat wieder zugeführt. Das erhaltene Produkt ist infolge der Bildung eines Komplexes aus Coffein und phenolischen Verbindungen nur in heißem Wasser löslich. Zur Herstellung eines in kaltem Wasser löslichen Teepulvers wird dieser Komplex aus dem gekühlten Extrakt abgetrennt, durch Oxidation mit Luft im alkalischen Milieu oder durch Behandlung mit Tannase löslich gemacht und wieder zugesetzt.

21.2.9 Maté, Paraguaytee

Maté besteht aus den Blättern von in Südamerika (Argentinien, Brasilien, Paraguay, Uruguay) heimischen Stechpalmenarten (*Ilex paraguariensis* u.a.). Sie wachsen wild, werden auch kultiviert und erreichen eine Höhe von 8–12 m. Zur Gewinnung des Maté dienen die Blätter, Blattstiele, Blütenstiele und jungen Triebspitzen, die gebrochen und dann über offenem Feuer oder in Drahtgeflechttrommeln geschwelt werden. Dabei tritt Inaktivierung der Oxidasen ein, die grüne Farbe bleibt erhalten und gleichzeitig bilden sich spezifische Aromastoffe aus. Anschließend wird das getrocknete Produkt zerstampft, in feste Jutesäcke eingefüllt oder zu feinem Pulver vermahlen (Pulvermaté, Maté en pod). Es ist auch üblich, die Blätter kurz in kochendem Wasser zu blanchieren, auf geheizten Böden zu trocknen und lediglich zu gröberen Blattstückchen zu zerkleinern.
Im Heimatgebiet des Maté wird das heiße Getränke (Yerva) aus ausgehöhltem Flaschenkürbis (Maté: Kürbis) mittels metallischer Siebröhren (Bombilla) getrunken oder als trockenes Pulver genossen. Maté regt den Appetit an und stellt durch seinen Coffeingehalt (0,5−1,5%) seit ältesten Zeiten das wichtigste alkaloidhaltige Genußmittel des südlichen und mittleren Südamerikas dar. Maté enthält im Mittel in der Trockensubstanz 12% Rohprotein, 4,5% Etherextrakt, 7,4% Gerbstoffe und 6% Mineralstoffe. Etwa ein Drittel der Gesamtsubstanz (Coffein zu 0,019−0,028%) gehen in das Getränk über. Das Coffein liegt zu 50% in gebundener Form vor.

21.2.10 Erzeugnisse aus der Colanuß

Die Colanuß (Bissy- oder Gurunuß) ist keine Nuß, sondern der von der Samenschale befreite Keimling des Samens verschiedener *Sterculiaceen (Cola verticillata, C. nitida, C. acuminata)*, in Afrika heimische bis zu 20 m hohe Bäume, die auch in Madagaskar, Sri Lanka, Süd- und Mittelamerika angepflanzt werden. Die frischen Kerne sind gelblichweiß bis leuchtend rot und werden beim Trocknen braunrot, wobei durch Oxidasenwirkung das typische Colarot entsteht. Sie sind bis zu 5 cm lang und 3 cm breit und zeigen bitteren adstringierenden Geschmack.
Die frischen, in Colablätter eingeschlagenen und mit Wasser feucht gehaltenen Kerne sind das wichtigste Genußmittel West- und Zentralafrikas; sie werden vor allem frisch, daneben auch getrocknet gekaut oder aber gemahlen in Milch oder Honig genossen. Colanüsse dienen zur Bereitung von Tinkturen, Extrakten und Anregungsmitteln, zur Herstellung von Colapräparaten in Tabletten- und Pastillenform und finden Verwendung in der Likör-, Kakao- und Schokoladenindustrie sowie zur Bereitung alkoholfreier Getränke und von Colawein usw.
Ihre anregende Wirkung verdanken sie vor allem dem Gehalt an Coffein (im Mittel 2,16%), das größtenteils in gebundener Form vorliegt. Die Colanuß enthält außerdem im Mittel 12,2% Wasser, 9,2% Stickstoffsubstanz, 0,05% Theobromin, 1,35% Rohfett (Etherextrakt), 3,4% Gerbstoff und 1,25% Colarot, 2,8% Zucker, 43,8% Stärke, 15% andere stickstofffreie Extraktstoffe, 7,9% Rohfaser und 3% Asche.

21.3 Kakao und Schokolade

21.3.1 Einführung

Kakao nimmt, abweichend von Kaffee und Tee, insofern eine Sonderstellung ein, als er nicht in

Tabelle 21.20. Produktion von Kakaobohnen 2004 (1 000 t)

Erdteil	Kakao-bohnen	Land	Kakao-bohnen
Welt	3 607	Elfenbeinküste	1 331
		Ghana	736
Afrika	2613	Indonesien	430
Amerika, Nord-, Mittel-	110	Nigeria	366
		Brasilien	169
Amerika, Süd-	355	Kamerun	130
Asien	480	Ecuador	88
Europa	–	Kolumbien	49
Ozeanien	49	Mexiko	48
		Dominikanische Republik	45
		Σ (%)[a]	94

[a] Weltproduktion = 100%.

Form von wäßrigen Auszügen (Klargetränken), sondern in Substanz verzehrt wird. Neben den anregenden Alkaloiden, insbesondere dem Theobromin, enthalten derartige Zubereitungen auch beträchtliche Mengen an Nährstoffen (Fett, Kohlenhydrate und Eiweiß). Im Gegensatz zu Kaffee und Tee sind hier wesentlich größere Substanzmengen zur Erzielung einer anregenden Wirkung erforderlich.

Mehr als 1 000 Jahre vor der Entdeckung Amerikas durch *Columbus* war in Mexiko und Zentralamerika die Kakaobohne bereits bekannt. Die ursprüngliche Zubereitungsform als Brei aus gerösteten Bohnen und Mais, gewürzt mit Paprika und Vanille oder Zimt, fand in Europa wenig Anklang. In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts kamen die Kakaobohnen nach Deutschland. Erst die durch Zusatz von Zucker gewonnenen Schokoladenzubereitungen entsprachen dem Geschmack der Alten Welt. Sie waren zunächst ein ausgesprochener Luxusartikel, bis dann im 19. Jahrhundert die fabrikmäßige Herstellung Schokolade und das entölte Kakaopulver zu weit verbreiteten Lebensmitteln machten. Die Welternte an Kakao lag 1870/80 bei 31 000 t, 1900 bei 103 000 t und betrug 1979 1,585 Mio. t. Die Verteilung auf die wichtigsten Kakaoproduzierenden Länder zeigt Tab. 21.20.

In Abb. 21.4 ist die Verarbeitung von Kakaobohnen zu Kakaopulver und Schokoladen schematisch dargestellt.

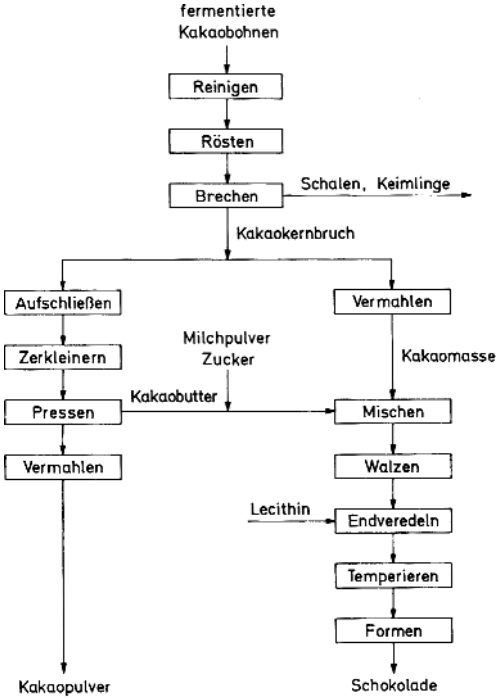


Abb. 21.4. Herstellung von Kakaopulver und Schokoladen

21.3.2 Kakao

21.3.2.1 Allgemeines

Kakaobohnen sind die vom Fruchtfleisch befreiten, ungerotteten oder gerotteten rohen Samen des Kakaobaumes (*Theobroma cacao*) eines Sterculiaceengewächses. Der aus dem nördlichen Südamerika stammende, heute über den ganzen Tropengürtel verbreitete Kakaobaum erfordert ein feuchtheißes Klima mit mittleren Jahrestemperaturen von 24–28 °C, gedeiht in Höhen bis zu 600 m und wird wegen seiner Empfindlichkeit gegen Sonne und Wind oft zusammen mit Schattenpflanzen (Kakaomutter), wie stehengebliebenen Urwaldbäumen, Kokospalmen, Bananen usw. kultiviert. Wildwachsend erreicht der immergrüne, gleichzeitig über das ganze Jahr Blüten und Früchte tragende Baum eine Höhe von 10–15 m, in den Plantagen wird er auf 2–4 m Höhe beschnitten. Die kleinen roten oder weißen Blüten liefern pro Baum 20–50 reife Früchte.

Die botanisch als Beere anzusprechende Frucht von gurkenförmiger Form ist 15–25 cm lang, 7–10 cm dick, von einer etwa 10–15 mm starken Fruchtschale umgeben und trägt, eingebettet in ein schleimiges, 10% Glucose- und Fructose enthaltendes Fruchtmus (Pulpa), 25–50 Samen (Bohnen). Die Bohne selbst zeigt oval-abgeplattete Form, ist etwa 2 cm lang, 1 cm breit und wiegt nach dem Trocknen rund 1 g. Unter einer dünnen spröden Schale liegt der Embryo mit 2 dicken Keimblättern (Nibs) und dem 5 mm langen, 1 mm dicken Keimwürzelchen. Die ziemlich glatten längsstreifigen Bohnen zeigen im Querschnitt weiße, hell- bis graubraune oder braunviolette bis tief violette Farbe.

Geerntet wird die Frucht während des ganzen Jahres, vorzugsweise jedoch zweimal im Jahr. Haupterntezeiten sind in Mexiko März bis April, in Brasilien Februar und insbesondere Juli. Die Sommerernten bringen größere und qualitativ bessere Erträge. Fruchttragend wird der Kakaobaum im 5. oder 6. Jahr, er bringt maximale Erträge zwischen dem 20. und 30. Jahr und ist nach dem 40. Jahr meist erschöpft. Ein Kakaobaum liefert nach Erreichen seiner vollen Ertragsfähigkeit 0,5–2 kg Bohnen (fermentiert und getrocknet) pro Jahr. Von größter Wichtigkeit für das Aroma des Kakaos und der daraus hergestellten Erzeugnisse ist, daß die Früchte im vollreifen, nicht aber im überreifen Zustand geerntet und, um eine Beschädigung der Samen zu vermeiden, vorsichtig geöffnet werden.

Innerhalb der Art *Theobroma cacao* sind zwei Hauptsorten zu unterscheiden. Die Criollo-Bäume (criollo: einheimisch) sind gegen klimatische Einflüsse und Schädlinge sehr empfindlich. Sie liefern hocharomatische Bohnen in relativ geringer Ausbeute. Die Forastero-Bäume (forastero: fremd) sind kräftiger, widerstandsfähiger und bringen regelmäßig hohe Erträge. Die purpurrote Forasterobohne ist weniger aromatisch als die Criollobohne, bestreitet jedoch den Hauptanteil der Welternte an Konsumkakao (Bahia, Accra). Als weitere Spielarten sind die besonders widerstandsfähige und ergiebige Calabacillo-Sorte und der Amelonado (Ecuador-Kakao) zu nennen. Die beiden Hauptsorten sind beliebig kreuzbar.

Die Kakaobohnen werden im allgemeinen nach der geographischen Herkunft, dem Grade der Reinheit und nach der Stufe der Zubereitung unterschieden. Zu den „Edelsorten“ (Flavour Beans) rechnen die Provenienzen Ecuador, Venezuela, Trinidad, Ceylon und Indonesien, zu den „Konsumsorten“ (Commercial Beans) die Provenienzen Westafrika, Ghana, Nigeria, Elfenbein, Kamerun, Brasilien, Bahia, San Domingo.

21.3.2.2 Ernte und Verarbeitung

Bei der Ernte werden die vollreifen Früchte sorgfältig vom Baum geschnitten und samt dem Fruchtmus aus der Fruchtschale gelöst. Nur in wenigen Fällen (Arriba- und Machala-Sorten Südamerikas) werden die Samen direkt an der Sonne getrocknet, wobei kaum eine Fermentation abläuft.

Der Hauptteil der Ernte wird vor dem Trocknen einer Fermentation, dem Rotten, unterworfen. Zu diesem Zweck schichtet man die Samen samt dem anhaftenden Fruchtmus (Pulpa) in Gruben, auf Gärböden, in Körbe, Kästen oder perforierte Fässer, beläßt sie dort je nach Sorte 2–8 Tage und sorgt durch Umsetzen für den zum Fermentationsprozeß notwendigen Luftsauerstoff. Dabei steigt die Temperatur des Gärgutes schnell auf 45–50 °C an und die Keimfähigkeit geht verloren. Zunächst erfolgt eine alkoholische Gärung, die später in die Produktion von Essigsäure umschlägt. Es erfolgen Geschmacks-, Aroma- und Farbbildung sowie Umwandlung eines Teiles der adstringierend schmeckenden Gerbstoffe. Gleichzeitig fließt das enzymatisch abgebaute Fruchtmus als Gärsaft ab. Zwischen Kakaokern und Pulpa treten außerdem Austauschreaktionen ein. Die so fermentierten Bohnen werden bisweilen noch gewaschen (Java, Sri Lanka) und anschließend bis auf einen Wassergehalt von 6–8% getrocknet.

Gut fermentierter Samen, ab dieser Stufe Kakaobohnen genannt, zeigt gleichmäßig dunkelbraunes, leicht in einzelne Bruchstücke zerfallendes Kotyledon. Unzureichend vergorene oder unreif fermentierte Bohnen sind als schliffige Bohnen (violetas) von minderer Qualität.

Zur weiteren Verarbeitung werden die verlesenen Kakaobohnen zunächst in rotierenden Bürstenwalzen, Aspirateuren, Magnetapparaten sowie

auf Sortierbändern von Fremdstoffen befreit, oft auch zur gleichmäßigen Führung des Röstprozesses in Sortierzylindern nach verschiedenen Bohnengrößen getrennt. Beim anschließenden Rösten, das zunehmend auch zweistufig erfolgt, sinkt der Wassergehalt auf etwa 3%, die Gerbstoffe werden oxidiert, Essigsäure, Essigsäureester und andere unerwünschte Aromastoffe entfernt, Schädlingseier und -larven abgetötet. Durch enzymatische und thermische Reaktionen wird das Aroma verstärkt, die Farbe vertieft, der Kern wird hart und spröde, die Abtrennung der Schale wird erleichtert. Reifungsgrad und Wassergehalt, Sorte und Bohnengröße sowie Vorbehandlung der Bohne im Gewinnungsland bestimmen Ausmaß und Führung des Röstprozesses, der in zwei Stufen erfolgen soll: zunächst eine Trocknungsphase und dann eine Phase, in der sich wichtige Aromastoffe bilden. Dazu werden z.B. afrikanische Kakaos zwischen 120 und 130 °C erhitzt und Edelkakaos unter 130 °C für 30 min. Die Röstverluste liegen zwischen 5 und 8%. Wie bei Kaffee muß auch hier das geröstete Gut sofort gekühlt werden, um Überröstung zu vermeiden.

Die verwendeten Darr- oder Röstapparaturen arbeiten im Chargenverfahren oder kontinuierlich, die Wärmeübertragung auf die Bohnen kann unmittelbar durch beheizte Flächen oder durch strömende Heißluft erfolgen. Die Heißluftbehandlung erstreckt sich je nach Röstgrad über 10–35 min.

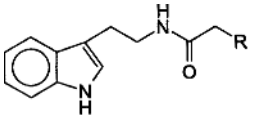
Die gerösteten Bohnen werden nach dem Abkühlen den Brech- und Reinigungsanlagen zur Abtrennung der Schalen und der im Fettanteil unangenehm schmeckenden, als harte Teile auf der Zunge grießig fühlbaren und in Getränken zur Satzbildung führenden Keimwürzelchen zugeführt. Beim Brechen sollen die Kakaobohnen so zertrümmert werden, daß sie in großen Bruchstücken mit einem geringen Staub- und Feingutanteil anfallen.

Als Ausbeute dieser Prozedur erhält man aus der Rohbohne im Mittel 78–80% gebrochene Kakaokerne (Kakaobruch), 10–12% Schalen sowie Keime und eine geringe Menge Kakaoabfall (4%).

Kakaokerne als gedarrte oder geröstete, entschälte und entkeimte Kakaobohnen sowie Kakaobruch als gebrochene Samenkerne enthalten Samenschalen, Samenhäutchen und Keime nur noch in technisch nicht vermeidbaren Mengen (weniger als 2%).

Kakaogrus sind kleine Kakaokernteilchen, die bei der Reinigung des Kakaoabfalles gewonnen werden und Samenschalen, Samenhäutchen und Keime in Mengen von höchstens 10% enthalten. Kakaogrus darf den Kernen nur in Mengen von höchstens 2% zugesetzt werden.

Kakaoschalen dienen zur Gewinnung von Theobromin und Aktivkohle, als Futtermittel, Korkersatz und Tee-Ersatz (Kakaoschalentee) sowie nach Extraktion des Fettes als Düngemittel oder ganz allgemein als Brennstoff. Der Nachweis von Kakaoschalen als Verfälschung von Kakao ist aussichtsreich anhand der Indikatoren Lignocerinsäuretryptamid (LAT, Formel 21.8) und Behensäuretryptamid (BAT), die im Verhältnis 2:1 in Kakaoschalen vorkommen. Durch HPLC mit Fluoreszens-Detektion können die beiden Tryptamide getrennt und sehr genau quantifiziert werden. Kakaoschalen enthalten 330–395 μg/g LAT plus BAT, die Keimblätter aber nur 7–10 μg/g.



R : $CH_3 - (CH_2)_{19}$ (BAT)
$CH_3 - (CH_2)_{21}$ (LAT) (21.8)

21.3.2.3 Zusammensetzung

Die Zusammensetzung der fermentierten, lufttrockenen Kakaokerne, der Kakaoschalen und der Keimlinge geht aus Tab. 21.21 hervor.

21.3.2.3.1 Proteine und Aminosäuren

Vom Gesamtstickstoff der fermentierten Bohne sind etwa 60% Protein. Im Nichteiweißanteil finden sich Aminosäuren, geringe Mengen Amidstickstoff (etwa 0,3%) sowie Ammoniak (0,02%), das wohl bei der Fermentierung gebildet wird. In frischen Kakaobohnen wurden u.a. α-Amylase, β-Fructosidase, β-Glucosidase, β-Galactosidase, Pektinesterase, Polygalacturonase, Proteinasen, alkalische und saure Phosphatasen, Lipase,

Tabelle 21.21. Zusammensetzung von fermentierten, lufttrockenen Kakaokernen (1), Kakaoschalen (2) und Kakaokeimlingen (3) in (%)

Bestandteile	1	2	3
Wasser	5,0	4,5	8,5
Fett	54,0	1,5	3,5
Coffein	0,2		
Theobromin	1,2	1,4	
Polyhydroxyphenole	6,0		
Rohprotein	11,5	10,9	25,1
Mono- und Oligosaccharide	1,0	0,1	2,3
Stärke	6,0		
Pentosane	1,5	7,0	
Cellulose	9,0	26,5	4,3
Carbonsäuren	1,5		
Sonstige Stoffe	0,5		
Asche	2,6	8,0	6,3

Katalase. Peroxidase und Polyphenoloxidasen nachgewiesen. Der Großteil von ihnen wird während der Verarbeitung inaktiviert.

21.3.2.3.2 Theobromin und Coffein

Physiologisch bedeutungsvoll ist der Gehalt an Theobromin (3,7-Dimethylxanthin), dem der Kakao seine anregende, gegenüber dem coffeinhaltigen Kaffee jedoch weit weniger ausgeprägte Wirkung verdankt. Neben Theobromin kommt auch Coffein, allerdings in recht geringer Menge (im Mittel 0,2%) vor. Eine normale Tasse Kakaogetränk enthält 0,1 g Theobromin und 0,01 g Coffein. Theobromin bildet kleine rhombische Prismen, die unzersetzt und ohne zu schmelzen bei 290 °C subliminieren. Theobromin ist in der Kakaobohne offenbar schwach an Tannin gebunden, wird während der Essigsäuregärung im Verlauf der Fermentierung freigesetzt und wandert dann teilweise in die Schale.

21.3.2.3.3 Lipide

Das Kakaofett (Kakaobutter), nach Menge und Wert der wichtigste Anteil der Kakaobohne, wird an anderer Stelle (cf. 14.3.2.2.3) besprochen.

21.3.2.3.4 Kohlenhydrate

Die Kohlenhydrate bestehen zum großen Teil aus der im Schalenanteil nicht vorkommenden Stärke, die als Leitelement bei der mikroskopischen Untersuchung wichtig ist. Daneben finden sich als weitere hochmolekulare Produkte Pentosane, Galactane, Galacturonsäure enthaltende Schleimstoffe, Cellulose und andere inkrustierende Substanzen, die zum Teil in die Rohfaser eingehen.
An löslichen Kohlenhydraten wurden Stachyose, Raffinose und Saccharose (0,08 bis 1,5%), sowie Glucose und Fructose nachgewiesen. Die bei der Hydrolyse aus Saccharose während des Fermentationsprozesses gebildeten reduzierenden Zucker spielen bei der Aromaausbildung während des Röstprozesses eine wichtige Rolle. Auch meso-Inosit, Phytin, Tetrosen wie Verbascotetrose und andere Zucker wurden im Kakaokern aufgefunden.

21.3.2.3.5 Phenolische Verbindungen

Die Kotyledonen bestehen aus zwei Typen von Parenchymzellen (Abb. 21.5). Über 90% der Zellen sind klein und enthalten Protoplasma, Stärkekörner, Aleuronkörner und Fetttröpfchen. Eingestreut sind größere Zellen, die alle Phenole und Purine enthalten. Diese Polyphenolspeicherzellen (Pigmentzellen) machen 11–13% des Gewebes aus und sind je nach Anthocyangehalt weiß bis tiefpurpur gefärbt. Über ihre Zusammensetzung im Vergleich zum Gesamtgewebe informiert Tab. 21.22.
Der Gehalt phenolischer Verbindungen ist auch unter dem Gesichtspunkt der Chemoprävention von Interesse. Kakaopulver enthält mit 84 mg/g *gallic acid equivalents* (GAE) und 77 mg/g *epicatechin equivalents* (ECE) sehr hohe Konzentrationen im Vergleich z.B. zu grünem (83 mg/g GAE, 24 mg/g ECE) und schwarzem Tee (62 mg/g GAE, 17 mg/G ECE). Im Kakao liegen drei Gruppen

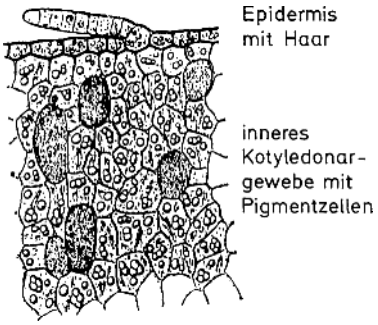


Abb. 21.5. Querschnitt durch ein Keimblatt

von Phenolen vor: Catechine (ca. 37%), Anthocyane (ca. 4%) und Leukoanthocyane (ca. 58%). Das Hauptcatechin ist (−)-Epicatechin, daneben wurden (+)-Catechin, (+)-Gallocatechin und (−)-Epigallocatechin nachgewiesen. Die Anthocyanfraktion enthält vorwiegend Cyanidin-3-α-L-arabinosid und Cyanidin-3-β-D-galactosid.

Tabelle 21.22. Zusammensetzung der Polyphenolspeicherzellen und der Kotyledonen

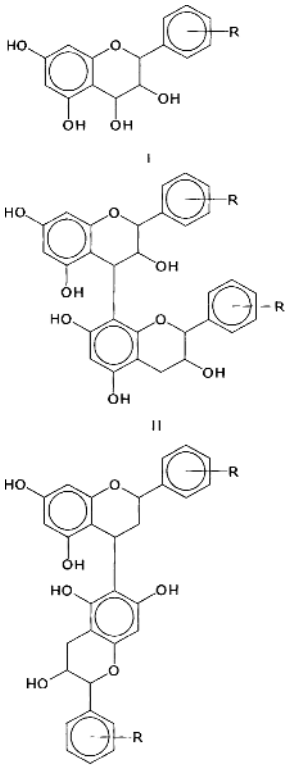
Bestandteile	Polyphenol-speicherzellen (%)[a]	Kotyledonen (%)[a]
Catechine	25,0	3,0
Leucocyanidine	21,0	2,5
Polymere Leucocyanidine	17,5	2,1
Anthocyane	3,0	0,4
Gesamtphenole	66,5	8,0
Theobromin	14,0	1,7
Coffein	0,5	0,1
Freie Zucker	1,6	
Polysaccharide	3,0	
Sonstige	14,4	

[a] Trockenmasse.

Tabelle 21.23. Geschmacksstoffe von gerösteten Kakaonibs (Kakaokernbruch)

Verbindung	Konzentration (mmol/kg)
Bittere Gruppe	
cis-cyclo (L-Pro-L-Val)	8,9
Theobromin	63,6
cis-cyclo (L-Val-L-Leu)	0,82
cis-cyclo (L-Ala-L-Ile)	0,64
cis-cyclo (L-Ile-L-Pro)	0,54
Adstringierende Gruppe	
N-[3',4'-Dihydroxy-(E)-cinnamoyl]-3-hydroxy-L-tyrosin	0,9
(-)-Epicatechin	8,6
Quercetin-3-0-β-D-glucopyranosid	0,10
Quercetin-3-0-β-D-galactopyranosid	0,034
γ-Aminobuttersäure	5,0
Saure Gruppe	
Zitronensäure	31
Essigsäure	17
Bernsteinsäure	1,7
Äpfelsäure	3,6

Pro- oder Leukoanthocyane sind Verbindungen, die beim Erhitzen in saurer Lösung Anthocyane und Catechine bzw. Epicatechine liefern. Es handelt sich meist um Flavan-3,4-diole (I in Formel 21.9), die über 4 → 8−(II) oder 4 → 6-Bindungen (III) zu Dimeren, Trimeren oder höheren Oligomeren kondensiert sind (cf. 18.1.2.5.2, Formel 18.21).



(21.9)

Leukoanthocyane kommen in verschiedenen pflanzlichen Materialien vor, außer in Kakao z.B. auch in Äpfeln, Birnen, Colanüssen.

21.3.2.3.6 Organische Säuren

Von den organischen Säuren (1,2–1,6%) sind Zitronen-, Essig-, Bernstein- und Äpfelsäure am Geschmack des Kakaos beteiligt (Tab. 21.23). Sie entstehen bei der Fermentation. Die Menge

an Essigsäure, die aus der Pulpe aufgenommen und in den Cotyledonen zurückgehalten wird, hängt von der Fermentierungsdauer und der Trocknungsart ab. In 8 Kakaosorten wurden 1,22–1,64% Gesamtsäuren, 0,79–1,25% flüchtige Säuren und 0,19–0,71% Essigsäure gefunden.

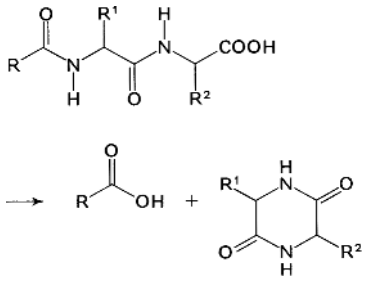
21.3.2.3.7 Geruchs- und Geschmacksstoffe

Das Aroma des Kakaos wird entscheidend beeinflußt durch richtige Ernte, Fermentierung, Trocknung und Röstung. Die frische Bohne zeigt essigartigen Geruch und Geschmack; der eigentümlich bitter adstringierende, dabei deutlich süße Geschmack der fermentierten Bohnen kann durch verschiedene Fehler beeinträchtigt werden, so durch Verarbeitung unreifer oder überreifer Früchte, ungenügendes Belüften und Umsetzen, Infektion mit Fremdorganismen oder Rauchschäden beim Trocknen.

Tabelle 21.24 zeigt die Aromastoffe des Kakaopulvers. Ein Modell (cf. 5.2.7), das unter Verwendung der 24 Aromastoffe auf der Basis eines desodorisierten Kakaopulvers hergestellt worden war, gab das Aroma von Kakao in sehr guter Näherung wieder.

Den Geschmack des Kakaos beschreiben die Attribute bitter, adstringierend und sauer. Durch eine Mischung von 41 Inhaltsstoffen, gelöst in Wasser (pH 5,5), kann er reproduziert werden. Schlüsselbindungen für die einzelnen Noten sind die in Tab. 21.23 aufgeführten Substanzen.

Am Bittergeschmack sind neben Theobromin noch eine Reihe von Diketopiperazinen beteiligt (cf. Tab. 21.23), die durch thermische Fragmentierung von Proteinen beim Röstprozeß gebildet werden (Formel 21.10).



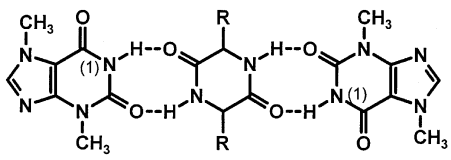
(21.10)

Tabelle 21.24. Konzentrationen potenter Aromastoffe in einem Kakaopulver[a]

Verbindung	Konzentration (mg/kg)
Essigsäure	332
3-Methylbutanal	25,8
2-Methylbutanal	14,3
Phenylacetaldehyd	6,60
3-Methylbutansäure	8,55
2-Phenylessigsäure	7,70
Methylpropansäure	2,80
2-Methylbutansäure	1,75
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(*2H*)-furanon	0,62
2-Phenylethanol	0,59
Buttersäure	0,32
2-Phenylethylacetat	0,32
2-Methoxyphenol	0,23
4-Methylphenol	0,12
Linalool	0,072
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	0,070
3-Methylindol	0,055
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin	0,031
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(*5H*)-furanon	0,015
2,3-Diethyl-5-methylpyrazin	0,008
Dimethyltrisulfid	0,007
2-Acetyl-1-pyrrolin	0,006
2-Methyl-3-(methylthio)-furan	0,0005
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin	0,0009

[a] Partiell entfettetes Kakaopulver (Fettgehalt: 20%), mit Alkali behandelt.

Die Intensität des bitteren Geschmacks von Theobromin wird durch Wechselwirkung mit bestimmten Diketopiperazinen gesteigert, wobei ein molares Verhältnis von 2:1 die höchste Intensität ergibt. Allerdings sind nur Komplexe synergistisch aktiv, in denen sich die in Formel 21.11 angegebenen H-Brücken ausbilden können. So unterbleibt der Synergismus, wenn, wie z.B. im Coffein, das N(1)-Atom im Puring methyliert ist.



(21.11)

Epicatechin trägt neben den in Tab. 21.23 genannten Verbindungen zum adstringierenden Geschmack bei, beeinflusst aber auch die bittere Note.

21.3.2.4 Reaktionen bei der Fermentierung und Trocknung

Bei der Fermentierung der Gesamtfrucht ist zwischen im Fruchtfleisch und in den Cotyledonen ablaufenden Reaktionen zu unterscheiden. Am ersten Tag werden die Zucker der Pulpa durch Hefen zu Alkohol und CO_2 vergoren. In geringem Umfang kann auch eine Milchsäuregärung ablaufen. Pektinolytische Enzyme und andere Glykosidasen bewirken durch den Abbau von Polysacchariden eine Verflüssigung des Fruchtfleisches, das abzufließen beginnt. Dadurch wird der Luftzutritt verbessert, und es kommt am zweiten bis vierten Tag zur Oxidation des Alkohols durch Essigsäurebakterien zu Essigsäure. Der pH-Wert sinkt von ca. 6,5 auf ca. 4,5 und die Temperatur steigt auf 45–50 °C. Der Kakaosamen stirbt ab, die Zellwände werden permeabel, oxidative Vorgänge laufen in der gesamten Masse ab. Am fünften bis siebten Tag stehen Oxidations- und Kondensationsreaktionen der phenolischen Verbindungen im Vordergrund. Aminosäuren und Peptide reagieren mit Phenoloxidationsprodukten zu den wasserunlöslichen braunen oder violettstichigbraunen Phlobaphenen. Diese Verbindungen (Kakaobraun, Kakaorot) verleihen der fermentierten Kakaobohne ihre charakteristische Farbe. Die Verminderung des Gehaltes an löslichen phenolischen Verbindungen mildert den ursprünglich sehr herben und adstringierenden Geschmack. Durch die anschließende Trocknung auf Wassergehalte < 8% werden die oxidativen Reaktionen unterbrochen.

Die Hydrolyse der Proteine und Peptide während der Fermentation liefert mit den freien Aminosäuren Vorläufer für Aromastoffe. Tab. 21.25 zeigt den Anstieg der freien Aminosäuren während der Fermentation und den Umfang ihres Abbaus zu Aldehyden und Aminen. Der entscheidende Schritt für den Abbau ist die Röstung, nicht die Fermentation. Daraus folgt, dass die *Strecker*-Reaktion (cf. 4.2.4.4.7) an der Bildung dieser Aromastoffe (Ausnahme 2-Methylbutanal) einen wesentlich größeren Anteil hat als entsprechende enzymatische Abbaureaktionen.

Die richtige Führung der Fermentation verhindert die Entwicklung von unerwünschten Mikroorganismen wie Schimmelpilzen, Buttersäurebakterien und putrifizierenden Bakterien.

Tabelle 21.25. Bildung freier Aminosäuren, zugehöriger *Strecker*-Aldehyde und Amine in Kakao

Verbindung	Prozeß		
	ohne Fermentation[a]	nach der Fermentation[b]	nach der Röstung[c]
Aminosäure (mg/kg)			
L-Phenylalanin	190	1 120	700
L-Leucin	170	1 240	760
L-Isoleucin	140	390	280
Aldehyde (μg/kg)			
Phenylacetaldehyd	16	34	202
3-Methylbutanal	116	1 636	8 470
2-Methylbutanal	143	2 075	3 791
Amine (μg/kg)			
2-Phenylethylamin	227	1 168	10 216
2-/-3-Methylbutylamin	129	1 219	17 070

[a] Nach Abwaschen der Pulpa und Trocknung in der Sonne.

[b] Fermentation (7 Tage) und Trocknung in der Sonne.

[c] Wie „b“, dann Röstung der Nibs (15 min bei 95 °C, Erhöhung der Temperatur in 20 min auf 115 °C, Abkühlung).

21.3.2.5 Herstellung der Kakaomasse

Nach dem Rösten und Trocknen werden die Kakaokerne zur Freilegung der Kakaobutter aus den Zellverbänden zerkleinert und vermahlen. Zur Vorzerkleinerung dienen vor allem Messer-, Schläger- oder Schlagleistenmühlen, zur Feinzerkleinerung Kakaowalzwerke, Kugel-, Ring- oder Scheibenmühlen. Dabei entsteht eine homogene, fließfähige Masse, die Kakaomasse.

21.3.2.6 Herstellung aufgeschlossener Kakaomasse

Um den Geschmack durch teilweise Abstumpfung der Säure zu mildern, die Farbe zu vertiefen, das Kakaopulver benetzbar und im Kakaogetränk ohne Bodensatzbildung länger suspensionsfähig zu erhalten, kann Kakaokernbruch einem Aufschluß (solubilisation, alcali process) unterworfen werden. Als Aufschlußmittel benutzt werden Alkalicarbonate und andere alkalisch reagierende Stoffe (z.B. Magnesiumoxid, Kalium-, Natrium-, Magnesiumhydroxide). Üblich ist gelegentlich der Aufschluß mit Wasserdampf, auch unter Druck. Bei diesem zuerst 1828 durch *C.I. van Houten* eingeführten Verfahren behandelt man die gerösteten Kerne mit der alkalischen Lösung (2−2,5% des Alkalis) bei 75–100 °C, stumpft – wenn nötig – mit Weinsäure ab und trocknet anschließend auf einen Restwassergehalt von ca. 2% durch Vakuum, Heißluft oder durch längeres Kneten bei Temperaturen über 100 °C.
Beim Aufschluß wird außer einer Neutralisation der sauren Anteile die Verquellung der Stärke und die Lockerung des Zellgefüges erreicht. Das so gewonnene, fälschlich als löslicher Kakao bezeichnete Erzeugnis wird schließlich noch durch Feinwalzen weiter zerkleinert.
Normale wie aufgeschlossene Massen enthalten im allgemeinen 52—58% Kakaobutter. Kakaomasse liefert bis zu 5%, aufgeschlossene Kakaomasse bis zu 7% Asche.

21.3.2.7 Abpressen der Kakaomasse, Gewinnung von Kakaopulver

Um aus der Kakaomasse Kakaopulver zu gewinnen, muß ein Teil des Fettes abgepreßt werden, wozu meist hydraulische, vorzugsweise horizontal bei einem Druck von 900 kp/cm^2 arbeitende Topfpressen dienen. Die Masse wird auf 90 bis 100 °C erwärmt, die abfließende Kakaobutter in einer Filterpresse von mitgerissenen Gewebsteilchen befreit, geformt und gekühlt. Die Hauptmenge der Kakaobutter findet in der Schokoladenherstellung Verwendung. Der steinharte, bis zu einem Fettgehalt von 10−24% entfettete Preßkuchen wird im Vorbrecher (Kuchenbrecher) zerkleinert, dann in Prallmühlen gemahlen und mit Windsichtern in Grob- und Feingut aufgeteilt, wobei das Grobgut wieder der Mühle zugeführt wird. Je nach der Höhe des Fettgehaltes unterscheidet man schwach entöltes Kakaopulver mit 20−22% Kakaobuttergehalt und stark entöltes Kakaopulver, das weniger als 20%, jedoch mindestens 10% Kakaofett enthält. Schwach entölte Pulver sind dunkler gefärbt und milder im Geschmack. Kakaopulver wird als Halbfabrikat sehr vielseitig verwendet, z.B. bei der Herstellung von Füllmassen, Überzugsmassen, Puddingpulver, Eiscreme und Getränken.

21.3.3 Schokolade

21.3.3.1 Einführung

Die Schweiz hat mit 10,2 kg (2004) den größten Pro-Kopf-Verbrauch an Schokolade. Es folgen Norwegen (9,2), Belgien (9,1), Deutschland (9,0), Irland (8,8), Großbritanien (8,8). In Italien (3,5), Griechenland (2,5), Japan (1,8), Spanien (1,6), Brasilien (1,0) wird wenig Schokolade verzehrt.
Schokolade wurde ursprünglich direkt durch Verreiben von Kakaokernen mit Zucker hergestellt. Heute geht man von der nicht aufgeschlossenen Kakaomasse aus, die unter Zusatz von Saccharose, Kakaobutter, Aromastoffen und gegebenenfalls verschiedenen weiteren Bestandteilen (Milchbestandteile, Nußmassen, Kaffeepasten u.a.) vermischt, zerkleinert, salbig verrieben und schließlich geformt wird. Um hocharomatische, homogene, struktur- und formbeständige und auf der Zunge zergehende Erzeugnisse zu erhalten, ist eine Reihe von Arbeitsgängen notwendig, die im folgenden geschildert werden sollen.

21.3.3.2 Schokoladenherstellung

21.3.3.2.1 Mischen und Kneten

Das Mischen von Kakaomasse, Kristallzucker, Kakaobutter und, bei Milchschokoladen, Milchpulver erfolgt in Knetmischern. Durch intensives Bearbeiten wird eine homogene, plastische Schokoladengrundmasse erhalten.

21.3.3.2.2 Zerkleinerung

Beim anschließenden Walzen wird die fertiggemischte, noch verhältnismäßig grobe Schokoladenmasse auf mehrstufigen Walzwerken durch Vor- und Feinwalzen fein zerrieben. Die Walzen sind hohl und lassen sich durch Wasserkühlung auf die gewünschte Temperatur einstellen. Im Endprodukt haben die Kakaopartikel eine Teilchengröße von weniger als 30–40 μm. Die zu walzende Masse soll einen Fettgehalt etwa zwischen 23 und 28% aufweisen.

21.3.3.2.3 Endveredlung (Conchieren)

Die gewalzte Schokoladenmasse ist bei Zimmertemperatur trocken und pulverförmig und von saurem, unharmonischen Geschmack. Vor der Weiterverarbeitung läßt man sie deshalb in Wärmekammern etwa 24 h bei 45–50 °C stehen (Ausreifen). Sie nimmt dabei eine teigartige Konsistenz an und kann in diesem Zustand zur Herstellung von Koch- oder Konsumschokoladen dienen. Für feine Schokoladen muß sie noch zur Erzielung besonderer Glattheit im Conchierungsprozeß in Längs- oder Rundconchen (concha: Muschelschale) gerieben, gerührt und geknetet werden.

Der Prozeß wird meist dreistufig geführt. Die Temperatur beträgt bei milchhaltigen Schokoladen maximal 65 °C und bei milchfreien 75 °C. In der ersten Stufe wird die Schokoladengrundmasse je nach Rezeptur und Verfahren über 6–12 h bearbeitet. Dabei wird der Wassergehalt gesenkt (Trockenconchieren), ein Teil der flüchtigen Bestandteile (Ethanal, Aceton, Diacetyl, Methanol, Ethanol, i-Propanol, i-Butanol, i-Pentanol, Essigsäureethylester) entfernt und das Fett gleichmäßig verteilt, so daß alle Partikelchen von einem Fettfilm umgeben sind. Die Temperatur darf keinesfalls so hoch sein, daß wichtige Aromastoffe, z.B. Pyrazine (cf. 21.3.2.3.7), zu stark abnehmen. In der zweiten Stufe wird die Masse durch Zufügen der restlichen Kakobutter verflüssigt und bei höherer Rührgeschwindigkeit weiter homogenisiert. Auch hier hängt der Zeitbedarf stark von der gewünschten Produktqualität ab: etwa 6 bis 40 h. In der 3. Phase, die 2 bis 3 h vor dem Ende des Conchierprozesses beginnt, wird neben anderen Rezepturbestandteilen noch Lecithin zugesetzt. Bis zu einem Grenzwert von etwa 0,5% senkt es die Viskosität der Masse und deren Fließgeschwindigkeit, wobei 1 Teil Lecithin etwa 8 bis 10 Teile Kakaobutter ersetzen kann. Die beim Conchieren ablaufenden chemischen Vorgänge sind bisher nur teilweise geklärt. Versuche, die viel Zeit, Energie und Raum beanspruchende Endveredelung in Conchen zu verkürzen, führten zu Verfahren, die auf einer separaten Vorveredelung des Kakaokernbruches bzw. der Kakaomasse beruhen. Bei der Sprüh-Dünnschicht-Technik wird die Kakaomasse mit ihrem natürlichen Wassergehalt, oder bei stark sauren Kakaosorten unter kontinuierlicher Zugabe von 0,5–2% Wasser, in turbulenter Dünnschicht bei direktem Wärmeübergang im Gegenstromprinzip mit Heißluft (bis 130 °C) kontinuierlich entfeuchtet, entsäuert, entgast und geröstet. Zur Endveredlung können neben den bewährten Conchen auch neuentwickelte Intensivveredler eingesetzt werden, wodurch sich die Conchierzeiten bis auf 8 h reduzieren lassen. Daneben wird die Entwicklung von kontinuierlich arbeitenden Concen vorangetrieben.

21.3.3.2.4 Kristallisieren und Formen

Vor dem Formen muß die Masse zur Einleitung der Kristallisation temperiert werden, ein für Struktur (harter Bruch, Füllung der Form) und Aussehen (glänzende, nicht matte Oberfläche) entscheidender Arbeitsgang, bei dem Kristallkeime unter kontrollierten Arbeitsbedingungen erzeugt werden (Vorkristallisation).

Die vollständig geschmolzene Schokoladenmasse wird unter ständigem Rühren zunächst von ca. 50 °C in 10 min auf 18 °C heruntergekühlt, ca. 10 min bei dieser Temperatur gehalten und anschließend zur Bildung der stabilen β-Modifikation der Kakaobutter (cf. 3.3.1.2) in ca. 5 min

Tabelle 21.26. Zusammensetzung einiger Schokoladen- und Überzugsmassen

Erzeugnis	Kakaomasse	Fettfreie Milchtrockenmasse	Zugesetzte Kakaobutter	Gesamtfett	Milchfett	Zucker
	%	%	%	%	%	%
Koch- und Speiseschokolade	33–50	–	5–7	22–30	–	50–60
Schmelzschokolade	35–60	–	bis 15	28–35	–	38–50
Sahneschokolade	10–20	8–16	10–22	33–36	5,5–10	35–60
Vollmilchschokolade	10–30	9,3–23	12–20	28–32	3,2–7,5	32–60
Magermilchschokolade	10–35	12,5–25	15–25	22–30	0–2	30–60
Überzugsmassen	33–65		5–25	35–46		25–50

wieder auf 29–31 °C erwärmt. Die Prozeßbedingungen schwanken je nach Zusammensetzung der Schokoladenmasse. Entscheidend ist, daß sich bei der Vorkristallisation möglichst viele und möglichst kleine Fettkristalle mit möglichst hohem Schmelzpunkt bilden, da sich dann beim anschließenden Abkühlen der Schmelzmasse ein homogenes, feinkristallines, wärmestabiles Fettgefüge mit guten Schmelzeigenschaften und schönem Oberflächenglanz bildet.

Vor dem Formen wird die Masse auf 30–32 °C gehalten und dann durch Dosierpumpen in vorgewärmte Kunststoff- oder Metallformen eingefüllt. Auf Klopfbahnen entweicht beim heftigen Rütteln die Luft, auf Kühlbahnen wird langsam gekühlt, und bei etwa 10 °C fallen die fertigen Tafeln aus der Form.

Temperier-, Teil-, Einstreich-, Kühl- und Verpakkungsmaschinen haben die Schokoladenherstellung weitgehend mechanisiert und automatisiert.

21.3.3.3 Schokoladensorten

Schokolade im engeren Sinne ist eine geformte oder nicht geformte Zubereitung aus Kakaokernen, Kakaobruch oder aus Kakaomasse und Saccharose, ohne oder mit Zusatz von Kakaobutter, natürlichen Gewürzen, Vanillin oder Ethylvanillin. Schokolade besteht zu mindestens 40% aus Kakaomasse oder aus einem Gemisch von Kakaomasse und Kakaobutter und zu höchstens 60% aus Zucker. Der Gehalt an Kakaobutter beträgt mindestens 21%, der Gehalt an Kakaomasse bei Mitverwendung von Kakaobutter mindestens 33%.

Die Zusammensetzung der wichtigsten Schokoladen- und Überzugsmassen bringt Tab. 21.26.

Schmelzschokolade ist eine durch besondere Bearbeitung hergestellte Schokoladenzubereitung. Spezialschokoladen sind z.B. Sahne-(Rahm-)schokolade, Vollmilch- und Magermilchschokoladen, gefüllte Schokoladen, Frucht-, Nuß-, Mandelschokoladen und solche, die Kaffee oder Orangeat enthalten. Colaschokolade ist eine coffeinhaltige Schokolade, deren Coffeingehalt (maximal 0,25%) nicht aus reinem Coffein, sondern ausschließlich aus Cola oder anderen coffeinhaltigen Pflanzenteilen oder Auszügen hieraus (Kaffee) stammt. Diabetikerschokoladen werden nur mit den Zuckeraustauschstoffen Fructose, Mannit, Sorbit und Xylit hergestellt.

Tab. 21.26 informiert auch über die Zusammensetzung von Schokoladenüberzugsmasse (Kuvertüre). Nuß- und Mandelschokoladen enthalten Nüsse und Mandeln, deren Gehalt an leicht verderblichen und außerdem niedriger als Kakaobutter schmelzendem Öl bisweilen durch Abpressen auf $^2/_3$ des ursprünglichen Gehaltes herabgesetzt ist. Bei gefüllten Schokoladen wird die Füllung in eine Schokoladenhalbform eingegossen und dann ein Schokoladenteppich aufgetragen. Für Schokoladenstreusel wird fettarme trockene Schokoladenmasse durch eine gelochte Platte gepreßt. Hohlfiguren werden in zweiteiligen Klappformen oder in Hohlpressen oder durch Zusammenkleben einzeln geformter Teile hergestellt.

Pralinen sollen ihre Bezeichnung dem Küchenmeister *Pralin* des französischen Marschalls *du Plassis* verdanken, der als erster mit Schokolade überzogene Süßigkeiten machte. Aus der Vielfalt der Fabrikationsmöglichkeiten können hier nur einige erwähnt werden.

Zur Herstellung von Pralinen mit festen Kernen wird heiße übersättigte Zuckerlösung (Fondant-, Geleemasse) in Weizenpuderformen gegossen, und der nach dem Abkühlen erstarrte Kern (Korpus) durch Tauchen in geschmolzene Kuvertüre (s. oben) mit einem Schokoladenüberzug, der Decke, versehen (Cremepralinen). Die Fondantmasse kann ganz oder teilweise durch andere Füllungen (Fruchtpasteten, Marzipan, Marmelade, Mandeln, Nüsse, Trüffelmassen usw.) ersetzt sein (Dessertpralinen).

Solche Pralinen werden mit oder ohne Zuckerkruste hergestellt. Erzeugnisse mit Zuckerkruste entstehen aus Mischungen dicker Zuckerlösungen mit Likör, die man in geformte Vertiefungen gießt. Dabei kristallisiert an der Außenwand eine feste Kruste, der Inhalt bleibt flüssig und der so gewonnene Kern kann, wie oben beschrieben, getaucht (getunkt) werden. Für Pralinen ohne Zuckerkruste (Weinbrand- und Likörbohnen) dienen in Hohlkörpermaschinen automatisch geformte Schokoladenschalen, die man mit der Masse füllt und in Deckelmaschinen verschließt. Fondantmassen werden vor dem Formen mit Invertase versetzt. Dadurch verflüssigt sich die Pralinenfüllung nach wenigen Tagen. Plastische Massen werden in letzter Zeit immer mehr in Dressiermaschinen, die mit Überziehmaschinen in einer Anlage zusammengefaßt sind, durch Walzen und Düsen (Dressierköpfe) ausgeformt und überzogen.

Trinkschokolade (Schokoladenpulver, Schokoladenmehl) entsteht durch Verarbeitung von Kakaomasse oder Kakaopulver mit Saccharose. Üblich sind Zusätze von Gewürzen, insbesondere auch von Vanillin, der Zuckergehalt beträgt maximal 65%.

Schokoladensirupe werden in den USA unter Verwendung von Bakterienamylase hergestellt. Der Enzymzusatz verhindert durch Dextrinierung und Lösung der Kakaostärke ein späteres Dickwerden.

Fettglasuren sind nachgemachte Schokoladenüberzugsmassen (vgl. Kuvertüre), die unter Verwendung von Fremdfetten (Erdnuß-, Kokosfett u.a.) gewonnen werden und zum Überziehen von Backwaren oder Konditoreierzeugnissen dienen. Tropenschokolade enthält entweder Hartfette oder wird durch spezielle Verfahrenstechniken wärmeresistenter gemacht. So kann der Schmelzpunkt der Kakaobutter z.B. durch bestimmte Vorkristallisationsverfahren angehoben werden. Eine andere Möglichkeit besteht im Aufbau eines zusammenhängenden Zuckerskeletts, in dessen Hohlräume das Fett eingelagert ist. Im Gegensatz zu normaler Schokolade liegt in diesem Fall keine kontinuierliche Fettphase vor, die beim Erwärmen zusammenbricht.

21.3.4 Lagerung von Kakaoerzeugnissen und dabei auftretende Veränderungen

Alle Erzeugnisse, vom Rohkakao bis zur Schokolade, erfordern besondere Sorgfalt bei der Lagerung (trockene, kühle, gut durchlüftete Räume, geschützt vor Licht und Fremdgerüchen). Geeignete Lagerbedingungen sind z.B. 10–12 °C bei 55–65% relativer Luftfeuchtigkeit. Schokoladenerzeugnisse werden auch leicht von Schädlingen befallen, insbesondere von Kakao-, Mehl- und Dörrobstmotten, Schaben oder Ameisen.

Schokolade wird bei unsachgemäßer Lagerung an der Oberfläche leicht grau und matt. Zuckerreif (*sugar-bloom*) entsteht dadurch, daß bei relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeiten oberhalb 75–80% oder bei Unterschreitung des Taupunktes der Luft kleinste Zuckerteile sich an der Oberfläche lösen und dann beim Trocknen sich grobkristallin ausscheiden. Fettreif (*fat-bloom*) tritt dann auf, wenn bei höherer Temperatur (über 30 °C) an der Oberfläche sich flüssiges Fett abscheidet, das beim neuerlichen Erstarren weiße Flecke bildet. Fettreif kann auch bei unsachgemäßer Vorkristallisation auftreten. Er läßt sich durch Nachtempern der Schokolade (6 h bei ca. 30 °C) verhindern.

21.4 Literatur

Bokuchava, M.A., Skobeleva, N.I.: The biochemistry and technology of tea manufacture. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *12*, 303 (1979/80)

Castelein, J., Verachtert, H.: Coffee fermentation. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 587, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Clarke, R.J., Vitzthum, O.G.: Coffee. Blackwell Science Ltd., Oxford, 2001, p. 1, 50 and 68

Clifford, M.N., Willson, K.C. (Eds.): Coffee: botany, biochemistry and production of beans and beverage. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1985

Engelhardt, U.H., Lakenbrink, C., Lapczynski, S.: Antioxidative phenolic compounds in green-black tea and other methylxanthine-containing beverages. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series *754*, 111 (2000)

Frank, O., Zehentbauer, G., Hofmann, T.: Bioresponse-guided decomposition of roast coffee beverage and identification of key bitter taste compounds. Eur. Food Res. Technol. *222*, 492 (2006)

Frauendorfer, F., Schieberle, P.: Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations. J. Agric. Food Chem. *54*, 5521 (2006)

Garloff, H., Lange, H.: Kaffee. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: Heiss.R) Springer, Berlin, 1988, pp. 355

Granvogl, M., Bugan, S., Schieberle, P.: Formation of amines and aldehydes from parent amino acids during thermal processing of cocoa and model systems: new insights into pathways of the Strecker reaction. J. Agric. Food Chem. *54*, 1730 (2006)

Guth, H., Grosch, W.: Furanoid fatty acids as precursors of a key aroma compound of green tea. In: Progress in Flavour Precursor Studies (Eds.: Schreier.P , Winterhalter.P) Allured Publishing Corporation, 1993, pp. 189

Hatanaka, A.: The fresh green odor emitted by plants. Food Rev. Int. *12*, 303 (1996)

Ho, C.-T., Zhu, N.: The chemistry of tea. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series *754*, 316 (2000)

Lange, H., Fincke, A.: Kakao und Schokolade. In: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VI (Hrsg.: Schormüller, J.), S. 210, Springer-Verlag: Berlin. 1970

Lee, K.W., Kim, Y.J., Lee, H.J., Lee, C.Y.: Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity thatn teas and red wine. J. Agric. Food Chem. *51*, 7292 (2003)

Maier, H.G.: Kaffee. Verlag Paul Parey: Berlin. 1981

Münch, M., Schieberle, P.: A sensitive and selective method for the quantitative determination of fatty acid tryptamides as shell indicators in cocoa products. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *208*, 39 (1999)

Poisson, L., Kerler, J., Liardon, R. : Assessment of the contribution of new aroma compounds found in coffee to the aroma of coffee brews. In: State of the Art in Flavour Chemistry and Biology. T. Hofmann, M. Rothe, P. Schieberle (eds.) Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2004, pp. 495

Rizzi, G.P.: Formation of sulfur-containing volatiles under coffee roasting conditions. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series *754*, 210 (2000)

Sanderson, G.W.: Tea manufacture. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 577, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Scharbert, S., Holzmann, N., Hofmann, T.: Identification of astringent taste compounds by combining instrumental analysis and human bioresponse. J. Agric. Food Chem. *52*, 3498 (2004)

Schieberle, P.: The chemistry and technology of cocoa. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series *754*, 262 (2000)

Schuh, C., Schieberle, P.: Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea – quantitative difference between tea leaves and infusion. J. Agric. Food Chem. *54*, 916 (2006)

Speer, K., Tewis, R., Montag, A.: 16-O-Methylcafestol a quality indicator for coffee. Fourteenth International Conference on Coffee Science, San Francisco, July 14–19, 1991. ASIC 91, p. 237

Stark, T., Bareuther, S., Hofmann, T.: Molecular definition of the taste of roasted cocoa nibs (*Theobroma cocoa*) by means of quantitative studies and sensory experiments. J. Agric. Food Chem. *54*, 5530 (2006)

Täupmann, R.: Tee. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: Heiss.R) Springer, Berlin, 1988, pp. 364

Viani, R.: Coffee. In: Ullmann's enzyclopedia of industrial chemistry. 5th Edition, Volume A7, p. 315, Verlag VCH, Weinheim, 1986

Zürcher, K.: Kakao. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: Heiss.R) Springer, Berlin, 1988, pp. 341

22 Gewürze, Speisesalz, Essig

22.1 Gewürze

Teile bestimmter Pflanzen, die sich durch ein sehr intensives und charakteristisches Aroma auszeichnen, finden im frischen oder getrockneten Zustand als Würzmittel Verwendung. In Tab. 22.1 sind die wichtigsten Gewürzpflanzen, gegliedert nach den Pflanzenteilen, die zum Würzen dienen, aufgeführt.

22.1.1 Zusammensetzung

22.1.1.1 Komponenten des ätherischen Öls

Die meisten Gewürze enthalten ein ätherisches Öl (Tab. 22.2), das durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden kann. Seine Hauptkomponenten sind entweder Mono- und Sesquiterpene oder Phenole bzw. Phenolether (Tab. 22.3). Beispiele aus den zuletzt genannten beiden Verbindungsklassen sind Eugenol (I, Formel 22.1), Carvacrol (II), Thymol (III), Estragol (IV), Anethol (V), Safrol (VI) und Myristicin (VII).

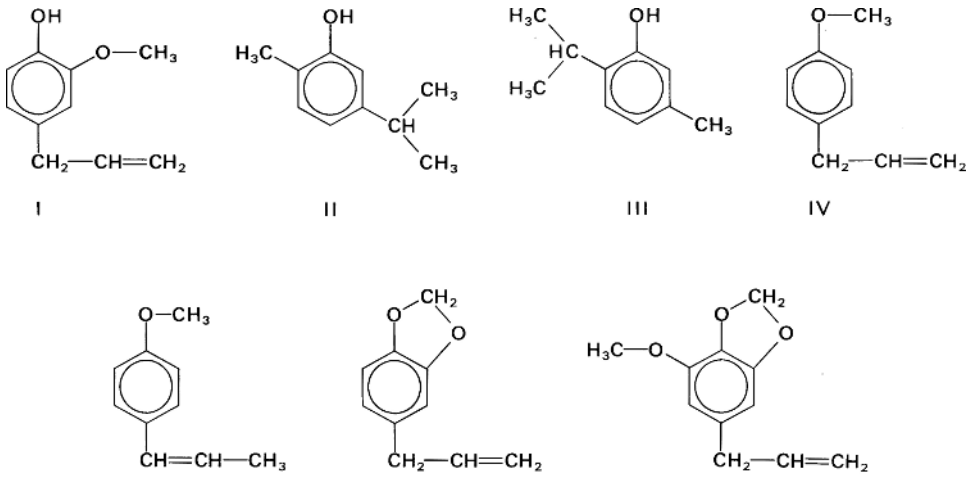
Die Biosynthese von Eugenol (I) und Safrol (VI) geht aus vom Phenylalanin (vgl. Biosynthese anderer Pflanzenphenole in 18.1.2.5.1). Intermediate sind Zimtaldehyd (VIII) und Coniferylalkohol (IX) (Formel 22.2)

Bestimmte aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen in den Gewürzen wahrscheinlich durch Oxidation von Terpenen. Beispiele sind 1-Methyl-4-isopropenylbenzol (XI, Formel 22.3) aus p-Mentha-1,3,8-trien (X) und (+)-*ar*-Curcumen (XIV) aus Zingiberen (XII) bzw. β-Sesquiphellandren (XIII) (cf. Formel 22.4).

Bei der Lagerung von Ingweröl konnte die Bildung von (+)-*ar*-Curcumen aus den genannten Vorläufern nachgewiesen werden.

Ein weiterer aromatischer Kohlenwasserstoff, der in den ätherischen Ölen einiger Gewürze in größeren Mengen vorkommt (Tab. 22.3), ist p-Cymol (XV, Formel 22.3).

Bei den Konzentrationsangaben in Tab. 22.3 handelt es sich um Richtwerte, die in Abhängigkeit von Sorte und Anbaubedingungen großen Schwankungen unterliegen können.

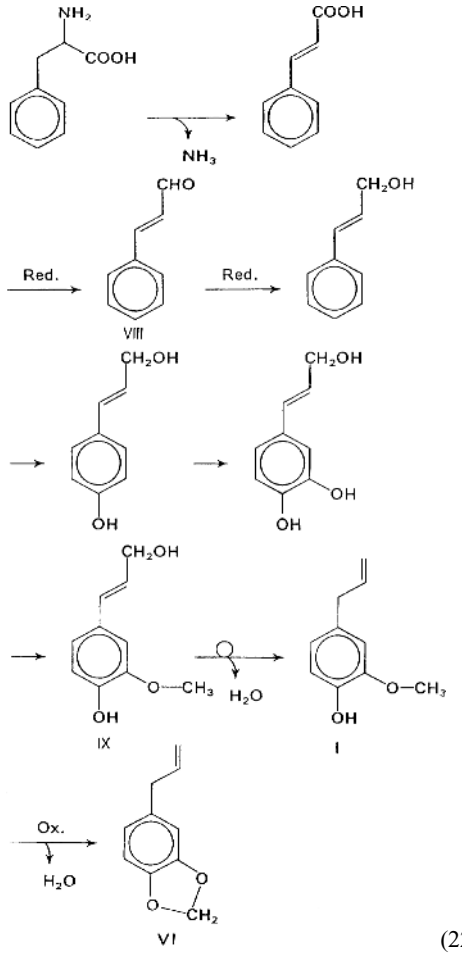


(22.1)

Tabelle 22.1. Gewürze

Nr.	Deutscher Name	Lateinischer Name	Klasse/Ordnung/ Familie	Anbaugebiet
Frucht				
1	Pfeffer	*Piper nigrum*	Piperaceae	Tropische und subtropische Gebiete
2	Vanille	*Vanilla planifolia* oder *Vanilla fragans* *Vanilla tahitensis* *Vanilla pompona*	Orchidaceae	Madagaskar, Komoren, Mexiko, Uganda
3	Piment	*Pimenta dioica*	Myrtaceae	Westindische Inseln, Mittelamerika
4	Capsicumarten		Solanaceae	
	Paprika (Bell pepper)	*Capsicum annuum*, *var. annuum*		Ungarn, Spanien, Mexiko, Japan, Afrika
	Chillies (Tabasco)	*Capsicum frutescens*		Afrika, Mexiko, USA
	Brown pepper	*Capsium baccatum*, *var. pendulum*		Süd- und Mittelamerika
5	Lorbeerbaum[a]	*Laurus nobilis*	Lauraceae	Mittelmeergebiet
6	Wacholder	*Juniperus communis*	Cupressaceae	Gemäßigte Breiten
7	Anis	*Pimpinella anisum*	Apiaceae	Gemäßigte Breiten
8	Kümmel	*Carum carvi*	Apiaceae	
9	Koriander	*Coriandrum sativum*	Apiaceae	
10	Dill[a]	*Anethum graveolens*	Apiaceae	
Samen				
11	Bockshornklee	*Trigonella foenum graecum*	Leguminosae	Mittelmeergebiet, gemäßigte Breiten
12	Senf	*Sinapsis alba*[b] *Brassica nigra*[c]	Brassicaceae Brassicaceae	Gemäßigte Breiten
13	Muskatnußbaum	*Myristica fragrans*	Myristicaceae	Indonesien, Sri Lanka, Indien
14	Cardamom	*Elettaria cardamomum*	Zingiberaceae	Indien, Sri Lanka
Blüte				
15	Gewürznelkenbaum	*Syzygium aromaticum*	Myrtaceae	Indonesien, Sri Lanka, Madagaskar
16	Safran[d]	*Crocus sativus*	Iridaceae	Mittelmeergebiet, Indien, Australien
17	Kaper	*Capparis spinosa*	Capparidaceae	Mittelmeergebiet
Rhizom				
18	Ingwer	*Zingiber officinale*	Zingiberaceae	Südchina, Indien, Japan, Westindien, Afrika
19	Gelbwurz, Curcuma	*Curcuma longa*	Zingiberaceae	Indien, China, Indonesien
Rinde				
20	Zimtbaum	*Cinnamomum zeylanicum, C. aromaticum, C. burmanii*	Lauraceae	China, Sri Lanka, Indonesien, Westindien, Brasilien
Wurzel				
21	Meerrettich	*Armoracia rusticana*	Brassicaceae	Gemäßigte Breiten
Blatt				
22	Basilikum	*Ocimum Basilicum*	Labiatae	Mittelmeergebiet, Indien
23	Blattpetersilie	*Petroselinum crispum*	Apiaceae	Gemäßigte Breiten
24	Bohnenkraut	*Satureja hortensis*	Labiatae	Gemäßigte Breiten
25	Estragon	*Artemisia dracunculus*	Compositae	Gemäßigte Breiten, Mittelmeergebiet
26	Majoran	*Origanum majorana*	Labiatae	Gemäßigte Breiten
27	Origano	*Origanum heracleoticum, O. onites*	Labiatae	
28	Rosmarin	*Rosmarinus officinalis*	Labiatae	Mittelmeergebiet
29	Salbei	*Salvia officinalis*	Labiatae	Mittelmeergebiet
30	Schnittlauch	*Allium schoenoprasum*	Liliaceae	Gemäßigte Breiten
31	Thymian	*Thymus vulgaris*	Labiatae	Gemäßigte Breiten

[a] Früchte und Blätter, [b] Weißer Senf, [c] Schwarzer Senf, [d] Narbenschenkel ohne Griffel.



(22.2)

(22.3)

22.1.1.2 Aromastoffe

Bei einigen Würzpflanzen stimmt der Geruch mit dem der Hauptkomponente der flüchtigen Fraktion überein. Hierzu gehören Anis mit (E)-Anethol, Kümmel mit (S)-Carvon, Gewürznelke mit Eugenol sowie Zimt mit Zimtaldehyd (cf. Tab. 22.3). Bei den folgenden Gewürzpflanzen sind weitere Details über die wertgebenden Aromastoffe bekannt.

Tabelle 22.2. Gehalt einiger Gewürze an ätherischem Öl[a]

Gewürz	% Vol/Gewicht
Schwarzer Pfeffer	2,0–4,5
Weißer Pfeffer	1,5–2,5
Anis	1,5–3,5
Kümmel	2,7–7,5
Koriander	0,4–1,0
Dill	2,0–4,0
Muskatnuß	6,5–15
Cardamom	4–10
Ingwer	1–3
Curcuma	4–5
Majoran	0,3–0,4
Origano	1,1
Rosmarin	0,72
Salbei	0,7–2,0

[a] Die Angaben bei Blattgewürzen beziehen sich auf das Gewicht des frischen Materials.

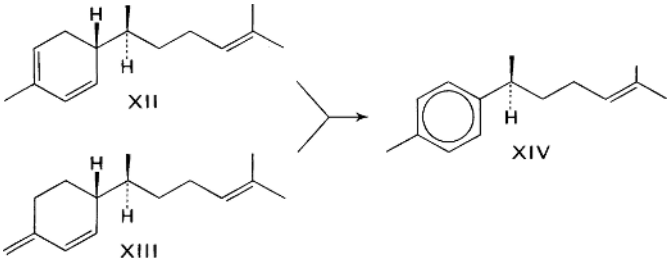
22.1.1.2.1 Pfeffer

Im Handel werden schwarzer und weißer Pfeffer angeboten. Schwarzer Pfeffer wird vor der Vollreife geerntet und dann getrocknet. Der Kern der reifen Frucht nach Entfernung des Fruchtfleisches ergibt weißen Pfeffer, der milder ist im Aroma.

Über die Aromastoffe des schwarzen Pfeffers informiert Tab. 22.4. Versuche zur Imitation des Aromas haben ergeben, daß es sich bei (S)-α-Phellandren, α- und β-Pinen, Myrcen, Limonen, Linalool, Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal, Buttersäure und 2-/3-Methylbuttersäure um die Schlüsselaromastoffe handelt. Weißer Pfeffer enthält dieselben typischen Aromastoffe, doch meist in niedrigeren Konzentrationen.

Durch Verluste an wichtigen Aromastoffen, deren Ausmaß Abb. 22.1 zeigt, ist das Aroma von gemahlenem Pfeffer nicht stabil.

Muffig/schimmlige Aromafehler bei schwarzem Pfeffer werden durch eine Mischung von 2,3-Diethyl-5-methylpyrazin und 3-Isopropyl-2-methoxypyrazin verursacht. Manche Proben weißen Pfeffers enthalten bis zu 2,5 mg/kg Skatol (Geruchsschwelle auf Stärke: 0,23 μg/kg), das gemeinsam mit 3- und 4-Methylphenol einen fäkalischen Aromadefekt verursachen kann. Der Aromafehler entsteht bei der Fermentation



(22.4)

Tabelle 22.3. Flüchtige Verbindungen von Gewürzen[a]

Gewürze[c]	Bestandteile[c]
Pfeffer (1)[b]	1–16% α-Pinen (XXIX*), 0,2–19% Sabinen (XXV*), 9–30% β-Caryophyllen (XLIX*), 0–20% Δ^3-Caren (XXXII*); 16–24% Limonen (IX*), 5–14% β-Pinen (XXX*)
Vanille (2)	Vanillin (1,3–3,8% TM), (R) (+)-trans-α-Ionon. p-Hydroxybenzylmethylether (XVII)
Piment (3)	50–80% Eugenol (I), 4–7% β-Caryophyllen (XLIX*), 3–28% Methyleugenol, 1,8-Cineol (XXIII*), α-Phellandren (XI*)
Lorbeerblatt (5)	50–70% 1,8-Cineol (XXIII*), α-Pinen (XXIX*), β-Pinen (XXX*), α-Phellandren (XI*), Linalool (IV*)
Wacholder (6)	36% α-Pinen (XXIX*), 13% Myrcen (I*), β-Pinen (XX*), Δ^3-Caren (XXXII*)
Anis (7)	80–95% (E)-Anethol (V)
Kümmel (8)	55% (S)(+)-Carvon (XXI*), 44% Limonen (IX*)
Koriander (9)	(S)(+)- und (R)(−)-Linalool (IV*), Linalylacetat, Citral[d], 2-Alkenale $C_{10}-C_{14}$
Dill (Frucht, 10)	20–40% (S)(+)-Carvon (XXI*), 12% Dihydrocarvon, 30–50% (R)(+)-Limonen (IX*), Carveol (XVI*), α-Terpinen (X*)
Dill (Kraut, 10)	60% (S)(α)-Phellandren (XI*), 10% (3R,4S,8S)(+)-3,9-Epoxy-p-menth-1-en (XVIII)
Bockshornklee (11)	Linalool, 3-Isobutyl-2-methoxypyrazin, 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin, 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (XXI)
Macis (13)	27% α-Pinen (XXIX*), 21% β-Pinen (XXX*), 15% Sabinen (XXV*), 9% Limonen (IX*), 0,1–3,3% Safrol (VI), 0,5–14% Myristicin (VII), 1,5–4,2% 1,8-Cineol (XXII*)
Cardamom (14)	20–40% 1,8-Cineol (XXIII*), 28–34% α-Terpinylacetat, 2–14% Limonen (IX*), 3–5% Sabinen (XXV*)
Gewürznelke (15)	73–85% Eugenol (I), 7–12% β-Caryophyllen (XLIX*), 1,5–11% Eugenolacetat
Safran (16)	47% Safranal (XXIV), 14% 2,6,6-Trimethyl-4-hydroxy-1-cyclohexen-1-formaldehyd (XXIII)
Ingwer (18)	30% (−)-Zingiberen (XLII*), 10–15 β-Bisabolen (XLI*), 15–20% (−)-Sesquiphellandren (XLIII*), (+)-*ar*-Curcumen (XIV), Citral[c], Citronellylacetat
Curcuma (19)	30% Turmeron (XVIa), 25% *ar*-Turmeron (XVIb), 25% Zingiberen (XLII*)
Zimt (20)	50–80% Zimtaldehyd (VIII), 10% Eugenol (I), 0–11% Safrol (VI), 10–15% Linalool (IV*), und Campher (XXXIII*)
Petersilie[e] (23)	p-Mentha-1,3,8-trien (X), Myristicin (VII), 2-Methylbuttersäuremethylester, 2-sec-Butyl-3-methoxypyrazin, 2-Isopropyl-3-methoxypyrazin, (E)-6-Decenal, (E,E)-2,4-Decadienal, Myrcen (I*)
Majoran (26)	3–18% cis-Sabinenhydrat (XXVII*), 1–7% trans-Sabinenhydrat, 16–36% 1-Terpinen-4-ol
Origano (27)	60% Carvacrol (II) und Thymol (III)
Rosmarin (28)	1,8-Cineol (XXIII*), Campher (XXXIII*), β-Pinen (XXX*), Camphen (XXXI*)
Salbei (29)	1,8-Cineol (XXIII*), Campher (XXXIII*), Thujon (XXVI*)
Thymian (31)	Thymol (III), p-Cymol (XV), Carvacrol (II), Linalool (IV*)

[a] Mit Ausnahme des Vanillins beziehen sich die quantitativen Angaben auf die Zusammensetzung des ätherischen Öls.

[b] Die Zahlen in () nehmen Bezug auf Tab. 22.1.

[c] Römische Ziffern *mit** beziehen sich auf die in Tab. 5.32 dargestellten Terpene; römische Ziffern *ohne** nehmen Bezug auf Strukturen, die im Kapitel 22 dargestellt sind.

[d] Mischungen aus Neral und Geranial (cf. Fußnote b in Tab. 5.32).

[e] Geruchsstoffe mit hohem Aromawert (cf. 5.1.4).

Tabelle 22.4. Aromastoffe von schwarzem Pfeffer[a]

Nr.	Aromastoff	Geruchs-schwelle (mg/kg)[b]	Konzen-tration (mg/kg)
1	Methylpropanal	0,056	1,03
2	2-Methylbutanal	0,053	1,99
3	3-Methylbutanal	0,032	4,18
4a	(−)-α-Pinen	3,4	2 070
4b	(+)-α-Pinen	2,1	486
5a	(−)-Sabinen	50	4 470
5b	(+)-Sabinen	6,3	285
6a	(−)-β-Pinen	2,9	3 950
6b	(+)-β-Pinen	2,1	298
7	Myrcen	1,9	870
8a	(R)-α-Phellandren	1,4	227
8b	(S)-α-Phellandren	1,1	1 390
9a	(S)-Limonen	2,8	4 000
9b	(R)-Limonen	1,8	3 280
10	1,8-Cineol	0,084	22,4
11	(±)-Linalool	0,069	231
12	Buttersäure	0,10	1,28
13	2-/3-Methylbuttersäure		4,27

[a] Herkunft: Indien.
[b] Geruchsschwelle auf Stärke.

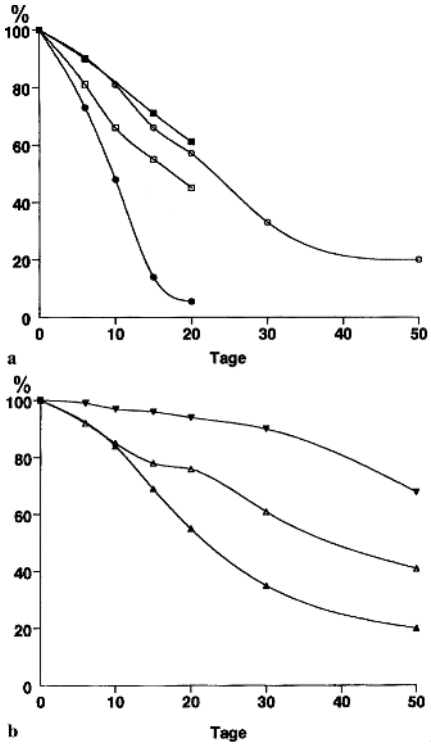
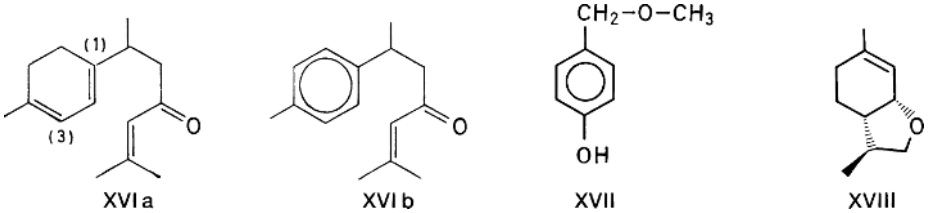


Abb. 22.1. Lagerung von gemahlenem schwarzem Pfeffer bei Raumtemperatur – Veränderung in den Konzentrationen von Aromastoffen.
a (● — ●) 3-Methylbutanal, (○ — ○) α-Pinen), (■ — ■) Myrcen, (□ — □) α-Phellandren,
b (▲ —▲) Limonen, (Δ—Δ) 1,8-Cineol, (▼—▼) Linalool.

(Abbau von Aminosäuren, z.B. Tryptophan → 3-Methylindol), die zur Entfernung des Fruchtfleisches durchgeführt wird. Bei längerer Lagerung tritt er zunehmend in Erscheinung, weil intensive Aromastoffe, die ihn in frischen weißen Pfeffer maskieren, sich verflüchtigen.

22.1.1.2.2 Vanille

In den Kapselfrüchten der Vanille, fälschlich als Schoten bezeichnet, sind 170 flüchtige Verbindungen identifiziert worden. Bisher ist aber nur sicher, daß außer dem Hauptaromastoff Vanillin, der bei der Fermentation der Früchte aus dem Glukosid freigesetzt wird, und (R) (+)-trans-α-Ionon noch der p-Hydroxybenzylmethylether (XVII) zum Aroma beiträgt, da seine Konzentration (115–187 mg/kg) die Geruchsschwelle erheblich (0,1 mg/kg, Wasser) überschreitet. Ein Gemisch aus 99% Zucker und 1% gemahlener Vanille ist als Vanillezucker und ein Gemisch aus 98% Zucker und 2% Vanillin als Vanillinzucker im Handel.



XVI a XVI b XVII XVIII (22.5)

Tabelle 22.5. Veränderungen von Aromastoffen beim Trocknen von Dill (Kraut)

		Getrocknet (Luft)		Gefriergetrocknet	
	Frisch	25 °C/4 h	50 °C/4 h	−25 °C/59 h	−25 °C/65 h
Wasser (Gew.-%)	90	11	12	16	2
Flüchtige Verbindungen[a]	326	49	37	188	83
			Flüchtige Verbindungen[a]		
α-Pinen	5,8	1,2	1,4	3,1	0,6
α-Phellandren[b]	198,1	13,3	8,1	41,6	14,9
Limonen	10,0	0,7	0,4	2,0	0,7
β-Phellandren	27,5	2,2	1,1	6,5	1,8
p-Cymol	5,5	1,1	0,4	4,0	0,1
3,9-Epoxy-p-menth-1-en[b]	39,8	0,5	Spuren	8,9	1,4
Myristicin	4,4	0,6	0,3	4,3	1,5
Neophytadien	1,0	6,3	2,6	38,2	26,0

[a] Angaben in mg pro 100 g Trockenmasse. [b] Wertgebende Aromastoffe.

22.1.1.2.3 Dill

AEVA und sensorische Untersuchungen zeigen, daß (S)-α-Phellandren in Kombination mit (3S,3aS,7aR)-3,6-Dimethyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydrobenzo-[b]furan (XVIII, Dillether, cf. Formel 22.5) das Aroma von Dillkraut verursachen. Beide Verbindungen sind nicht stabil und gehen beim Trocknen größtenteils verloren (Tab. 22.5).

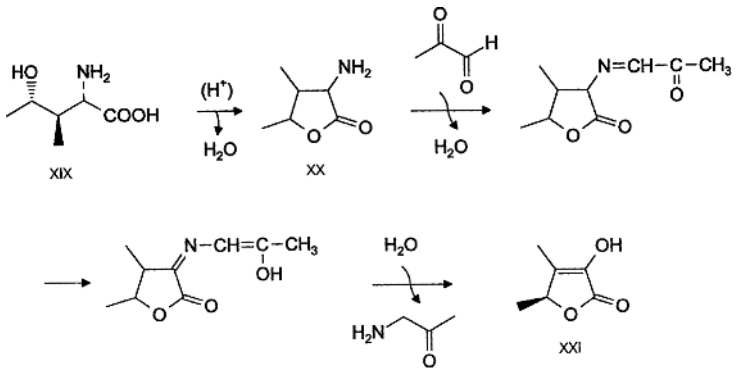
In der Dillfrucht ist das nach Kümmel riechende (S)-Carvon der wichtigste Aromastoff. Tatsächlich wurde Dillsamen früher als Kümmelersatz verwendet.

22.1.1.2.4 Bockshornklee

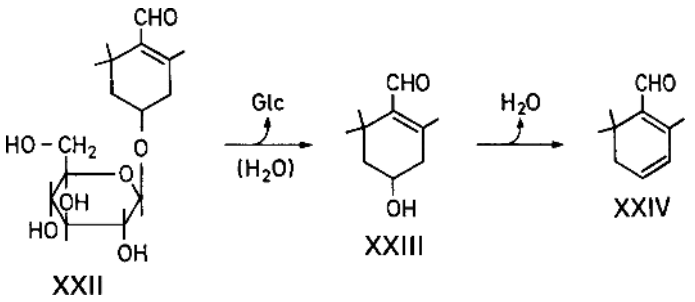
Der wichtigste Aromastoff der Würze (cf. 12.7.3.5), das zu 95% in der S-Form vorliegende 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon (HD2F, XXI in Formel 22.6), ist auch der überragende Aromastoff des Bockshornklees. Entsprechend dient sein Samen bzw. daraus hergestellte Extrakte als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Würzen. Weitere Aromastoffe sind 3-Amino-4,5-dimethyl-3,4-dihydro-2(5H)-furanon (XX in Formel 22.6), 1-Octen-3-on, Linalool und Eugenol.

Die Konzentration des HD2F variiert im Bockshornklee zwischen 3 und 12 mg/kg, doch gibt es auch *Trigonella* Arten, in denen der Aromastoff fehlt.

Wird ein Extrakt aus Bockshornklee bei pH 2,4 erhitzt (100 °C, 60 min), so steigt die Konzentration des HD2F ca. 10fach an. Unter diesen Bedingungen wird der Vorläufer (2S,3R,4S)-4-Hydroxy-L-isoleucin (XIX in Formel 22.6) zum Amin XX cyclisiert, aus dem dann HD2F über die *Strecker*-Reaktion, z.B. mit Methylglyoxal, hervorgeht.



(22.6)



(22.7)

22.1.1.2.5 Saffran

Aromaextraktverdünnungsanalysen (cf. 5.2.2) ergaben den höchsten FD-Faktor für eine nach Saffran und heuartig riechende Verbindung, bei der es sich um 2-Hydroxy-4,4,6-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on handeln könnte. Es folgten der Terpenaldehyd Safranal und eine unbekannte Verbindung, die beide auch saffranartig riechen. Safranal (XXIV) geht wahrscheinlich durch Hydrolyse und Wasserabspaltung aus dem Bitterstoff Picrocrocin (XXII) hervor (Formel 22.7).

22.1.1.2.6 Senf, Meerrettich

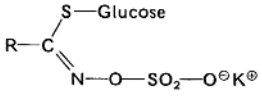
Senf und Meerrettich enthalten Glucosinolate (Tab. 22.6), die beim Aufbrechen der Zellen mit einer Thioglucosidase in Kontakt kommen und wie unter 17.1.2.6.5 beschrieben in Isothiocyanate (Senföle) umgelagert werden. Aus Sinigrin entsteht Allylisothiocyanat, das für den beißendstechenden Geruch und Geschmack der beiden Würzpflanzen verantwortlich ist. p-Hydroxybenzy-lisothiocyanat, das aus dem Sinalbin hervorgeht, ist nur wenig flüchtig, leistet aber einen wesentlichen Beitrag zum scharfen Geschmack von Senf.

Das Aroma von Meerrettich wird noch mitbestimmt von Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und 4-Pentenylisothiocyanat, die aber mengenmäßig gegenüber Allylisothiocyanat stark zurücktreten.

22.1.1.2.7 Ingwer

Die frische Ingwerwurzel riecht citrus- und kampferartig, blumig, muffig, fettig und grün. Bei der säulenchromatographischen Vortrennung eines Extraktes erschienen die charakteristischen Aromastoffe in der Fraktion der oxidierten Kohlenwasserstoffe. Verdünnungsanalysen ergaben die höchsten FD-Faktoren für Geraniol, Linalool, Geranial, Citronellylacetat, Borneol, 1,8-Cineol und Neral.

Tabelle 22.6. Die wichtigsten Glucosinolate im Senf und Meerrettich



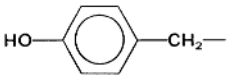
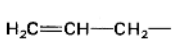
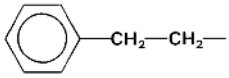
R	Name	Vorkommen
	Sinalbin	Senf
	Sinigrin	Senf, Meerrettich
	Gluconasturtiin	Meerrettich

Tabelle 22.7. Konzentrationen von Aromastoffen in frischem und in getrocknetem Basilikum

Aromastoff	Konzentration[a]		
	frisch	gefriergetrocknet	getrocknet bei 60 °C
(Z)-3-Hexenal	124	0,5	< 0,01
1,8-Cineol	640	112	610
4-Mercapto-4-methylpentan-2-on	0,10	0,006	< 0,01
Linalool	602	33	1 210
4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol	4 950	1 600	9 540
Eugenol	890	214	391
3a,4,5,7a-Tetrahydro-3,6-dimethyl-benzofuran-2(3)-on (Weinlacton)[b]	0,034	0,015	n.a.
Methylcinnamat	25	n.a.	n.a.
Estragol	12	n.a.	n.a.
α-Pinen	18	14,2	11,9
Decanal	0,39	n.a.	n.a.

[a] In mg/kg Trockenmasse.
[b] cf. 5.2.5.
n.a., nicht analysiert.

22.1.1.2.8 Basilikum

Grün/frische, blumige, klee- und pfefferartig/würzige Noten kennzeichnen das Aromaprofil von Basilikum. Die in Tab. 22.7 aufgeführten Verbindungen verursachen das Aroma, was durch eine erfolgreiche Simulation unterstrichen worden ist. Weglaßversuchen (cf. 5.2.7) ist zu entnehmen, daß Eugenol, (Z)-3-Hexenal, α-Pinen, 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on, Linalool und 1,8-Cineol die wichtigsten Beiträge zum Aroma leisten.
Trocknung schädigt das Aroma erheblich. (Z)-Hexenal und 4-Mercapto-4-methylpentan-2-on sind in gefriergetrocknetem Basilikum noch nachweisbar (Tab. 22.7), so daß die grün/frische Note noch wahrnehmbar ist. In der luftgetrockneten Probe fehlt diese Note und durch den Anstieg des Linalools (Tab. 22.7), möglicherweise durch eine enzymatische Hydrolyse entsprechender Glykoside, tritt die blumige Note unerwünscht stark hervor. Auch die Intensität des pfefferartig/würzigen Eindrucks nimmt bei der Trocknung stark ab.

22.1.1.2.9 Petersilie

Die wichtigsten Aromastoffe der Blattpetersilie sind in Tab. 22.8 zusammengefaßt. Sensorische Bewertungen ergaben, daß p-Mentha-1,3,8-trien (X in Formel 22.3) und Myrcen den charakteristischen Beitrag zum Aroma leisten. Für die grünen Noten sind (Z)-6-Decenal und (Z)-3-Hexenal verantwortlich. Hohe Aromawerte zeigen auch Myristicin, 2-*sec*-Butyl-3-methoxypyrazin, (E,E)-2,4-Decadienal, Methanthiol und β-Phellandren. Die beiden Sorten, die in Tab. 22.8 verglichen werden, unterscheiden sich bei einigen Aromastoffen sehr erheblich in den Konzentrationen, z.B. enthält die Sorte I 6mal mehr p-Mentha-1,3,8-trien.
Trocknung von Petersilie an der Luft führt zu einer starken Abnahme von (Z)-3-Hexenal und (Z)-6-Decenal (Tab. 22.8), was die Intensität der grünen Note schwächt. Außerdem entstehen schweflig/kohlartige und heuartige Aromafehler durch Bildung von Dimethylsulfid bzw. 3-Methyl-2,4-nonandion. Auch Methylpropanal, 2- und 3-Methylbutanal, die im Aroma frischer Petersilie keine Rolle spielen, nehmen so stark zu, wenn die Trocknung bei erhöhter Temperatur erfolgt, daß sich ihre malzige Aromaqualität im Aromaprofil durchsetzen kann.

22.1.1.3 Stoffe mit scharfem Geschmack

Der brennend scharfe Geschmack der Paprikaarten, des Pfeffers und Ingwers wird von den in

Tabelle 22.8. Konzentrationen potenter Aromastoffe in frischer und getrockneter Petersilie[a]

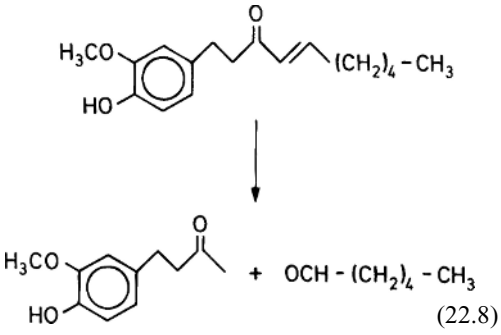
Aromastoff	Konzentration[b]		
	frisch		getrocknet[c]
	Sorte I[d]	Sorte II[d]	Sorte II[e]
Methanthiol	1,2	0,972	0,067
Myrcen	83,6	133,8	135
2-Methoxy-3-isopropylpyrazin	0,007	0,01	n.a.
2-*sec*-Butyl-3-methoxypyrazin	0,036	0,056	0,085
Myristicin	269	991	2 770
1-Octen-3-on	0,014	0,047	0,010
p-Mentha-1,3,8-trien	1 829	313	1 026
(Z)-3-Hexenal	0,93	1,378	0,139
(Z)-3-Hexenylacetat	0,763	0,328	n.a.
(Z)-1,5-Octadien-3-on	0,005	0,005	< 0,001
(E,E)-2,4-Decadienal	4,9	4,7	0,27
(Z)-6-Decenal	27,4	16,5	2,75
Linalool	3,2	1,6	0,42
β-Phellandren	949	1 026	200
2-Methylbutanal	n.a.	n.a.	2,0
3-Methylbutanal	n.a.	n.a.	1,3
Methylpropanal	n.a.	n.a.	2,5
Dimethylsulfid	n.a.	n.a.	22,5
Methional	n.a.	n.a.	0,065
Acetaldehyd	n.a.	n.a.	8,0
Propanal	n.a.	n.a.	19,0
3-Methyl-2,4-nonandion	n.a.	n.a.	0,029

[a] Es wurden nur die Aromastoffe quantifiziert, die bei Verdünnungsanalysen hohe FD-Faktoren zeigten.
[b] In mg/kg bezogen auf Trockenmasse.
[c] Getrocknet bei 70 °C (80 bis 120 min), dann 3 Monate gelagert bei −20 °C unter Stickstoff.
[d] Sorte I: Hamburger Schnitt; Sorte II: Mooskrause.
[e] Die frische und die getrocknete Sorte II sind unterschiedlicher Herkunft.

Tab. 22.9 zusammengestellten nichtflüchtigen Verbindungen ausgelöst.

Schwarzer Pfeffer enthält als wichtigsten Scharfstoff 3–8% Piperin (XXV). Pfeffer ist lichtempfindlich, da das trans,trans-Diensystem des Piperins bei Belichtung zum cis,trans-Diensystem des nahezu geschmacklosen Isochavicins isomerisiert.

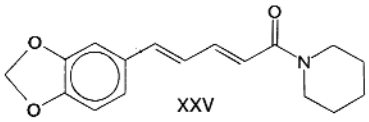
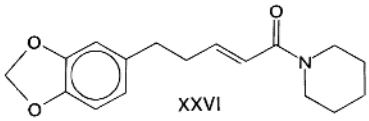
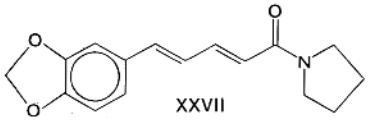
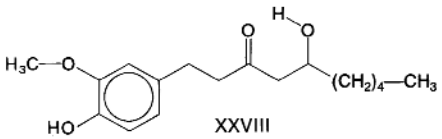
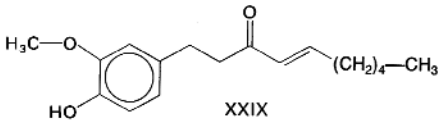
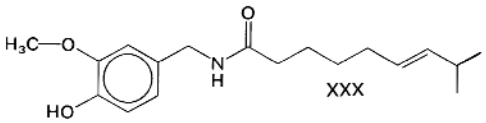
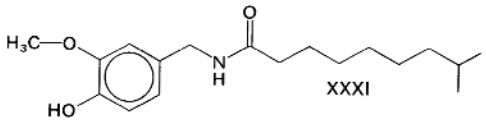
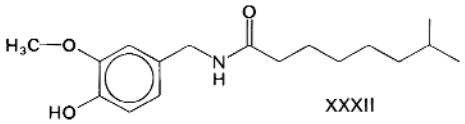
Bei der Verarbeitung und Lagerung von Ingwer dehydratisiert Gingerol leicht zum Shogaol. Die Schärfe nimmt dadurch zu (Tab. 22.9). Es kann auch noch zur Retroaldolreaktion des Shogaols unter Bildung von süß-würzigem Zingeron und von Hexanal kommen, das ab einer bestimmten Konzentration bei Ingwer-Oleoresinen einen Aromafehler verursacht:



(22.8)

Die Capsaicinoide XXX, XXXI und XXXII in Tab. 22.9, deren Konzentrationen in Capsicumarten in Abhängigkeit von der Varietät, den Anbau-, Trocknungs- und Lagerbedingungen zwischen 0,01% und 1,2% schwanken, sind die schärfsten

Tabelle 22.9. Stoffe mit scharfem Geschmack aus Gewürzen

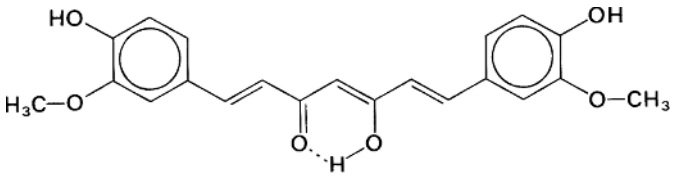
Name	Struktur	Vorkommen[a]	Relative Schärfe[b]
Piperin[c]	 XXV	Pfeffer (1)	1,0
Piperanin	 XXVI	Pfeffer (1)	0,5
Piperylin	 XXVII	Pfeffer (1)	0–1[d]
Gingerol	 XXVIII	Ingwer (17)	0,8
Shogaol	 XXIX	Ingwer (17)	1,6
Capsaicin	 XXX	Capsicum (4; 7)	150–300[d]
Dihydro-capsaicin	 XXXI	Capsicum (4; 7)	wie Capsaicin
Nordihydro-capsaicin	 XXXII	Capsicum (4; 7)	75% Capsaicin

[a] Die Zahlen in () nehmen Bezug auf Tab. 22.1.

[b] Bezug: Schärfe des Piperins.

[c] Die entsprechende cis,trans-Verbindung schmeckt nicht scharf.

[d] Die Angaben in der Literatur bewegen sich innerhalb des angegebenen Bereiches.



(22.9)

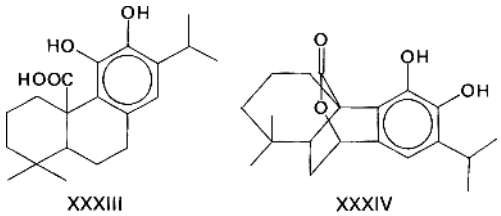
Gewürzinhaltsstoffe. In Chillies und Tabascoarten liegen ihre Konzentrationen an der oberen und in süßen Sorten an der unteren Grenze.
Untersuchungen zur Struktur/Wirkungsbeziehung zeigen, daß die Intensität der Schärfe sich nicht ändert, wenn die 8-Methyl-*trans*-6-nonensäure im Capsaicin durch Nonansäure (9:0) ersetzt wird. Sie nimmt jedoch ab, wenn kürzere, z.B. 8:0 (75%), 7:0 (25%), 6:0 (5%) oder längere Fettsäuren, z.B. 10:0 (50%), 11:0 (25%) eingeführt werden.

22.1.1.4 Farbstoffe

Paprika und Curcuma werden auch zum Färben von Lebensmitteln eingesetzt. Die Farbstoffe der Paprika sind Carotinoide mit Capsanthin als Hauptverbindung (Formel cf. 3.8.4.1.2). Curcumin ist der Hauptfarbstoff der Curcuma (cf. Formel 22.9).

22.1.1.5 Antioxidantien

Extrakte aus einigen Gewürzen, insbesondere aus Salbei und Rosmarin, hemmen die Autoxidation ungesättigter Triacylglyceride. Als wichtigste antioxidativ wirksame Bestandteile der beiden genannten Gewürze wurden die cyclischen Diterpendiphenole Carnosolsäure (XXXIII in Formel 22.10) und Carnosol (XXXIV) identifiziert.



XXXIII XXXIV

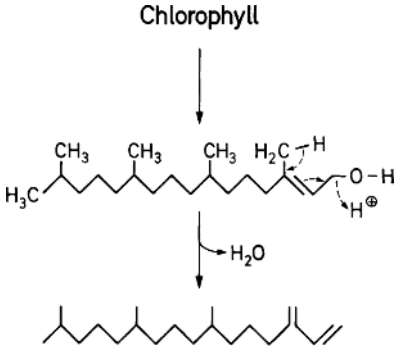
(22.10)

Die hohe antioxidative Wirksamkeit der beiden Verbindungen beruht wahrscheinlich darauf, daß es sich um o-Diphenole handelt (cf. 3.7.3.2.1).

22.1.2 Produkte

22.1.2.1 Gewürzpulver

Gewürze kommen unzerkleinert, grob oder fein gemahlen in den Handel. Insbesondere im zerkleinerten Zustand ist die Haltbarkeit bei der Lagerung, die am besten unter Luftabschluß bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von max. 60% und Temperaturen unter 20 °C durchgeführt wird, begrenzt, da Gewürzpulver schnell an Aroma verlieren und leicht fremde Aromastoffe sorbieren.
Blatt- und Krautgewürze werden vor der Zerkleinerung getrocknet. Der Verlust an Aromastoffen hängt vom Gewürz und von den Trocknungsbedingungen ab (Beispiele unter 22.1.1.2.3, 22.1.1.2.7 und 22.1.1.2.8).
Im Unterschied zur Lufttrocknung bei erhöhter Temperatur findet bei der Gefriertrocknung keine Aromaveränderung durch *Maillard*-Reaktion statt. Doch führt die schonende Trocknung zu einer verstärkten Hydrolyse der Chlorophylle und zu einer Dehydratisierung des freigesetzten Phytols zu den Phytadienen, z.B. zum Neophytadien (7,11,15-Trimethyl-3-methylen-1-hexadecen):



(22.11)

Die Keimzahlen liegen bei Gewürzpulvern häufig sehr hoch, so daß solche Zusätze den mikrobiellen Verderb von Lebensmitteln beschleunigen können.

22.1.2.2 Gewürzextrakt bzw. -konzentrat

Bei der industriellen Verarbeitung von Lebensmitteln werden in steigendem Umfang Gewürzextrakte eingesetzt, da sie leichter als Gewürzpulver zu handhaben und frei von Mikroorganismen sind. Sie werden hergestellt wie unter 5.5.1.2 angegeben.

22.1.2.3 Gewürzmischungen

Für bestimmte Lebensmittel werden speziell zusammengestellte Gewürzmischungen angeboten, z.B. Leberwurstgewürz (Majoran, Macis, Muskatnuß, Cardamom, Ingwer, Pfeffer, etwas Zimt), Zervelatwurstgewürz (Koriander, Ingwer, Senfkörner, Paprika, Pfeffer), Brotgewürz (Anis, Fenchel, Kümmel), Lebkuchengewürz (Anis, Gewürznelken, Koriander, Cardamom, Piment, Zimt).

22.1.2.4 Gewürzzubereitungen

Durch Zusatz von anderen Stoffen wie Kochsalz, Zucker, Glutamat, Hefeextrakt, Stärkemehl werden aus Gewürzen oder Gewürzmischungen Gewürzzubereitungen erhalten.

22.1.2.4.1 Currypulver

Eine Gewürzmischung, die Curcuma als Hauptkomponente und daneben Pfeffer, Paprika, Chillies, Ingwer, Koriander, Cardamom, Gewürznelken, Piment und Zimt enthält, ist bis zu 10% mit Leguminosenmehlen, Stärke und Dextrose und bis zu 5% mit Kochsalz verschnitten.

22.1.2.4.2 Speisesenf

Fein gemahlener, oft auch entfetteter Senfsamen wird mit Wasser, Essig, Salz, Öl und anderen Gewürzen (Pfeffer, Gewürznelken, Koriander, Curcuma, Ingwer, Paprika u.a.) zu einer Maische angeteigt und weiter vermahlen. Während dieses Vorgangs, der 1–4 Stunden dauert und bei dem eine Temperatur von 60 °C nicht überschritten werden darf, werden wie unter 22.1.1.2.6 angegeben die Senföle freigesetzt.
Der „extra scharfe“ Speisesenf wird überwiegend aus geschältem schwarzen Senf, die „mittelscharfen“ bis „scharfen“ Sorten aus ungeschälten Senfkörnern mit wechselnden Anteilen von schwarzem und weißem Senf hergestellt.

22.1.2.4.3 Sambal

Grundlage der aus Asien stammenden Gewürzzubereitung für Reisgerichte ist Sambal Oelek, die hauptsächlich aus zerstoßenen, mit Salz konservierten Chillies besteht.

22.2 Speisesalz (Kochsalz)

Gegenüber den Gewürzen nimmt das Speisesalz eine Sonderstellung ein. Als Würzmittel überragt es mengenmäßig alle anderen Zusätze, die zur Geschmackshebung der Nahrung eingesetzt werden. Außerdem werden bestimmte Lebensmittel durch Zusatz größerer Salzmengen konserviert (cf. 0.3.1).
Der Mensch ist auf eine bestimmte Zufuhr an Natrium- und auch an Chloridionen angewiesen, damit die lebensnotwendigen Konzentrationen im Plasma und in der extrazellulären Flüssigkeit aufrechterhalten werden. Der tägliche Bedarf ist unter 7.2.1 angegeben; eine übermäßige Zufuhr ist schädlich.
Salziger Geschmack wird von Ionen angeregt, aber im Unterschied zum sauren Geschmack (cf. 8.10) sind daran das Kation und das Anion wesentlich beteiligt. Reiner Salzgeschmack wird nur vom NaCl hervorgerufen, schon der nächste chemische Verwandte, KCl, hat einen sauren/bitteren Beigeschmack.

22.2.1 Zusammensetzung

Speise- bzw. Kochsalz besteht ganz überwiegend aus NaCl. Beimengungen sind Wasser (bis 3%) und bis 2,5% Fremdsalze (Magnesium- und Calciumchlorid; Sulfate des Magnesiums, Calciums und Natriums). Außerdem enthält es Spurenelemente.

22.2.2 Vorkommen

Salz findet sich im Meerwasser (2,7–3,7%) und in verschiedenen Binnenseen (7,9% im Toten Meer, 15,1% im Großen Salzsee in Utah), in Solen (Lüneburg, Reichenhall) und vor allem in Lagern, die in verschiedenen geologischen Epochen entstanden sind, z.B. in den europäischen Zechsteinsalzlagern.

22.2.3 Gewinnung

In Deutschland wird Salz überwiegend als sog. Steinsalz bergmännisch gefördert, verlesen, gebrochen und fein vermahlen. Daneben ist auch die Soleverarbeitung von Bedeutung. Die gesättigte Sole wird durch Anbohren unterirdischer Solequellen oder durch Herauslösen des Salzes mit Süßwasser aus Lagerstätten erhalten. Zur Reinigung wird zunächst Magnesium mit Kalkmilch als Hydroxyd und anschließend Calcium mit Soda als Calciumcarbonat abgeschieden. Gipshaltige Solen werden mit natriumsulfathaltiger Mutterlauge aus dem Eindampfprozeß versetzt. Die Verdampfungskristallisation erfolgt in mehrstufigen Anlagen bei 50–150 °C. Das Salz wird abzentrifugiert und getrocknet. Das aus der Sole gewonnene Salz wird Siedesalz genannt.
In wärmeren Ländern wird Meerwasser in flachen Grubenanlagen von der Sonnenwärme und vom Wind eingedunstet, bis das Salz auskristallisiert.
Durch Zugabe von 0,25–2% Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat, Calciumsilikat oder Kieselsäure wird die Rieselfähigkeit verbessert. 20 ppm Kaliumferrocyanid verhindern das Verklumpen des Salzes. Die zuletzt genannte Verbindung modifiziert die beim Eindampfen der Sole entstehenden NaCl-Kristalle. Es bilden sich spitze Ansätze (Dendriten) aus, die das Schüttgewicht und die Neigung zum Zusammenbacken stark herabsetzen.
1975 wurden weltweit $1{,}62 \cdot 10^8$ t NaCl gewonnen. In der Bundesrepublik wurden 1974 nur 5% des verbrauchten NaCl als Speisesalz gehandelt; 95% dienten industriellen oder gewerblichen Zwecken (Rohstoff, Streusalz, Regeneriersalz für Ionenaustauscher usw.).

Tabelle 22.10. Substitute für Speisesalz

Verbindungen des Kaliums, Calciums und Magnesiums mit Adipin-, Bernstein-, Glutamin-, Kohlen-, Milch-, Salz-, Wein- und Citronensäure;
Monokaliumphosphat, Adipinsäure, Glutaminsäure, Kaliumsulfat;
Cholinsalze der Essig-, Kohlen-, Milch-, Salz-, Wein- und Citronensäure;
Kaliumguanylat, Kaliuminosinat

22.2.4 Spezialsalz

Zur prophylaktischen Bekämpfung des Kropfes (cf. 17.1.2.9.3) wird *jodiertes Speisesalz* hergestellt (cf. 7.3.2.11).
Zum Pökeln von Fleischwaren (cf. 12.6.2.4) dient *Nitritpökelsalz*, das aus Speisesalz und Natriumnitrit (0,4–0,5%) ohne oder mit Zusatz von Kaliumnitrat besteht. Die Nitrit- und Nitratmengen, die bei Fleischwaren eingesetzt werden dürfen, sind durch gesetzliche Vorschriften geregelt.

22.2.5 Speisesalzersatz

Um die bei vielen Krankheiten schädliche Zufuhr von Natriumionen zu vermeiden, hat man versucht, Kochsalz als Würzmittel vollständig zu umgehen, ohne damit selbstverständlich kochsalzfreie Ernährung zu erreichen. Unumstritten ist heute, daß die Wirkung der bisher als „kochsalzarm“ bezeichneten Nahrung allein von der Reduzierung des Natriums abhängt, weshalb nur von „natriumarmer“ Nahrung die Rede sein kann.
Als Speisesalzersatz dienen die in Tab. 22.10 aufgeführten Verbindungen. Mischungen dieser Substanzen werden vom Handel als „*Diätsalze*“ angeboten. Peptidhydrochloride mit salzigem Geschmack werden im Abschnitt 1.3.3 behandelt.

22.3 Essig

Essig war schon den alten Kulturvölkern des Orients bekannt und wurde als Getränk der Armen, später im klassischen Altertum auch als Heilmittel benutzt. Essig ist das wichtigste Würzmittel, um den sauren Geschmack von Speisen zu erzeugen oder zu verstärken (cf. 8.12.5).

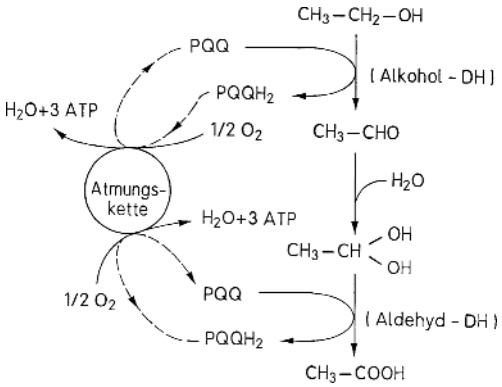


Abb. 22.2. Oxidation von Ethanol durch *Acetobacter*-Arten zu Essigsäure (nach *H.J. Rehm*, 1980)

22.3.1 Herstellung

Essig wird mikrobiologisch aus Ethanol oder durch Verdünnen von synthetischer Essigsäure hergestellt.

22.3.1.1 Mikrobiologische Gewinnung

Bei den mikrobiologischen Verfahren werden wäßrige Lösungen von reinem Ethanol, in vermindertem Umfang auch Wein, vergorener Apfelmost, vergorene Malzmaische oder vergorene Molke durch *Acetobacter*-Arten umgesetzt. Ethanol wird dabei, wie in Abb. 22.2 dargestellt, gestuft zur Essigsäure dehydriert und die entstehende reduzierte Form des Cosubstrates Methoxatin ($PQQH_2$) wird in der Atmungskette oxidiert. Ein Teil der bei der Oxidation des Ethanols entstehenden Energie wird als Wärme freigesetzt (cf. Formel 22.12), die durch Kühlung abgeführt werden muß. Bei ungenügender Versorgung mit Sauerstoff disproportionieren die Mikroorganismen den intermediär entstehenden Acetaldehyd (cf. Formel 22.13).

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O + 494\ kJ \quad (22.12)$$

$$2\ CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH + CH_3CH_2OH \quad (22.13)$$

Die Vergärung des Ethanols erfolgt vorwiegend in geeigneten Fermentern im Submersverfahren. Daneben spielt das klassische Oberflächenverfahren noch eine gewisse Rolle, bei dem die Bakterien auf locker geschichteten Trägern (meistens Buchenholzspäne) kultiviert werden, die von oben mit der alkoholischen Flüssigkeit und von unten her mit Luft durchströmt werden. Zur Vermeidung von Überoxidation, d.h. einer Oxidation der gebildeten Essigsäure zu CO_2 und Wasser, wird die Gärung bei einem Restgehalt von 0,3 Vol.-% Ethanol abgestoppt.

22.3.1.2 Chemische Synthese

Essigsäure wird meist durch katalytische Oxidation von Acetaldehyd hergestellt, der aus der katalytischen Hydratation von Acetylen oder der katalytischen Dehydrierung von Ethanol stammt:

$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Kat.} CH_3COOH \quad (22.14)$$

Nebenprodukte der Synthese, z.B. Ameisensäure und Formaldehyd, werden destillativ abgetrennt. Die chemisch reine Essigsäure wird zur Herstellung von Essigessenz mit Wasser auf einen Gehalt von 60–80 Vol.-% Säure verdünnt. Essigessenz, eine stark ätzende Flüssigkeit, darf nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen in den Verkehr gebracht werden. Zur Herstellung von Speiseessig wird sie weiter mit Wasser verdünnt.

22.3.2 Zusammensetzung

In 100 g Essig sind 5–15,5 g Essigsäure enthalten. Ein Verschnitt von Gärungsessig mit synthetisch hergestellter Essigsäure kann durch massenspektrometrische Bestimmung des $^{13}C/^{12}C$-Isotopenverhältnisses (cf. 18.4.3) nachgewiesen werden, da Gärungsessig 5‰ mehr vom Kohlenstoff-Isotop ^{13}C enthält als aus Petrochemikalien synthetisierte Essigsäure. Durch eine Analyse der Begleitstoffe ist sowohl eine Unterscheidung möglich zwischen mikrobiologisch und chemisch hergestelltem Essig, als auch zwischen den verschiedenen Gärungsessigen, z.B. Spritessig (Vergärung von wäßrigem Ethanol), Wein-, Apfel-, Malz- und Molkenessig. Die Gärungsessige enthalten

Stoffwechselprodukte der *Acetobacter*-Arten wie Aminosäuren, 2,3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol und außerdem Substanzen, die aus den Rohstoffen stammen.

22.4 Literatur

Blank, I., Lin, J., Devaud, S., Fumeaux, R., Fay, L.B.: The principal flavor components of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum L.*) ACS Symposium Ser. *660*, 12 (1996)

Boelens, M.H., Richard, H.M.J.: Spices and condiments I and II. In: Volatile compounds in foods and beverages (Maarse, H., Ed.), Marcel Dekker, Inc.: New York. 1991

Chadwallader, K.R., Baek, H.H., Cai, M.: Characterization of saffron flavor by aroma extract dilution analysis. ACS Symposium Ser. *660*, 66 (1996)

Ebner, H., Follmann, H.: Acetic acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 387, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Gerhardt, U.: Gewürze in der Lebensmittelindustrie. Eigenschaften, Technologien, Verwendung. B. Behr's Verlag: Hamburg. 1990

Gottschalk, G.: Bacterial Metabolism. 2. Auflage, Springer-Verlag: Heidelberg. 1985

Guth, H., Murgoci, A.-M.: Identification of the key odorants of basil (*Ocimum basilicum L.*) – Effect of different drying procedures on the overall flavour. In: Flavour Perception, Aroma Evaluation (Eds. H.-P. Kruse, M. Rothe) Universität Potsdam, 1997, pp. 232

Hall, G., Siewek, F., Gerhart, U.: Handbuch Aromen und Gewürze, Behr's Verlag, Hamburg, 1999

Huopalahti, R., Kesälahti, E., Linko, R.: Effect of hot air and freeze drying on the volatile compounds of dill (*Anethum graveolens* L.) herb. J. Agric. Sci. Finland *57*, 133 (1985)

Jagella, T., Grosch, W.: Flavour and off-flavour compounds of black and white pepper. Eur. Food Res. Technol. *209*, 27 (1999)

Maga, J.A.: Capsicum, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *6*, 177 (1975)

Masanetz, C., Grosch, W.: Hay-like off-flavour of dry parsley. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *206*, 114 (1998)

Masanetz, C., Grosch, W.: Key odorants of parsley leaves (*Petroselinum crispum* [Mill.] *Nym. ssp. crispum*) by odour activity values. Flavour Fragrance J. *13*, 115 (1998)

Nishimura, O.: Identification of the characteristic odorants in fresh rhizomes of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) using aroma extract dilution analysis and modified multidimensional gas chromatography-mass spectrometry. J. Agric. Food Chem. *43*, 2941 (1995)

Rehm, H.-J.: Industrielle Mikrobiologie, 2. Aufl., Springer-Verlag: Berlin. 1980

Risch, S.J., Ho, C.-T.: Spices. Flavor chemistry and antioxidant properties. ACS Symposium Ser. 660, American Chemical Society, Washington DC, 1996

Salzer, U.-J.: The analysis of essential oils and extracts (oleoresins) from seasonings – a critical review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *9*, 345 (1977)

Sampathu, S.R., Shivashankar, S., Lewis, Y.S.: Saffron (*Crocus sativus* Linn.) – Cultivation, processing, chemistry and standardization. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *20*, 123 (1984)

Schmid, E.R., Fogy, I., Schwarz, P.: Beitrag zur Unterscheidung von Gärungsessig und synthetischem Säureessig durch die massenspektrometrische Bestimmung des $^{13}C/^{12}C$-Isotopenverhältnisses. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *166*, 89 (1978)

Siewek, F.: Exotische Gewürze. Herkunft, Verwendung, Inhaltsstoffe. Birkhäuser Verlag: Basel. 1990

Steinhaus, M., Schieberle, P.: Role of the fermentation process in off-odorant formation in white pepper: on-site trial in Thailand. J. Agric. Food Chem. *53*, 6056 (2005)

Wijesekera, R.O.B.: The chemistry and technology of cinnamon. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *10*, 1 (1978)

23 Trinkwasser, Mineral- und Tafelwasser

23.1 Trinkwasser

Trinkwasser soll klar, kühl, farb- und geruchlos sein, frei von Krankheitserregern (keimarm), geschmacklich einwandfrei, keine Werkstoffkorrosionen verursachen, soll lösliche Stoffe nur in engen Grenzen enthalten, Mineralstoffe üblicherweise weniger als 1 g/l. In den einzelnen Ländern hat der Gesetzgeber Kriterien für die Trinkwasserqualität definiert, insbesondere Grenzwerte für Mikroorganismen und Kontaminanten. Als Beispiel sind in Tab. 23.1 Grenzwerte aus der deutschen Trinkwasser-Verordnung aufgeführt.
Trinkwasser wird aus Quell-, Grund- und Oberflächenwasser gewonnen.
In dünnbesiedelten Gebieten liefern Quellen und Bäche ein Wasser, das ohne weitere Vorbehandlung verwendet werden kann. Häufig genügt das verfügbare Wasser aber nicht den Anforderungen und muß aufwendig gereinigt werden.
In wasserarmen Gebieten wird Trinkwasser durch Entsalzung von Brackwasser oder Meerwasser gewonnen. Übliche Verfahren sind die Umkehrosmose unter Verwendung semipermeabler Membranen bei wenig salzhaltigem Brackwasser und die mehrstufige Verdampfung, vorwiegend als Entspannungsverdampfung, bei Meerwasser.

23.1.1 Aufbereitung

Zur Entfernung von Schwebeteilchen wird das Wasser zunächst durch Kies- und Sandschichten verschiedener Körnung filtriert. Huminsäuren, die manche Wässer gelb bis braun färben, werden mit Aluminiumsulfat ausgeflockt. Nach dem Klären wird die Qualität des Wassers soweit erforderlich noch verbessert, wobei folgende Verfahren zur Anwendung kommen können:
Wasser soll nicht mehr als 0,2 mg/l Eisen, das als Bicarbonat vorliegt, und 0,05 mg/l Mangan enthalten (Tab. 23.1). Durch Belüftung kann das Eisen als Eisen(III)hydroxid abgeschieden werden. Dabei fällt auch Mangan als MnO_2, wenn der pH über 8,5 liegt. Für die Enteisenung und Entmanganung sind auch biologische Verfahren entwickelt worden.
Die freie Kohlensäure muß entfernt werden, da sie die Rohrleitungen angreift. Das Entsäuerungsverfahren richtet sich nach der Härte des Wassers und der Konzentration an freier Kohlensäure. Üblich sind Belüftung und Filtration über Carbonatgestein (z.B. Marmor oder Magnesit).
Die Entkeimung erfolgt meistens durch Chlorung oder Ozonung. Das eingeleitete Chlorgas bildet beim pH des Wassers von 6–8 praktisch nur HClO und $ClO^{\ominus}$, die zusammen mit dem gelösten Cl_2 als freies Chlor angegeben werden. Bei einer Hochchlorung zur Abtötung sehr widerstandsfähiger Mikroorganismen muß der Chlorüberschuß (> 0,1 mg/l freies Chlor) mit Hilfe von SO_2, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ und Filtration über Calciumsulfit oder über Kohle wieder entzogen werden. Die Entkeimung mit Ozon hat den Vorteil, daß durch den Zerfall in Sauerstoff keine Chemikalien im Wasser verbleiben. Störende Geruchs- und Geschmacksstoffe werden durch Filtration über Aktivkohle entfernt.
Zu hohe Nitratkonzentrationen (Grenzwert in Tab. 23.1) können durch bakterielle Denitrifikation, Ionenaustausch oder Umkehrosmose reduziert werden.
Die Fluoridierung von Trinkwasser wird unter 7.3.2.10 behandelt.

23.1.2 Härte

Unter der Gesamthärte eines Wassers versteht man die Gesamtkonzentration der Erdalkalien Calcium und Magnesium in mmol/l; die Strontium- und Bariumgehalte, die meist sehr gering sind, werden nicht berücksichtigt. Für die Umrechnung in Grad deutscher Härte (°d)

Tabelle 23.1. Chemische und physikalische Trinkwasseranalyse

Parameter	Grenzwert[a]
Allgemeine Meßgrößen	
Temperatur	25 °C
pH-Wert	6,5–9,5
Elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C	2 000 $\mu S \cdot cm^{-1}$
Oxidierbarkeit[b]	5 mg O_2/l
Härte	–[c]
Einzelne Inhaltsstoffe	mg/l
Natrium	150
Kalium	12
Calcium	–[c]
Magnesium	50
Eisen	0,2
Mangan	0,05
Aluminium	0,2
Ammonium	0,5
Silber	0,01
Sulfat	240
Arsen	0,04
Blei	0,04
Cadmium	0,005
Chrom	0,05
Nickel	0,05
Quecksilber	0,001
Cyanid	0,05
Fluorid	1,5
Nitrat	50
Nitrit	0,1
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, berechnet als Kohlenstoff	0,0002
Chlorhaltige Lösungsmittel Summe aus 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen, Dichlormethan	0,025
Tetrachlorkohlenstoff	0,003
Pestizide, Biphenyle, Terphenyle	0,0001[d]
Tenside	0,2

[a] Die Grenzwerte sind der Trinkwasserverordnung vom 5. Dez. 1990 (BGBL. I. S. 2 612), ber. 23. Jan. 1991 (BGBL. I. S. 227) entnommen.
[b] Organische Stoffe werden summarisch durch Oxidation z.B. mit Permanganat erfaßt.
[c] Kein Grenzwert gefordert.
[d] Pro Einzelsubstanz.

Tabelle 23.2. Umrechnungsfaktoren für Härtegrade

Angabe	Erdalkalimetallionen (mmol/l)
Härte[a]	1,00
1 Deutscher Härtegrad (°d)	0,18
1 Englischer Härtegrad (°e)	0,14
1 Französischer Härtegrad (°f)	0,10
1 USA Härtegrad (°US)[b]	0,01

[a] Die Härte wird heute als Stoffmengenkonzentration (mmol/l) angegeben.
Es entsprechen 1 mg/l $Ca^{2\oplus}$ = 0,025 mmol/l;
1 mg/l $Mg^{2\oplus}$ = 0,041 mmol/l.
[b] 1 °US = 1 ppm $CaCO_3$.

Tabelle 23.3. Einteilung in Härtestufen

Stufe	Härtebereich (mmol/l)	Härtegrade (°d)	Charakteristik
1	< 1,3	< 7	weich
2	1,3–2,5	7–14	mittelhart
3	2,5–3,8	14–21	hart
4	> 3,8	> 21	sehr hart

gilt: 1 mmol/l Härte = 5,61 °d. Faktoren für die Umrechnung in andere nationale Härtegrade sind in Tab. 23.2 angegeben.
Zur Beurteilung des Wassers gehört eine Bewertung unter Berücksichtigung der in Tab. 23.3 angegebenen Härtestufen.
Beim Erhitzen werden die im Wasser gelösten Hydrogencarbonate in Carbonate umgewandelt und beim Kochen fällt ein Teil der Ca-Salze als schwerlösliches $CaCO_3$ aus. Dieser Teil der Härte wird als Carbonathärte bezeichnet.

23.1.3 Analytik

Umfang und Häufigkeit der Untersuchung von Trinkwasser sind in vielen Ländern gesetzlich geregelt. Neben dem hygienischen Zustand des Wasservorkommens und des aufbereiteten Trinkwassers wird die Einhaltung von Grenzwerten kontrolliert. Die Angaben in Tab. 23.1 zeigen, daß eine umfassende Trinkwasseranalyse sehr aufwendig ist.

Tabelle 23.4. Klassifizierung von Mineralwasser

Bezeichnung	Anforderung
Mit geringem Gehalt an Mineralien	Fester Rückstand = Mineralstoffgehalt $\leq$ 500 mg/l
Mit sehr geringem Gehalt an Mineralien	Fester Rückstand $\leq$ 50 mg/l
Mit hohem Gehalt an Mineralien	Fester Rückstand $>$ 1 500 mg/l
Bicarbonat-haltig	Hydrogencarbonat $>$ 600 mg/l
Sulfat-haltig	Sulfat $>$ 200 mg/l
Chlorid-haltig	Chlorid $>$ 200 mg/l
Calcium-haltig	Calcium $>$ 150 mg/l
Magnesium-haltig	Magnesium $>$ 50 mg/l
Fluorid-haltig	Fluorid $>$ 1 mg/l
Eisen-haltig	Zweiwertiges Eisen $>$ 1 mg/l
Natrium-haltig	Natrium $>$ 200 mg/l
Geeignet für Zubereitung von Säuglingsnahrung	Natrium $\leq$ 20 mg/l, Nitrat $\leq$ 10 mg/l, Nitrit $\leq$ 0,02 mg/l, Fluorid $\leq$ 1,5 mg/l
Geeignet für natriumarme Ernährung	Natrium $<$ 20 mg/l
Säuerling	Kohlendioxid natürlicher Herkunft $>$ 250 mg/l

Neuerdings stellt sich die Frage, ob die Trinkwasserversorgung möglicherweise durch Arzneimittelrückstände gefährdet ist? Bislang liegen zwar die punktuell im Trinkwasser nachgewiesenen Konzentrationen von persistenten Arzneimitteln, z.B. von Chlofibrinsäure, weit unterhalb der humantherapeutisch begründeten Wirkungsschwellen, sind aber aus trinkwasserhygienischer Sicht auf Dauer nicht tolerabel.

23.2 Mineralwasser

Mineralwasser stammt aus einer vor Verunreinigungen geschützten, hygienisch einwandfreien Quelle und hat aufgrund seines Mineralstoffgehaltes eine ernährungsphysiologische Wirkung. In vielen Ländern wird seine Gewinnung und Zusammensetzung staatlich kontrolliert und nur wenige Verfahren zur Qualitätsverbesserung sind zugelassen: Abtrennung von Eisen- und Schwefelverbindungen, vollständiger oder teilweiser Entzug der freien Kohlensäure, Versetzen mit Kohlendioxid. Mineralwasser wird direkt am Quellenort abgefüllt; hinsichtlich des Schwermetallgehaltes und möglicher Kontaminanten hat der Gesetzgeber Grenzwerte festgelegt.
Tab. 23.4 orientiert über die Klassifizierung von Mineralwasser.

Wasser, das aufgrund der chemischen Zusammensetzung Heilzwecken dient (Heilwasser), unterliegt in Deutschland dem Arzneimittelgesetz.

23.3 Tafelwasser

Tafelwasser wird aus Mineral-, Trink- und/oder Meerwasser unter Verwendung von NaCl, $CaCl_2$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ und CO_2 hergestellt. Enthält es mindestens 570 mg/l $NaHCO_3$ sowie Kohlensäure, kann es als Sodawasser bezeichnet werden. Selters ist ein Sodawasser, das aus Selters an der Lahn stammt.

23.4 Literatur

Heberer, T., Stan, H.-J.: Arzneimittelrückstände im aquatischen System. Wasser & Boden *50* (4), 20 (1998)

Höll, K.: Wasser. Walter de Gruyter, Berlin, 1979

Quentin, K.-E.: Trinkwasser. Springer-Verlag: Berlin. 1988

Weingärtner, H. et al.: Water. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th Edition, Volume A28, p. 1, VCH Verlag, Weinheim, 1996

Allgemeine Literaturhinweise

(Handbücher, Tabellen, Schriftenreihen, Monographien)

„Advances in Food Research“, 1948ff. Hrsg. v. C.O. Chichester, E.M. Mrak u. G.F. Stewart. Academic Press: New York

„Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG“, 1980ff. Hrsg. v. Bundesgesundheitsamt. Beuth Verlag: Berlin

„Critical Reviews in Food Science and Nutrition“. 1970ff. Hrsg. v. Fergus M. Clydesdale. Taylor & Francis, London

„Data Source Book for Food Scientists and Technologists.“ Hrsg. v. Y.H. Hui, Wiley-VCH, New York, 1991

„Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nährwert-Tabellen“. Hrsg. v. d. Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie. 7. Auflage. Medpharm, Scientific Publishers, Stuttgart, 2007.

„Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition“. Hrsg. V.R. Macrae, R.K. Robinson, M.J. Sadler, Academic Press, London, 1993

„FAO Production Yearbook“. Hrsg. v.d. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rom

„Food Reviews International“. 1985ff. Hrsg. v. R.W. Hartel. Taylor & Francis, London

„Food Science and Technology“. A Series of Monographs, Textbooks, and Reference Books, 1975ff. Hrsg. v. O.R. Fennema, Y.H. Hui, M. Karel, P. Walstra, J.R. Whitaker. Marcel Dekker, Inc.: New York

„Grundlagen und Fortschritte der Lebensmitteluntersuchung und Lebensmitteltechnologie“, 1953ff. Hrsg. v. F. Kiermeier. Verlag Paul Parey: Berlin

„Haltbarmachen von Lebensmitteln.“ Heiss, R., Eichner, K., 4. Aufl., Springer-Verlag: Berlin, 2002

„Handbook of Food Analysis.“ 2nd Edition. Hrsg. v. L.M.L. Nollet. 3 Bände. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004

„Handbuch der Lebensmittelchemie“. Hrsg. v. L. Acker, K.-G. Bergner, W. Diemair, W. Heimann, F. Kiermeier, J. Schormüller u. S.W. Souci. 9 Bände; Springer-Verlag: Berlin. 1965/1970

„Handbuch der Lebensmitteltoxikologie“. Hrsg. v. H. Dunkelberg, T. Gebel u. A. Hartwig. Wiley-VCH: Weinheim, 2007

„Lebensmittelanalytik“. R. Matissek u. G. Steiner. 3. Aufl. Springer-Verlag: Heidelberg, 2006

„Lebensmitteltechnologie“. Hrsg. v. R. Heiss, 6. Auflage, Springer-Verlag: Berlin, 2003

„Modern Methods of Plant Analysis“. Hrsg. v. H.F. Linskens u. J.F. Jackson, Springer-Verlag: Berlin, 1985

„Official Methods of Analysis“. 18. Auflage. 2 Bände, Association of Official Analytical Chemists: Washington, 1997

„Römpp Lexikon Lebensmittelchemie“. Hrsg. v. G. Eisenbrand, P. Schreier u. A. Hagen Meyer, 2. Aufl., 2 Bände, P. Schreier, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2006

„Schriftenreihe des Bundes für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde“. 1955ff. B. Behr’s Verlag: Hamburg

„Schweizerisches Lebensmittelbuch“. Methoden für die Untersuchung und Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. 1964ff. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale: Bern

„Food Science Source Book“. H.W. Ockerman, R. Van Nost, 1991

„Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen.“ Band 1, Hrsg, v. W. Frede, Band 2, Hrsg. v. D. Osteroth, Springer-Verlag: Berlin, 1991

„The Functional Foods Dossier: Building Solid Health Claims.“ O. Korver, M.C. Kühn, D. Richardson. 2nd Edition. Foodlink Forum, AB Bennekom, 2006

„Trends in Food Science & Technology“. 1990ff. Elsevier Science Publishers Ltd., Cambridge

„Grundzüge der Lebensmitteltechnik.“ Tscheuschner, H.-D. (Hrsg.): 3. Auflage. Behr’s Verlag: Hamburg, 2004

„Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6. Auflage 2002. Verlag Wiley-VCH: Weinheim

Stichwortverzeichnis

Seitenzahl(A): Abbildung
Seitenzahl(T): Tabelle
kursiv gedruckte Seitenzahl: Formel

Aal 641
Abhexon *368*, 368(T)
–, Aus Threonin 369, 370(A)
–, Sensorische Eigenschaft 368(T)
Absinth 965
Absolue 402
Acarizid, Definition 489
Acceptable Daily Intake (ADI) 482
Acesulfam 452, 452(T)
–, Stabilität 453
–, Süßgeschmack, Synergismus 446, 446(A)
Acetaldehyd, Camembert 560(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Joghurt 558
–, Kaffee 976(T), 977(T)
–, Orangensaft, Aroma 863, 863(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T), 367(T)
Acetem 474, 474(T)
Acetoin, Biosynthese 386(A)
Acetyl-1-pyrrolin, 2-, Aromaqualität 346(T)
–, Bildung 376, *377*, 378(A)
–, –, Toast 760(A)
–, Camembert 560(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Geruchsschwelle 361(T)
–, Imin-Enamin-Tautomerie 376
–, Reis 732
–, Sensorische Eigenschaft 376(T)
–, Stabilität, Brotaroma 758(T)
–, Weißbrotkruste, Aroma 757, 757(T), 758(T), 760(A)
Acetyl-2-thiazolin, 2- 373, 374(A), 375(T)
–, Bildung 373, 374(A), 375(A)
–, Fleischaroma 623, 624(T)
–, Sensorische Eigenschaft 375(T)
Acetyl-3-hydroxyfuran, 2-, s. Isomaltol
Acetylaminosäure, N- 18
Acetylcholinesterase, Aktives Serin, Mechanismus 118
–, Geschwindigkeitskonstante 123(T)
Acetylen, Fruchtreifung 874
Acetylformoin, Aminoredukton, Bildung 283, *285*
–, Aus 1-Desoxyoson *281*, 282
–, Farbstoff, Bildung 289, *289*
–, Furaneol, Bildung 287, *287*
Acetylfuran, 2- *268*
Acetylglykosylhalogenid 295, *295*
Acetylmethionin, N- 18
Acetylpyrazin, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Acetylpyridin, 2-, Sensorische Eigenschaft 376(T)
Acetylpyrrol, 2-, Geruchsschwelle 377
Acetyltetrahydropyridin, 2-, Bildung 377, 378(A)
–, –, Toast 760(A)
–, Imin-Enamin-Tautomerie 376, 376(T)
–, Sensorische Eigenschaft 376(T)
–, Weinfehler 954(T)
Acetylthiazol, 2-, Sensorische Eigenschaft 375(T)
Acetylthreonin, N- 18
Aconitsäure, Melasse 902
Acrylamid, Bildung 26, 27(A)
–, Toxische Wirkung 505
–, Vorkommen 505, 505(A), 506(T)
–, Vorläufer 26
Actin 587
–, Aminosäurezusammensetzung 595(T)
–, Fibrillär 588, 588(A)
–, Fisch 644(T)
–, Globulär 588, 588(A)
Actinin 21(T), 586(T), 587
Actomyosin 589
Acylglycerid 172
Acylhydrolase, Kartoffel, Spezifität 193(T)
Acyllipid, Baustein 161, 161(T)
–, Ungesättigt, Peroxidation 193
Add Back-Verfahren 824
Additiver Effekt, Aromastoff 347
Adenin *147*

Adenosintriphosphat (ATP) 103, *103*
Adhumulon 924, *924*, 924(T)
Adipinsäure 460, *460*
ADI-Wert 482
Adlupulon 924, 924(T), *925*
ADP-Desaminase 590
Adstringierender Geschmack 850, 853
–, Löschung 871
Aerosol 469(T)
Aesculetin 850(T)
Ätherisches Öl, Gewürz 1004
AEVA 356
–, Dillkraut 1009
–, Ingwer 1010
–, Röstkaffee 975, 975(T)
Affinade 900
Affination, Herstellung von Zucker 900
Aflatoxin 486(T), *487*, 488
Agar 308, *308*
–, Viskosität 314(T)
Agaritin 809
Agaropektin 308
Agarose 308
Agglutination, Lectin 783
Aggregierte Dispersion 64
Ahornsirup 901
–, Aromastoff 901
Ahornzucker 901
Aktivator, Enzym 128
Aktives Zentrum 109
Aktivierungsenergie, Abtötung von Mikroorganismen 135
–, Chemische Reaktion 135
–, Enzymkatalyse 134, *134*, 135, 136, 136(A)
–, Proteindenaturierung 59, 59(T), 135
Aktivierungsentropie, Proteindenaturierung 59, 59(T)
Alanin 10, *11*
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Rk. m. 2-Oxopropanal, Aromastoff 380(T)
–, *Strecker*-Reaktion *378*, 380
–, β- 39
Albumin, Getreideart 699(T)
–, –, Aminosäurezusammensetzung 700(T)
–, Hülsenfrucht 769, 772(T)
Aldehyd, Autoxidation 209, 210(A)
–, Bildung bei der Fetterhitzung 225, *225*, 225(T), 226(A)
–, Bildung bei der Käsereifung 551
–, Bildung durch Lipoxygenase 212
–, Reaktion mit Protein 217, 217(A)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Substrat für Alkohol-Dehydrogenase 135(T)
Aldehyd-Dehydrogenase 152(T), 153, *153*
–, *Michaelis*-Konstante 152(T)
Aldol-Addition 267
Aldolase, Aktives Lysin, 110
–, Mechanismus 119, 119(A)
Aldol-Reaktion, *retro*- 267
Aldonitrilacetat 296, *296*
Aldose, Abbau 254, *254*
–, Gleichgewicht 259(T)
–, Stammbaum 255(A)
–, Überführung in Ketose 270, *270*
–, Vorkommen 254(T)
–, 2-Amino-2-desoxy- 275, *276*
Aleuroneiweiß, Weizen 695, 695(A)
Aleuronschicht, Weizen, Tocopherol 727, 727(T)
Alfa-Verfahren, Butterung 543
Algenprotein, Plasteinreaktion 87(A)
Algin 306(T), 308, *309*
–, Konformation *302*
–, Viskosität 309(A)
Alginat, Viskosität 314(T)
Alginatgel, *Egg box* 310(A)
–, Thermoreversibilität, Calcium 309
Alitam 454, *454*
Alkan 228(A)
–, Bildung bei der Fetterhitzung 225(T)
Alkanal, Geruchsschwelle, Luft 407(T)
Alken 228(A)
Alkenal, (E)-2-, Geruchsschwelle, Luft 407(T), 408(T)
Alkohol, 960
–, Alkopop 967
–, Bildung bei der Fetterhitzung 225(T)
–, Enzymatische Bildung 383, *385*
–, Höher, Wein 952(T)
–, Höhere, Wein 949
–, Konsum, Spirituose 959(T)
–, Rektifikation 960
–, Substrat für Alkohol-Dehydrogenase 135(T)
–, Technischer 960
–, Vergällung 960
Alkohol-Dehydrogenase, Aktivierungsenergie 135(T)
–, Bildung flüchtiger Alkohole 384
–, Geschwindigkeitskonstante 123(T)
–, Mechanismus 103
–, Reaktion 142(T)
–, Stereospezifität 103, 111, 111(A)
–, Substrat 135(T)

–, Substratbindung 125
–, Zink 103, *103*, 107
Alkoholische Gärung, Schema 922(A)
Alkoholisches Getränk 921
Alkopop 966
Alkoxylipid 189
Alkoxyradikal, Bildung 195, 195(A), *202*, 215, 216(A)
Alkylcellulose 334, *335*
–, Gelierverhalten 335(A)
Alkylcyclobutanon, Bestrahlung 227, *228*
Alkylcysteinsulfoxid, S- *806(T), 808*
– Biosynthese 808, 814
Alkylthiosulfonat *813*, *814*
Allenoxid *214*
–, Cyclase 214, *214*
–, Synthase (AOS) 214, *214*
Allergen 776, 777(T)
–, Kreuzreaktion 776
–, Stabilität 776, 777(T)
Allergie 776
–, Mediator 776
–, Sensibilisierung 776
Allicin 814
Alliin 814, *814*
Alliinase 814
Allit 265
Alloisoleucin 73, *74*, *75*(A)
Allose *255*
Allosterisch reguliertes Enzym 127
Allosterischer Effektor 127
Allosterischer Inhibitor 127
Allylcysteinsulfoxid 814, *814*
–, Biosynthese *814*
Allylisothiocyanat, Geruchsschwelle 814
–, Kohl, Aroma 814, *815*
–, Struktur, Sensorische Eigenschaft *404*(T)
Altbackenwerden 761
–, Brot, Carboxymethylcellulose 336
Altbier 932
Alterungsnote, Weinfehler 954(T), 955
Altrit 265
Altrose *255*
Aluminium 438
Alveogramm 736(A)
–, Teig 736(A)
Alveograph 736, 736(A)
Amadori-Verbindung 275, *276*, *277*
–, Farbstoff, Bildung 289
–, Folgereaktion *276*, 277
–, Maltol, Bildung *286*, 287
–, Nachweis 275
–, Stabilität 275, *276*
Amidierung, Protein 69
Amin, Bildung 382
–, Bildung bei der Käsereifung 551
–, Bildung in Obst 840, *840*
–, Biologisch aktiv, Obst 840, 841(T)
–, Fisch 645, 646(A)
–, Geruchsschwelle 382(T)
–, heterocyclisch, Bildung *30*(A)
–, Obst 840, 841(T)
–, Vorkommen im Lebensmittel 510(T)
Amino-3-hydroxy-6-methyl-heptansäure, 4- 81
Amino-4,5-dimethyl-3,4-dihydro-2(5H)-furanon *1009*
Aminoacetophenon, Bildung 396, *396*
–, Geruchsschwelle 396
–, o-, Aromaqualität 557
–, o-, Vorkommen 557
Aminoacrylsäure, 2- 73
Aminoacylpeptid-Hydrolase, α- 78(T)
Aminoadipinsäure 804(T), *807*(T)
Aminoalanin, β- 73, 74(T)
Aminobuttersäure, α- 25
Aminobuttersäure, γ-, Geschmacksschwelle 25
Aminocrotonsäure, 2- 73
Aminocycloalkancarbonsäure, Geschmack 35, 35(T)
Aminocyclopropan-1-carbonsäure, 1- 831
Aminomalonsäurederivat, Süßer Geschmack 38, 38(T)
Aminopeptidase 43
Aminopropanol 621
Aminopropionitril, β- 809, *809*
Aminoredukton, Bildung 283, *285*
Aminosäure, Abbau bei der Käsereifung 551
–, Abbau durch Lipidperoxidation 217, 217(A), 218(T)
–, Acylierung 18
–, Alkylierung 20
–, Analyse 42, 42(A)
–, Analyse, *Precolumn Derivatization* 42
–, Arylierung 20
–, Bildung von Aromastoff 383, *384*
–, Bitterer Geschmack 35, 35(T)
–, Carbamoylierung 22
–, Decarboxylierung *551*
–, –, Mechanismus 106, 107(A)
–, Dissoziation 14, *14*
–, Dissoziationskonstante 14(T)
–, Einteilung 10

Aminosäure, Elastin 601
–, Entdeckung 10, 10(A)
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Enzymatischer Abbau, Carbonylverbindung *384*
–, Essentiell 10
–, –, Hülsenfrucht 772(T)
–, Essentielle, Bedarf 31(T)
–, Fotometrische Bestimmung 23
–, Frei, Fisch 645
–, –, Gemüse 795, 803(T), *806*(T)
–, –, Honig 917, 917(T)
–, –, Obst 831, 840(T)
–, Geschmacksqualität 35(T)
–, Geschmacksschwellenwert 35(T)
–, Helixbildner 55, 55(T)
–, Helixbrecher 55, 55(T)
–, Isoelektrischer Punkt 14, *14*, 14(T)
–, Kakaobohne 992
–, Konfiguration 15
–, Löslichkeit 16, 16(T)
–, Nichtessentiell 10
–, Nichtprotein 795, 803(T), *806*(T)
–, –, Biosynthese 808, *808*, *809*
–, –, Obst 831
–, N-terminal, Analyse 20, *21*
–, Oxidative Desaminierung *551*
–, Produktionszahl 32(T)
–, Pyrolyseprodukt 27, 28(T), 29(T)
–, Racemattrennung 15, 16(A), 24
–, Reaktion 18
–, Reaktion bei höherer Temperatur 26
–, Reaktion mit Carbonylverbindung 23
–, Seitenkette, Geladen 10
–, –, Ungeladen, Polar 10
–, –, Ungeladen, Unpolar 10
–, Spezifische Drehung 15(T)
–, Struktur und Geschmack 35
–, Süßer Geschmack 35, 35(T)
–, Symbol 11(T)
–, Synthese 19, 30
–, Tee 986, 986(T)
–, Thermische Zersetzung, Mutagene und cancerogene Produkte 27, *28*, 28(T), 29(T)
–, Thiocarbamoylierung 22
–, Titrationskurve 14(A)
–, Transaminierung 23
–, –, Mechanismus 106, *106*, 107(A)
–, UV-Absorption 17, 17(A)
–, Veresterung 18
–, Verwendung 32(T)
–, Verwendung als Zusatzstoff 441
–, Vorkommen 10
Aminosäure, D- 74, 76(T)
–, Nachweis 16, 16(A), 24
Aminosäuredecarboxylase, Enzymatische Analyse 142(T)
Aminosäureester, Cyclisierung, Polymerisation 18
Aminosäurepyrolysat, Mutagene Verbindung 28(T)
Aminosäuresequenz, Avidin 569(T)
–, *Bowman-Birk*-Inhibitor, Sojabohne 56(A)
–, Casein 520(T), 523(T)
–, Globulin, 11S- 773(T), 774(T)
–, Globulin, 7S- 775(T)
–, Kollagen, Kette, α^1- 597(T)
–, Lactalbumin, α- 521(T), 523(T)
–, Lactoglobulin, β- 521(T), 523(T)
–, Lysozym 569(T)
–, Monellin 449(T)
–, Thaumatin I 449(T)
–, Weizenprolamin 711(T)
Aminosäurezusammensetzung, Actin 595(T)
–, Casein 518(T), 643(T)
–, Ei 565(T)
–, Eidotter 565(T)
–, Eiklar 565(T)
–, Elastin 595(T)
–, Fisch (Kabeljau) 643(T)
–, Fischproteinkonzentrat 89(T)
–, Fleisch (Geflügel) 595(T)
–, Fleisch (Rind) 595(T)
–, Fleisch (Rind) 643(T)
–, Gerste 697(T)
–, Getreideart 697(T)
–, Getreideart, *Osborne*-Fraktion 700(T)
–, Hafer 697(T)
–, Hirse 697(T)
–, Kleberprotein 706(T)
–, Kollagen (Kalbshaut) 595(T)
–, Lipovitellin, α- 572(T)
–, Lipovitellin, β- 572(T)
–, Mais 697(T)
–, Milch 518(T)
–, Molkenprotein 518(T)
–, Myosin 595(T)
–, *Osborne*-Fraktion, Getreide 700(T)
–, Phosvitin 572(T)
– 86(T), 87
–, Reis 697(T)
–, Roggen 697(T)

–, Saubohne 772(T)
–, Sojabohne 772(T)
–, Sojaproteinisolat 89(T)
–, Weizen 697(T)
–, Zein 86(T)
Ammoniak, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
Ammoniumhydrogencarbonat, Teiglockerung 745
AMP, Fleischgeschmack 623(T)
Amphiphile Lipide, Definition 161
Amygdalin *784*(T)
–, Aromavorläufer 867
Amylase 339
–, Getreide 716
Amylase, α- 339
–, Anwendung 155
–, Calcium 106
–, Druck-Temperatur-Diagramm 140(A)
–, Honig 914
–, Inaktivierung 136, 136(A), 137(T)
–, Teigherstellung 743
–, Temperaturoptimum 136, 136(A)
–, Thermische Stabilität 155(A)
–, Weizen 716, 716(T)
–, –, pH-Optimum 716(T)
Amylase, β- 339
–, Honig 914
–, Mechanismus 117(T), 118, 119(A)
–, pH-Optimum 132(T)
–, Weizen, pH-Optimum 716(T)
Amylaseninhibitoren 781
Amyloglucosidase, Reaktion 142(T)
Amylogramm 737(A)
Amylograph 737
Amylomaisstärke, Verkleisterungsverhalten 325(A)
Amylopektin 329
–, Anwendung 331(T)
–, Kohäsiv 330
–, Konformation 329
–, Monoacylglycerid, Komplexierung 763(A)
–, Retrogradation 330, 761, 761(A)
–, Struktur *329*
–, Strukturmodell 330(A)
Amylose 327
–, A-Konformation 327, 327(A), 328(A)
–, B-Konformation 327, 327(A), 328(A)
–, Einschlußverbindung 328
–, Filme zur Verpackung 330
–, Gelbildung 325, 326(A)
–, Konformation 303, *303*
–, Monoacylglycerid, Komplexierung 763(A)
–, Retrogradation 325
–, Struktur *327*
–, V-Konformation 328, 329(A)
Amylose-Lipid-Komplex 761
Amylzimtaldehyd, α-, Struktur, Sensorische Eigenschaft *404*(T)
Amyrin, α- *235*
–, β- *235*
Anabolikum, Fleisch, Nachweis 630, 631(A)
Analyse, Aminosäuresequenz 22
–, Aminosäuresequenz 46
–, Aminosäuresequenz von Protein 41, 42
–, Aminosäurezusammensetzung von Protein 42, 42(A)
–, Anabolikum, Fleisch 630, 631(A)
–, Aromastoff 351
–, Ballaststoff 341, 343
–, Bestrahlung von Lebensmittel 227
–, Bindegewebe 632
–, Carbonylverbindung 688
–, Carotinoid 247
–, Cholesterin 235
–, Dickungsmittel 341
–, Eidottergehalt 236
–, Enantioselektiv, Aromastoff 360, 361(T), 362(A)
–, Enzymatisch 123, 141
–, Fett 682
–, Fisch 646(A), 649
–, Fleisch 627
–, Fleischextrakt 40
–, Fotometrisch, Aminosäure 23
–, –, Linolensäure, α- 171
–, –, Linolsäure 171
–, –, Protein 21, *21*
–, Fremdeiweiß, Fleisch 632
–, Fremdwasser, Fleisch 632
–, Fritierfett 224, 224(A), 224(T), 689
–, Gefrierfleisch 630, *630*, 630(A)
–, Kakaobutter 176
–, Kakaobutteraustauschfett 176
–, Kollagen 632
–, Lipid 185
–, Lipoprotein 187
–, Margarine 681
–, Marzipan 237
–, Milcherhitzung 535(A), 536
–, NIR 727, 727(A), 728(T)
–, Nitrosamin, Fleisch 633

Analyse, N-terminale Aminosäure 20, 21
–, Obst 883, 884(T), 885(T), 886(T)
–, Obstprodukt 883, 884(T), 885(T)
–, Peptidgemisch, HPLC 44
–, Persipan 237
–, Polysaccharid 341
–, Protein, Vernetzung 73
–, Roggenmehl 736
–, Sojaöl 237
–, Sonnenblumenöl 237
–, Stereospezifisch, Triacylglycerid 177, 179(A)
–, Sterin 686(A)
–, Sterinester 686(A)
–, Tierart 627, 627(A), 628(A)
–, Tocopherol 237
–, Triacylglycerid 176
–, Wachsester 686(A)
–, Weizenkeimöl 237
–, Weizenmehl 732
–, Zartgemachtes Fleisch 630
Analytik, Pflanzenschutzmittel 497(T), 498, 499(T)
–, Tierarzneimittel 501
Ananas, Aromastoff 867, 867(T)
–, Biologisch aktives Amin 841(T)
–, Decalacton, γ-, ee-Wert 361(T)
–, Ethylenproduktion 872(T)
–, Furaneol 369(T), 867, 867(T)
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
Anatto, Gewinnung 246
Anatto-Extrakt, Farbstoff *243*, 246
Anchose 654
Androst-16-en-3α-ol, 5α-, Trüffel 811
Anethol *1004*
–, (E)-, Apfelaroma 864
Anfrischsauer 745(A)
Anhydro-D-galactose, 3,6-D- 310
Anhydro-D-galactosesulfat 310
Anhydroglucopyranose, 1,6- 267, *267*
Anhydro-L-galactose, 3,6- 308, *308*
Anhydrozucker 267, *267*
Anis, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Anomer, Definition 256
Anomerer Effekt 259, *259*
Anserin 39, *39*, *40*(T)
–, Fisch 645
–, Fleischgeschmack 623(T)
Anserinase 78(T)
Anthelminthika 501, 501(T), 502(A)
Antheraxanthin, Vorkommen in Orange 243(T)
Anthocyan 855, *857*, 857(T)
–, Bleichung mit SO_2 857, *857*
–, Farbe, pH-Abhängigkeit 855, *856*, 857(A)
–, Gemüse 810, 811(T)
–, Kakaobohne 994
–, Obst 855
–, Vorkommen 848(T)
Anthocyanidin 853, *855*
–, Absorptionsmaximum 855(T)
–, Bildung 853, *854*
–, Biosynthese 860, *861*
–, Glucosid, Wein 944
–, Metallkomplex 855, *856*
Anthranilsäuremethylester 863
–, Honigaroma 917
Antibiotica, Fleisch, Nachweis 631
–, Zusatzstoff 466
–, Tierarzneimittel 500, 501(T)
Antifreeze Glycoproteins, Fisch, Blutserum 644, *645*
Antikörper, Katalytische Aktivität 114
Antimikrobieller Stoff 462
Antioxidans, Gewürz 1014
–, Kombinierte Wirkung 222, *222*, 222(T)
–, Mechanismus 218, 218(A), 219, *220*
–, Natürlich 219
–, Nitrosylmyoglobin 594, *594*
–, Phenol 220, 2221(T)
–, prooxidative Wirkung 223
–, Stöchiometrischer Faktor 218
–, Synthetisch 221
–, Wirkung 218, 218(A)
–, Zusatzstoff 467
Antioxidativer Faktor, Definition 222
Anti-Seneszens 874
Antiserum, Enzymimmunoassay 144
AOC 214, *214*
AOS 213, *214*
Apfel, Allergen 777(T)
–, Aroma, Sorteunterschied 864, 865(T)
–, Aromabildung 213(T)
–, Aromastoff 864
–, Catechin 853(T)
–, Epicatechin 853(T)
–, Faser, Brennwert 476
–, Fettsäurezusammensetzung 843(T)
–, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
–, Lipid 181(T), 843(T)
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
–, Quercetingehalt 859
–, Reifung, Atmungsanstieg 869(A)

–, Saft, Patulin 489
–, Vitamingehalt 418(T)
Äpfelsäure, Abbau in Wein 947, *948*
–, Obst 845, 845(T)
–, Zusatzstoff 460
Apfelsine, s. auch Orange
–, Bitterstoff 844
–, Flavanon 858(T)
–, Flavon 858(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Apfelsinensaft, Bitterer Geschmack 844
Apfelwein 958(T)
Apigenin 859, *860*
Apiose, Vorkommen 254(T)
Apovitellenin 571, 571(T)
Aprikose, Allergen 777(T)
–, Aromastoff 865
–, Carotinoidgehalt 238(T)
–, Decalacton, γ-, ee-Wert 361(T)
–, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Aprikosenkernöl, Tocopherolgehalt 238(T)
Aquavit 965
Arabica, Rohkaffee, Zusammensetzung 972(T)
Arabinase 341
Arabinit 265
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
Arabinogalactan aus Lärchen 319, *319*
Arabinogalactanpeptid 723
Arabinonsäure, Aus Glucose 270, *271*
Arabinose *255*
–, Aus Glucose 270, *271*
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Vorkommen 254(T)
Arabinose, L- 907
Arabinoxylan 336, 723
–, Struktur 723(A)
Arabinoxylan-Hydrolase, Weizen 720
Arachidonsäure, Biosynthese 172, 173(A)
–, Fotometrische Bestimmung 171
–, Geschmack 167(T)
–, Molekülgeometrie *169*
–, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
–, Vorkommen 165
Arachin 769
Arachinsäure, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Argentationschromatographie, Fettsäure 171
–, Triacylglycerid 177
Arginin *11*, 12
–, Alkalispaltung 74, 75(A)
–, Modifizierung, *Maillard*-Reaktion 292
–, Reaktion an der Guanidylgruppe 25
–, Reaktion mit Dicarbonylverbindung 68
–, Verlust, *Maillard*-Reaktion 293, 293(T)
Argpyrimidin 292, *292*
Armagnac 961
Aroma, Additiver Effekt 347
–, Fischige Note 648, 648(T)
–, Kakao 996, 996(T)
–, Verkapselung 406
–, Weglaßversuch 365, 366(T)
–, Whisky 964(T), 965
–, Zuckercouleur 273
Aromadestillat, Gewinnung 402
Aromaextrakt-Verdünnungsanalyse (AEVA) 353(A), 356, 357(A)
Aromafehler, 349, 350(T)
–, Bier 933
–, Blumenkohl 815
–, Butter 558
–, Buttermilch 561
–, Detergens in Milch 559
–, Ei 574
–, Enzym 133(T)
–, Fisch 396, 647
–, Fleisch 613, 626
–, Geschlechtsgeruch 231, 232(T)
–, Indikator 206
–, Ingwer 1012, *1012*
–, Linolensäure, α- 206
–, Linolsäure 206
–, Lipolyse 192, 192(T)
–, Milch 375, 530
–, Milchprodukt 396, 560
–, Orangensaft 382, 864
–, Parfümranzigkeit 228
–, Partielle Fetthydrierung 206
–, Pfeffer 396, 1006, 1008
–, Pyrazine 396
–, Ranziger, Lipolyse 191
–, Sojaöl 200, 670, 672(T)
–, Sojaprodukt 377, 788
–, Sorbinsäureabbau 464
–, Trockengemüse 823
–, Ursache 351(A)
–, Wein 954, 954(T)
Aromafixativ, Polyvinylpyrrolidon 339
Aromakonzentrat, *Gummi arabicum* 314

Aromaprofil 349, 349(A)
–, Baguette 758(T)
–, Bier 934(A), 934(T)
–, Fettgehalt 397, 397(A), 398(A), 398(T)
Aromarückgewinnung 881
Aromastoff, Ahornsirup 901
–, Analyse 351
–, –, AEVA 356
–, –, CHARM-Analyse 356
–, –, Methodik 352
–, Ananas 867
–, Anreicherung 358, 358(T)
–, Apfel 864, 865(T)
–, Aprikose 865
–, Banane 863
–, Basilikum 1011, 1011(T)
–, Bier 931, 932(T), 934(A)
–, –, Alkoholfrei 931, 932(T)
–, Bildung, Hydroperoxid-Lyase 212, 213(T), 214(A)
–, Bildung, Nichtenzymatisch 366
–, Bindung an Lipid 397
–, Bindung an Polysaccharid 399, 400(T)
–, Bindung an Protein 399, 399(A), 400(T)
–, Birne 864
–, Blumenkohl 815
–, Branntwein 964(T), 965
–, Brokkoli 815
–, Brunnenkresse 814
–, Butter 558, 558(T)
–, Citrusfrucht 863
–, Definition 346
–, –, Ausbeute 354(T)
–, Disulfid 371, *371*
–, Ei 574
–, Einschlußkomplex 406
–, Enantioselektive Analyse 360, 361(T), 362(A)
–, Enzymatische Bildung 382
–, Enzymatische Lipidperoxidation 212, 213(T), 214(A)
–, Erbse 815
–, Erdbeere 866, 866(T)
–, Ersatzkaffee 981
–, Extrakt 402
–, Fisch 647
–, Fleisch 623, 624(T)
–, Furanon 368, 368(T)
–, Gas-Extraktion 355
–, Gemüse 810
–, Geruchsintensität v. Mischung 347, 348(T), 349(A)
–, Geruchsqualität v. Mischung 349, 349(A)
–, Geruchsschwelle 346(T), 347
–, Grapefruit 864
–, Grüner Tee 987, 987(T)
–, Gurke 815
–, Himbeere 864
–, Honig 917
–, Hopfen 925, 925(T)
–, Hydrolyse von Glykosid 354(T), 389
–, Identifizierung 359
–, –, ^{1}H-NMR-Spektrum 360, 360(A)
–, *Impact Compounds* 346
–, Isolierung 352, 352(T), 353(A), 354(A)
–, Joghurt 558
–, Kaffee, Getränk 976(T), 979
–, –, Röstgrad 976, 977(A)
–, Kakaopulver 996, 996(T)
–, Kartoffel 811
–, Käse 559, 560(T)
–, Kirsche 867
–, Kirschkonfitüre 867, 867(T)
–, Knoblauch 813
–, Kohlart 814, 815
–, Kondensmilch 557
–, Künstlich, Beispiel 404(T)
–, –, Definition 403, 404(T)
–, Lacton 387, 388(T), 390(T)
–, Lipidperoxidation 193, 206, 208(T)
–, Litchipflaume 867
–, Massenchromatogramm 364(A)
–, Milchpulver 558
–, Milchtrockenprodukt 557
–, Multidimensionale GC 359
–, Naturidentisch, Definition 402
–, Natürlich, Definition 402
–, Nektarine 866
–, Obst 862
–, Olivenöl 665, 666(T)
–, Orange 863, 863(T)
–, Passionsfrucht 866
–, Petersilie 1011, 1012(T)
–, Pfeffer 1006, 1008(A), 1008(T)
–, Pfirsich 866
–, Pflaume 867
–, Pilsener Bier 931, 932(T)
–, Pilz 811
–, Pyridinderivat 375
–, Pyrrole 375
–, Quantitative Analyse 362, 363(A)
–, Radieschen 812
–, Rahm 557, 557(T)

–, Reis 732
–, Rettich 812
–, Rosenkohl 814
–, Rote Rübe 813
–, Rotkohl 814
–, Safran 1010
–, Sauermilchprodukt 558
–, Säulenchromatographie 358, 358(T)
–, Schaffleisch 625, 625(T)
–, Schlüsselaromastoff 346(T)
–, Schwarzer Tee 987, 987(T)
–, Sellerie 812
–, Senf 1010(T)
–, Sensorische Relevanz, Ermittlung 356
–, Sorption 399, 399(A)
–, –, Bindungskonstante 399
–, Stabilität 405
–, *Strecker*-Aldehyd 367, 367(T)
–, Strukturaufklärung 359, 360(A)
–, Tee 987(T)
–, –, Getränk 987, 987(T)
–, Terpen 388, 391(T)
–, Thiazol 373, 375(T)
–, Thiol 370, *370*, *371*, *372*
–, Toast 759, 760(A)
–, Tomate 815
–, Tomatenmark 815, 816(T)
–, Traubenmost 945
–, Trisulfid 371, *371*
–, UHT-Milch 557, 557(T)
–, Veränderung bei der Isolierung 352, 352(T)
–, Verlust, Kaffee 976, 977(T)
–, Verwendung als Zusatzstoff 441
–, Wein 950, 951(T), 953(T)
–, Weintraube 863
–, Weißbrotkrume 758(T)
–, Weißbrotkruste 757, 757(T)
–, Weißkohl 814
–, Zimt 1006
–, Zitronenöl 864
–, Zwiebel 813
Aromatisierung 401(T)
–, Invertzuckercreme 919
–, Lacton 387
–, Lebensmittel 401
–, Margarine 680
–, Nachweis 361, 362(A)
Aromatyp, Wirtschaftliche Bedeutung 401(T)
Aromaverstärker 441
Aromawert, Berechnung 364, 365(T)
–, Definition 348
–, Identifizierung v. Aromastoff 356
–, Tomatenaromastoff 816(T)
Arrak 963
Arrhenius-Faktor 134, *135*
Arrhenius-Gleichung 134, *134*
–, Kristallisation von Wasser 7, 7(A)
–, Wachstum von Mikroorganismen 137
Arsen 438
–, Duldbare Dosis 482
–, Toxizität 482
Artendifferenzierung, PCR-Nachweis 148
Artischocke, Aromastoff 815
Arzneimittel, Trinkwasser 1021
Ascorbinsäure, s. auch Vitamin C 428, *428*
–, Antioxidans 220
–, Biosynthese 867, *868*
–, Enzymatische Bräunung 125
–, Inhibitor für Lipoxygenase 764, 764(A)
–, Lagerung von Gemüse 822, 825, 825(A)
–, *Maillard*-Reaktion 429, *430*
–, Mehlverbesserung 738, 739(A), 739(T), 740(T), 747(A)
–, Oxidation, Teig 738(A)
–, Prooxidans 220, 223
–, Stereochemie 739(A)
–, Synergist für α-Tocopherol 220
–, Synthese 868, *868*
–, Verlust 429(A), 429(A)
–, Vorkommen in Obst 868(T)
Ascorbinsäureoxidase, Kupfer 108
–, Mehlverbesserung 738(A), 739
–, Reaktion 99
–, Systematischer Name 99
–, Weizen 720, 720(T)
Ascorbylpalmitat *221*
–, Synergist für Tocopherol 223
Asparagin *11*, 12
–, Süßer Geschmack AH/B/X-Modell 265
Asparaginsäure *11*, 12
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Reaktion 25
–, Synthese 33
Asparaginsäure-Endopeptidase 78(T), 79
–, Hemmung 81
–, Mechanismus 81
–, Spezifität 80(T)
Aspartam 38, 38(T), 453
–, Abbaureaktion *453*
–, Analoge Verbindung 38, 38(T)
–, Struktur und Geschmack 38, 38(T)

Aspartam, Süßer Geschmack 453(T)
–, –, Synergismus 446, 446(A)
–, Süßkraft, relativ 453(T)
–, Synthese *454*
Aspartase 33
Aspartyl-L-phenylalanin-methylester, α-L- 37
Aspartylphenylalaninmethylester 453, *453*
Aspergillopeptidase, Spezifität 80(T)
Astaxanthin 241, *241*
Ätherische Öle, Gewinnung 402
–, Bestandteil 1004, 1006(T)
–, Konzentration im Gewürz 1006(T)
ATP, Fleisch, Wasserbindung 608, 609(A)
ATPase, Myosin 587
Atractyligenin, Kaffee 974, *974*
Atractylosid, Kaffee 974
Auroxanthin *242*
–, Vorkommen in Orange 243(T)
Ausmahlungsgrad 729, 730(T)
Aussalzeffekt, Protein 63
Auster, Chemische Zusammensetzung 656(T)
Auswuchs 734
–, Getreide 716
–, –, Nachweis 716
Autoxidation, Cholesterin 231
–, Fettsäure, Gesättigt 224
–, Hexenal, 2(E)- *405*, 405, 406(T)
–, Lipid 193
–, –, Start 199
–, Triacylglyceride, Geschwindigkeit 195
Avenasterin, Δ-5- *234*
–, Vorkommen 233(T)
Avenasterin, Δ-7- 233(T), *234*
–, Vorkommen 233(T)
Avidin 566(T), 569
–, Aminosäuresequenz 569(T)
–, Biotinkomplex 569
Avocado, Ethylenproduktion 872(T)
–, Fettsäurezusammensetzung 843(T)
–, Ketose 255(T)
–, Zucker 841
Azetidincarbonsäure *809*, 809, *809*
Azlacton 18
Azodicarbonamid, Mehlverbesserung 741, 747(A)

Babynahrung, Furosin 291(T)
Bacillus cereus 484, 485(T)
Backaktivität, *Datem* 474
Backeigenschaft, Fettzusatz 743, 743(T)
–, Lipid 726, 726(A)
–, Weizen, Lipid 726
–, Weizenmehl 735(T)
–, –, Ascorbinsäure 738, 739(T)
–, –, Beeinflussung 737
–, –, Bromat 740, 740(T)
Backhonig 912
Backmargarine 681(T)
Backmittel, Bestandteil 744
Backobst 875
Backprozeß, Brot 753
–, Brot, Temperatur und Zeit 755, 755(T)
–, Krumenbildung 756, 756(A)
Backpulver, Chemische Zusammensetzung 745
–, Phosphatfrei 745
–, Säureträger 745
–, Zusatzstoff 460
Backqualität, Kleberprotein 714(A), 715
Backschrot 730(T)
Backversuch 736
– 741(A)
Backware, Agar 306(T), 308
–, Alginat 306(T), 310
–, Alterung, Lipase 157
–, Art 733(T)
–, Backzeit 755(T)
–, Carboxymethylcellulose 336
–, Carrageenan 306(T), 312
–, Dextran 338
–, Fadenziehen, Propionsäure 464
–, Feine 764
–, –, Definition 733(T)
–, Furosin 291(T)
–, *Gummi arabicum* 314
–, Polyalkohol 907(T)
–, Rohstoff 732
–, Stärke 330
–, Tragant 316
Bactotherm-Verfahren 535
Bagasse 901
Baguette, Aroma 758(T)
–, Aromastoff 757, 757(T), 758(T)
BAI-Wert 601
Bakterielle Lebensmittelvergiftung 484, 485(T)
Bakterielles Toxin 485(T)
Bakterienprotein, Plasteinreaktion 87(A)
Balenin 39, *39*, 40(T)
Ballaststoff, Analyse 341, 343
–, Brennwert 476
–, Brotsorte 757(T)
–, Gehalt, Gemüse 802(T)
–, –, Hülsenfrucht 772(T)

–, –, Konfitüre 878(T)
–, –, Obst 839(T)
–, –, Teigware 764(T)
–, –, Trockenobst 876(T)
–, Getreide 723
–, Lignin 852, 852(A)
–, Roggenmehl 730(T)
–, Weizenmehl 730(T)
Banane, Amin 841(T)
–, Aromastoff 863
–, Biogenes Amin 841(T)
–, Ethylenproduktion 872(T)
–, Fettsäurezusammensetzung 843(T)
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
Barschartiger Fisch 640
Basilikum, Aromastoff 1011, 1011(T)
–, Trocknung, Aroma 1011, 1011(T)
Batylalkohol *190*
Baumwollsaatöl 669, 669(T)
–, Nachweis 685(T)
–, Tocopherolgehalt 238(T)
–, Vorkommen von Sterin 233(T)
–, Produktionszahl 660(T)
Begasungsmittel 466
Behensäure, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Behensäuretryptamid *992*
–, Kakaoschale 992
Belegfrucht 877
Bentonit 478
–, Klärhilfsmittel 478
Benz[α]pyren 504
Benzaldehyd, Aromaqualität 346(T)
–, Bindung an Protein 400(T)
–, Geruchsschwelle 347(T)
–, Kirscharoma 867, 867(T)
–, Pflaumenaroma 867
Benzil Reaktion mit Arginin 68, *68*
Benzilsäureumlagerung 68, *68*
Benzo(a)pyren 504, *504*
Benzoesäure, Wirkung 462, 462(A), 463(A)
–, Zusatzstoff 462
Benzoesäureethylester, Geruchsschwelle 387(T)
Benzothiazol, Sensorische Eigenschaft 375(T)
Benzoyl-D-glucose, 6- 296, *297*
Benzoylperoxid, Bleichmittel 477
Benzylidenlysin, ε-N- 25
Benzyloxycarbonylaminosäure, N- 18
Beri-Beri 418(T)
Berliner Weiße 932
Bernsteinsäure 455
–, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Fleisch 603
–, Fleischgeschmack 623(T)
Bernsteinsäureanhydrid, Reaktion mit Protein 67
–, Zusatzstoff 460
Bestrahlung, Dosis 228
–, Indikator 227
–, Nachweis 227
Bestrahlungsnachweis, Lebensmittel 76
Betacyan 819, *819*
Betain 20, 21(T)
–, Fisch 645
–, Zuckerrübe 897
Betalain 819, *819*
–, Biosynthese 820, *821*
Betalaminsäure 820, *821*
Betanidin *819*, *819*
Betanin *819*, 820
–, Stabilität 820
Betaxanthin *820*
Betonicin 21(T)
BHA 221, *221*, *222*, 222(T)
BHT 221, *221*, *222*, 222(T)
Bier 921
–, Abfüllung 930
–, Alginat 306(T), 310
–, Alkoholfrei 933
–, –, Aromastoff 931, 932(T)
–, Anwendung von α-Amylase 155
–, Aromafehler 933
–, Aromanote 934(A), 934(T)
–, Aromastoff 931, 932(T), 934(A)
–, Bildung von Sulfit 935
–, Bitterstoff, Ausbeute 929
–, Brauwasser, Menge 928
–, Chemische Zusammensetzung 930
–, Diacetyl 933
–, –, Reduktion 153
–, Ethanal, Aromafehler 933
–, Ethanolgehalt 930
–, Extraktgehalt 930
–, Fehler 933
–, Filtrieren 930
–, Flüchtige Schwefelverbindung, Biosynthese 395, *395*
–, Furaneol 369(T)
–, Furcellaran 306(T), 313
–, Gärstörung 926
–, Gärung 929
–, Geruchsschwelle 348(T)
–, Geschmack 934, 934(A), 934(T), 935(T)

Bier, Glucoseoxidase 152
–, Hefe 926
–, Herstellung 922(A)
–, –, β-Glucan 724
–, Kältetrübung 153
–, Kohlenhydrate 931
–, Kontinuierliches Verfahren 927, 930
–, Lichtgeschmack 935
–, Lysophosphatidylcholin 931
–, Maische 928
–, –, Temperaturführung 928
–, Mineralstoff 931
–, Obergäriges 932
–, Polyvinylpyrrolidon 339
–, Produktionszahl 921(T)
–, Protein, Kältetrübung 931
–, Säure 931
–, Schaumbildner 931
–, Schaumstabilität, Phospholipase 717
–, Sonnenlichtgeschmack 350(T)
–, Stammwürze 930
–, Stickstoffverbindung 931
–, Trihydroxyoctadecensäure, 9, 12, 13- 931
–, Trubstoff 935
–, Trübung 862
–, Typ 934, 934(T)
–, Untergärig 932
–, Verbrauchszahl 921(T)
–, Vitamin 931
–, Würze 928
Bifunktionelles Reagenz 72
Bindegewebe 580, 595
Bindegewebseiweiß, Nachweis 632
Biogenes Amin, Bildung 551
–, Fisch 645
–, Fleisch 601
–, Käse 551, 553(T)
Biogenic amine index 601
Biohydrierung, Linolsäure 530, 531(A)
Biologische Wertigkeit, *Maillard*-Reaktion 290
Biotin 425, *425*
–, Bedarf 414(T)
–, Obst 869
–, Vorkommen 418(T)
Birne, Aromabildung 213(T)
–, Aromastoff 864
–, Bildung von Decadiensäureethylester, (E, Z)-2,4- 387(A)
–, Ethylenproduktion 872(T)
–, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
Bis(2-methyl-3-furyl)disulfid, Bildung 372, *372*, 373(A)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Bisabolen, β- *393*
Bisarg 293, *293*
Bisdesmosid, Saponin 786
Bis-Pyrralin 292, *293*
Bitterer Geschmack, Aminosäure 35
–, Bitterorange 858
–, Divinylglykol, Wein 955
–, Enstehung im Hafer 717, 717(A)
–, Enzymatische Proteinhydrolyse 155
–, Grapefruit 858
–, Hafer 214
–, Kakaobohne 996
–, Kartoffel 822
–, Käse 559, 560
–, –, Glutaminsäure 559
–, Olive 827
–, Oxidierte Fettsäure 216(T)
–, Peptid 37
–, Rosenkohl 820
Bitterorange, Flavanon 858(T)
–, Flavon 858(T)
–, Geschmack 858
Bittersäure, α- 923, *924*, 924(T)
Bittersäure, β- 924, *924*, 924(T)
Bitterstoff, Apfelsinensaft 844
–, Cucurbitaceae 844
–, Grapefruit 844
–, Gurke 844
–, Hopfen 923, *924*, 924(T), *925*
–, Kaffee 979, 979(T)
–, *Maillard*-Reaktion 285, *285*
Bixin *243*
Blanchieren, Gemüse 817, 823, 825
Blanchierprozeß, Peroxidase 133
Blattprotein, Plasteinreaktion 87(A)
Blausäure, Bildung, Hülsenfrucht 784, 785(A)
–, Mandel 785(T)
–, Vorkommen 785(T)
Blauschönung Wein 947
Blei 483
–, Zufuhr 483(T)
Bleichmittel 477
Bleichung, Raffination von Fett 674
–, Weizenmehl 737
–, Weizenteig 741
Blue Cheese, Aromastoff 559
–, Reifung 551, 551(A)

Blumenkohl, Aromafehler 815
–, Aromastoff 815
Blut 611, 611(T)
–, Plasma 611
–, Serum, Lipoprotein 187, 188(T)
Blütenhonig 913
Böckser, Weinfehler 954(T), 955
Bockshornklee, Aromastoff 1009
–, Flüchtige Verbindung 1007(T)
Bohne, Kochprozeß 792
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
–, –, Tierversuch 782(T)
–, Saponingehalt 787(T)
Bohne, s. auch Gartenbohne
Bohr-Effekt 591
Bommerlunder 962
Bonbon 908
Booser-Verfahren, Butterung 543
Bor 438
Borneol, Ingwer, Aroma 1010
Borneotalg, Triacylglycerid, Zusammensetzung 176(T)
Botulismus 466
Boubon Whisky, Aroma 964(T), 965
Bouillon, Geschmacksstoff 623, 623(T)
Bourbon Whisky, Aroma 964(T), 965
Bowman-Birk-Inhibitor 56(A), 779, 780(T)
Branntwein 959
–, Bitter 965
–, Herstellung 959
–, Rohstoff 959
Brassicasterin, Vorkommen 233(T)
Braten, Fettveränderung 223, 224(T)
Bratfischware 653
Braunalgen 309
Braunreis 731
Braunschweiger Mumme 932
Bräunung, Enzymatisch 108
–, –, Obst 862
–, Nichtenzymatisch 274
–, –, Hemmung 7(T)
–, –, Wasseraktivität 4, 4(A)
Brause 883
Brauselimonadenpulver 911
Brauwasser 926
Brennwein, Definition 961
Brennwert, Ballaststoff 476
–, Lipide 161
–, Triacylglyclerid 174
Brix, Definition 884(T)
Brokkoli, Aromastoff 815
–, Glutathion 39
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
Bromat, Mehlverbesserung 740, 740(T)
Brombeere, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
Bromelain 78(T), 79, 615
–, Aktives Cystein 118
Bromsuccinimid, N- 71
Brot, Agar 306(T), 308
–, Altbackenwerden 761
–, Alterung, Thermogramm 762(A)
–, Aromastoff 753, 757, 757(T), 758(T)
–, Aufbacken 761
–, Backprozeß 753
–, Backzeit 755(T)
–, Chemische Zusammensetzung 757(T)
–, Gefrierendes Wasser 762(A)
–, Krume, Reduzierender Zucker 748(A)
–, Kruste, Pentosidin 293(T)
–, Lagerung 761
–, Spezifisches Volumen 756(T)
–, Verhältnis Krume/Kruste 756(T)
Brotsorte 763(T)
–, Chemische Zusammensetzung 757(T)
–, Hefemenge 744(T)
–, Spezifisches Volumen 756(T)
Brühwurst 616(T), 618
–, Herstellung 618(A)
Brunnenkresse, Aromastoff 814
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Brutei, Nachweis 575
BSE 57
Bubble gum 911
Bucherer-Reaktion 34
Büffelmilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
–, Produktionszahl 515(T)
Bukett, Wein 950
Butanal, Biosynthese 385(A)
Butandiol, 2,3-, Bildung 558(A)
Butandiol, 2,3-, s. auch Diacetyl
Butandiol-Dehydrogenase 153
Butandion, 2,3-, Brotaroma 758(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Geruchsschwelle in Mischung 348(T)
Butandion, 2,3-, Kaffee 976(T), 977(T)
–, Pommes frites 365(T)
Butenal, (E)-2-, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)

Butter, Aromafehler 558
–, Aromastoff 558, 558(T)
–, Chemische Zusammensetzung 542
–, Furanfettsäure 167(T)
–, Gefrierbruch 542(A)
–, Heptenal, (Z)-4- 206
–, Herstellung 542, 542(A)
–, Konjugierte Linolsäure 165(T)
–, Kristalline Schale eines Fettkörnchens 542(A)
–, Lipolyse 192(T)
–, Nachweis 685(T)
–, Produktionszahl 515(T)
–, Progesterongehalt 232(T)
Butterfett, Fraktioniertes 544
–, Schmelzverhalten 531(T)
Butterkorn 543
Buttermilch, Metallischer Fehlgeschmack 561
Buttermilchpulver, Analytik 532
Butterpulver 545
Buttersäure, Butter 558, 558(T)
–, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
–, Schwankungsbreite 686
–, Sensorische Eigenschaft 163(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Buttersäureethylester, Aroma, Apfel 865(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Geruchsschwelle 347(T), 387(T)
Butterschmalz 543
Butyl-3-methoxypyrazin, 2-*sec*-, Emmentaler 560(T)
–, Petersilie, Aroma 1011, 1012(T)
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
–, Weinsorte 952(T)
Butyl-4,5-dihydrophthalid, 3- 812, *812*
Butylacetat, Geruchsschwelle 387(T)
Butylphthalid, 3- 812, *812*
–, Geruchsschwelle 812

Cadaverin 601
Cadinen, β- *394*
Cadmium 484
–, Zufuhr 483(T)
Caesium-137 484
Cafestol, Kaffee 974, *974*
Caffeoylchinasäure, Obst 849(T)
Calcidiol 415
Calciferol, s. auch Vitamin D 413(A), 415
–, Funktion 415
Calcium 434
–, Cofaktor von Enzymen 106
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Kompottfrucht 876
–, Menge im Organismus 432(T)
–, Vorkommen 433(T)
Calciumcitrat, Teiglockerung 745
Calciumphosphat, Bildung von Caseinmizellen 524, 525(A), 527(A)
Calpain 607, 607(T)
Calpain, μ- 607, 607(T)
Calpastatin 607, 607(T)
Camembert, Aroma 559, 560(T)
–, Geschmacksstoff 559, 560(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Plasmin 533
–, Vitamingehalt 418(T)
Campesterin *234*
–, Nachweis von Kakaobutter 234(T)
–, Vorkommen 233(T)
CAM-Pflanze 886, 886(T)
Camphen *393*
Canthaxanthin *241*
–, Elektronenanregungsspektrum 244(A)
Caprinsäure, Sensorische Eigenschaft 163(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Caprolactam 33
Caprolacton, γ-, Aroma, Aprikose 866
Capronsäure, Kristallstruktur 168(A)
–, Sensorische Eigenschaft 163(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Capronsäureethylester, Emmentaler 560(T)
–, Geruchsschwelle 387(T)
Caprylsäure, Camembert 560(T)
–, Sensorische Eigenschaft 163(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
–, Titrationskurve 168(A)
Caprylsäureethylester, Geruchsschwelle 387(T)
Capsaicin *1013*
Capsaicinoid, Scharfer Geschmack 1012
Capsanthin *241*
–, Abbau in Paprika 245(A)
Capsanthon *245*
Carbamoylaminosäure 22
Carbazol *28*(T)
Carboline 30, *30*
Carbonatation, Zuckersaft 898
Carbonylverbindung, Analyse 688
–, Enzymatische Bildung 383
–, Geruchsschwelle, Luft 407(T)
–, –, Wasser, Öl 208(T)

–, Reaktion mit Aminosäure 23
–, Struktur und Geruch 407, 407(T), 408(T)
Carboxycathepsin 78(T)
Carboxyglutaminsäure, γ- 417, *421*
Carboxylester-Hydrolase 191
Carboxymethylcellulose 335
Carboxymethyl-Lysin (CML) *290*, 291
–, Bildung 291, *292*
Carboxymethylstärke 332, *332*
Carboxypeptidase A 43, 78(T)
–, Aktives Zentrum 76(A)
Carboxypeptidase B 43, 78(T)
Carboxypeptidase C 43, 78(T)
–, Tertiärstruktur 57(A)
Cardamom, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Cardiolipin *182*
Caren *393*
Carnitin 21(T), 602, *602*
–, Fleischgeschmack 623(T)
Carnosin 39, *39*, 40(T)
–, Fisch 645
–, Fleischgeschmack 623(T)
Carnosinase 78(T)
Carnosol *1015*
Carnosolsäure *1014*
Carotin, Definition 239
Carotin, α- *240*
–, Aromavorläufer 246(T)
–, Elektronenanregungsspektrum 244(A)
–, Vorkommen in Palmöl 246
Carotin, β-, *240*
–, Aromavorläufer 246(T)
–, Elektronenanregungsspektrum 243(T), 244(A)
–, Obst 869
–, Tomatensorte 239(T)
–, Wirkung als Antioxidans 220, *220*
Carotin, γ- *240*
–, Elektronenanregungsspektrum 243(T), 244(A)
Carotin, ψ-, *239*
Carotin, ζ-, Vorkommen in Orange 243(T)
Carotinal, 3-Keto-β-apo-8′- *245*
Carotinal, β-apo-8′- *243*
Carotinoid 237
–, Analyse 247
–, Aromavorläufer 243(T), 244
–, Chemische Eigenschaft 244
–, Elektronenanregungsspektrum 243, 243(T), 244(A)
–, Fetthärtung 678
–, Gemüse 810, 810(T)
–, Hauptgruppe 239
–, Lebensmittelfarbstoff 246, 247
–, Löslichkeit 243
–, Nomenklatur 237
–, Obst 843, 844(T)
–, Physikalische Eigenschaft 243
–, Stabilität in Teigware 764, 764(A)
–, Tee 986
–, Verestert mit Fettsäure 243
–, Vorkommen 238(T)
–, –, Palmöl 246
–, Weizen 727
Carotinoide, Chromatographie 247, 248(T)
–, Co-Oxidation 210, 213(A)
–, Epoxid-Umlagerung 248
–, Fotooxygenierung, Hemmung 201
Carrageenan *304*, 305, 306(T), 310, 310(T), *311*, 311(A)
–, Biosynthese *304*
–, Gelbildung 304
–, Konformation 303, *303*, 309(A)
–, Viskosität 311(A), 314(T)
Carubin 317
Carvacrol *1004*
Carveol *392*
Carvon *392*
–, Aromafehler, Orange 864
–, Bildung in Orangensaft 350(T)
–, Sensorische Eigenschaft 390
Carvon, (R)-, Geruchsschwelle 394(T)
Carvon, (S)-, Dillfrucht, Aroma 1009
Caryophyllen *394*
Caryophyllen, β-, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Casein, Aminosäuresequenz 520(T)
–, –, Genetische Variante 523(T)
–, Aminosäurezusammensetzung 518(T)
–, Anreicherung mit Methionin 83, 84(T)
–, Calciumbindung
–, Denaturierung 518
–, Fällung, Proteinase 153
–, Gelbildung 526
–, Genetische Variante 519(T), 523(T)
–, Herstellung 554(A)
–, Hitzekoagulation 535(A), 536
–, Mizellbildung 524
–, Reduktive Methylierung 84(A)
–, Succinylierung 83(A)
Casein, α_{s1}- 518, 519(T)
–, Aminosäuresequenz 520(T)

Casein, α_{s2}- 518, 519(T)
–, Aminosäuresequenz 520(T)
Casein, β- 518, 519(T)
–, Acetyliertes, Assoziation 84, 84(T)
–, Acylierung 84, 84(T)
–, Aminosäuresequenz 520(T)
–, Emulgierende Wirkung 65
–, Enzymatische Dephosphorylierung 85, 85(A)
–, Hydrophobität 518
Casein, γ- 519(T), 522
Casein, κ- 519, 519(T), 523(T)
–, Aminosäuresequenz 520(T)
–, Genetische Variante, Lab-Aktivität 522
–, Löslichkeit 521, 522(A)
–, Modifizierung, Lab-Aktivität 522
Caseinat, Gewinnung, Einsatz 553
–, Herstellung 554(A)
–, Verwendung 553
Caseinfraktion, Elektrophoretische Trennung 518
–, Zusammensetzung 519(T)
Caseinkomplex, Bildung 525(A)
Caseinmizelle 527(A)
–, Aggregation 526, 527(A)
–, Chemische Zusammensetzung 525(T)
–, Koagulation 526, 527(A)
–, Oberflächenhydrophobität 527
–, Verteilung der Caseinkomponenten 525(T)
Cashewnuss, Chemische Zusammensetzung 839(T)
Cassava, Blausäure 785(T)
Catechin 853, *853*
–, Antioxidative Aktivität 220, 2221(T)
–, Kakaobohne 995
–, Vorkommen 853(T)
–, Wein 949(T)
Catecholase 108
Cathepsin 78(T), 79
Catty odorants 395, 395(T)
Cellobiase 340, 341(T), *300*(T)
Cellobiose, Hydrolyse *299*
–, Konformation *299*
–, Spezifische Drehung 262(T)
Cellulase 340, 341(T)
–, Anwendung 156
Cellulose 333, *333*, 334(A)
–, Kakaobohne 994
–, Konformation *302*, 334(A)
–, Mikrokristallin 333, *334*
Cellulosederivat 334
–, Verwendung 336(T)
Celluloseether, Gelbildung 334, 335(A)
Centose, Honig *915*(T)
Ceramid 184
Cerotinsäure, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Cerylcerotat *189*
Cetylalkohol *189*
Chaconin, α- 821, 821(T)
Chalkon 859, *859*
–, Süßer Geschmack 858
Champagner 956
Champignon, Agaritin 809
–, Aroma 383
–, Aromabildung 213(T)
–, Aromastoff 811
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Octen-3-ol, 1-, ee-Wert 361(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Chapatis 788
CHARM-Analyse 356
Chemische Zusammensetzung, Coffee Whitener 546(T)
–, Gemüse 795, 802(T)
Chemometrie 687
Chemoprävention, *Epicatechin equivalent* 994
–, *Gallic acid equivalent* 994
Chewing gum 911
Chicoroée, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Chilli, Bildung von Pyrazin 396, *396*
–, Scharfer Stoff 1013(T)
Chimylalkohol *190*
China-Restaurant-Syndrom 442
Chinasäure 845(T), *849*
Chinasäurelacton, Bitterstoff, Kaffee 979, *979*, 979(T)
–, Geschmacksschwelle 979(T)
–, Struktur *979*
Chlor, Bleichmittel 477
Chlor-3-tosylamido-4-phenylbutan-2-on, (TPCK) 71
Chlor-3-tosylamido-7-aminoheptanon, 1-, (TLCK) 71
Chlor-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol, 7- 21
Chlordioxid, Bleichmittel 477
Chlorethanphosphorsäure, 2- 873, *873*
Chlorhydrin 466, *466*
Chlorid 432(T), 434
–, Fleischgeschmack 623(T)
Chlorierte *Maillard*-Verbindung 621
Chloriertes Steroid 621
Chlorinfarbstoff, Gemüse 818, 819(T)
–, HPLC 819(A)

Chlorogensäure 849, *849*, 849(T)
–, Kaffee 972(T), 974, 974(T)
Chlorophyll 816, *818*
–, Abbau bei der Gemüseverarbeitung 816, 818(T)
–, Abbau, Tee 985, 986
–, Absorptionsspektren 816(A)
–, Fettbleichung 675, 675(A), 675(T)
–, Vorkommen 818(T)
–, Zink-Kupfer-Komplex 816
Chlorophyllase 817
Chlorophyllid 817, 818(T)
Chlorpentafluorethan, Treibgas 478
Chlorpropanol 621
Chlortetracyclin 467
Chlorung, Trinkwasser 1019
Cholecalciferol 415, *415*
Cholesterin 230, *230*
– Autoxidation 232
–, Analyse 235
–, Bestimmung des Eidottergehaltes 236
–, Ei 573, 573(T)
–, Komplexierung, Saponin 788
–, Milch 530
–, Raffination 676
–, Vorkommen im Lebensmittel 231(T), 232(T)
Cholesterinreduktion, Milch 556, 556(T)
Cholin 602, *602*
Chriesiwasser 961
Chrom 436
–, Menge im Organismus 435(T)
Chrysoeriol 859, *860*
Chylomikron 187, 188(T)
Chymopapain, Spezifität 80(T)
Chymosin 78(T)
–, Spezifität 522, 524(T)
Chymotrypsin 78, 78(T)
–, Acylierung 118(A)
–, Aktives Serin 110
–, Deacylierung 118(A)
–, Entropie-Effekt 115
–, Hemmung 56, 71
–, Mechanismus 118, 118(A)
–, –, Sterischer Effekt 116(A)
–, pH-Optimum 132(T)
–, Spezifität 43, 45(A), 80(T)
–, Struktur 118(A)
–, Substratanaloger Inhibitor 110
–, Substratbindung 112(A)
Cidre 958(T)
Cineol, 1,4- *392*
Cineol, 1,8- *392*
–, Basilikum, Aroma 1011, 1011(T)
–, Ingwer, Aroma 1010
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Citaurin, β-, *245*
Citraconsäure, Kaffee 974, *974*
–, Synergistische Wirkung bei Antioxidans 223
Citral *864*
–, Abbau 405, *405*
–, Synthese 403, *403*
Citrat, Zusatz bei Kondensmilch 544
Citrem 474, 474(T)
Citronellol *391*
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Citronellylacetat, Ingwer, Aroma 1010
Citronensäure, Kakaobohne 995, 995(T)
–, Milch 532
–, Obst 845, 845(T)
–, Synergistische Wirkung bei Antioxidans 223, 223(T)
–, Zusatzstoff 461
Citrusfrucht, Aromastoff 863
Citrussaft, Entbitterung 858
–, Glucoseoxidase 152
–, Pektinsäure, Ausflockung 157
CLA 165, 165(T)
Clostridium botulinum 484, 485(T)
Clostridium perfringens 484, 485(T)
Coberine, Nachweis in Kakakobutter 234(T), 236(A)
Cocktail 966
Cofaktor 100
Coffee Whitener 545, 546(T)
Coffein, Biosynthese 986, *986*
–, Colanuss 990
–, Colaschokolade 1000
–, Geschmacksschwellenwert 35(T)
–, Kaffee 975, 975
–, Kakaobohne 994
–, Maté 990
–, Rohkaffee 972(T)
–, Tee 986
Coffeinhaltiges Erfrischungsgetränk 883
Cognac 961
Cohumulon 923, *924*, 924(T)
Colagetränk 883
Colanuss, Chemische Zusammensetzung 990
–, Produkt 990
Colaschokolade, Coffeingehalt 1000
Cold-Index, Olivenöl 665
Cöliakie, s. Zöliakie

Collagenasen 78(T)
Colupulon 924, *924*, 924(T)
Comminuted bases 881
Conalbumin 566(T), 567
–, Metallkomplex 568(T)
Conchieren, Schokoladenherstellung 999
Conglycinin, β-, Aminosäuresequenz 775(T)
Coniferylalkohol, Biosynthese 851, 852, *852*
Conjugated linoleic acid 165, 165(T)
–, Bildung, Milch 530, 531(A)
Connectin 586(T), 588
Convicin *788*
Co-Oxidation 212
–, Abbau von Carotinoid 244
Copräzipitat 553
–, Herstellung 553, 554(A)
Corilagin 296, *297*
Corned Beef, Fettgehaltsbestimmung 683(T)
Cornflakes 731
Cosubstrat 103
Cottage Cheese, Herstellung 549
Cotton-Effekt 62, 62(A)
Coumestrol 786, *786*, 787(T)
Crememargarine 681(T)
Cresol, p-, Fleischaroma 624(T)
Cresolase 108
Crocetin *242*
Crocin 242
Cross-links, Protein 290
Crustacyanin 241
Cryptoxanthin, Ester 243
–, Vorkommen in Orange 243(T)
Cucurbitaceae, Bitterer Geschmack 844
Cucurbitacin, Biosynthese 844, *846*
Cucurbitacine 844
Cumarin 850(T)
Cumarin, 6-Methyl-, Sensorische Eigenschaft *404*(T)
Cumaroylchinasäure, Obst 849(T)
Cumarsäure, p- *849*
–, Wein 949(T)
Curculin 450, 450(T)
–, Aminosäuresequenz 450(T)
Curcuma, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
–, Farbstoff 1014
–, Flüchtige Verbindung 1007(T)
Curcumin *1014*
–, Biosynthese *852*
Currypulver 1015
Cutin 190, 190(A)
Cyanidin 855, *855*, 855(T)
–, Antioxidative Aktivität 220, 221(T)
Cyanocobalamin, s. auch Vitamin B_{12} 427, *427*
Cyanogenes Glucosid, Biosynthese 785(A)
–, Vorkommen 784, 747(T)
Cyclamat 447, *447*
–, Struktur und Geschmack 447(T)
Cycloartenol *235*
Cyclocitral, β-, *246*
Cyclodextrine 301, *301*
Cycloheptaglucan 300(T)
Cyclohexaglucan 300(T)
Cyclohexancarbonsäureethylester, Kaffee, Aromafehler 977(T)
–, Olivenöl, Aroma 666(T)
Cyclohexandion, 1,2- 68
Cyclohexansäureethylester, Geruchsschwelle 387(T)
Cyclomaltodextringlucanotransferase 301
Cyclooctaglucan *300*(T)
Cyclopent-2-enon, 2-Hydroxy-3-methyl-, Bildung *288*, 289
Cyclopenten-1-on, 2-Hydroxy-3,4-dimethyl-, Bildung 272
Cyclopenten-1-on, 2-Hydroxy-3-methyl-2-, Bildung 272, *273*
Cyclopenten-1-on, 3-Ethyl-2-hydroxy-2-, Bildung 272
Cymen, p-, Aroma, Aprikose 865
Cymol, p- *1006*
Cystathionin-β-lyase 815, *815*
Cystatin 566(T), 569
Cystein *11*, 12
–, Alkylierung 70
–, Casein 518, 519
–, Disulfidaustausch 739(A), 740
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Frei, Weizenmehl 719, 719(T)
–, Kleberprotein 706(T)
–, Mehlverbesserung 739(T), 742, 742(A)
–, Reaktion 25, 70
–, Reaktion mit Monohydroperoxid 215, 217(A), 218(T)
–, S-Alkylierung 25
–, S-Aminoethylierung 43
–, S-Methylierung 70
–, S-Sulfoderivat 69
–, *Strecker*-Reaktion 370, 370(A)
–, Teigware 764
Cystein-Endopeptidase 78(T), 79
–, Inaktivierung 79

–, Mechanismus 79
–, Spezifität 80(T)
Cysteinrest, Kleberprotein 706(T), 708(T)
–, Kleberprotein 711, 711(T), 712(A), 713(A), 714(A)
Cysteinsäure 26
Cystein-S-sulfosäure 442
Cysteinylglycin, Weizenmehl 719(T)
Cystin 12
–, Elektrophile Spaltung 69
–, Nucleophile Spaltung 69
–, Reaktion 25, 69
Cystin-Lyase 815, *815*
Cytochromoxidase, Hemmung 130(T)
Cytosin *147*
Cytoskelett, Protein 588

DABITC 46
DABMA 71
DABS-Cl 20
Daidzein, Soja *786*, 787(T)
Damascenon, β- *246*
–, Apfel, Aroma 864, 865(T)
–, Bildung 245, *247*
–, Geruchsschwelle 361(T)
–, Geruchsschwelle in Mischung 348(T)
–, Honigaroma 917
–, Kaffee 976(T)
–, Schwarzer Tee 987, 987(T)
–, Weinsorte 952(T)
Damascon, α- *245*
–, Sensorische Eigenschaft 245
Damascon, β- *245*
Dampfschmalz 663
Dämpfung, Raffination von Fett 675
Danish Agar 312
DANS-Cl 19
Dansylaminosäure, N- 19
Dansylchlorid 19
Darrmalz 927
Datem 455, 455(T), 474
–, Komponente, Backaktivität 474
Dattelzucker 901
DDT 490, 493(A)
Decadienal, (E, E)-2,4-, Brotaroma 758(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Decadienal, 2,4-, Bildung 207, *209*
–, Fritiergeschmack 225
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
Decadiensäureethylester, (E, Z)-2,4-, Bildung 387(A)
–, Geruchsschwelle 387(T)
Decalacton, δ-, Aroma, Aprikose 866
–, Butter 558, 558(T)
–, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Sensorische Eigenschaft 390(T)
–, Biosynthese 388(A), 389(A)
Decalacton, γ-, Biosynthese 388(A)
–, Sensorische Eigenschaft 390(T)
Decalacton, R-γ-, Biosynthese 388(A)
Decalacton, S-γ-, Biosynthese 388(A)
Decanal, Ölsäure, Autoxidation 207(T)
–, Orangensaft, Aroma 863, 863(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Decarboxylase, Substratspezifität 384(T)
Decarboxylierung von Aminosäure, Mechanismus 106, 107(A)
Decatrienal, (E, Z, Z)-2,4,7-, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Decatrienal, 2,4,7-, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
Decenal, (E)-2-, Geruchsprofil 349(A)
–, Ölsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Decenal, (Z)-2-, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
Decenal, (Z)-6-, Petersilie, Aroma 1011, 1012(T)
Deckwein 948
Dehydratisierung, Monosaccharid 268, *268*, *269*
Dehydroalanin 40, *40*, 73
Dehydroaminobuttersäure 73
Dehydroascorbat-Reductase, s. Glutathion-Dehydrogenase
Dehydroascorbinsäure 428, *428*
–, Biologische Aktivität 428
Dehydrocholesterin, 7-, Fotochemische Reaktion 231, 233(A)
Dehydro-β-methylalanin 40
Dekoktionsverfahren, Bier 928
Delphinidin 855, *855*, 855(T)
Denaturierung, Protein 57
Deoxynivalenol 486(T)
Depsid 850, *851*
Depsidon 850, *851*
Desinfektionsmittel 509
Desmethylsterin 231
Desmin 586(T), 588
Desmosin 598, *598*

Desodorierung, Raffination von Fett 675
Desoxy-1,2-diulose, 3- 277, *277*
Desoxy-2,3-diulose, 1- 277, *278*
Desoxy-2,3-diulose, 4- 277, *278*
Desoxyfructosyl-1-lysin, ε-N- 72
Desoxyhexodiulose, Benzilsäure-Umlagerung 273, *274*
Desoxylactulosyl-1-lysin, ε-N- 72
Desoxyoson, Halbacetalform 277, *277*
Desoxyoson, 1-, Bildung 277, *278*
–, Folgeprodukt 280
Desoxyoson, 3-, Bildung 277, *277*
–, Folgeprodukt 278, *279*
–, Rk. m. Ammoniak 278
Desoxyoson, 4-, Bildung 277, *278*
–, Furosin, Bildung 291, *291*
Desoxyosone, Bildung 277
Desoxypentoson, 4- 429, *429*
Desoxyribonucleinsäure (DNA), Nucleotidsequenz 46
–, Spezifische Spaltung
Dessert, Alginat 306(T), 310
Dessert, Carrageenan 306(T), 312
Dessertwein, s. Likörwein 955
Destillation, Aromastoff, Ausbeute 354(T)
Destillative Entsäuerung 675
Detergens, Aromafehler in Milch 559
Deuterium, Häufigkeit 885, 885(T)
Deutscher Härtegrad, Trinkwasser 1019, 1020(T)
DE-Wert, Definition 904
Dextran 337, *338*
Dextrine 332
Dextrinwert nach *Lemmerzahl* 734
Dextrose 904, 905
Dextroseäquivalent Definition 904
DHA, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Dhurrin *784*(T)
DI_{50} 490
Diabetikerschokolade 1000
Diacetyl, Bier 934, 934(A)
–, –, Aromafehler 153, 933
–, Bildung 558(A)
–, Biosynthese 386(A)
–, Butter 558, 558(T)
–, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Furanfettsäure, Peroxidation 200
–, Sojaöl 670
Diacylglycerid, Emulgator 472
Diacylglycerid-Kinase, Spezifität 173, 177, 179(A)
Diagramm, φ, ψ-, Protein 50(A)
Diallyldisulfid 814
Diallylthiosulfinat 814
Diaminobuttersäure, 2,4- 804(T), *807*(T), 808
Dianhydrosorbit, 1,4:3,6- *907*
Diastase, Honig 915(A)
–, –, Inaktivierung 915(A)
Diastase-Zahl, Honig 914(T)
Diastatische Kraft 734
Diätbier 933
Diätetisches Lebensmittel, Alkylcellulose 334
Diätsalz 1016, 1016(T)
Diazoacetamid 69
Dibenzodioxin, Polychloriert 511, *511*
Dibenzofuran, Polychloriert 511, *511*
Dibromphenol, 2,6-, Geruchsschwelle 648
Dickungsmittel 477
–, Analyse 341, 341
Didesoxymethode 47, 48(A)
Didesoxyoson, 1,5- *284*
Didesoxyoson, 3,4- 278, *279*
–, Bildung 269, *269*
Didesoxyoson, 4,5-, Rk. m. prim. Aminen 285, *286*
Diels-Alder-Addukt 226, *226*
Dietary fiber 723
Diethyl-5-methylpyrazin, 2,3-, Fleischaroma 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Kaffee 976(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Diethylcarbonat 465, *465*
Diethyldicarbonat 465, *465*
Differentialthermoanalyse, Fett 687, 687(A)
Digalactosyldiacylglycerid *183*
Digallat, Enzymatische Hydrolyse 157
Dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalin, 1,2- 245, *246*
Dihydro-5′-*apo*-β-carotin-6‘-on, 5‘, 6‘- *574*
Dihydrocapsaicin *1013*
Dihydrochalkon, Süßer Geschmack 451, *451*, 859(T)
Dihydroisocumarin, Geschmack 450, 451(T)
Dihydroxy-2-methyl-5,6-dihydropyran-4-on, 3,5- 268, *268*, *269*
–, Bildung 283, *284*
Dihydroxyaceton, Bildung 271, *272*
Dihydroxycholecalciferol, 1α, 25- 415
Dihydroxycholecalciferol, 1, 25-, Bildung 232
Dihydroxyglutaminsäure 838
Dihydroxylysinonorleucin 599

Diisopropylfluorphosphat 78, 110
–, Enzyminhibitor *110*
Diketen 68
Diketogulonsäure, 2,3- 428, *428*
Diketopiperazin, Bildung, Kakaoaroma 996, *996*
–, Bittergeschmack 995(T), 996, *996*
Diketose-Aminosäure 275
Dill, Trocknung, Aroma 1009, 1009(T)
Dillether, Dillkraut, Aroma 1009, 1009(T)
Dillkraut, Flüchtige Verbindung 1007(T)
Dillsamen, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Dimethyl-1,2,4-trithiolan, 3,5-, Bildung 373(A)
Dimethylaminoazobenzolisothiocyanat 46
Dimethylaminoazobenzolmaleinsäureimid, N- 71
Dimethylaminoazobenzolsulfonylchlorid 20
Dimethylaminonaphthalin-1-sulfonsäurechlorid, 5- 19
Dimethylaminosäure, N- 20
Dimethyldicarbonat 465
Dimethyldisulfid, Bildung 370, 371, *371*
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Dimethylsterin 235
Dimethylsulfid, Bildung *370*, 371
–, Camembert 560(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Dimethyltrisulfid, Bildung 371, *371*
–, Brotaroma 758(T)
–, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Dinitrofluorbenzol, Enzyminhibitor 109
Dinitrophenylaminosäure, N-2,4- 20
Dinkel, Abstammung 692
–, Nachweis 692
Diollipid 188
Diosmetin 859, *860*
Diosmin, Citrusfrucht 858(T)
Dioxin 511, *511*
–, Aufnahme, mittlere tägliche 511(T)
–, Risikobewertung 511, 511(T)
–, Toxizität 511, 511(T)
–, Vorkommen im Lebensmittel 511(T)
Dioxoimidazolidin, 2,4- 22
Dioxopiperazin, 2,5-, Elektronendichte 48(A)
Dipeptidase 78(T)
Dipeptidester, Süßer Geschmack 453
Dipeptidylpeptidase 78(T)
Dipetidamid, Süßer Geschmack 454, 454(T)
Diphenyl 467
Diphosphatidylglycerin *182*
Dipyrrolidinohexoseredukton *285*
Disaccharid *300*(T)
–, Konformation 298
–, Nichtreduzierend 298
–, Reduzierend 298
–, Stabilität 891
–, Vorkommen 300(T)
Dispersion 469(T)
–, Aggregiert 64
Distickstoffoxid, Treibgas 478
Distickstofftetroxid, Bleichmittel 477
Disulfid, Aromastoff, Reduktion 352(T)
Disulfidaustausch, Kleberprotein 720, *720*
–, Protein 70
–, Weizenteig 739(A)
Disulfidbindung, Intermolekular, Glutathion 722
–, Kleberprotein 711, 712(A), 713(A), 714(A)
Disulfidkonzentration, Weizenmehl 734, 734(T)
Dithiobis-(2-nitrobenzoesäure), 5, 5′- 70, *71*
Dithiothreit 25
Dityrosin 89, 89(T)
Divicin *788*
Divinylglykol, Bitterer Geschmack, Wein 955
DNA, Genetischer Code 47, 48(T)
–, Sequenzierung 46
DNA-Polymerase 147
DNP-Aminosäure 20
Docosahexaensäure 165, 166(T)
Dodecalacton, γ-, Aroma, Aprikose 866
–, Geruchsschwelle 388(T)
Dodecen-γ -lacton, (Z)-6-, Bildung 387, 389(A)
Dodecylgallat *221*
Domäne, Protein 55, 56(A)
Doornkaat 962
Dopamin, Obst 841(T), *842*
Doppelrahmkäse 546
Dorschfisch 640
Dottertröpfchen 570
Dragée 909
Drehung, Molekular 261, *261*
–, Spezifisch 261, *261*
Dreimaischverfahren, Bier 928
Druck, Enzym, Stabilität 139
–, Protein 139
Dulcit, Relativer Süßwert 263(T)
Dunst 729
Dunstfrucht 877
Durumweizen, Teigware 764

D-Wert 138(A)
–, Definition 134
–, Lipase 192(T)

Edelfäule, Weintraube 943
Edestin, Aminoacylierung 83(A)
Edman-Abbau 22, 46
EDTA 468(T)
E-Faktor, Definition 685
–, Linolsäure 685(T)
–, Palmitinsäure 685
Effektor, Enzym 128
Egg box, Alginatgel 310(A)
EHM2F, Kaffee 976(T)
EHM3F, Kaffee 976(T)
EHM3F, Sojasoße 791
Ei 564
–, Aminosäurezusammensetzung 565(T)
–, Aromafehler 396, 574
–, Aromastoff 574
–, Aufbau 564, 565(A)
–, Chemische Zusammensetzung 565(T)
–, Dioxin 511(T)
–, Emulgierende Eigenschaft 576
–, Farbstoff 574
–, Fettsäureverteilung 179(T)
–, Fettsäurezusammensetzung, Einfluss des Futters 573, 573(T)
–, Flüssigprodukt 578, 578(T)
–, Gefrierprodukt 577, 577(A), 578(A), 578(T)
–, Glucose, Abbau 576
–, Lagerung 574
–, –, Ovalbumin, S- 567
–, Mikrobioller Verderb 575
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Phospholipid 182(A)
–, Produktionszahl 564(T)
–, Progesterongehalt 232(T)
–, Protein, Stabilität 571, 571(T)
–, Schale 565
–, Thermische Koagulierbarkeit 575
–, Trimethylamin 574
–, Trockenprodukt 576, 577(A), 577(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Eichelkaffee 982
Eicosapentaensäure 165, 166(T)
Eidotter 570
–, Fraktionierung 570, 571(A)
–, Gefrierprodukt 578(A)
–, –, Gelbildung 578, 578(A)
–, –, Viskosität 578(A), 479(A)
–, Granula 571(A)
–, Kohlenhydrat 574
–, Lipid 573, 573(T)
–, Lipoprotein 188(T), 571, 571(T)
–, Livetin 573
–, Lutein 241
–, Mineralstoff 570, 570(T)
–, Phosvitin 570, 571(T), 572, *572*, 572(T)
–, Protein 571, 571(T)
–, Vitamin 574, 574(T)
Eidottergehalt, Bestimmung 236
Eierteigware, Phospholipase 717
Eigelb 570
–, Schaumbildung 575
Eiklar 565
–, Glykoprotein 566(T)
–, Kohlenhydrat 570
–, Mineralstoff 570(T)
–, Ovomakroglobulin 566(T)
–, Protein 566, 567(T)
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
–, –, Tierversuch 782(T)
–, Schaumbildung 575
–, Viskosität 566(A)
–, Vitamin 574(T)
Einphasenumesterung 175, *176*
Einsalzeffekt, Protein 62
Einschlußverbindung, Polysaccharid 303
Ein-Substrat-Reaktion, Kinetik 120
Eiprodukt 575
–, Herstellung 577(A)
Eipulver 576, 577(A), 577(T)
Eis, Konjugierte Linolsäure 165(T)
–, Struktur 2
Eiscreme, Agar 306(T), 308
–, Alginat 306(T), 310
–, Carboxymethylcellulose 335
–, Carrageenan 306(T), 312
–, Dextran 338
–, Guaran 317
–, *Gummi arabicum* 314
–, Johannisbrotkernmehl 318
–, Pektin 320
–, Tragant 316
Eisen 435
–, Cofaktor von Enzyme 107
–, Fleisch 604(T)
–, Komplexierung durch Synergisten 223(T)
–, Lipidperoxidation 202, 203(T), 216, 217(A)
–, Menge im Organismus 435(T)
Eisen(II)/Eisen(III)-Redox-System 107(T)

Elaeostearinsäure, α-, UV-Absorption 170(A)
Elaidinsäure 166(T), *169*
–, Schmelzpunkt 169(T)
Elastase 78, 601
–, Aktives Serin, Mechanismus 118
–, Substratbindung 112(A)
Elastin 586(T), 601
–, Aminosäurezusammensetzung 595(T), 601
–, Enzymatische Hydrolyse 601
Elektropermeabilisierung, Frucht 880
Elektrophorese, Fleischprotein 627(A), 628(A), 629(A)
–, Hämoglobin 627(A), 628(A)
–, Myoglobin 627(A), 628(A)
–, Protein, Gemüseart 795, 805(A)
Elemicin 863, *863*
Eleostearinsäure, α-, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Eleostearinsäure, β-, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
ELISA 145, 145(A)
–, Nicht-kompetitiv 145, 145(A)
Ellagsäure 850, *850*
–, Vorkommen 850
EMH3F, s. Ethylfuraneol
Emmentaler, Aroma 559, 560(T)
–, Fehlgeschmack 559
–, Geschmacksstoff 559, 560(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Emulgator 469, 470(A), 471(T)
–, Binäres Phasendiagramm 472, 472(A)
–, *Datem* 474
–, HLB-Wert 473(T)
–, Kapazität 469
–, Kristalline Mesophase 471(A), 472
–, Kritische Mizellbildungskonzentration 470, 471(A), 471(T)
–, PGPR 476
–, Protein 65
–, Struktur und Wirkung 469, 470(A)
–, Synthetisch 473
–, Teigherstellung 743
–, Ternäres Phasendiagramm 472, 473(A)
Emulsion 468, 469(T), 470(A)
–, Fettgehalt, Aromaprofil 397, 397(A), 398(A), 398(T)
–, Stabilität 470(A)
–, Ternäres Phasendiagramm 472, 473(A)
–, Wurst 616, 617(A)
Enaminol, α-, Oxidierbarkeit 287
Enaminol, 1,2- 275, *276*, 277, *277*
Enaminol, 2,3-, Umlagerung 277, *278*
Enantiomeric excess, Definition 360
Enantioselektive Analyse 360, 361(T), 362(A)
Endiol 268, *269*
Endivie, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Endomysium 580, 580(A), 583(A)
Endoperoxid 199, 210, *210*
Endoproteinase Glu-C 44
Endotoxin 485
Endoxohexahydrophthalsäureanhydrid, Exo-cis-3,6- 68, *68*
Endwertmethode, Enzymatische Analyse 142
Entbitterung, Citrussaft 858
–, Cyclodextrin 301
–, Proteinhydrolysat 88, 88(T)
Entcoffeinierung, Kaffee 980
Enteisenung, Trinkwasser 1019
Enterotoxine 485
Entlecithinierung 674
Entmanganung, Trinkwasser 1019
Entsäuerung, Fett 674
Entschleimung, Fett 674
Enzianbranntwein 962
Enzym, Aktive Konformation 112, 113
–, Aktives Zentrum 109
–, Aktivierungsenergie, Bestimmung 135
–, Aktivitätsbestimmung 100, 120, 143
–, –, Meßgrößen 100
–, Aktivitätskurve 121(A)
–, Allgemeine Säure-Basen-Katalyse 116
–, Allosterischer Effektor 127
–, Aromafehler 133(T)
–, Chemische Modifizierung 110
–, Cofaktor 100, 100(A)
–, Cosubstrat 103
–, Definition 95
–, Dissoziation 131
–, Einfluß des Druckes 139
–, Filtrationshilfsmittel 880
–, Gemüse 795
–, Geschwindigkeitskonstante 123(T)
–, Glutathion-Dehydrogenase 719, 719(T), *720*
–, Hemmung, *Lineweaver-Burk*-Diagramm 131(A)
–, Honig 914, 916(T)
–, Immobilisierung 148, 151(A), 152(A)
–, Inaktivierung 113
–, –, Geschwindigkeitsgesetz 134, *134*

Enzym, Inaktivierungsgeschwindigkeit, pH-Wert 138, 138(A)
–, Irreversible Hemmung 129
–, Isolierung 97
–, Kakaobohne 993
–, Katalytische Wirksamkeit 113
–, Kinetik 120
–, –, Ein-Substrat-Reaktion 120
–, –, *Hofstee*-Auswertung 124, 124(A)
–, –, *Lineweaver-Burk*-Auswertung 123
–, –, Maximale Geschwindigkeit 122
–, –, *Michaelis*-Konstante 122
–, –, pH-Abhängigkeit 131
–, –, Zwei-Substrat-Reaktion 124
–, Kollagenolytisch 600
–, Kovalente Katalyse 117, 117(T)
–, Lebensmitteltechnik 148
–, Metallionen 106
–, Milch 533, 534(T)
–, Molare katalytische Aktivität, Definition 100
–, Multiple Form 99
–, Muskel 586(T), 590
–, Nomenklatur 99
–, Obst 831
–, Obstreifung 871
–, pH-Optimum 132(T)
–, *Ping-Pong*-Mechanismus 125
–, Prochirale Substrate, Bindung 111, 111(A)
–, Prosthetische Gruppe 100, 100(A)
–, Pyruvat im aktiven Zentrum 117(T)
–, Pyruvat im aktiven Zentrum 120(A)
–, Reaktion 0. Ordnung 122
–, Reaktion 1. Ordnung 123
–, Reaktion 1. Ordnung 143
–, Reaktion, Verzögerung 7(T)
–, Reaktionsgeschwindigkeit 114
–, –, Einflussgröße 120
–, –, Temperatur 144
–, Reaktionsspezifität 96, 97
–, Redoxkatalyse 104
–, Regulationsspezifität 96, 127
–, Reinigung 97
–, Reversible Hemmung 130, 130(T)
–, –, Kompetitiv 130, 130(T)
–, –, Nichtkompetitiv 130, 130(T)
–, –, Unkompetitiv 130
–, Sarkoplasma 590
–, Spezifische katalytische Aktivität 100
–, Spezifität 96
–, Stereospezifität 103, 113
–, Struktur 97
–, Substratanaloger Inhibitor 109
–, Substratbindung 111, 111(A), 112(A), 113(A)
–, –, Reaktionsgeschwindigkeit 114
–, –, Reihenfolge 124
–, Substratspezifität 96
–, Systematische Einteilung 101(T)
–, Systemnummer 99
–, Technische Anwendung 149(T)
–, Technische Präparate, Gewinnung 148
–, Tee 985
–, Thermische Inaktivierung 133, 133(T)
–, Thermische Stabilität 137
–, *Transition state analogs* 114, 115(A)
–, Übergangszustand 114
–, Weizen 716
Enzymaktivität, Bestimmung 144
–, D-Wert 134
–, Gefrorenes Lebensmittel 139
–, Nachweis 120
–, Nachweis thermischer Behandlung 95
–, Wassergehalt 140, 140(T)
–, z-Wert 135
Enzymatische Analyse 141
–, Bestimmung der Enzymaktivität 144
–, Bestimmung der Substratkonzentration 123
–, Endwertmethode 142
–, Enzymimmunoassay 144, 144(A), 145, 145(A)
–, Gekoppelter Test 141
–, Inhibitor 128, 143
–, Kinetische Methode 143
–, Kompetitiver Inhibitor 143
–, Substratbestimmung 141
–, Zwei-Substrat-Reaktion 143
Enzymatische Bräunung 108
–, Kartoffel 125
Enzymatische Verflüssigung, Obst 880, 881
Enzymdenaturierung, Aktivierungsenergie 136, 137
Enzym-Einheit, Definition 100
Enzymimmunoassay 144
–, Beispiel 145(T)
–, Prinzip 144(A)
Enzyminhibitor, Vorkommen 128
Enzymkatalyse, Aktivator 128
–, Aktivierungsenergie 96, 96(T)
–, Anfangsgeschwindigkeit 121
–, Effektor 128
–, Electrophile Reaktion 106, 117, 120
–, Inhibitor 128
–, Nucleophile Reaktion 117
–, *Pre-Steady State* 121

–, Reaktionsgeschwindigkeit 96, 96(T)
–, Reaktionsmechanismus 113
–, *Steady State* 121
–, Temperaturabhängigkeit 134
–, Temperaturoptimum 136
–, Theorie 109
–, Wasserstoffionenkonzentration 131
Enzympräparate, Technische 148, 149(T)
Enzym-Substrat-Komplex 117
–, Binärer 126
–, Deformation von Bindung 112
–, Dissoziationskonstante 122
–, Induzierte Paßform 112, 113(A)
–, Kovalente Bindung 117(T)
–, *Ordered Mechanism* 124
–, Orientierungseffekt 113, 114(T)
–, *Random Mechanism* 124
–, Schlüssel-Schloß-Hypothese 111
–, Sterischer Effekt 113
–, Ternärer 124
EPA, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Epicatechin 853, *853*
–, Kakaobohne 995
–, Vorkommen 853(T)
–, Wein 949(T)
–, Milch 530
Epimere, Definition 254
Epimysium 580, 580(A)
Epitheaflavinsäure *988*, 989
Epoxy-(E)-2-decenal, trans-4,5-, Aromafehler, Fleisch 626, 626(T)
–, Autoxidation, Linolsäure 207(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Orangensaft, Aroma 863, 863(T)
–, Pommes frites 365(T)
Epoxyfettsäure, Bildung bei der Lipidperoxidation 215(T), 216(A)
Epoxy-p-menth-1-en, 3,9- *1008*, 1009, 1009(T)
Erbse, Aromafehler 350(T)
–, Aromastoff 815
–, Blanchierprozeß, Lipoxygenase 139(A)
–, Blausäure 785(T)
–, Carotinoidgehalt 238(T)
–, Chemische Zusammensetzung 772(T)
–, Erweichung 792
–, Faser, Brennwert 476
–, Kochprozeß 792
–, Lectin 783(T)
–, Lipoxygenase, Reaktionsspezifität 212(T)
–, Parboiling 792
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
–, Produktionszahl 770(T), 771(T)
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
–, –, Stabilität 781(T), 782(T)
–, –, Tierversuch 782(T)
–, Saponingehalt 787(T)
–, Verhärtung 792
Erdbeere, Aromastoff 866, 866(T)
–, Artendifferenzierung 841(A)
–, Decalacton, γ-, ee-Wert 361(T)
–, Furaneol 369(T)
–, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
–, Saft, Aromaveränderung 866(T), 867
–, Sortedifferenzierung 841(A)
–, Vitamingehalt 418(T)
Erdbeerton, Weinfehler 954(T)
Erdnuss, Allergene 777(T)
–, Chemische Zusammensetzung 772(T), 839(T)
–, Lectin 783(T)
–, Lipoxygenase, Inaktivierung 789(T)
–, Peroxidase, Inaktivierung 789(T)
–, Phytosphingolipid 185, *185*
–, Produktionszahl 770(T), 771(T)
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
Erdnussbutter 670
–, Fettsäureverteilung 179(T)
–, Polymorphie 175(T)
–, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
Erdnussfett, Tocopherolgehalt 238(T)
Erdnussflocke, Stabilität 789(A)
Erdnussöl 670, 671(T)
–, Nachweis 685(T)
–, Produktionszahl 662(T)
–, Sterin, Vorkommen 233(T)
Erdnussrohmasse 910
Erfrischungsgetränk, Coffeinhaltig 883
Ergocalciferol 415, *415*
Ergosterin 232, 415
Ergotalkaloid *486*, 486(T)
Erhitzung, Fisch 653, 654
–, Fleisch 614
–, Gemüse 818, 822, 824
–, Milch 136(A)
–, Obst 875
Eriocitrin 857, *857*
–, Citrusfrucht 858(T)
Erkennungsschwellenwert, Definition 347
Erlose, Honig 915(T)
Ersatzkaffee, Aromastoff 981

Erucasäure, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
–, Vorkommen 670, 672
Erythrodiol *665*, 666(T)
Erythrose 254, *254*
–, Stereochemie *254*
Escherichia coli 485, 485(T)
Eselsmilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
Essentielle Fettsäure 165
–, Biosynthese 172
Essenz 401, 403
Essig, Chemische Zusammensetzung 1017
–, Herstellung, Mikrobiologisch 1017, *1017*(A)
–, Unterscheidung Gärungs-/Syntheseessig 1017
Essigessenz 1017
Essigfrucht 877
Essiggemüse 828
Essigsäure 455, 465
–, Bildung im Sauerteig 746(A)
–, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Herstellung, Mikrobiologisch 1017, *1017*(A)
–, Kakaobohne 995
–, Olivenöl, Aroma 666(T)
–, Synthese 1017, *1017*
Ester, Biosynthese 385
–, Geruchsschwelle 385
Esterase, Aktives Serin, Nachweis 110
–, Unterscheidung von Lipase 191
–, Weizen 717
Esteröl 179
–, Nachweis 179
Estradiol, 3, 17- *231*
Estragol, Gewürz *1004*
Estron *231*
Ethan, Linolensäure, α-, Autoxidation 210
Ethanal, Joghurt 558
–, Einfluss auf Geruchsschwelle 950, 952(T)
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Geruchsschwelle 347(T)
–, Herstellung 959
–, Oxidation zu Essigsäure 1017
–, Rektifikation 959
–, Vergällung 961
Ethenyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazin, 2-, Pommes frites 365(T)
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Ethephon 873, *873*
Ethoxyquin *222*
Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-, Bildung 380, *380*, *380*, 380(T)
–, Brotaroma 758(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Kaffee 976(T)
–, –, Röstgrad 977(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Ethyl-3,6-dimethylpyrazin, 2-, Bildung 380, *380*, *380*, 380(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanon, 5-, s. Abhexon
Ethyl-4-hydroxy-5(2)-methyl-3(2H)-furanon, 2(5)-, s. Ethyfuraneol
Ethyl-4-methylpentanoat, Bier 931, 932(T)
Ethylasparagin, 4-N- 986
Ethylbutanoat, Bier 932(T)
Ethylcarbamat 465, *465*, *466*
Ethylen, Antagonist 874
–, Biosynthese 873, *873*
–, Fruchtreifung 872, 873(A)
–, Obstreifung 869(A)
–, Produktion 872(T)
Ethylendiamintetraessigsäure 468(T)
Ethylenoxid 466
–, Abbaureaktion 466, *466*
Ethylfuraneol, Bildung 272
–, Emmentaler 560(T)
–, Sensorische Eigenschaft 368(T)
Ethylglutamin, 5-N- 986
Ethylhexanoat, Bier 932(T)
Ethylmaleinsäureimid, N- 70, *71*
Ethylmaltol, Sensorische Eigenschaft 367
Ethyloctansäure, 4-, Schaffleisch 625, 625(T)
Ethylthiol, Weinfehler 954(T), 955
Ethylurethan 466, *466*
Ethylvanillin, Struktur, Sensorische Eigenschaft *404*(T)
Eugenol, Apfelaroma 864
–, Basilikum, Aroma 1011, 1011(T)
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Exotoxine 485
Extensogramm, Weizenmehl 736(A)
–, Weizenteig, Glutathion 720
Extensograph 736(A)
Extraktgehalt, Bier 930
Extraktion, Ölsaat 665
Extrusion, Flachbrot 763
–, Protein 91
–, Stärke 331

Fallzahl 734
–, Roggenmehl 736
Faltblattstruktur, Protein 50
Farbe, Fleisch, Bestimmung 630
Farbmalz 928
Farbstoff *439*(A), 455, 456(T)
–, Carotinoid 246
–, Ei 574
–, Gemüse 816, 818(A), 818(T)
–, *Maillard*-Reaktion 289, *289*, *290*
–, Margarine 680
Farinograph 734, 734(A)
Farnesen, cis-α- *393*
Farnesen, β- *393*
Farnesen, trans-α- *393*
Farnesol *393*
Faserprotein 54
Fat mimetics 476
Fat replacer 476
Favismus 788
FD-Chromatogramm, Aromastoff, Weißbrotkruste 353(A)
FD-Faktor, Definition 356
FDNB 20
Federweißer 945
Feder-Zahl, Fleisch 632, *632*
Fehlgeschmack, Emmentaler 559
Fehlingsche Reaktion 270
Feigenkaffee 982
Feintalg 660
Feldsalat, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Fenchon *393*
Fenton-Reaktion 206
Ferri-Protoporphyrin IX *105*
Fertigmehl 730(T)
Ferulasäure *849*
–, Antioxidans 682
–, Antioxidative Aktivität 220, 2221(T)
–, Thermischer Abbau 383(A), 383(T)
–, Wein 949(T)
Feruloyl-α-L-arabinofuranose 723(A)
Fett, Abbau, Käsereifung 550
–, Analyse 682
–, –, Nebenbestandteil 686
–, Analyse des Oxidationszustandes 688, 688(T)
–, Aromaprofil, Modellversuch 397, 397(A), 398(A), 398(T)
–, Art, Nachweis 684, 684(T)
–, Austauschstoff 476
–, Backeigenschaft 743, 743(T)
–, Bestimmung, NIR 728(T)
–, Bleichung, Nachweis 689(T)
–, Differentialthermoanalyse 687, 687(A)
–, Erhitzung (Fritieren) 223
–, Fettsäure, Oxidiert 227
–, Fraktionierung 679
–, Fritierbeständigkeit 227, 227(T)
–, Fritieren 682
–, Fruchtfleisch 664, 664(T)
–, Gehärtet, Nachweis 685(T)
–, Härtung 676
–, –, Prinzip 172, *172*
–, Induktionsperiode, Messung 689
–, Kennzahl 684
–, Kohlenwasserstoff 227
–, Lagerstabilität 689
–, Nachweis der Lipolyse 687
–, Naturbelassen, Verfälschung 689(T), 690
–, Peroxidzahl 688
–, Pflanzlich 664
–, –, Fettsäureverteilung, Regel 178
–, –, Fettsäurezusammensetzung 162(T)
–, –, Stabilität gegen Autoxidation 219
–, –, Verbrauch 662(T)
–, Polymerisation 226
–, Produktionszahl 659, 660(T), 661(T)
–, Raffination 673
–, –, Nachweis 689(T), 690
–, –, Verlust an Tocopherol 237
–, Rauchpunkt 689
–, Rohstoff, Produktion 660(T)
–, Samen 666
–, Tierisch, Gewinnung 659, 659(A)
–, –, Nachweis 685(T)
–, Umesterung, Prozeßführung 678
–, Unverseifbarer Bestandteil 229, 229(T)
–, Verbrauch 659, 662(T)
–, Verdauungsstörung 179
–, Vorkommen von Sterin 233(T)
Fettalkohol 189
Fettgehalt, Bestimmung 683
–, Fischprodukt 650(T)
Fettglasur 1001
Fettiger Geschmack 161
Fettkäse 546
Fettpulver 682
–, Herstellung 682(A)
Fettsäure, Bitterer Geschmack 216(T)
–, Carboxygruppe, Dissoziation 168
–, –, H-Brückenbildung 168
–, Chemische Eigenschaft 170

Fettsäure, Fraktionierte Kristallisation 170
–, Frei, Analyse 687
–, –, Fett 687
–, –, Gewinnung 676
–, Gesättigt, Autoxidation 224
–, –, Schmelzpunkt 164(T)
–, –, Sensorische Eigenschaft 163(T)
–, –, Struktur 164(T)
–, Getreide 725, 725(T)
–, Gewinnung 175
–, Harnstoffaddukt 169
–, Konformation 168
–, Kristallstruktur 168
–, Kurzbezeichnung 162
–, Löslichkeit 170, 170(A)
–, Methylierung 170, *171*
–, Niedermolekular, Sensorische Eigenschaft 162, 163(T)
–, –, Vorkommen 162
–, Nomenklatur 162
–, Oxidiert, Bildung 214
–, –, Thermisch belastetes Fett 227
–, Physikalische Eigenschaft 168
–, Rohkaffee 972(T)
–, Schmelzpunkt 169, 169(T)
–, Sensorische Eigenschaft, pH-Wert 163, 163(T)
–, Ungeradzahlig 164, 164(T)
–, Ungesättigt, Argentationschromatographie 171
–, –, Autoxidation 193
–, –, Autoxidation, Schwermetall 202
–, –, Autoxidation, Sekundärprodukt 206
–, –, Autoxidation, Start 199
–, –, Biosynthese 172, 173(A)
–, –, Doppelbindung, Konfiguration 165, 165, 166(T)
–, –, Fotometrische Bestimmung 171
–, –, Geschmack 167(T)
–, –, Halogenanlagerung 171, *171*
–, –, Hydrierung 172, *172*
–, –, Reaktion 171
–, –, Schmelzpunkt 166(T)
–, –, Strukturelle Gemeinsamkeit 165
–, –, Umlagerung in Konjugensäure *171*
–, UV-Absorption 170, 170(A)
–, Verzweigt 164, 166(T)
Fettsäuremethylester, Herstellung 170, 175
Fettsäurezusammensetzung, Analyse 684
–, Hülsenfrucht 786(T)
–, Sonnenblumenöl, Schwankungsbreite 685(T)
Fettsubstitut 476
–, Kohlenhydrat 476
–, Protein 476
–, Synthetisch 476
Fetttröpfchen, Milch 530, 531(T)
Feuchthaltemittel 265, 477
Feuerbohne, Chemische Zusammensetzung 772(T)
FFI 286, *288*
Fibrilläres Protein 53
Ficin 78(T), 79
–, Aktives Cystein 118
–, Fleisch 615
–, Spezifität 80(T)
Ficininhibitor 566(T)
–, Eiklar 569
Filament, Dick 584, 585(A), 587, 587(A)
–, Dünn 584, 587, 588(A)
Filament, γ- 588
Filberton, Enantiomer, Röstung 361(T), 361
–, Geruchsschwelle 910
–, Haselnuss, Röstung 910
–, Identifizierung, ^{1}H-NMR-Spektrum 360, 360(A)
–, –, Massenspektrum 360(A)
–, Nugat, Aroma 910
Filled milk 538
Filtration, Entkeimung 947
Filtrationsenzym 880
Fisch 636
–, Amin 645, 646(A)
–, Aminosäurezusammensetzung 643(T)
–, Aminoxid 645, 646(A)
–, Aromafehler 396, 647
–, Aromastoff 647
–, Art 636, 638(T)
–, Betain 645
–, Chemische Zusammensetzung 641(T), 643
–, Dibromphenol, 2,6- 648
–, Dimethylamin 645
–, Dioxin 511(T)
–, Elektrischer Widerstand 646(A)
–, Enzymatische Hydrolyse 644(A)
–, Erhitzung 653, 654
–, Fangergebniss 636(T), 637(T)
–, Fettgehalt 641(T)
–, Formaldehyd 645
–, Freie Aminosäure 645
–, Frischezustand 649
–, Gefrieren 651, 651(A), 651(T)
–, Glykogen 645
–, Haltbarkeit 646(A), 649
–, Hämoglobin 643

–, Harnstoff 645
–, Histidin 645
–, Kontraktiles Protein 644, 644(T)
–, Kreatin 645
–, Kühlen 650
–, K-Wert 649
–, Lagerung 646(A), 649
–, Lipid 645
–, Lipidperoxidation 648
–, Mineralstoff 647, 647(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Muskel 642(A)
–, Myoglobin 643
–, Polyensäure, ω-3- 646, 646(T)
–, Postmortale Veränderung 646(A), 648
–, Protein 643
–, –, Gehalt 641(T)
–, Qualitätskriterium 646(A), 649
–, Räuchern 653
–, Salzen 652
–, –, Protein 653, 653(A)
–, Sarkoplasmaproein 643
–, Säuern 653
–, Toxischer Inhaltsstoff 648
–, Trimethylamin 648
–, Trocknen 652
–, Verarbeitung 649, 649(A)
–, Verwertung 637(T)
–, Vitamin 646
–, –, Gehalt 418(T)
Fischei 655
Fischer'sche Indolsynthese 34
Fischgel, Herstellung 158(T)
Fischkonserve 654
Fischleberöl, Furanfettsäure 167
Fischmilch 655
Fischmuskel, Bau 642, 642(A)
Fischöl, Wachs 189
Fischprodukt 649
–, Chemische Zusammensetzung 650(T)
Fischprotein, Enzymatische Verflüssigung 155
–, Konzentrat 654
–, –, Plasteinreaktion 86, 86(T)
–, Löslichkeit 652(A)
Fischsperma 655
Flatulenz, Hülsenfrucht 784
Flavan-3,4-diole, Kakao 995, *995*
Flavan-3-ol 853, *853*
–, Polymerisation *854*
Flavandiol, Biosynthese *861*
Flavanol, Biosynthese 860, *861*
–, Enzymatische Oxidation, Tee *988*, 989
–, Vorkommen 848(T)
Flavanon 857, *857*, 858(T)
–, Biosynthese 860, *861*
–, Citrusfrucht 858(T)
–, Überführung in Dihydrochalkon *858*
–, Vorkommen 848(T)
Flavanonol, Biosynthese 860, *861*
Flavin-adenin-dinucleotid (FAD) 104, *104*
–, Reaktion *104*
Flavinmononucleotid (FMN) 104, *104*
Flavon 859, *860*
–, Biosynthese 860, *861*
–, Citrusfrucht 859, 860
–, Vorkommen 848(T)
Flavon-3,4-diol, Oligomer, Kakao 995, *995*
Flavonoid, Chemische Struktur 847, 848(A)
–, Unterklasse 847, 848(A)
Flavonol 859, *860*
–, Obst 860(T)
–, Vorkommen 848(T)
Flavonol-3-glycosid, Adstringierender Geschmack 985
Flavoprotein, Ei 568
–, Eiklar 566(T)
Flavour Enhancer 441
Flavour Potentiator 441
Flavour, Definition 346
Flavyliumkation *856*
Fleisch 580
–, Amin 601
–, Aminosäurezusammensetzung 595(T)
–, Anabolikum, Nachweis 630, 631(A)
–, Antibiotikum, Nachweis 631
–, Aroma, Bildung 373
–, –, Thiamin 372, 373(A)
–, Aromafehler 613, 626
–, Bindegewebe Nachweis 632
–, Carnitin 602, *602*
–, Chemische Zusammensetzung 586(T)
–, DFD- 605, 606(A), 606(T)
–, Dioxin 511(T)
–, Eisengehalt 604(T)
–, Enzymatische Hydrolyse 644(A)
–, Erhitzen 614
–, Farbe 591, 592
–, –, Bestimmung 630
–, Freie Aminosäure 601
–, Fremdeiweiß, Nachweis 632
–, Fremdwasser 632
–, Gebraten, Konjugierte Linolsäure 165(T)

Fleisch, Gefrieren 613
–, –, Nachweis 630, *630*, 630(A)
–, Gefriergetrocknet, Proteinase 153
–, Gekocht, Furaneol 369(T)
–, Geschlechtsgeruch 231, 232(T)
–, Glykogen 603
–, Huhn, Phospholipid 182(A)
–, IMP 602
–, Kühlung 612
–, Lagerung 612
–, Mikrobielle Qualität 601
–, Mineralstoff 603, 603(T)
–, –, Gehalt 433(T)
–, Nachweis der geschlechtlichen Herkunft 629
–, Nitrosamin, Nachweis 633
–, Organische Säure 603
–, Peptid 601
–, Pökeln 593, 594(A), 614
–, Produktionszahl 581(T)
–, PSE- 605, 606(A), 606(T)
–, Purin 602, 603(T)
–, Pyrimidin 602, 603(T)
–, Quellung 608(A), 609(A)
–, Räuchern 614
–, Restrukturierung 158(T)
–, Rind, Phospholipid 182(A)
–, Salzen 614
–, Sarkomer 584, 585(A)
–, Schaf, Aroma 625, 625(T)
–, Spermin 601
–, *Tau-Rigor* 613
–, Tierart, Nachweis 627, 627(A), 628(A)
–, Trocknung 614
–, Umrötung 593
–, Verarbeitung 612
–, Verbrauchszahl 583(T)
–, Verpackung 593
–, Vitamin 603, 603(T)
–, –, Gehalt 418(T)
–, *Warmed-over-flavour* 626, 626(T)
–, Wasserbindungsvermögen 604, 605(A), 615(A)
–, Zartmachen 615
–, –, Nachweis 630
Fleisch, gekocht, Aromastoff, Quantitative Analyse 363, 363(A), 364(A)
Fleischaroma 623
Fleischart 609
Fleischextrakt 40(T), 619, 619(T)
–, Analyse 40
–, Chemische Zusammensetzung 619(T)
–, Mutagenes Amin 28
Fleischfehler 605
Fleischkonserve 615
–, Carrageenan 312
Fleischprodukt 615
–, Agar 308
–, Furcellaran 313
–, Johannisbrotkernmehl 318
Fleischreifung 606
–, Endopeptidase 607, 607(T)
–, Proteinase 153
Fleischsurrogat 90
Flüchtige Verbindung, Anis 1007(T)
–, Curcuma 1007(T)
–, Gewürznelke 1007(T)
–, Kümmel 1007(T)
–, Zimt 1007(T)
Fluor 437
–, Menge im Organismus 435(T)
Fluor-2,4-dinitrobenzol, 1- 20, 67
Fluor-3-nitrobenzolsulfonsäure, 4- 67
Fluor-4-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol, 7- 21
Fluorenylmethylchlorformiat, 9- 20
Fluorescamin 24
Flüssigei 578, 578(T)
Flüssigzucker 902
Flußkrebs 656, 656(T)
–, Chemische Zusammensetzung 656(T)
FMOC 20
Folins-Reagenz 22
Folsäure 426, *426*
–, Bedarf 414(T)
–, Bioverfügbarkeit 426
–, Supplementierung 426
–, Vorkommen 418(T)
Fondant 908
Fondantmasse, Chemische Zusammensetzung 909(T)
Formaldehyd, Oxidation v. Glucose 270, *271*
–, Sensorische Eigenschaft 367(T)
Formyl-5-hydroxypyrrol, 2- 278, *279*
Fortifying Foods 32
Fotooxidation, s. Fotooxygenierung
Fotooxygenierung 200
–, Furanfettsäure 201, 202(A), 670, 672(T)
–, Hemmung 201
–, Linolensäure, α-, Monohydroperoxid 198(T)
–, Linolsäure 200, 201(A)
–, –, Monohydroperoxid 198(T)
–, Ölsäure, Monohydroperoxid 198(T)
–, Sojaöl 670, 672(T)

–, Typ-1 Reaktion 200
–, Typ-2 Reaktion 200
Fraxetin 850(T)
Fremdeiweiß, Fleisch, Nachweis 632
Fremdfett, Nachweis 686
Fremdwasser, Fleisch 632
Friabilin 716
Frischkäse 548(T), 549
–, Carrageenan 306(T), 312
Fritierbeständigkeit, Fett 227, 227(T)
Fritieren, Reaktion von Fett 224, 225(T)
Fritierfett 682
Fritierfett, Rauchpunkt 689
Fritiergeschmack, Abbau von Linolsäure 225
Fritiertes Fett, Analyse 224, 224(A), 224(T)
–, Gelpermeationschromatoraphie 224, 224(A)
–, Hydroxylzahl 224, 224(T)
–, Jodzahl 223, 224(T)
–, Peroxidzahl 224, 224(T)
–, Ungesättigter Aldehyd, Abbau 225, *225*
Froschschenkel 657
Frucht, Kandiert 877
–, Schutzüberzug 330
Fruchtaromalikör 966
Fruchtbrandy 966
Fruchtmark 877
Fruchtnektar 881
–, Chemische Zusammensetzung 879(T)
–, Herstellung 881
Fruchtpülpe 877
Fruchtpulver 881
Fruchtreifung, Ethylen 872, 873(A)
Fruchtsaft 879
–, Chemische Zusammensetzung 879(T)
–, Citronensäure/Isocitronensäure 847(T)
–, Gefrierkonzentrat 881
–, Gefrierkonzentrierung 881
–, Gefriertemperatur 882(A)
–, Herstellung 879
–, Konzentrierung 881
–, Lagerung 880
–, Membranfiltration 882
–, Pasteurisierung 880
–, Polyvinylpyrrolidon 339
–, Pro-Kopf-Verbrauch 879(T)
–, Saftbehandlung 880
–, Ultrafiltration 882
–, Umgekehrte Osmose 882
Fruchtsaftgetränk 883
Fruchtsaftkonzentrat 881
Fruchtsaftlikör 966
Fruchtsirup 882
Fruchtwachse 845
Fruchtwein 958, 958(T)
Fruchtzucker, Herstellung 906
Fructofuranose, α-D- 258(T)
Fructofuranose, β-D- 258(T)
Fructofuranosidase, β-D-, Anwendung 156
Fructo-Oligosaccharid 903
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
Fructopyranose, α-D- 258(T)
Fructopyranose, β-D- 258(T)
Fructose *256*
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Flüchtiges Produkt 271(T), 272
–, Geschmacksschwelle 263(T)
–, Gleichgewicht 259(T)
–, Herstellung 890(T), 906
–, Isomerisierung 268, *269*
–, Lactolbildung 253, *253*
–, Löslichkeit 889(A)
–, *Maillard*-Reaktion *275*
–, Mutarotation, Temperaturabhängigkeit 894(A)
–, Relative Süßkraft 530(T)
–, Relativer Süßwert 263(T), 890(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Stabilität 891
–, Süßer Geschmack, AH/B/X-Modell 265
–, –, Temperaturabhängigkeit 894(A)
–, Systematische Bezeichnung 255
–, Temperaturabhängigkeit, Mutarotationsgleichgewicht 263, 263(A)
–, –, Süßer Geschmack 263, 263(A)
–, Vorkommen 255(T)
–, Wasserabsorption 894(A)
–, Wäßrige Lösung, Viskosität 891(A)
Fructose, L- 907
Fructose-6-phosphat, Aromastoffvorläufer 624
Fructosegehalt, Obst 842(T)
Fructosidase, β-, Enzymatische Analyse *141*(A)
Fructosylaminosäure, Di-D- *275*
Fructosyl-Lysin, N-, Abbau z. Carboxymethyl-Lysin 291, *292*
–, Abbau z. Furosin 291
Fucose, Vorkommen 254(T)
Fucosidolactose *300*(T)
Fumarase, Geschwindigkeitskonstante 123(T)
Fumarsäure 460, *460*
–, Synergistische Wirkung bei Antioxidans 223
Fumosin 486(T), 487(A)

Functional Food 539, 895
Fungizid, Beispiel 490, 491(T), 493(A)
–, Biochemische Aktivität 490, 491(T), 491(T)
–, Deifnition 489
–, LD_{50} 490, 491(T)
–, Restenz 496
Furan, Bildung 504(A), 504, 504(A)
–, Vorkommen 504
Furaneol, Aus Fructose-1,6-diphosphat 287, *287*
–, Aus Rhamnose 281, *281*
–, Bier 932(T)
–, Bildung 272, *273*
–, Einfluss auf Geruchsschwelle 347, 348(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Erdbeeraroma 866(T), 867
–, Geruchsschwelle 361(T)
–, –, pH-Wert 369, 369(T)
–, Glykosid 369, *369*
–, Pommes frites 365(T)
–, Sensorische Eigenschaft 368(T)
–, Vorkommen 369(T)
–, (HD3F) Reaktionsaroma 626, 626(T)
Furaneol, s. auch HD3F
Furanfettsäure 167, 167(T), *167*
–, Fotooxygenierung 201, 202(A), 670, 672(T)
–, Oxidation 672(T)
Furanon, Geruchsschwelle, pH-Wert 369, 369(T)
–, Karamelgeruch, Strukturmerkmal 368, *368*
Furanon, 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-, Bildung 272
Furanon, 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-, Bildung 272, *273*
Furanon, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-, Aromaqualität 346(T)
Furanon, 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-, Bildung 272, *273*
Furanose, Konformation 259, *260*
Furcellaran 312
Furfural 268, *268*
–, Aus 3-Desoxyoson 278, *279*
–, Farbstoff, Bildung 289, *289*
–, Geruchsschwelle 347(T)
Furfurylthiol, 2-, Aromaqualität 346(T)
–, Ausbeute, Kaffeegetränk 976(T), 979
–, Bildung 372, *372*
–, Fleischaroma 624(T)
–, Geruchsschwelle in Mischung 348(T)
–, Isotopenverdünnungsanalyse 363, 363(A), 364(A)
–, Kaffee, Lagerung 977(T)
–, Reaktionsaroma 626, 626(T)
–, Röstkaffee 975, 975(T), 976(T), 977(A)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
–, Vorläufer im Kaffee 975
Furosin 73
–, Bildung 285, *285*
–, Indikator f. Proteinerhitzung *290*, 291
–, Nachweis 291
–, Proteingebunden, Bildung 291, *291*
–, Vorkommen i. Milchprodukt 291(T)
Fusariotoxin F_2 486(T), *487*

Galactarsäure 266, *266*, *267*
Galactit 265
Galacto-Oligosaccharid, Herstellung 890(T), 906
Galactose *255*
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Gleichgewicht 259(T)
–, Herstellung 890(T)
–, Relativer Süßwert 263(T), 890(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Süßer Geschmack, Temperaturabhängigkeit 894(A)
–, Vorkommen 254(T)
Galactose, α-D-, Energieinhalt 258(T)
Galactose, β-D-, Energieinhalt 258(T)
Galactose-Dehydrogenase, Reaktion 142(T)
Galactosesulfat 312
Galactosidase, α-, Saccharoseherstellung 900
Galactosidase, β-, Enzymatische Analyse *141*(A)
Galactosidase, β-D- Anwendung 156
Galacturonsäure *266*
–, Kompetitiver Inhibitor 157, 157(A)
–, Synthese *267*
Gallocatechin, Kakaobohne 995
Gallussäure 850
–, Vorkommen 850(T)
–, Wein 949(T)
Gangliosid 184, 185
–, Milch *184*, 185, 532
Gänseschmalz 663
–, Fettsäurezusammensetzung 662(T)
Garnele 655, 656(T)
–, Chemische Zusammensetzung 656(T)
Gartenbohne, Blausäure 785(T)
–, Produktionszahl 770(T), 771(T)
–, Proteinaseninhibitor, Stabilität 781(T), 782(T)
Gartenbohne, Verarbeitung, Verfärbung 818(T)
Gärung, Alkoholisch 922(A)
–, Bier 929
–, Rotwein 945

–, Traubenmost 945
–, Weißwein 945
Gärungsgemüse 825
Gas-Extraktion, Aromastoff 354(T)
Gebäckvolumen, Proteingehalt des Weizenmehles 733, 733(A)
Gefährlicher Stoff, Reihung 482
Geflügel, Produktionszahl 581(T)
–, Verbrauchszahl 583(T)
Geflügelfleisch 610
–, Extrakt 619
Gefrier-τ-Stabilität, Xanthan 337
Gefrieren, Enzymaktivität 139
–, Fisch 651, 651(A), 651(T)
–, Fleisch 613
–, Gemüse 824
–, Obst 877
–, Rosenkohl, Aromaentwicklung 814
Gefrierfisch, Haltbarkeit 650(T)
–, Proteinlöslichkeit 652(A)
Gefrierfleisch, Haltbarkeit 612, 612(T), 613(A)
–, Nachweis 630, *630*, 630(A)
–, Saftverlust 612
–, Wasserbindungsvermögen 613
Gefrierkonzentrieren, Fruchtsaft 881
Gefrier-Tau-Stabilität, Modifizierte Stärke 332
Gekoppelter Test 141
Gel, Hitzeresistent 308
–, Thermoplastisch 65
–, Thermoreversibel 64
Gelatine, Gelbildung 600, 600(A)
–, Herstellung, Lipase 157
–, HLB-Wert 473(T)
–, Zuckerware 909
Gelbildner 477
–, Amylose 325(A)
–, Celluloseether 334, 335(A)
–, Enzymatisch 158
–, Polysaccharid 304, 305(A)
–, Protein 64
–, Xanthan 337
Gelee, Obst 878
–, Pektin 320
Geleefrucht 909
–, Alginat 306(T), 310
Geleezuckerware 909
Gelpermeationschromatographie, Fritiertes Fett 224, 224(A)
Gemüse 795
–, Amin 809
–, Aromastoff 810
–, Artendifferenzierung 795, 805(A)
–, Blanchieren 817, 823, 825
–, Carotinoid 810, 810(T)
–, Chemische Zusammensetzung 795, 802(T)
–, Chlorophyll 818(T)
–, Enzym 795
–, Erhitzung 818, 822, 824
–, Farbstoff 816, 818, 818(T)
–, Freie Aminosäure 795, 803(T), *806*(T)
–, Gärprodukt, Fehler 828
–, Gärung 825
–, Gentechnisch modifiziert 147(T)
–, Gewebsfestigkeit 810
–, Kohlenhydrat 809
–, –, Gehalt 802(T)
–, Kühlung 822, 822(T)
–, Lagerung 822
–, Lipid 810
–, Mineralstoff 816, 817(T)
–, Organische Säure 810, 810(T)
–, Pektin 809
–, Produktionszahl 798(T)
–, Protein 795
–, Reifungsbeschleunigung 872
–, Salzen 828
–, Säuern 828
–, Sortedifferenzierung 795, 805(A)
–, Tiefgefrieren 824, 825(A)
–, Trocknen 822
–, –, Farbänderung 818
–, –, *Maillard*-Reaktion 294(A)
–, Verfärbung 816
–, Vitamin 816, 817(T)
Gemüseart 795(T)
Gemüsemark 829
Gemüseprodukt 822
–, Essiggemüse 828
–, Gärungsgemüse 825
–, Gemüsemark 829
–, Gemüsepulver 829
–, Gemüsesaft 829
–, Salzgemüse 828
–, Sauerkraut 826
–, Saure Gurke 826
–, Sterilkonserve 824
–, Tafelolive 827
–, Tiefgefroren 824
–, Trockengemüse 822
Gemüsepulver 829
Gemüsesaft 829
–, Enzymatische Klärung 157

Gemüsesterilkonserve 824
–, Vitaminverlust 824
Genetischer Code 47, 48(T)
Genever 962
Genistein, Soja *786*, 787(T)
Genotyp, Soja 670, 672(T)
Gentianose *300*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Gentiobiose *267*, *300*(T)
–, Crocin 242
–, Honig 915(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Gentio-Oligosaccharid, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T), 905
Gentisinsäure 850
–, Wein 949(T)
Geosmin, Aromaqualität 346(T)
–, Geruchsschwelle *351*
Geranial, Aromaqualität 346(T)
–, Ingwer, Aroma 1010
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Geraniol *391*
–, Ingwer, Aroma 1010
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Gerbstoff 850, 853, *854*
–, Enzymatische Hydrolyse 157
–, Gehalt, Wein 944
–, Kondensiert 853
Gerste, Abstammung 691, 691(A)
–, Bierherstellung 921
–, Lipoxygenase, Reaktionsspezifität 212(T)
–, *Osborne*-Fraktion 699(T), 700(T)
–, Produktionszahl 692(T)
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
Gerstenkaffee 981
Gerstenkleie, Brennwert 476
Geruch, Definition 346
–, Fettsäure 163(T)
–, Gesetz von *Stevens* 348, 348(A)
–, Struktur 368, 375
–, Synergismus, Fettsäure 163, 163(T)
Geruchsintensität, Abhängigkeit v. Stimulanskonzentration 348(A)
Geruchsqualität, Aromastoff 346(T), 347, 349(A)
Geruchsschwelle, Aldehyd 208(T)
–, Alkanal, Struktur 407(T)
–, Alkenal, (E)-2-, Struktur 407(T)
–, Allylisothiocyanat 814
–, Aminoacetophenon, Para/ortho 396
–, Aromastoff 347(T)
–, Carbonylverbindung, Struktur 407(T)
–, *Catty odorants* 395(T)
–, Definition 347
–, Einfluß der Matrix 348(T)
–, Einfluß von Ethanol 950, 952(T)
–, Ester 385
–, Fettsäure 163, 163(T)
–, Furanon 368(T)
–, Gesättigte Fettsäure 163(T)
–, Hexenal, Struktur 408(T)
–, Kresol, p- 396
–, Lacton 388(T)
–, Luft/Wasser, Vergleich 361(T), 361
–, Medium 361(T), 361
–, Nonenal, Struktur 408(T)
–, Pentylpyridin, 2- 789
–, Phenol 381(T)
–, Pyrazin 381(T)
–, –, Struktur 408(T)
–, Pyridine 376(T)
–, Pyrrole 376(T)
–, Schwefelverbindung 371(T)
–, Skatol 396
–, Steroide, C_{19}-, 232(T)
–, *Strecker*-Aldehyd 367(T)
–, Thiazol 375(T)
–, Trimethylamin 574
Geruchssinn, Spezifität 406
Geruchsstoff, Definition 346
–, Adstringierend 850, 853
–, –, Tee 985
–, Aminosäure 35, 35(T)
–, Definition 346
–, Fettig 442
–, Fettsäure 163(T)
–, –, Ungesättigt 167(T)
–, Kakao 995(T), 996
–, ölig-fettig 161
–, Peptid 37
–, Salzig 1015
–, Synergismus, Fettsäure 163, 163(T)
Geschmacksintensität 35
Geschmacksschwelle 35, 36
–, Zucker 263(T)
Geschmacksstoff, Bouillon 623(T)
–, Camembert 559, 560(T)
–, Definition 346
–, Emmentaler 559, 560(T)
–, Morchel 811
–, Steroid-Alkaloid 821, 821(T)
Geschmacksverstärker 441

Geschmackswandler 450
Geschwindigkeitskonstante, Enzym 123(T)
–, Temperaturabhängigkeit 134, *134*
Getränk, Carrageenan 306(T)
–, Carrageenan 312
–, Dextran 338
–, *Gummi arabicum* 314
–, Klärung, Polyvinylpyrrolidon 339
–, Nichtalkoholisch, Pro-Kopf-Verbrauch 879(T)
–, Pektin 320
–, Weinähnlich 957
–, Weinähnlich, Chemische Zusammensetzung 958(T)
Getreide, Abstammung 691, 691(A)
–, Ballaststoff 695(T)
–, Chemische Zusammensetzung 695(T)
–, Fettsäurezusammensetzung 725(T)
–, Hektarertrag 694(T)
–, Kornfraktion 696(T)
–, Lagerung 728
–, Lipidgehalt 695(T)
–, Mineralstoff, Gehalt 433(T)
–, *Osborne*-Fraktion 697, 699(T)
–, Phylogenie 691(A)
–, Phytaseaktivität 718(T)
–, Polyphenoloxidase 720
–, Produktionszahl 692(T)
–, Protein, Aminosäurezusammensetzung 697, 697(T), 700(T)
–, –, Gehalt 695(T)
–, Schädlingsbekämpfung 728
–, Tausendkorngewicht 694(T)
–, Vermahlung 729(A)
–, Verwertbares Kohlenhydrat, Gehalt 695(T)
–, Vitamin 695(T)
–, –, Gehalt 418(T)
–, Weltanbaufläche 691(T)
Getreideart, Prolamin, RP-HPLC 703(A)
Getreidebranntwein 963
Getreidestärke 322(T)
Getreidewhisky 965
Gewürz 1004
–, Aromaveränderung bei der Trocknung 1009, 1009(T), 1011, 1012(T)
–, Art 1005(T)
–, Ätherisches Öl 1004, 1006(T)
–, –, Gehalt 1006(T)
–, Chemische Zusammensetzung 1004
–, Extrakt, Treibgas 478
Gewürzmischung 1015
Gewürznelke, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
–, Flüchtige Verbindung 1007(T)
Gewürzpflanze 1005(T)
Gewürzpulver 1014
Gewürzzubereitung 1015
Ghatti-Gummi 315,315
Gin 962
Ginger Ale 932
Gingerol *1013*
Glacto-Oligosaccharid, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
Gliadin, Aminoacylierung 83(A)
–, Aminosäuresequenz, N-terminal, 705(T)
–, Aminosäurezusammensetzung 706(T)
–, Rheologische Eigenschaft 715(A)
–, RP-HPLC, Weizensorte 703(A)
Gliadin, α- 706(T), 707
–, Aminosäuresequenz 711(T)
–, Aminosäurezusammensetzung 706(T)
Gliadin, γ- 706(T), 707
–, Aminosäuresequenz 711(T)
–, Aminosäurezusammensetzung 706(T)
Gliadin, ω1,2- 705, 706(T)
–, Aminosäurezusammensetzung 706(T)
Gliadin, ω5- 705, 706(T)
–, Aminosäurezusammensetzung 706(T)
Globuläres Protein 54
Globulin, Eiklar 566(T)
–, Getreideart 699(T), 700(T)
–, Hülsenfrucht 769, 772(T)
–, –, Aminosäurezusammensetzung 776(T)
–, –, Molekulargewicht 772(T)
–, –, Sedimentationskoeffizient 772(T)
–, –, Untereinheit 769
Globulin, 11S-, Leguminose 769
Globulin, 7S-, Leguminose 770
–, Sojabohne, Dissoziation 774(A)
Glucan, α- Bestimmung, NIR 728(T)
Glucan, β- Hafer, Gerste 724
–, Löslichkeit 724
Glucan, β-D-, Konformation *302*(A)
Glucanase, β- 341
Glucane, β- 336
Glucit 265, *265*
–, Relativer Süßwert 263(T)
Glucoamylase 339
Glucofructan, Weizen 724, *724*
Glucofuranose, α-D- *257*, 259(T)
Glucofuranose, β-D- *257*, 259(T)
Glucogallin, β-D- *851*

Glucokinase, Hemmung 130(T)
Gluconat 468(T)
Glucono-δ-lacton 266, 461
Glucono-γ-lacton 266
Gluconsäure, Honig 917
Glucopyranose, α-D- *257*, 259(T)
–, Boratkomplex *257*
Glucopyranose, β-D- *257*, 259(T)
Glucopyranosidomannit *903*
Glucopyranosidosorbit, 1-0-α-D- *903*
Glucopyranosidosorbit, 6-0-α-D- *903*
Glucose *255*
–, Abbau, Ei 576
–, Enolisierung, 1,2- 268, *269*
–, Enzymatische Analyse 141, 141(A), 142(T)
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, *Fischer*-Projektion *255*
–, Geschmacksschwelle 263(T)
–, Gleichgewicht 259(T)
–, *Haworth*-Projektion 256, *257*
–, Herstellung 890(T), 905
–, Hülsenfrucht 784(T)
–, Isomerisierung 268, *269*
–, Lactolbildung 253, *253*
–, Löslichkeit 889(A)
–, Lösung, Gefriertemperatur 882(A)
–, *Maillard*-Reaktion 275, *276*
–, Oxidation mit Cu-Ionen 270, *271*
–, Reaktion mit Glucoseoxidase 142(T)
–, Reaktionsaroma 626(T)
–, *Reeves*-Formel 258, *259*
–, Relative Süßkraft 530(T)
–, Relativer Süßwert 263(T), 890(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Stabilität 891
–, Stoffwechsel, Milchsäurebakterien 539(A)
–, Süßer Geschmack, AH/B/X-Modell 265
–, –, Temperaturabhängigkeit 894(A)
–, Süßrezeptor, Modell 445(A)
–, Systematische Bezeichnung 255
–, *Tollens*-Ringformel 256, *257*
–, Verwendung 905
–, Vorkommen 254(T)
Glucose, α-D-, Energieinhalt 258(T)
–, –, Konformation $^1C_4$ *259*
–, –, Konformation $^4C_1$ *259*
Glucose, D- *257*
–, Protonenresonanzspektrum 260, 261(A)
Glucose, L- 907
Glucose, β-D-, Energieinhalt 258(T)
–, –, Konformation $^1C_4$ *259*
–, –, Konformation $^4C_1$ *259*
Glucose/Fructose-Sirup, Herstellung 905
Glucose-6-phosphat, Aromastoffvorläufer 624
Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase, Enzymatische Analyse *141*(A)
–, Hemmung 130(T)
–, Reaktion 142(T)
Glucose-Dehydrogenase, Hemmung 130(T)
Glucose-Fructose-Sirup, Herstellung 890(T)
–, Relativer Süßwert 890(T)
Glucosegehalt, Obst 842(T)
Glucose-Isomerase, Anwendung 158
Glucoseoxidase, Anwendung 152
–, Honig 914, 915(A)
–, Mechanismus 104, *104*
–, Reaktion 142(T)
Glucosephosphatisomerase, Reaktion 142(T)
Glucosesirup, Herstellung 890(T), 904
–, Hydriert 905
–, –, Herstellung 890(T), 905
–, –, Relativer Süßwert 890(T)
–, Viskosität 891(A)
Glucosid, Toxisch 784, 788
Glucosidase, α-, Hemmung 130(T)
–, Honig 914
–, Isolierung 98(T)
–, pH-Optimum 132(T)
–, Reaktion 142(T)
–, Substratspezifität 97(T)
Glucosidase, Exo-1,4-α-D-, Anwendung 155
Glucosidase, β- 340, 341(T)
–, Substratanaloger Inhibitor 110, *110*
Glucosidase, β-D-, Immobilisierte, Stabilität 152(A)
Glucosinolat 820, *820*
–, Biosynthese *812*
–, Enzymatischer Abbau 157
–, Gemüse 812, *812*, 813(T)
–, Kohlsorte 813(T)
–, Meerrettich 1010(T)
–, Raps 672
–, Senf 1010(T)
Glucosyl-Sucrose 903
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
Glucuronsäure *267*
–, Synthese *267*
Glutamat, Geschmacksrichtung 442
–, Grundgeschmack 346
–, Synergistischer Effekt 442
–, *Umami* 442

Glutamat-Dehydrogenase, Molekulargewicht 99
Glutamin *11*, 12
–, Zuckerrübe 897
Glutaminase, Reaktion *157*
–, Technische Anwendung 157
Glutaminsäure *11*, 12
–, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Käse, Bittergeschmack 559
–, Melasse 902
–, Reaktion 25
–, Synthese 33
–, Verwendung als Geschmacksverstärker 442
Glutamylcystein, γ-, Weizenmehl 719(T)
Glutathion 39, *39*
–, Disulfidaustausch 720, *720*, 739, 739(A)
–, LMW, Bindung 722
–, Proteingebunden 720, 721(T)
–, Teig, Ascorbinsäureeffekt 740(T)
–, Vorkommen 39
–, Weizenmehl 719, 719(T), 739(A)
–, Weizenteig 720, 721(A)
–, –, Rheologie 720, 721(A)
Glutathion-Dehydrogenase 719, *720*
–, Aktivität, Weizenmehl 719(T)
–, Mehlverbesserung mit Ascorbinsäure 738, 739(A)
–, Weizen 719(T), *720*
–, –, Substratspezifität 719(T)
Glutathion-Peroxidase 436, *436*
Glutelin, Getreideart 699(T), 701(T)
–, Hülsenfrucht 769, 772(T)
–, Weizen 701(T)
–, –, Elektropherogramm 698(A), 710(A)
–, Weizen, s. Glutenin
Gluten, Aminoacylierung 83(A)
–, Anreicherung mit Lysin 84(A)
–, Disulfidbrücke 85, 85(A)
–, Reduktion und Reoxidation 85, 85(A)
–, Succinylierung 82, 82(A)
Glutenfreie Backware, Alkylcellulose 335
Glutenin, Aminosäuresequenz, N-terminal 705(T)
–, Rheologische Eigenschaft 715(A)
–, Weizen, RP-HPLC 704(A)
Glycemic load 895
Glycerin, Enzymatische Analyse 142(T), 143(A)
–, Wein 949
Glycerinaldehyd *255*
–, Bildung 271, *272*, *273*
–, Stereochemie 253
Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase, Muskel 590
Glycerinether 189
Glycerin-Faktor, Wein 949, *949*
Glycerinsäure *297*
Glyceroglykolipide 183
Glycerokinase, Reaktion 142(T)
Glycin *11*
– 12
Glycinin, Aminosäuresequenz 773(T)
Glycitein, Soja *786*, 787(T)
Glycyrrhizin 451, *451*
Glykämischer Index 895
–, Fructose 895
–, Glucose 895
–, Lactose 895
–, Maltose 895
–, Saccharose 895
Glykarsäure 266
Glykogen, Fisch 645
–, Fleisch 603
Glykolipid 183
Glykolipid-Hydrolase 193
Glykolsäure, Fleisch 603
Glykolspaltung 297, *297*
Glykolyse, Schema 922(A)
Glykonsäure 266
Glykonsäureitrilacetat *296*
Glykoprotein 13
– 41, *41*
–, Casein 521, *521*
–, Eiklar 566, 567(T)
–, Fisch, Blutserum 644, *645*
–, Kollagen 595
–, Mikroheterogenität 41
–, Ovalbumin 566, *567*
–, Ovomucin 568
–, Ovomucoid 567
–, Phosvitin 572, *572*
Glykosid, Intermolekulare Bildung 267
–, Terpen 389
Glykosid, O- 294, *295*
–, Bildung 294, *295*
–, Hydrolyse 295, *295*, 296(T)
–, Stereospezifische Synthese 295, *295*
–, Vorkommen 295
Glykosidase, β-, Verbesserung von Roggenmehl 156
Glykosylamin, Bildung 275, *276*

Glykuronsäure 267
–, Synthese 267
–, Vorkommen 267
Glyoxylsäure *297*
GMO 144
–, Soja 672(T)
GMP 442
–, Synergistischer Effekt 442
Goitrin 820
Goitrogene Substanz, Kohlart 820
–, Milch 820
Gold, Menge im Organismus 435(T)
Gossypol *669*
Gramisterol *235*
Granula, Eidotter 571, 571(A), 571(T)
–, Elektrophorese 571, 571(T)
Grapefruit, Bitterer Geschmack 844
–, Bitterer Geschmack 858
–, Flavanon 858(T)
–, Flavon 858(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Nootkaton 864
–, Saft Aroma 864
–, Vitamingehalt 418(T)
Grashopper Keton 245, *247*
Graupe 732
Grayanotoxin, Honig *918*
Grenzflächenaktiver Stoff 468, 469(T)
–, Anwendung im Lebensmittel 469(T)
–, Vorkommen im Lebensmittel 469(T)
Grenzflächendenaturierung, Protein 64
Grieß, Mais 731
–, Weizen 729, 731
Grundsauer 745(A)
Grünkohl, Chlorophyll 818(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Grünmalz 927
Guajacol, Bildung aus Ferulasäure 383(A)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Kaffee 976(T)
–, –, Röstgrad 977(T)
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Guajacol, 4-Vinyl-, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Guanidinderivat, Süßer Geschmack 451, *452*, 452(T)
Guanin *147*
Guanosinmonophosphat, 5′- 442
Guaran 317, *317*
–, Viskosität 314(T), 317(A)
Guarmehl 317
Gulose *255*
Gulose, L- 907
Guluronsäure 309
Gummi arabicum 313, *313*
–, Viskosität 314(A), 314(T)
Gummibärchen 909
Gummizuckerware 909
Gurke, Aromastoff 815
–, –, Bildung 213(T)
–, Bitterer Geschmack 844
–, Melatonin 841(T)
–, Saure 826
–, –, Fehler 828
–, Verarbeitung, Verfärbung 818(T)
Guttapercha, Kaugummi 911
Gymnema silvestre 450

Hafer, Abstammung 691(A), 692
–, Bitterer Geschmack 214
–, Bitterstoff, Bildung 717, 717(A)
–, Chemische Zusammensetzung 695(T)
–, Lipoperoxidase 214
–, *Osborne*-Fraktion 697, 699(T)
–, Produktionszahl 692(T)
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
Haferbrei, Saponingehalt 787(T)
Haferflocke, Aroma 732
–, Herstellung 732
Haferkleie, Brennwert 476
Hagebutte, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Hai 636
Haileberöl, Squalen 230
Halbacetal, Monosaccharid 253, *253*
Halbfettkäse 546
Halbfettmargarine 680, 681(T)
Halogenmethylketon 79
Häm *591*
Häm(in), Bildung oxidierter Fettsäure 216(T)
–, Reaktion mit Monohydroperoxid *203*, 204
Hämin *105*
Hammelfleisch 609
Hammeltalg 662
–, Elaidinsäure 165
–, Fettsäurezusammensetzung 662(T)
Hämoglobin 590
–, Elektrophorese 627(A), 628(A)
–, Fisch 643
–, Sauerstoffbindung 591(A)
–, Tertiärstruktur 57(A)

Hämolyse, Saponin 788
Hapten 144
Harman *30*
Harnstoff, Fisch 645
Harnstoffaddukt, Fettsäure 169
Harnstoffderivat, Süßer Geschmack 451
Härtegrad, Deutsch 1019, 1020(T)
–, Englisch 1020(T)
–, Französisch 1020(T)
–, USA 1020(T)
Hartkaramell 908, 908(A)
–, Chemische Zusammensetzung 909(T)
–, Herstellung 908(A)
Hartkäse 546, 548(T)
–, Reifung 549
Härtung, Fett 676
–, –, Prinzip 172, *172*
–, Geschmack, Sojaöl 206
Haselnuss, Chemische Zusammensetzung 839(T)
–, Filberton 910
–, –, ee-Wert 361(T)
Haselnussöl, Filberton 910
Haze active polyphenols 862
HD2F, s. auch Sotolon
–, Bildung 1009, *1009*
–, Bockshornklee, Aroma 1009, *1009*
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Kaffee 976(T), 977(T)
–, Schwarzer Tee 987, 987(T)
HD3F, s. auch Furaneol
–, Ananas, Aroma 867, 867(T)
–, Aromafehler, Fleisch 626, 626(T)
–, Fleischaroma 623, 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Kaffee 976(T), 977(T)
–, –, Röstgrad 977(T)
–, Roggenbrot 761(T)
–, Schwarzer Tee 987, 987(T)
Headspace-Analyse 353(A), 355, 355(A)
–, Nachweis von Aromastoff 355, 358(A), 359(A)
–, Olfaktometrie 357, 358(A), 359(A)
Hefe, Aroma, Weißbrotkrume 758, 758(T)
–, Bier 926
–, Bildung von Sulfit 935
–, Extrakt 620
–, Menge, Brotsorte 744(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Protein, Succinylierung 82, 83(T)
–, Teiglockerung 744
–, Vitamingehalt 418(T)
Heidelbeere, Quercetingehalt 859
Heilwasser 1021
Heißgetränk 883
Helix, Protein 52
Hemicellulase 341, 254(T), 336, *336*
–, Obstreifung 871
Hemmung, Enzymaktivität 128, 133, 133(T), 136, 136(A)
–, Fotooxygenierung 201
–, Lipidperoxidation 218
Heptadienal, (E, E)-2,4-, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Heptadienal, 2,4-, Autoxidation 210(A)
Heptalacton, γ-, Geruchsschwelle 388(T)
Heptanal, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Ölsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Stabilität, Halbwertzeit 406(T)
Heptanon, 2-, Emmentaler 560(T)
–, Sensorische Eigenschaft 229(T)
Hepten, 3-on, 1-, Grapefruitsaft, Aroma 864
Heptenal, (E)-2-, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Stabilität, Halbwertzeit 406(T)
Heptenal, (Z)-4-, Bildung *225*
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Sensorische Eigenschaft 206, 208(T)
–, Stabilität, Halbwertzeit 406(T)
–, Vorläufer 206
Heptulose, Vorkommen 255(T)
–, D-manno-2- 255(T)
–, –, Spezifische Drehung 262(T)
Herbizid, Beispiel 491(T), 493(A), 497
–, Biochemische Aktivität 491(T)
–, Deifnition 489
–, LD_{50} 491(T)
Hering, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Öl 663(T), 664
–, –, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Heringsfisch 637
Herkunftsbestimmung, Lebensmittel 883, 885
Hernandulcin 455, *455*
–, Struktur und Geschmack 454
–, Süßer Geschmack 454
Herniarin 850(T)
Herz, Chemische Zusammensetzung 611(T)

Herzynin 21(T)
Hesperedin, Citrusfrucht 858(T)
Hesperitin 857, *857*
Hexadiencarbonsäure, 2,4- 463
Hexahydroxydiphensäure 850, *850*
Hexalacton, γ-, Geruchsschwelle 388(T)
Hexametaphosphat 468(T)
Hexamethyldisilazan 297, *297*
Hexanal, Apfel, Aroma 864, 865(T)
–, Aromafehler, Fleisch 626, 626(T)
–, Autoxidation von Linolsäure 209
–, Bildung, Enzymatisch 212(A), 213(T)
–, Brotaroma 758(T)
–, Camembert 560(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Hopfen, Aroma 925(T)
–, Indikator für Aromafehler 206
–, Indikator für Fettverderb 689
–, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Stabilität, Halbwertzeit 406(T)
Hexanol, Geruchsschwelle 347(T)
Hexanon, 2-, Sensorische Eigenschaft 229(T)
Hexen-3-on, 1-, Geruchsschwelle 815
Hexenal, (E)-2-, Autoxidation *405*, 405, 406(T)
–, Bildung, Enzymatisch 212
–, Geruchsprofil 349(A)
–, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Stabilität, Halbwertzeit 406(T)
Hexenal, (E)-3-, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Apfel, Aroma 864, 865(T)
–, Basilikum, Aroma 1011, 1011(T)
–, Bildung, Enzymatisch 212(A), 213(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Grapefruitsaft, Aroma 864
–, Grüner Tee, Aroma 987, 987(T)
–, Hopfen, Aroma 925(T)
–, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Olivenöl, Aroma 666(T)
–, Orangensaft, Aroma 863, 863(T)
–, Petersilie, Aroma 1011, 1012(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Stabilität, Halbwertzeit 406(T)
Hexenylacetat, (Z)-3-, Geruchsschwelle 387(T)
Hexodiulose, 1-Desoxy-2,3- *272*
Hexokinase, Enzymatische Analyse *141*(A)
–, Geschwindigkeitskonstante 123(T)
–, Mechanismus 106, *106*
–, Reaktion 142(T)
–, Substratbindung 125
Hexopyranose, Energieinhalt 258(T)
Hexopyranose, α-D- *257*
Hexopyranose, α-L- *257*
Hexopyranose, β-D- *257*
Hexopyranose, β-L- *257*
Hexosediphosphatase, Hemmung 130(T)
Hexylacetat, Geruchsschwelle 387(T)
Heyns-Verbindung 275, *276*, 277, *277*
–, Nachweis 275
High Density Lipoproteins (HDL) 187
High-fructose-cornsyrup 905
High-stearic, Soja 672(T)
Hilfsreaktion, Enzymatische Analyse 141
Hill-Gleichung *128*, 128(A)
Hill-Koeffizient 128
Himbeere, Aroma, Kochprozeß 865
–, Aromastoff 246(T), 865
–, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
–, Ionon, α-, ee-Wert 361(T)
–, Saft, Verfälschung 361, 362(A)
Himbeer-Keton 864, *865*
–, Aromaqualität 346(T)
–, Biosynthese *865*
–, Geruchsschwelle 347(T), 864
Hinge Region, Protein 55
Hirse, Abstammung 691(A), 692
–, Chemische Zusammensetzung 695(T)
–, *Osborne*-Fraktion 697, 699(T)
–, Produktionszahl 692(T)
Hirsezucker 901
Histidin *11*, 12
–, Fisch 645
–, Reaktion 71
–, Säure-Basen-Katalyse 116, *116*
Histidin-Decarboxylase, Mechanismus 117, 120(A)
Histidinohydroxylysinonorleucin 598, *598*
HLB-Wert 469, 472
–, Berechnung *472*, 473, 473(T)
–, Lecithin 183
–, Lyso-Lecithin 183
HMF 268, *268*
–, Milcherhitzung 536, 537(A)
HMW-Untereinheit, Aminosäurezusammensetzung 706(T)
–, Backqualität 714(A), 715
–, Genlocus 705
–, Glutenin 704(A), 705

–, –, Aminosäuresequenz 708(T)
–, –, Typ, x- 705, 708(T), 710(A), 712(A)
–, –, Typ, y- 705, 708(T), 710(A), 712(A)
–, Typ, x- 706(T)
–, –, Cystein 706(T)
–, Typ, y- 706(T)
–, –, Cystein 706(T)
Höchstmenge, Toxischer Stoff 482
Hochtemperatur-Kurzzeit-Prozeß 137
*Hofmeister*sche Reihe 63
Holo-Enzym 100(A)
Holunder, Quercetingehalt 859
Homobetain 21(T)
Homocystein, Folsäure, Marker 426
Homocysteinsäure 442
Homogenisierung, Milch 532, 536
Homomethionin, Biosynthese *808*
Homoserin, Biosynthese *808*
Honig 912
–, Aromastoff 917
–, Art 912
–, Chemische Zusammensetzung 914, 914(T)
–, Enzym 914, 916(T)
–, Farbstoff 918
–, Freie Aminosäure 917, 917(T)
–, Gewinnung 912
–, Gluconsäure 917
–, Hydroxymethylfurfural 918, 918(A)
–, Ketose 255(T)
–, Kohlenhydrat 914, 916(T)
–, Lagerung 918
–, Oligosaccharid 916(T)
–, Physikalische Eigenschaft 913
–, Protein 917
–, Regionale Zuordnung 917, 917(A)
–, Säure 917
–, Toxischer Inhaltsstoff 918
–, Transglucosylaseaktivität 914
–, Verarbeitung 913
–, Verwendung 918
–, Viskosität 913(T)
Honigtauhonig 913
Hopfen 922
–, Aromastoff 925, 925(T)
–, Bitterstoff 923, *924*, 924(T), *925*
–, Chemische Zusammensetzung 924(T)
–, Extrakt 925
–, Isoextrakt 925
–, Produktionszahl 924(T)
–, Verarbeitung 925
Hordenin, Obst *842*
Hotrienol *391*
–, Bildung 389
HPLC, Lecithin 183(A)
–, Lipid 183(A)
–, Peptid 44
–, Tocopherol 237
–, Triacylglycerid 176, 178(A)
HTST 137
HTST-Sterilisierung 824
Huhn, Ei 564
–, Extrakt 40(T)
–, Fleisch, Bestrahlung 228(A)
–, Gebraten, Aromastoff 623, 624(T)
–, Glutathion 39
–, Progesterongehalt 232(T)
Hülsenfrucht, Ballaststoffgehalt 772(T)
–, Chemische Zusammensetzung 772(T)
–, Cyanogenes Glykosid 784
–, Fettsäurezusammensetzung 786(T)
–, Flatulenz 784
–, Kohlenhydrat 784, 784(T)
–, Kohlenhydratgehalt 772(T)
–, Lectin 783, 783(T)
–, Lipidgehalt 772(T)
–, Mineralstoff 786(T)
–, Pektinesterase 792
–, Phenoloxidase 792
–, Phytase 792
–, Produktionszahl 770(T), 771(T)
–, Protein 769
–, –, *Osborne*-Fraktion 769
–, Proteingehalt, *Osborne*-Fraktion 772(T)
–, Verhärtung 792
–, Vitamin 786(T)
Hulupon 925, *925*
Humanmilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
–, Palmitinsäure 179
Humectant 5
Hummer 656, 656(T)
–, Chemische Zusammensetzung 656(T)
Humulen *393*
Humulinsäure 924, *926*
Humulon 923, *924*, 924(T)
Hundemilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
HVP (*Hydrolyzed Vegetable Protein*) 620
Hydantoin 22
Hydratation, Enzymaktivität 140, 140(T)
Hydrathülle Struktur 3
Hydratisierung, Protein 749, 750(A)

Hydrolase, Substratspezifität 96
–, Systematik, Beispiel 101(T)
–, Enzymatisch, Kartoffellipid 190(T)
Hydrolytische Ranzidität 192, 192(T)
Hydroperoxid, Aromastoff, Fragmentierung 352(T)
–, Fettbleichung 675, *675*
–, Zerfall, Bimolekular 195, 195(A)
–, Zerfall, Unimolekular 195, 195(A)
Hydroperoxid-Lyase, Mechanismus 212, 214(A)
–, Produkt 213(T)
Hydroperoxyepidioxid 199
Hydrophile-Lipophile-Balance 470
Hydroxamsäure, *Lossen*-Abbau *812*
Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, 4-, s. Furaneol
Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, s. Furaneol oder HD3F
Hydroxy-2-propanon, Bildung 377, *377*
Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanon, 3-, s. Sotolon
Hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanon, 4-, s. Norfuraneol
Hydroxyacetylfuran, 2- 268, *268*
–, Bildung *269*, 285, *285*
Hydroxyacyl-CoA-dehydrogenase, Gefriefleisch 630, *630*
Hydroxyaldehyd, Retroaldolkondensation 225, *225*
Hydroxyalkylcellulose 334, *335*
Hydroxyaminosäure, Hydrolyseverlust 25
Hydroxybenzoesäure, Biosynthese *852*
–, Vorkommen 848(T)
Hydroxybenzoesäure, 4- 850(T)
–, Vorkommen 850(T)
Hydroxybenzoesäureester, p- 463
–, Wirkung 463(A)
Hydroxybenzylmethylether, p- *1008*
–, Geruchsschwelle 1008
–, Vanille, Aroma 1008
Hydroxybrenztraubensäure *297*
Hydroxybutanal, 4-, Halbacetal, *253*
Hydroxybuttersäure, 3-, Brutei, Nachweis 575
Hydroxycholecalciferol, 25- 415
Hydroxycitronellal *404*(T)
Hydroxycumarin 850, 850(T)
Hydroxyethylstärke 332, *332*
Hydroxyfettsäure, Bildung bei der Lipidperoxidation 215(T), 216(A)
–, Bildung, Hafer 717, 717(A)
–, Bitterer Geschmack 216(T)
–, Cutin 190
–, Vorkommen 167
–, Vorläufer von γ- und δ-Lacton 167
Hydroxyhexansäureethylester, (R)-3-, Geruchsschwelle 387(T)
Hydroxyisoleucin, 4-, Vorläufer v. HD2F *1009*
Hydroxyl-Ion, Beweglichkeit 2
Hydroxylysin, 4- 595
Hydroxylysin, 5- *11*, 12
Hydroxylysin, 5-, Kollagen 597(T)
Hydroxylysinonorleucin 599
Hydroxylzahl, Definition 684
–, Fritiertes Fett 224, 224(T)
Hydroxymercuribenzoat, p- 70
Hydroxymethylfurfural, Honig 918, 918(A)
–, Invertzuckercreme 919
Hydroxymethylfurfural, 5- 268, *268*
–, Aus 3-Desoxyoson 278, *279*
Hydroxymethylprolin, 4- 831
Hydroxypentanal, 5-, Halbacetal, *253*
Hydroxyphenyl-3-butanon, 1-p- 864, *865*
Hydroxyphenylalanin, o-, Lebensmittelbestrahlung 76
Hydroxyprolin, 3-, Kollagen 597(T)
Hydroxyprolin, 4- *11*, 12, 595
–, Biosynthese *599*
–, Indikator für Bindegewebe 632
–, Kollagen 597(T)
–, Pentosan 724
Hydroxypropionsäuremilchsäureester, Aus 1-Desoxyoson 283, *284*
Hydroxypropylstärke 332, *332*
Hydroxyradikal, Lipidperoxidation 206
Hydroxyzimtsäure *848*
–, Biosynthese 851, *852*
–, Vorkommen 848(T)
Hypoglycin A 831
Hypoxanthin, Fisch 649
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Oxidation 108, *108*
Hysterese, Sorptionsisotherme 3, 4(A)

Ibotensäure 442
Idit 265
Idofuranose, α-D- 259(T)
Idofuranose, β-D- 259(T)
Idopyranose, α-D- 259(T)
Idopyranose, β-D- 259(T)
Idose *255*
–, Gleichgewichtsgemisch 259(T)
Idose, α-D-, Energieinhalt 258(T)

–, Konformation $^1C_4$ *259*
–, Konformation $^4C_1$ *259*
Idose, L- 907
–, β-D-, Energieinhalt 258(T)
IEDI 482
Illipé Butter 668, 668(T)
Imidazochinolin 28, 29(T)
Imidazochinolin, s. mutagene Amine
Imidazochinoxalin 28, 29(T)
Imidazochinoxalin, s. mutagene Amine
Imidazol, Zuckercouleur 278, *279*
Imidazol, 2-(2-Furoyl)-5-(2-furyl)-1H-, Bildung 286, *288*
Imidazolochinolin (IQ) 28, 29(T)
Imidazolochinoxalin (IQx) 28, 29(T)
Imidoester 66
Imitation Cheese 553, 554(T)
–, Chemische Zusammensetzung 554(T)
Immobilisiertes Enzym, Herstellung 148, 151(A)
–, Kinetik 151
–, pH-Optimum 151
–, Stabilität 151, 152(A)
Immunoassay, Kompetitiv 144, 144(A)
IMP, Fleischgeschmack 623(T)
–, Synergismus 442(A), 443
Impact Compound, Aroma 347
–, Beispiel 346(T)
Inaktivierung, Enzym, Geschwindigkeitsgesetz 134, *134*
–, Thermisch, Enzym 134, 135, 136
Indikator, Bestrahlung 227
–, Erhitzung 268
–, Fettraffination 689
–, Fettverderb 687
–, Furosin *290*, 291, *291*, 291(T)
–, Pilzbefall 232
–, Pyrralin *290*, 291, 292(T)
–, Thermische Behandlung 291
Indikatorreaktion, Enzymatische Analyse 141
Induced Fit 112
Induktionsperiode, Fettsäure, Ungesättigt 195(T)
Infusionsverfahren, Bier 928
Ingwer, Aromafehler 1012, *1012*, 1010
–, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
–, Scharfer Stoff 1013(T)
Inhibitor, Enzym 128
–, Substratanalog 109
Inhibitorkonstante, Bestimmung 130, 131(A)
–, Definition 129
Innereien 610, 611(T)
–, Chemische Zusammensetzung 611(T)
Innersekretorische Drüse 612
Inosin, Fisch 649
Inosinmonophosphat, 5′- 442
Inositol, myo- *718*
Insektizid, Beispiel 490, 490(T), 493(A)
–, Biochemische Aktivität 490, 491(T)
–, Definition 489
–, LD_{50} 490, 491(T)
–, Persistenz 490
–, Resistenz 490
Instantkaffee 979
Instantpudding, Amylose 330
–, Xanthan 337
Instantsoße, Amylose 330
–, Herstellung 622(A)
Instantsuppe, Herstellung 622(A)
Instanttee 990
Intermediate Moisture Foods 5
Inulin 338
–, Fettaustausch 338
–, Geschmack 338
–, Molekulargewicht 338
–, Struktur 338
–, Vorkommen 338
Inversion 299
Invertase, Honig 915(A)
–, –, Inaktivierung 916
–, pH-Optimum 132(T)
–, Süßware 156
Invertzucker 902
–, Herstellung 890(T)
–, Relativer Süßwert 263(T)
Invertzuckercreme 919
–, Chemische Zusammensetzung 919
–, Herstellung 919
Ionon, α- *246*
–, Enantioselective Analyse 361, 362(A)
–, Himbeere, Aroma 865
Ionon, β- *246*
–, Himbeere, Aroma 865
Irreversible Hemmung, Enzymkatalyse 129
Isoamylase, s. Pullulanase
Isoascorbinsäure 740(A)
–, Mehlverbesserung 740, 740(T)
Isobetanidin 819, *820*
Isobuttersäureethylester, Geruchsschwelle 387(T)
Isobutyl-2-methoxypyrazin, 3-, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Kaffee 976(T)
–, Pommes frites 365(T)

Isobutyl-3-methoxypyrazin, 2-, Sensorische Eigenschaft 381(T)
–, Weinsorte 952(T)
–, Weintraube 863
Isobutylthiazol, 2-, Sensorische Eigenschaft 375(T)
Isochavicin 1012
Isochlorogensäure 849
Isoelektrische Fällung, Protein 62
Isoelektrischer Punkt, Aminosäure 14, 14(T)
–, Peptid 36
–, Protein 60, 061
–, –, Abschätzung 60, 61
Isoenzym, Definition 99
Isoflavon, Soja *786*
Isoglucose, Herstellung 890(T)
Isohumulon 924, *926*
Isoindol, Aminosäurederivat 23
Isoionischer Punkt, Protein 61
Isokestose *300*(T)
Isoleucin *11*, 12
–, Biosynthese 385(A)
Isomalt 907, 907(T)
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
–, Relativer Süßwert 890(T)
Isomaltit *903*
–, Herstellung 903
Isomaltoderivat, Bildung 283, *284*
Isomaltol *268*
Isomalto-Oligosaccharid, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
Isomaltopentaose, Honig *915*(T)
Isomaltose *267*, *300*(T)
–, Honig *915*(T)
Isomaltosylglucose, 3-α-, Honig *915*(T)
Isomaltotetraose, Honig *915*(T)
Isomaltotriose, Honig *915*(T)
Isomaltulose *903*
Isomaltulose-Synthase 903
Isomerase, Beispiel 101(T)
–, Definition 99
Isomerisierung, Monohydroperoxid 198, *198*
Isooxazoliumsalz Amidierung von Protein 69
Isopanose, Honig 915(T)
Isopeptidbindung 25, 74
–, Bildung 158
Isoprenoidsäure, Milchfett 165
Isopropyl-3-methoxypyrazin, 2-, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Isorhamnetin 859, *860*
Isosaccharinsäure, Bildung 272, 274
Isosakuranetin 857, *857*
Isosorbid *907*
Isosüße Konzentration, Zucker 263(T)
Isothiocyanat 812, *812*, 814, *814*
–, Gemüse 812, *812*, 813(T)
Isothiocyanat, Reaktion 812, *812*
Isotopenanalyse 885, 885(T), 886(T)
–, Vanillin 402, 403(T)
Isotopeneffekt, Kinetisch 885
–, Thermodynamisch 886
Isotopenverdünnungsanalyse, Aromastoff 362, 363(A), 364(A)
–, Isotopomerer Aromastoff 363(A)
Isotopenverhältnis 885
Isouramil *788*
Itaconsäure, Kaffee 974, *974*

Jod 437
–, Menge im Organismus 435(T)
Jod-131 484
Jodessigsäure 70
–, Enzyminhibitor 109
–, –, Irreversible Hemmung 129
Jodmangel, Kropf 437
Jodzahl, Definition, Beispiel 684, 684(T)
–, Fett 685(T)
–, Fritiertes Fett 223, 224(T)
Jodzahl, Reaktion 171
Joghurt 539
–, Aroma 540
–, Aromastoff 558
–, Art, Herstellung 541(A)
–, Konjugierte Linolsäure 165(T)
–, Konsistenz 527, 528(A)
–, Textursteuerung 158(T)
Johannisbeere, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Quercetingehalt 859
Johannisbeere, Vitamingehalt 418(T)
Johannisbrotkernmehl 318
–, Struktur des Polysaccharids 318
–, Viskosität 314(T)
Jungfernöl 665

Kabeljau, Aromastoff 647, 647(T)
Kaffee 969
–, Arabica 970
–, Aromafehler 976, 977(T)
–, Aromaprofil 975

–, Aromastoff, Lagerung 976, 977(T)
–, Aromastoffxtrakt, Vortrennung 358(T)
–, Aufguß, pH-Wert und Geschmack 978, 978(A)
–, Behandelter 980
–, Bitterstoff 979, 979(T)
–, Coffein 975, 975
–, Einbrand 971
–, Entcoffeinierung 980
–, Geröstet, Aminosäurezusammensetzung 973(T)
–, –, Aromastoff 975, 976(T), 977(T)
–, –, Atractyligenin 974, *974*
–, –, Cafestol 974, *974*
–, –, Chemische Zusammensetzung 973
–, –, Chlorogensäure 972(T), 974, 974(T)
–, –, Diterpen 974, *974*
–, –, Kahweol 974, *974*
–, –, Kohlenhydrat 973
–, –, Lagerung 973
–, –, Lipid 974, 974(T)
–, –, Methylcafestol, 16-O- 974, *974*
–, –, Ornithino-imidazolinon 293(T)
–, –, Pentosidin 293(T)
–, –, Protein 973
–, –, Säure 974
–, –, Theobromin 975
–, –, Theophyllin 975
–, –, Unterscheidung, Arabica/Robusta 974, 975, 976(T)
–, Getränk 977
–, – pH-Wert 978, 978(A)
–, –, Aromastoff 976(T), 979
–, –, Chemische Zusaammensetzung 978, 978(T)
–, –, Furaneol 369(T)
–, Kontakt/Konvektions-Röstverfahren 971
–, Kontaktröstung 971
–, Kurzzeit-Röstverfahren 971
–, Löslich 979
–, Melanoidin 977
–, Produktionszahl 969(T)
–, Robusta 970
–, Roh, Aminosäurezusammensetzung 973(T)
–, –, Aromastoff 976
–, –, Chemische Zusammensetzung 971, 972(T)
–, –, Ernte, Aufbereitung 970
–, Röstgrad 972
–, Röstung 971
–, Sorte 970
–, Trigonellin 975
–, Verpackung 972
Kaffeebaum 969
Kaffeebohne 969, 969(A)
Kaffee-Ersatz 981
–, Herstellung 981
–, Rohstoff 981
Kaffeefrucht, Morphologie 969, 969(A)
Kaffeeprodukt 979
Kaffeesahne 541
Kaffeesäure *849*
–, Antioxidative Aktivität 220, 2221(T)
–, Wein 949(T)
Kaffeeweißer 545, 546(T)
–, Chemische Zusammensetzung 546(T)
Kahweol, Kaffee 974, *974*
Kakao, Adstringierender Geschmack 995(T), 996
–, Aromastoff 996, 996(T)
–, Bitterstoff 995(T), 996
–, Chemoprävention 994
–, Saurer Geschmack 995(T), 996
Kakaobohne, Anthocyan 994, 995(T)
–, Aromabildung 997, 997(T)
–, Bitterer Geschmack 996
–, Catechin 995, 995(T)
–, Chemische Zusammensetzung 994(T)
–, Dioxopiperazin 996, *996*
–, Enzym 993
–, Farbstoff 997
–, Fermentation 992
–, –, Proteolyse 997, 997(T)
–, –, Reaktion 997
–, Keimblatt, Morphologie 994(A)
–, Kohlenhydrat 994
–, Leukoanthocyan 995(T), 995, *995*
–, Morphologie 994(A)
–, Phenolische Verbindung 994
–, Pigmentzelle 994, 994(A)
–, Polyphenolspeicherzelle 994, 994(A)
–, Proanthocyan 995
–, Produktionszahl 991(T)
–, Protein 993
–, Röstprozeß 993
–, Saccharose 994
–, Säure 995
–, Schale, Nachweis 993
–, Sorte 992
–, *Strecker*-Reaktion 997
–, Verarbeitung 991, 991(A)
–, Zerkleinerung 993
Kakaobruch 993
Kakaobutter, Fettsäureverteilung 179(T)
–, Fettsäurezusammensetzung 668(T)
–, Herstellung 998

Kakaobutter, Nachweis 668
–, Polymorphie 174
–, Schmelzverhalten 174, 176
–, Sterin 234(T)
–, Tocopherolgehalt 238(T)
–, Triacylglycerid 176(T)
–, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
Kakaobutteraustauschfett 668
–, Analyse 176
–, Nachweis 176, 234(T), 236, 236(A)
–, Tocopherolgehalt 238(T)
–, Vorkommen von Sterin 234(T)
Kakaoerzeugnis, Lagerung 1001
Kakaogetränk, Coffein 994
–, Theobromin 994
Kakaogrus 993
Kakaokeimling, Chemische Zusammensetzung 994(T)
Kakaomasse, Aufgeschlossen 998
–, Herstellung 998
Kakaopulver, Entölt 998
–, Herstellung 991(A), 998
Kakaoschale, Chemische Zusammensetzung 994(T)
–, Nachweis 993
Kalbfleisch 609
Kalbsbries, Chemische Zusammensetzung 611(T)
Kalbshirn, Chemische Zusammensetzung 611(T)
Kalium 434
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Menge im Organismus 432(T)
–, Vorkommen 433(T)
Kalium-40 484
Kaliumferrocyanid, Zusatz zum Speisesalz 1016
Kalkung, Zuckersaft 898
Kalmar 657
Kalorienvermindertes Lebensmittel, Celluloseether 335
Kältetrübung, Bier 931
Kaltgetränk 883
Kalthopfung 925
Kaltpasteurisierung 466
Kaltpudding, Alginat 310
Kamboko 654
Kamelmilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
Kämpferol 859, *860*
Kandierte Frucht 877
Karamelbier 932
Karamell-Aromastoff 271(T), 272
Karamellisierung 273
Karamelmalz 928
Karaya-Gummi *316*, 316
Karotte, Ionon, α-, ee-Wert 361(T)
–, Trocknung, Nichtenzymatische Bräunung 294, 294(A)
Kartoffel, Aroma, Pommes frites 365
–, Aromastoff 811, 811(T)
–, Bittergeschmack 822
–, Enzym, Inaktivierung 133, 138(A)
–, –, Thermische Stabilität 138(A)
–, Enzymatische Bräunung 125
–, Fettsäure mit Dienyletherstruktur 214
–, Glutathion 39
–, Keimung, Hemmung 228
–, Lectin 783(T)
–, Lipolyse 193(T)
–, Lipoxygenase, Reaktionsspezifität 212(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
–, Phospholipid 182(A)
–, Progesterongehalt 232(T)
–, Proteinaseninhibitor 778(T), 805(A)
–, –, Tierversuch 782(T)
–, Püreepulver, Herstellung 823, 823(A)
–, Sortedifferenzierung 805(A)
–, Stärke, Gewinnung 320
–, –, Verkleisterung 325(A)
–, Steroid-Alkaloid 821, 821(T), *822*
–, Trockenprodukt, *Add Back*-Verfahren 824
–, –, Herstellung 823, 823(A)
–, Vitamin C, Verlust 816
–, Vitamingehalt 418(T)
Karzinogenität 481
Käse Surrogat, 553, 554(T)
–, Agar 308
–, Aroma, Konzentrat 402
–, –, Lipase 157
–, Aromastoff 559, 560(T)
–, Biogenes Amin 551, 553(T)
–, Bittergeschmack 559, 560
–, Creme, Treibgas 478
–, Emmentaler, Furaneol 369(T)
–, Herstellung 547, 547(A)
–, –, Anwendung von Lysozym 156
–, Johannisbrotkernmehl 318
–, Konjugierte Linolsäure 165(T)
–, Oberflächenbehandlung 467
–, Produktionszahl 515(T)
–, Progesterongehalt 232(T)
–, Reifung 549

–, –, Fettabbau 550
–, –, Methylketone 228, 229(A)
–, –, Peptidmuster 551, 552(A), 553(T)
–, –, Propionsäure 550
–, –, Proteinabbau 551
–, Schmelzsalz 553
–, Sorte 546, 548(T)
–, –, Mikroflora 547(T)
–, Surrogat, Chemische Zusammensetzung 554(T)
–, Ungereift, Aroma 559
Katalase, Aktivierungsenergie 96(T)
–, Geschwindigkeitskonstante 123(T)
–, Honig 917
–, Konservierung 152
–, Milch, Inaktivierung 137(A)
–, pH-Optimum 718
–, Prosthetische Gruppe 105
–, Reaktion *152*
–, Weizen 718
Katalysator, Fetthärtung 676
–, Wirkung 95
Katalyse, Enthalpieprofil 95(A)
Kathepsin 607, 607(T)
Katzenmilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
Kaugummi 911
–, Herstellung 911(A)
–, Polyalkohol 907(T)
Kaviar 655
–, Ersatz 655
Kefir 540
Keimling, Getreide 695(A), 696(T)
–, Weizen, Tocopherol 727, 727(T)
–, Weizenkorn 696
Keimzahl, Abnahme, Geschwindigkeitsgesetz 134, *134*
–, Milch 136(A)
–, Fett 684
Kephalin 181, 182
Kernresonanzspektroskopie (^{1}H-NMR), Fettbestimmung 683
Kerosinnot, Weinfehler 953, 954(T)
Kestose *300*(T)
–, Honig *915*(T)
–, Melasse 902
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Zuckersaft 897
Kestose, 1- *300*(T)
Kestose, 6- *300*(T)
Ketchup, Treibgas 478
Ketoenamin, Kühlschwelle 443
Ketolfettsäure, Enzymatische Bildung 213, *214*
Ketose, Gleichgewicht 259(T)
–, Produktspektrum 269
–, Stammbaum 256(A)
–, Überführung i. Aldose 270, *270*
–, Vorkommen 255(T)
Ketose, 1-Amino-1-desoxy- *276*
Kichererbse, Blausäure 785(T)
–, Chemische Zusammensetzung 772(T)
–, Produktionszahl 770(T), 771(T)
–, Saponingehalt 787(T)
Kinetik, Enzym 120
Kinetische Methode, Enzymatische Analyse 143
Kirsche, Allergen 777(T)
–, Aromastoff 867
–, Aromaveränderung 867, 867(T)
–, Konfitüre, Aromastoff 867, 867(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Quercetingehalt 859
–, Vitamingehalt 418(T)
Kirschwasser 961
Kirschwein, Nachweis 944
Kiwi, Biologisch aktives Amin 841(T)
Klärhilfsmittel 478
Kleber 696
–, Ausbeute 733
–, Bildung, Weizen 711
–, Brotvolumen 58(A)
–, Entmischung 753, 754(A)
–, Löslichkeit 58(A)
–, Protein, Aggregation 715
–, –, Aminosäurezusammensetzung 706(T)
–, –, Backqualität 714(A), 715
–, –, Cysteinrest 706(T), 708(T), 711, 711(T), 712(A), 713(A), 714(A)
–, –, Disulfidbindung 711, 712(A), 713(A), 714(A)
–, –, Genlocus 702
–, –, Hauptgruppe 705
–, –, Klasse 706(T)
–, –, Weizen 697
–, Sedimentationswert 733
–, Struktur 749, 751(A)
–, Thermische Denaturierung 58(A)
–, Zug-Dehnungskurve 715(A)
Kleie, Brennwert 476
–, Getreide 696(T)
Klimakterium, Obst 869
–, –, Ethylen 873(A)
Klippfisch 652

Knabbergebäck, Ornithino-imidazolinon 293(T)
Knäckebrot 763
Kneter 747(T)
Knetprozeß, Teigherstellung 746, 747(A)
Knoblauch, Aromastoff 813
–, Keimung, Hemmung 228
Kobalt 436
–, Menge im Organismus 435(T)
Kochfischware 653
Kochkäse 548(T)
Kochsalz, Wirkung im Teig 743
Kochsalz, s. Speisesalz
Kochschinken 616
Kochschokolade 1000(T)
Kochwurst 616(T), 617, 618(A)
–, Herstellung 617(A)
Kodensmilch, Pentosidin 293(T)
Kohlart, Aromastoff 814
Kohlenhydrat 252
–, Eidotter 574
–, Eiklar 570
–, Fettaustauschstoff 476
–, Gehalt, Gemüse 802(T)
–, –, Hülsenfrucht 772(T)
–, –, Obst 839(T), 842(T)
–, –, Teigware 764(T)
–, –, Trockenobst 876(T)
–, Gemüse 809
–, Honig 914, 916(T)
–, Hülsenfrucht 784, 784(T)
–, Kakaobohne 994
–, Milch 529
–, Obst 840
–, Obstreifung 871
–, Stoffwechsel 892(T), 894
–, Tee 986
–, Wein 948
–, Weizen 722, 723(T)
Kohlenhydratpolyester 477
Kohlenstoff-13, Häufigkeit 885, 885(T)
Kohlenstoff-14 484
Kohlenwasserstoff, Aromastoff 384
–, Bildung bei Bestrahlung 227, 227(A)
–, Fette 230
Kohlrabi, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Kohlsorte, Glucosinolat 813(T)
Koji 791
Kojibiose, Honig 914, 915(T)
Kokosfett 667, 668(T)
–, Differentialthermoanalyse 687(A)
–, Nachweis 685(T)
–, Parfümranzigkeit 228
–, Polymorphie 175(T)
–, Vorkommen von Sterin 234(T)
Kokzidiostatika 501, 501(T), 502(A)
Kollagen 54, 586(T), 595
–, Aminosäuresequenz 595
–, –, Kette, α^1- 597(T)
–, Aminosäurezusammensetzung 595(T)
–, Biosynthese 599, 599(A)
–, Enzymatische Hydrolyse 600
–, Faseraufbau 596(A)
–, Fisch, Schrumpftemperatur 644
–, Hydroxylysin, 5- 597(T)
–, Hydroxyprolin, 3- 597(T)
–, Hydroxyprolin, 4- 597(T)
–, Konformation 595, 596(A)
–, Nachweis 632
–, Säugetier, Schrumpftemperatur 644
–, Schrumpfung 600
–, Typ 596(T)
–, Vernetzung *597*
Kollagenase 600
Kölsch 930, 932
Kompetitive Hemmung 129
–, Lipoxygenase 764(A)
–, Pektinesterase 157
Kompetitiver Immunoassay 144, 144(A)
Komplexbildner, Dissoziationskonstante 468(T)
–, Zusatzstoff 468, 468(T)
Kompottfrucht 876
Komprimat 909
Kondensmilch 544, 544(A)
–, Aromastoff 557
–, Carrageenan 312
–, Herstellung 544(A)
–, Polysaccharid 306(T)
–, Produktionszahl 515(T)
–, Pyrralin 292(T)
Konditionierung, Fettrohstoff 666
–, Weizen 728
Konfitüre 878, 878(T)
–, Chemische Zusammensetzung 878(T)
Konformation, Algin *302*
–, Amylopektin 329
–, Amylose *303*, 325, 326(A), 327, 328(A)
–, Carrageenan *304*
–, Cellobiose *299*
–, Cellulose 334(A)
–, Furanose 259, *260*
–, Glucane, β-D- *302*

–, Lactose *299*
–, Lichenan *303*
–, Lysozym 568(A)
–, Maltose *299*
–, Monosaccharid 258
–, Oligosaccharid 298
–, Pektin *302*
–, Polysaccharid 301
–, Protein 48, 57(A)
–, –, Voraussage 55, 55(T)
–, Pyranose 258
–, Saccharose 299, *299*
Konjugat, Enzymimmunoassay 144
Konjugenfettsäure 171
–, UV-Absorption 170(A)
–, Vorkommen 165
Konserve, Fisch 654
–, Fleisch 615, 615(T)
–, Gemüse 824
–, Obst 876
Konservierung, Katalase 152
Konservierungsstoff 462
Kontamination von Lebensmittel 481
Kontrollierte Atmosphäre, Obstlagerung 874, 875(T)
Kopra 667
–, Produktionszahl 660(T)
Koriander, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Korkgeschmack, Wein 954(T), 955
Kornbranntwein 963
Kornhärte 729
Krabbe, Farberhaltung 152
–, Schälen 156
Krafft-Punkt 471, 471(A)
Krake 657
Kräuterwein 959
Kreatin 602, *602*
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Fisch 645
–, Fleischgeschmack 623(T)
Kreatinin 602, *602*
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Fleischgeschmack 623(T)
Kreatinkinase 590
–, Hemmung 130(T)
–, Reaktion 142(T), 142(T)
–, Substratbindung 124
Kreatinphosphat 602, *602*
Krebstier 655
–, Farbstoff 241
Kresol, p-, Aus Tyrosin *396*
–, Geruchsschwelle 396
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Kreuzreaktion, Allergen 776
Kristallgitter, Triacylglycerid 174, 175(A)
Kristallisationsschema, Saccharose 900(A)
Kristallisationsverzögerung 265
Kristallmodifikation, Margarine 680
Kristallstruktur, Fettsäure 168
Krokant 910
Kropf 437
–, Rhodanid 820
–, Thiooxazolidon 820
Krume, Aromastoff 758, 758(T)
–, Brot 753
Kruste, Brezel, Ornithino-imidazolinon 293(T)
–, –, Pentosidin 293(T)
–, –, Pyrralin 292(T)
–, Brot 756(T)
Krustentier 655
–, Chemische Zusammensetzung 656(T)
Kryptochlorogensäure 849, *849*
Kühlende Verbindung 443, 443(A)
–, *Maillard*-Reaktion 443, 443(A)
Kühlung, Fisch 651
–, Fleisch 612
–, Gemüse 822, 822(T)
–, Kristallisation, Saccharose 899
–, Obst 874
Kümmel, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Kumys 540
Kunitz-Inhibitor 779, 780(T)
Kunsthonig, s. auch Invertzuckercreme 919
Kunststoff, Thermoplastisch, Kaugummi 911
Kupfer 436
–, Cofaktor von Enzym 107
–, Geschmacksschwelle 436
–, Ion, Lipidperoxidation 202
–, Komplexierung durch Synergisten 223(T)
–, Menge im Organismus 435(T)
Kürbiskernöl 669
Kurzsauer 745(A)
Kuvertüre 1000(T), 1000
Kwaß 958
K-Wert, Fisch 649

Lab 78(T), 79
–, aus Mikroorganismen 153
–, Gerinnung, Milcherhitzung 536
–, –, Verzögerung 536
–, Spezifität 522, 524(T)
Lachs, Aromastoff 647, 647(T)

Lachsfisch 642
Lactalbumin 519(T)
–, Genetische Variante 519(T), 523(T)
Lactalbumin, α- 519(T), 523(T), 528
–, Aminosäuresequenz 521(T)
–, Thermische Denaturierung 59, 59(A), 59(T)
Lactase, Anwendung in der Milchtechnik 156
Lactat 2-Monooxygenase, Reaktion 97(A)
Lactat, Enzymatische Analyse 142(T)
Lactat-Dehydrogenase, Isoenzym 99
–, Mechanismus 103
–, Reaktion 97(A)
Lactat-MalatTranshydrogenase, Reaktion 97(A)
Lactat-Racemase, Reaktion 97(A)
Lactem 474(T)
Lactid 460, *460*, 906
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
–, Relativer Süßwert 890(T)
Lactoglobulin 519(T)
–, Genetische Variante 519(T), 523(T)
Lactoglobulin B, β-, Denaturierung 528, 528(A)
Lactoglobulin, β- 519(T), 523(T), 528
–, Aminosäuresequenz 521(T)
–, Löslichkeit 63(A)
–, Thermische Denaturierung 59, 59(A), 59(T), 60(A)
Lactol 253, *253*, *256*
Lacton, Aromastoff 387, 388(T), 390(T)
–, Chiralität 387
Lacton, γ-, Bildung bei der Fetterhitzung 225(T)
–, Vorläufer 167
Lactoperoxidase, Milch 533
Lactose *300*(T), *529*
–, Abbau bei der Käsereifung 549
–, Enzymatische Analyse 141(A), 142
–, Enzymatische Hydrolyse 156
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Geschmacksschwellenwert 263(T)
–, Herstellung 556, 890(T), 906
–, Hydrolyse *300*
–, Hydrolyse im Milchprodukt 156
–, Konformation *299*
–, Löslichkeit 530(T), 889(A)
–, Mutarotation, pH-Abhängigkeit 529(A)
–, Physikalische Daten 530(T)
–, Relative Süßkraft 530(T)
–, Relativer Süßwert 263(T), 890(T)
–, Sandigkeit 544
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Struktur 529
Lactosefettsäureester 474
Lactosucrose, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
Lactosylceramid 184
Lactulose 300(T), 906
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
–, Relativer Süßwert 890(T)
–, Synthese 270, *271*
–, Verwendung 270
Lagerstabilität Phasenumwandlungstemperatur 7, 7(T)
Lakritze 911
Lamelle 188(A)
Laminaribiose, Honig *915*(T)
Laminarinase 341
Lamm, Fett, Aroma 377
Lampante 665
Languste 656
Lanthionin 40
Lariciresinol *860*, 862(T)
Lathyrismus, Neuro- 788, 809
Lathyrismus, Osteo- 809
Laugengebäck 462
–, Ornithino-imidazolinon 293(T)
Laurinsäure, Sensorische Eigenschaft 163(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
LD_{50}, Definition 481
Lebensmittel, Allergie, Definition 776
–, Aromastoff, Anzahl 366
–, Bestrahlungsnachweis 76
–, Erhitzung, Indikator 275
–, Flüchtige Verbindung, Anzahl 366
–, Gentechnisch modifiziert 146, 146(T)
–, Herkunftsbestimmung 883, 885
–, Isotopenanalyse 885, 885(T), 886(T)
–, Mutagene Verbindung 29(T)
–, Phasenumwandlung 5
–, Viskosität, Temperaturabhängigkeit 6
–, Wassergehalt 1
–, Zusatzstoff 440
Lebensmittelfarbstoff *439*(A), 455, 456(T)
Lebensmittel-Monitoring 488, 499
Lebensmittelverarbeitung, Reaktion von Protein 72
Lebensmittelvergiftung, Bakteriell 484, 485(T)
Leber, Chemische Zusammensetzung 611(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Leberwurst, Herstellung 618(A)

Lebkuchen, Teiglockerung 745
Lecithin *181*, 183
–, Analyse 185
–, Chemische Hydrolyse 182
–, HLB-Wert 183
–, Hydrolyse, Enzymatisch 193
–, Hydroxyliert 183
–, Roh, HPLC 183(A)
–, –, Zusammensetzung 183(A)
–, Synergistische Wirkung bei Antioxidans 221, 223
–, Vorkommen 182(A)
Leckhonig 912
Lectin, Agglutination 783
–, Spezifität 783(T)
–, Struktur 783
–, Toxizität 783
–, Vorkommen 783
Legumin 769
Legumin J, Aminosäuresequenz 773(T)
Leguminose, Stachyose, Hydrolyse 156
Leinöl 671(T), 673
Leinsamen, Allenoxid-Synthase (AOS) 213
–, Produktionszahl 660(T)
Leipziger Gose 932
Lenthionin *811*
Leucin *11*, 12
–, Biosynthese 386(A)
Leucoanthocyan, Kakaobohne 995
Leucoanthocyanidine, s.a. Proanthocyanidine
Leucrose 903
Leukoanthocyan, Kakaobohne 995, *995*, 995(T)
Lichenan, Konformation *303*
–, Hafer, Gerste 724
Lichtgeschmack, Bier 935
Liebermann-Burchard-Reaktion 235, 236(A)
Liesenschmalz 663
Ligase, Definition 99
Lignan 860, 862(T)
Lignin 852, 852(A)
Lignocerinsäure, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Lignocerinsäuretryptamid *993*
–, Kakaoschale 993
Ligustilid 812, *812*
Likens-Nickerson Apparatur 354(A), 354(T)
Likör 966
Likörwein 955
Limabohne, Blausäure 785(T)
–, Chemische Zusammensetzung 772(T)
–, Hydrolyse von Linamarin 785(A)
Limonade 883
Limonen *391*
–, Geruchsschwelle 347(T)
–, Oxidation 350(T)
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Limonen, (R)-, Aromaqualität 346(T)
–, Orangensaft, Aroma 863, 863(T)
Limonin 844, *844*
–, Bitterschwellenwert 264(A)
Limoninmonolacton 844, *844*
Limonoid, Biosynthese 844, *846*
Linalool *391*
–, Aroma, Kirsche 867
–, –, Zitronenöl 864
–, Basilikum, Aroma 1011, 1011(T)
–, Bier 931, 932(T)
–, Bockshornklee, Aroma 1009
–, Geruchsschwelle 361(T)
–, Glykosid *389*
–, Grüner Tee, Aroma 987(T)
–, Hopfen, Aroma 925, 925(T)
–, Ingwer, Aroma 1010
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
–, Schwarzer Tee 987, 987(T)
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Linalooloxid *389*, *391*
–, Bildung 389, *389*
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Linamarin *784*(T), 785(A)
–, Blausäurebildung 785(A)
Lindan 490, 494(A)
Lindenether, Honigaroma 917, *918*
Lineweaver-Burk-Diagramm, Ein-Substrat-Reaktion 123(A)
–, Enzymhemmung 131(A)
–, pH-Abhängigkeit 132(A)
–, Zwei-Substrat-Reaktion 126(A)
Linolelaidinsäure, Fetthärtung 678
–, Schmelzpunkt 169(T)
Linolensäure, Essentielle Fettsäure 165
–, Jodzahl 684
Linolensäure, α-, Autoxidation, Carbonylverbindung 207(T)
–, Autoxidation, Ethan 210
–, Autoxidation, Monohydroperoxid 196, 198(T)
–, Autoxidationsgeschwindigkeit, Relative 195(T)
–, Biosynthese 172, 173(A)
–, Enzymatisch-oxidative Spaltung 212
–, Fotometrische Bestimmung 171
–, Fotooxygenierung 198(T)

Linolensäure, Geschmack 167(T)
–, Hydroperoxyepidioxid 200
–, Induktionsperiode 195(T)
–, Partielle Hydrierung, Aromafehler 206
–, Pflanzenfett *162*, 162(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Linolensäure, γ-, Biosynthese 172, 173(A)
–, Geschmack 167(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Linolensäuremethylester, Autoxidationsgeschwindigkeit 210(A)
Linolsäure, Abbau zu Decadiensäureethylester, (E, Z)-2,4- 387(A)
–, Abbau zu Lacton 388(A)
–, Abnahme beim Fritieren 223(T)
–, Autoxidation 196
—, -–, Carbonylverbindung 207(T)
–, Autoxidation durch Peroxidase 203(T)
–, –, Monohydroperoxid 197(A), 198(T)
–, –, Pentan *207*, 209
–, Autoxidationsgeschwindigkeit 195(T), 203(T)
–, Biohydrierung 530, 531(A)
–, Biosynthese 172, 173(A)
–, E-Faktor 685(T)
–, Enzymatisch-oxidative Spaltung 212
–, Erhitzung, Aroma 225
–, Essentielle Fettsäure 165, 172
–, Fotometrische Bestimmung 171
–, Fotooxygenierung 198(T), 200, 201(A)
–, Geschmack 167(T)
–, Induktionsperiode 195(T)
–, Jodzahl 684
–, Lipid, Milch 530
–, Oxidation, β-, Aromastoff 385, 387(A)
–, Pflanzenfett *162*, *162*(T)
–, pK-Wert 168, 168(A)
–, Reaktion mit Lipoxygenase 211(A)
–, Reaktionspartner für Co-Oxidation 212(A)
–, Rohkaffee 972(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
–, Titrationskurve 168(A)
Linolsäuremethylester, Autoxidationsgeschwindigkeit 210(A)
Linse, Chemische Zusammensetzung 772(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Produktionszahl 770(T), 771(T)
–, Proteinaseninhibitor, Tierversuch 782(T)
–, Saponingehalt 787(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Lipase 191
–, Aktives Zentrum 191, 192(A)
–, Aktivierung, Ionen, Ca^{2+}- 191
–, Aktivierungsenergie 96(T)
–, Aktivitätsbestimmung 192
–, Hitzeinaktivierung 192, 192(T)
–, Kartoffel, Inaktivierung 138(A)
–, Milch 532
–, –, Inaktivierung 137(A)
–, *Penicillium roqueforti*, Substratspezifität 551(T)
–, pH-Optimum 132(T)
–, Schweinepankreas, Eigenschaft 191
–, Spezifität 96, 191(T)
–, Technische Anwendung 157
–, Unterscheidung von Esterase 191
–, Vorkommen 191, 191(T)
–, Weizen 717
–, Wirkungsweise 191
Lipid, Analyse 185
–, Apfel 843(T)
–, Autoxidation 193
–, Bausteine 161, 161(T)
–, Bindung von Aromastoffn 397, 398, 398(A)
–, Bindung, Weizenteig 726
–, Brennwert 161
–, Dichte 187
–, Doppelschicht 188
–, Dünnschichtchromatographie 185, 186(A)
–, Eidotter 573, 573(T)
–, Eigenschaft 161
–, Einfach 161(T)
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 161
–, Extraktion 185
–, Fisch 645
–, Gehalt, Brotsorte 757(T)
–, –, Gemüse 802(T)
–, –, Hülsenfrucht 772(T)
–, –, Roggenmehl 730(T)
–, –, Teigware 764(T)
–, –, Weizenmehl 730(T)
–, Gemüse 810
–, Getreidestärke 722(T)
–, HPLC 183(A)
–, Klassifizierung 161(T)
–, Löslichkeit 161
–, Milch 530, 530(T)
–, Obst 843, 843(T)
–, Peroxidation 193
–, Radiolyse 227, 227(A)
–, Rohkaffee 972(T)
–, Sphärosom, Weizenmehl 726
–, Tee 986

–, Weizen, Backeigenschaft 726(A)
–, –, Backverhalten 726
–, –, Löslichkeit 725, 725(A)
–, –, Zusammensetzung 722(T), 726(T)
Lipidperoxidation 193
–, Abbau von Aminosäure 217, 217(A), 218(T)
–, Beschleunigung durch Häm(in) 203
–, Beschleunigung durch Schwermetall 202
–, Bildung von Aldehyd 207, 207(A)
–, Hemmung 218
–, –, Pökelung 594, *594*
–, Indikator 206
–, Malondialdehyd 210, *210*
–, Nachweis 217
–, Nachweis *in vivo* 210
–, Start durch Superoxidradikalanion 204
–, Wasseraktivität 203
Lipochrome 243
Lipolyse, Butter 192(T)
–, Ion, Ca^{2+}- 191
–, Käsereifung 550, 551(A), 551(T)
–, –, Aroma 190
–, Milch 532
–, Milchfett 190
–, Nachweis 192, 687
–, Schokolade, Aroma 190
–, Voraussage der Lagerstabilität 192
Lipoperoxidase 214
–, Hafer 717(A), 718, *718*
Lipoprotein 186
–, Analyse 187
–, Bindungsverhältnis 186
–, Blutserum 188(T)
–, Eidotter, Zusammensetzung 188(T)
–, Klassifizierung 187
–, Milch 188(T)
–, Zentrifugation 187, 187(A)
Lipoprotein, α- 187, 188(T)
Lipoprotein, Prä-β- 187, 188(T)
Lipoprotein, β- 187
Lipovitellenin 573
Lipovitellin 571, 572(T)
Lipoxygenase 210, 211, 211(A)
–, Aktivierungsenergie 96(T)
–, Blanchierprozeß 138, 139(A)
–, Bleichmittel 477
–, Co-Oxidation von Carotinoid 212, 213(A)
–, Erbse, Inaktivierung 138(A)
–, –, Thermische Stabilität 138, 139(A)
–, Erdnuß, Inaktivierung 789(T)
–, Hafer 717(A), 718
–, Inaktivierung, Druck 140
–, Indikatorenzym 138
–, Kartoffel 138(A)
–, Kompetitive Hemmung 764(A)
–, Mechanismus der Katalyse 211, 211(A)
–, Mehlverbesserung 741, 741(A)
–, Reaktion mit Linolsäure 211(A), 212(T)
–, Reaktionsspezifität 212(T)
–, Spezifität 210
–, Weizen 718
Litchipflaume, Aromastoff 867
Livetin 571(A), 571(T), 573
LMW, Glutathion, Bindung 722
LMW-Untereinheit 706(T)
–, Aminosäurezusammensetzung 706(T)
–, Glutenin 704(A), 707
–, –, Aminosäuresequenz 711(T)
Lobry de Bruyn-van Ekenstein-Umlagerung 270, *270*
Lorbeerblatt, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Löslichkeit, Aminosäure 16, 16(T)
–, Fettsäure 170, 170(A)
–, Lactose 530(T)
–, Monosaccharid 261
–, Oligosaccharid 261
–, Protein 62
–, Zucker 889(A)
–, Zuckeralkohol 889(A)
Lösungsmittel, Extraktion von Aromastoffn 402
–, Extraktion von Ölsaat 667
Lotaustralin *784*(T)
Low Density Lipoproteins (LDL) 187
Low-linolenic, Soja 672(T)
Low-palmitic, Soja 672(T)
Low-saturate, Soja 672(T)
Lugdunam, Süßrezeptor, Modell 445(A)
Lumiflavin 423, *424*
Lumisterin 233(A)
Lunge, Chemische Zusammensetzung 611(T)
Lupeol *235*
Lupulon 924, *924*, 924(T)
Luputrion 925, *925*
Lutein *241*
–, Mais 727
Luteolin 859, *860*
Luteoxanthin *242*, 243(T)
Lutter 960, 961
Lyase, Beispiel 101(T)
–, Definition 99

Lycasin 905, *240*
–, Aromavorläufer 246(T)
Lycopin, Elektronenanregungsspektrum 243(T), 244(A)
–, Tomatensorte 239(T)
Lysin *11*, 13
–, Acetoacetylierung 68
–, Acylierung 67
–, –, Reversible 68
–, Alkylierung 66
–, Amidinierung 66
–, Aminoacylierung 67
–, Arylierung 67
–, Getreideart 697(T)
–, Guanidierung 66
–, Maleylierung 67
–, Modifizierung, *Maillard*-Reaktion 291
–, Reaktion an der α-Aminogruppe 24
–, Reaktion an der ε-Aminogruppe 18, 19, 24
–, Reaktion mit reduzierendem Zucker 72
–, Succinylierung 67
–, Synthese 33
–, Verlust durch Lipidperoxidation 218(T)
Lysin-Aldolase 119
Lysin-Lyase 110
Lysinoalanin 73, 74(T), 75(A)
–, Vorkommen im Lebensmittel 76(T)
Lysinonorleucin 597
Lysinpeptid 41
–, Bräunungsreaktion 41(A)
–, Supplementierung von Lebensmitteln 41
Lyso-Kephalin 182
Lyso-Lecithin, HLB-Wert 183
Lysophosphatid, Substrat für Phospolipase 193
–, Bier 931
Lysophospholipase 193
Lysozym 566(T), 566, *568*, 568(A)
–, Aminosäuresequenz 569(T)
–, Hydratation 140, 140(T)
–, Konformation 568(A)
–, Technische Anwendung 156
–, Turn, β- 53(T)
Lyxose 254(T), *255*

Macis, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Magerkäse 546
Magermilch 538
–, Chemische Zusammensetzung 555(T)
Magermilchpulver 545, 545(T)
–, Analytik 532
–, Produktionszahl 515(T)
Magnesium 434
–, Cofaktor von Enzym 106
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Menge im Organismus 432(T)
–, Vorkommen 433(T)
Maillard-Reaktion 72, 274
–, Acetylformoin, Bildung *281*, 282
–, *Amadori*-Verbindung 275, *276*, 277, *277*
–, Aminoredukton, Bildung 283, *285*
–, Anfangsphase 274
–, Bildung der *Schiffschen* Base 275, *276*
–, Bildung von Antioxidantien 221
–, Bildung von Imin 275, *276*
–, Bitterstoff 285, *285*
–, Desoxyoson, Bildung 277, *277*, *278*
–, Farbstoff 289, *289*, *290*
–, Folgeprodukt v. Prolin 278, *279*, 283, *284*, *285*
–, Gemüsetrocknung 294(A)
–, Glucosylamin, Bildung *276*
–, Halbacetal, Wasserabspaltung *286*, 287
–, Hemmung 152, 294, 294(A)
–, *Heyns*-Verbindung 275, *276*, 277, *277*
–, Kühlende Verbindung 443, 443(A)
–, Malzoxazin *279*, 280, *281*
–, Melanoidin 274
–, –, Bildung 289, *289*
–, Milcherhitzung 536
–, N-Glykosid 274
–, Produkt aus 1-Desoxyoson 280, *284*
–, Produkt aus 3-Desoxyoson 278, *279*
–, Produkt aus 4-Desoxyoson 285, *285*
–, Produktübersicht 274
–, Protein, Modifizierung 290
–, –, Quervernetzung *286*, 287
–, Pyranon, Bildung 280, *280*
–, Pyridin, Bildung 278, *279*
–, Pyridinderivat, Bildung 285, *286*
–, Pyrrol, Bildung 278, *279*
–, Pyrrolderivat, Bildung 285, *286*, *288*
–, Pyrrolinfarbstoff 289, *289*
–, Redox-Reaktion 287, *287*, 372, *372*, 374, 374(A)
–, Redukton, Bildung *282*, 283
–, *Strecker*-Reaktion 287, *288*
–, Wasseraktivität 4, 4(A)
Maillard-Verbindung, Chloriert 621
Mais, Abstammung 691(A), 692
–, Carotinoid 727
–, Chemische Zusammensetzung 695(T)
–, Lipoxygenase, Reaktionsspezifität 212(T)

–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, *Osborne*-Fraktion 697, 699(T)
–, Produkt 731
–, Produktionszahl 692(T)
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
–, Stärke, Gewinnung 321
–, Vitamingehalt 418(T)
–, Zeaxanthin 241
Maische, Bier 928
Maiskeimöl 669, 669(T)
–, Furanfettsäure 167(T)
–, Nachweis 685(T), 686(T)
–, Polymorphie 175(T)
–, Progesterongehalt 232(T)
–, Sterin, Vorkommen 233(T)
–, Tocopherolgehalt 238(T)
Majoran, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Malat, Enzymatische Analyse 142(T)
Malat-Dehydrogenase, Reaktion 142(T)
Maleinsäureanhydrid 67
–, Reaktion mit Protein 67
Malolaktische Gärung 947
Malondialdehyd, Bildung 210, *210*
–, Reaktion mit Protein 217
Maltit 265, 905
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
–, Relativer Süßwert 890(T)
Maltol, Aus *Amadori*-Verbindung *286*, 287
–, Bildung 283, *284*
–, Geruchsschwelle 347(T)
–, Maltose als Vorläufer 283
–, Sensorische Eigenschaft 367
–, Verwendung als Zusatzstoff 442
–, Vorkommen 367(T)
Maltonwein 958
Malto-Oligosaccharid, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
Maltopentaose *300*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Maltose *300*(T)
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Geschmacksschwellenwert 263(T)
–, Glykolspaltung *297*
–, Herstellung 890(T), 904
–, Honig 914, 914(T)
–, Hydrolyse *300*
–, Konformation *299*
–, Relativer Süßwert 263(T), 890(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Süßer Geschmack, Temperaturabhängigkeit 894(A)
Maltotetraose *300*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Maltotriit 905
Maltotriose *300*(T)
–, Honig *915*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Maltulose *300*(T), 905
–, Honig *915*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Malvaliasäure *669*
Malvidin 855, *855*, 855(T)
Malz, Dunkles 927
–, Extrakt, Bierherstellung 922
–, Hell 927
–, Herstellung 926
Malz, β-Amylase 155
Malzbier 932
Malzkaffee 982
Malzmehl, Teigherstellung 743
Malzwein 958
Malzwhisky 964(T), 965
Mandel, Bittere, Blausäure 785(T)
–, Chemische Zusammensetzung 839(T)
–, Entbitterung 910
–, Gebrannte 909
–, Öl, Tocopherolgehalt 238(T)
Mangan 436
–, Menge im Organismus 435(T)
Mango, Decalacton, γ-, ee-Wert 361(T)
–, Ethylenproduktion 872(T)
Manninotriose *300*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
– 265, *265*
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T), 907
–, Relativer Süßwert 263(T), 890(T)
Mannit, D-, Wein 949
Mannit, L- 907
Mannofuranose, α-D- 259(T)
Mannofuranose, β-D- 259(T)
Mannose *255*
–, Gleichgewichtsgemisch 259(T)
–, Isomerisierung 270, *270*
–, Relativer Süßwert 263(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Vorkommen 254(T)
Mannose, α-D-, Energieinhalt 258(T)

Mannose, β-D-, Energieinhalt 258(T)
Mannose, L- 907
Mannuronsäure 309
Maracuja 866
–, Decalacton, γ-, ee-Wert 361(T)
Marcapto-3-pentanon, 2-, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Margarine, Aromastoff 680
–, Färbung mit Palmöl 246
–, Herstellung 681
–, Modifikation des Fettkristalls 680
–, Nachweis 681
–, Phytosterol 232
–, Sorte 681(T)
–, Texturfehler 680
–, Umesterung des Rohstoffs 679
–, Verbrauch 662(T)
–, Zusammensetzung 679
Margarinsäure 165
–, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Marinade 653
Marmelade 878
–, Furcellaran 312
–, Pektin 320
Marzipan 909
–, Chemische Zusammensetzung 909(T)
–, Nachweis von Persipan 237
–, Rohmasse, Chemische Zusammensetzung 909(T)
Masa corn 396
Massenchromatogramm, Aromastoff 364(A)
Massenspektrum, Filberton 360(A)
Maté, Chemische Zusammensetzung 990
Mäuselton, Weinfehler 954(T), 955
Mayonnaise 681
Mazerierung, Obst 881
Meat Analog 90
Meat Extender 90
Medizinton, Weinfehler 954(T), 955
Meerrettich, Aromastoff 1010
Megastigmatrien, Passionsfrucht *866*
Mehl, Bleichung, Mechanismus 212
–, Lipid, Sphärosom 726
Mehlkörper, Getreide 695, 696(T)
Mehlverbesserung, Ascorbinsäure 738, 738(A), 739(A), 739(T), 740(T)
–, –, Reaktion 738, 739(A)
–, Azodicarbonamid 741
–, Bromat 740, 740(T)
–, Proteinasen 742
Meisenheimer-Addukt, Sterin 236
Meisenheimer-Komplex 21, 22
Melanoidin, Bildung 289, *289*
–, Kaffee 977
–, *Maillard*-Reaktion 274
Melasse 900(A), 902
–, Chemische Zusammensetzung 902
–, Psicose 255(T)
Melatonin 840, 841(T), *842*
Melezitose *300*(T)
–, Honig *915*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Melibiose *300*(T)
Membran, Biologisch 188, 188(A)
Membranfiltration, Fruchtsaft 882
Mengenelement 433(T)
–, Definition 432
Menhadenöl, Fettsäurezusammensetzung 662(T)
Menten-8-thiol, 1-p-, Grapefruitsaft, Aroma 864
Mentha-1,3,8-trien, p-, Petersilie, Aroma 1011, 1012(T)
Menthadien-7-al, 1,3-p- *392*
Menthan-8-thiol, 1-p-, Sensorische Eigenschaft *395*(T), 395
Menthantrien, 1,3,8-p- *1006*
Menthen-8-thiol, (R)-1-p-, Aromaqualität 346(T)
Menthol *391*
–, Absolute Konfiguration 389
–, Kühlschwelle 443
–, Synthese 403, *403*
Menthol, d-, Sensorische Eigenschaft 389
Menthol, l-, Sensorische Eigenschaft 389
Menthon *392*
Mercapto-2-butanon, 3-, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Mercapto-2-methylpentan, 1-ol, 3-, Bildung 814
–, Zwiebel 814
Mercapto-2-pentanon, 3-, Bildung 371, *371*
–, Fleischaroma 624(T)
–, Isotopenverdünnungsanalyse 362, 363(A), 364(A)
–, Reaktionsaroma 626, 626(T)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Mercapto-3-methylbutylformiat, 3-, Bier, Aromafehler 395
–, Kaffee 976(T)
–, Sensorische Eigenschaft 395(T)
Mercapto-3-pentanon, 2-, Bildung 371, *371*
Mercapto-4-methyl-2-on, 4-, Basilikum, Aroma 1011, 1011(T)
Mercapto-4-methyl-2-pentanon, 4-, Sensorische Eigenschaft *395*(T)

–, Grapefruitsaft, Aroma 864
Mercapto-4-methylpentan-2-on, 4-, Weinsorte 950, 951(T)
Mercuribenzoat, p- *70*
Merodesmosin 597
Meromyosin, H- 586(T), 587
Meromyosin, L- 586(T), 587
Mesaconsäure, Kaffee 974, *974*
Mesifuran *368*, 368(T)
–, Sensorische Eigenschaft 368(T)
Met 919, 958, 958(T)
Metallcarboxypeptidase 78(T)
Metall-Endopeptidase 78(T)
–, Mechanismus 76(A)
–, Spezifität 79, 80(T)
Metallion, Cofaktor von Enzym 106
Metallo-Aldolase 119, *120*
Metallo-Peptidase 79
Metallproteinase, Mechanismus 76(A), 79
Metasaccharinsäure, Bildung 272, 274
Metaweinsäure, Weinbereitung 945, 947
Methanol, Wein 949
Methanolyse, Triacylglycerid 175, *175*
Methanthiol, Camembert 560(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Kaffee, Lagerung 977(T)
–, Petersilie, Aroma 1011, 1012(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Methional 18
–, Abbau 370, *370*, 370(A)
–, Brotaroma 757(T), 758(T)
–, Camembert 560(T)
–, Enzymatische Bildung 395, *395*
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fischige Aromanote 647, 648(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Geruchsschwelle 361(T)
–, Milch, Sonnenlichtgeschmack 350(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Roggenbrot 761(T)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Methionin *11*, 13
–, Fruchtreifung 873
–, Getreideart 697(T)
–, Reaktion 71
–, *Strecker*-Reaktion 370, 370(A)
–, Sulfoniumderivate 71
–, Synthese 34
–, Verlust bei der Lebensmittelverarbeitung 26
–, Verlust durch Lipidperoxidation 218(T)
Methioninsulfon 26
Methioninsulfoxid 26, 71
–, Bildung 218(T)
Methioninsulfoximid 13, *13*
Methionol, Enzymatische Bildung 395, *395*
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Methoxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon, 4-, s. Mesifuran
Methoxy-2-methyl-2-butanthiol, 4-, Olivenöl, Aroma 666(T)
–, Sensorische Eigenschaft *395*(T)
Methoxy-2-methylbutan-2-thiol, Kaffeearoma 975
Methyl-(E)-2-hepten-4-on, 2-, s. Filberton
Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-β-carbolin-3-carboxylsäure, Wein 950, *950*
Methyl-2,4-nonandion, 3-, Bildung 201, 202(A)
–, Grüner Tee, Aroma 987, 987(T)
–, Heuartiger Aromafehler 1011, 1012(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Sojaöl, Aromafehler 670, 672(T)
Methyl-2-buten-1-thiol, 3-, Aromafehler, Bier 935
–, Bildung 373
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
–, Vorkommen 373
Methyl-2-hepten-4-on, 5-, Aromaqualität 346(T)
Methyl-3-furanthiol, 2-, Bildung 372, *372*, 373(A)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Isotopenverdünnungsanalyse 363, 363(A), 364(A)
–, Kaffee 976(T)
–, Oxidation 372, *372*
–, Reaktionsaroma 626, 626(T)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Methyl-3-mercaptobutylformiat, 3-, Aromafehler, Bier 935
Methyl-5-hepten-2-on, 6- *246*
Methylaminosäure, N- 20
Methylanthranilat, N- Weintraube 863
Methylbttersäure, 2-/3-, Brotaroma, Krume 758(T)
Methylbutanal, 2-, Bildung, Baguettekruste 759(A)
–, Biosynthese 385(A)
–, Brotaroma 757(T), 758(T)
–, Emmentaler 560(T)

Methylbutanal, 2-, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Kaffee 976(T), 977(T)
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Schwarzer Tee 987, 987(T)
–, Sensorische Eigenschaft 367(T)
Methylbutanal, 3-, Bildung, Baguettekruste 759(A)
–, Biosynthese 386(A)
–, Brotaroma 757(T), 758(T)
–, Camembert 560(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Kaffee 976(T), 977(T)
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Roggenbrot 761(T)
–, Schwarzer Tee 987, 987(T)
–, Sensorische Eigenschaft 367(T)
Methylbutanol, 3-, Bier 932(T)
–, Bildung, Vorteig *759*, 760(A)
–, Brotaroma, Krume 758(T)
Methylbuttersäure, 3-, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
Methylbuttersäureethylester, (S)-2-, Geruchsschwelle 387(T)
Methylbuttersäureethylester, 2-, Ananas 686(T)
–, Olivenöl, Aroma 666(T)
Methylbuttersäureethylester, 3-, Emmentaler 560(T)
–, Geruchsschwelle 387(T)
Methylbuttersäuremethylester, 2-, Ananas 686(T)
–, Geruchsschwelle 387(T)
Methylbutylacetat, 2-, Geruchsschwelle 387(T)
Methylbutylacetat, 3-, Geruchsschwelle 387(T)
Methylbutylamin, 2-, Sensorische Eigenschaft 382(T)
Methylbutylamin, 3-, Sensorische Eigenschaft 382(T)
Methylcafestol, 16-O-, Kaffee 974, *974*
Methylcellulose, Viskosität 314(T)
Methylcyclopropen, 1-, Ethylen-Antagonist 874
Methylencycloartenol, Vorkommen 233(T)
Methylencyclopropylglycin, 2- 831
Methylenglutaminsäure, 4-, Biosynthese *808*
Methylenprolin 838
Methylenreduktinsäure, Aus 1-Desoxyoson *282*, 283
–, Farbstoff, Bildung 289, *289*
Methyleugenol, Banane *863*
Methylfurfural, 5- 268, *268*, *269*
Methylglyoxal, Bildung *377*
Methylglyoxal-Lysindimer *293*
Methylhistidin, 1- 39
–, Fisch 645
Methylhistidin, 3- 39
Methylierung, Fettsäure 170, *171*
Methylisoborneol, Geruchsschwelle *351*
Methylisoborneol, 2-, Geruchsschwelle 361(T)
–, Kaffee, Aromafehler 977(T)
Methylketon, Bildung bei der Fetterhitzung 225, 225(T), 226(A)
–, Bildung durch Mikroorganismen 228, 229(A)
–, Blue Cheese 551(T)
–, Sensorische Eigenschaft 229(T)
Methyllanthionin 73, 74(T)
Methyllanthionin, β- 40, *40*
Methyloctansäure, 4-, Schaffleisch 625, 625(T)
Methyl-p-nitrobenzolsulfonat 70
Methylprolin, 4- 831
Methylpropanal, Biosynthese 386(A)
–, Brotaroma 757(T), 758(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Geruchsschwelle 347(T)
–, Kaffee 976(T)
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
–, Pommes frites 365(T)
–, Schwarzer Tee 987, 987(T)
–, Sensorische Eigenschaft 367(T)
Methylpropionsäureethylester, Geruchsschwelle 387(T)
–, Olivenöl, Aroma 666(T)
Methylpropionsäureethylester, 2-, Ananas 686(T)
Methylpropionsäuremethylester, Geruchsschwelle 387(T)
Methylpropylamin, 2-, Sensorische Eigenschaft 382(T)
Methylthioylamin, 3-, Sensorische Eigenschaft 382(T)
Methylthiol, Geruchsschwelle 347(T)
Methylthiopropylcyanid, Geruchsschwelle 814
Methylthiopropylisothiocyanat, Geruchsschwelle 814
–, Kohl, Aroma 814, *815*
Methyltridecanal, 12- 623, 624(T)
–, Bildung 624(T), 625, *625*
–, Fleischaroma 624(T)
Metmyoglobin 591, 592(A)

Michael-Addition, *retro*- 268, *269*
Michaelis-Konstante 122
–, Bestimmung 123
–, Enzymatische Analyse 143, 143(T)
–, Immobilisiertes Enzym 151
–, Kompetitive Hemmung 129
–, pH-Abhängigkeit 131, 132(A)
Michaelis-Menten, Kinetik von Enzymen 121
–, Allosterie 127, 128
Michael-Reaktion, *retro*- 277, *278*
Mikrobielle Aromen 402
Mikrobielles Lab 153
Mikroheterogenität, Glykoprotein 41
Mikroorganismen, Enzympräparate, Technische Anwendung 149(T)
–, Wachstum 134
–, –, Temperatur 137, 137(A)
Milch 514
–, Alkalische Phosphatase, Indikator 138
–, Aminosäurezusammensetzung 518(T)
–, Aromafehler 532
–, Aufrahmung 514
–, Bearbeitung 534
–, –, Übersicht 535(A)
–, Bittergeschmack 561
–, Caseinfraktion 518
–, Caseinmizellen 524, 525(A), 525(T), 527(A)
–, Cholesterinreduziert 556, 556(T)
–, Citronensäure 532
–, *Conjugated linoleic acid*, Milch 530, 531(A)
–, Dioxin 511(T)
–, Elektrische Leitfähigkeit 514
–, Entrahmt 538
–, Entrahmung 535
–, Enzym, Thermische Stabilität 137(A)
–, Enzyme 533, 534(T)
–, Erhitzung 535, 535(A)
–, –, Abtötung von Mikroorganismen 535(A)
–, –, Aromastoff 557
–, –, Keimzahlreduktion 136(A)
–, –, Reaktion 536
–, –, Thiaminabbau 136(A)
–, –, Vitamin 536
–, Fettsäurezusammensetzung 531(T)
–, Fetttröpfchen 530, 531(T)
–, Gangliosid *184*, 185, 532
–, Gefrierpunkt 514
–, Gewinnung der Käsemasse 547
–, Goitrogene Substanz 821
–, Hauptstrukturelemente 517(T)
–, Homogenisierung 532, 536
–, Kohlenhydrat 529
–, Konjugierte Linolsäure 165(T)
–, Konzentrierung 544
–, Lactoperoxidase 533
–, Lichtgeschmack 561
–, Lipase 532
–, Lipid 530(T)
–, –, Zusammensetzung 181(T)
–, Lipolyse 532
–, Lipoprotein 187, 188(T)
–, Membranprotein 531
–, Mineralstoff 532, 533(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Molkenprotein 519(T), 521(T), 523(T), 528
–, Orotsäure 532, *532*
–, Pasteurisation 535(A), 536
–, –, Furosin 291(T)
–, –, H_2O_2 153
–, Phenolischer Aromafehler 561
–, Phospholipid 182(A)
–, pH-Wert 517
–, Physikalisch-chemische Eigenschaft 514
–, Plasmalogen 182
–, Plasmin 533
–, –, Inaktivierung 561
–, Produktionszahl 515(T)
–, Progesterongehalt 232(T)
–, Protein 518, 519(T)
–, Redoxpotential 517
–, Reinigung 534
–, Roh, Haltbarmachung 533
–, Sonnenlichtgeschmack 350(T)
–, Spezifische Masse 514
–, *Stale-off-flavour* 375
–, Sterilisation 536, 537(A)
–, Teilentrahmt 538
–, Thermisierung 535
–, Tierart 517(T)
–, Trockenprodukt 545
–, –, Aromastoff 557
–, Trockensubstanz, Berechnung 514
–, Trocknung 545, 545(T)
–, Ultrahocherhitzung 535, 537(A)
–, –, Furosin 291(T)
–, Verarbeitung, Übersicht 538(A)
–, Verbrauchszahl 517(T)
–, Vitamin 532, 533(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
–, Xanthinoxidase 531
Milch, UHT-, Aromastoff 557, 557(T)
–, Pyrralin 292(T)

Milchanteil im Lebensmittel, Analytik 532, 533(T)
Milcheiweiß, Aufgeschlossen, Herstellung 554
Milchfett, Aromafehler 350(T)
–, Decalacton, γ-, ee-Wert 361(T)
–, Nachweis 685(T)
–, Oxofettsäure 167
–, Parfümranzigkeit 228
–, Verfälschung 686
–, Verzweigte Fettsäure 165
Milchprodukt, Mineralstoffgehalt 433(T), 538
–, Vitamingehalt 418(T)
–, Aromafehler 396, 560
–, –, Fruchtig 561
–, Furcellaran 312
–, Furosin, Vorkommen 291(T)
–, Malziger Aromafehler 561
–, Milchsäuregehalt 540(T)
–, Ranziger Geschmack 561
–, Säuglingsernährung 545
Milchpulver, Aromastoff 558
–, Furosin 291(T)
Milchsäure, Bildung im Sauerteig 746(A)
–, Camembert 560(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Fleisch 603
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Milchprodukt 540(T)
–, Milchsäurebakterien 540(T)
–, Synthese *460*
–, Zusatzstoff *460*, 461
Milchsäure, D-, Bildung 538, 540(T)
Milchsäure, L-, Bildung 538, 540(T)
Milchsäurebakterien 540(T)
–, Glucosestoffwechsel 539(A)
Milchsäuregärung, Gemüse 825
–, Sauerkraut 826
–, Schema 539(A)
Milchschokolade 1000(T)
–, Lipolyse 157
Milchsorte 537
Milchtrockenprodukt 545
–, Chemische Zusammensetzung 545(T)
Milchzucker 529, *529*
–, Herstellung 906
Milz, Chemische Zusammensetzung 611(T)
Mineralstoff 432
–, Bestimmung, NIR 728(T)
–, Bioverfügbarkeit 432
–, Fisch 647, 647(T)
–, Fleisch 604(T)
–, Gemüse 816, 817(T)
–, Hülsenfrucht 786(T)
–, Lebensmittelverarbeitung 438
–, Menge im Organismus 432(T)
–, Milch 532, 533(T)
–, Molke 555, 556(A)
–, Obst 869, 869(T)
–, Traubenmost 945
–, Verlust bei der Lebensmittelverarbeitung 433(T)
–, Verwendung als Zusatzstoff 441
–, Vorkommen 433(T)
–, Wein 950
–, Weizen 731(A)
–, –, Kornfraktion 696(T)
Mineralwasser 1021
–, Klassifizierung 1021(T)
Miraculin 450
Miso 791
Mixgetränk 966
Mixograph 735
Mizelle, Lipid 188(A)
Modifizierte Stärke, Gefrier-Tau-Stabilität 332
Modifiziertes Polysaccharid 307
Modifiziertes Protein 81
Mohnöl 671(T), 673
Möhre, Carotinoidgehalt 238(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
MOLD *293*
Molke, Chemische Zusammensetzung 555(T)
–, Elektrodialyse 556(A)
–, Entmineralisierung 555
Molkenprodukt 555, 555(T)
–, Chemische Zusammensetzung 555(T)
Molkenprotein 519(T), 521(T), 523(T), 528
–, Aminosäurezusammensetzung 518(T)
–, Denaturierung 535(A), 537(A)
–, Thermische Denaturierung 59, 59(A), 59(T), 60(A)
Molkenpulver 545(T), 555
–, Produktionszahl 515(T)
Molkesirup 555
Mollukskizid, Deifnition 489
Molybdän 437
–, Cofaktor von Enzym 108, *108*
–, Menge im Organismus 435(T)
Monellin 447
–, Aminosäuresequenz 449(T)
–, Konformation 447(T), 449(A)

–, Stabilisierung durch *Genetic Engineering* 449(A)
Monoacylglycerid 474
–, Herstellung 180, *181*
–, Hydrolyse, Enzymatisch 193, 193(T)
–, Komplexbildung mit Amylopektin 763(A)
–, Komplexbildung mit Amylose 763(A)
–, Physikalische Eigenschaft 181
–, Schmelzpunkt 181
–, Teigware 764
–, Trockenobst 876
Monodesmosid, Saponin 786
Monogalactosyldiacylglycerid *183*
Monohydroperoxid, Abbau, Enzymatisch 212
–, Abbau, Nichtflüchtiges Produkt 215(T), 216(A)
–, Analyse, HPLC 196, 198(A)
–, Bildung 195, 195(A)
–, Fragmentierung, β- 207(A)
–, Isomerisierung 198
–, Linolensäure, α-, 198(T)
–, Linolsäure 197(A), 198(T)
–, Lipoxygenase, Aktivierung 211
–, Ölsäure 197(A), 198(T)
–, Protonenkatalysierte Fragmentierung 209(A)
–, Reaktion mit Eisenion 216, 217(A)
–, Reaktion mit Häm(in)verbindung *203*, 204
–, Reaktion mit Protein 216
–, Reaktion mit Schwermetall 202, 203(T)
Monohydroxyaceton, Aldolkondensation *273*
Mononatriumglutamat 442
Monophenol, Enzymatische Hydroxylierung 108, 108(A)
Monosaccharid 252
–, Acetylierung 296, *296*
–, Anomerer Effekt 259, *259*
–, Basenkatalysierte Reaktion 270
–, Cyanhydrinsynthese 253, *254*
–, Dehydratisierung 268, *268*, *269*
–, Ether 297, *297*
–, Halbacetalbildung 253, *257*
–, Hygroskopizität 261
–, Kettenverlängerung 254, *254*
–, Konfiguration 253
–, Konformation 258
–, Konstitution 252
–, Kurzbezeichnung 255
–, Löslichkeit 261
–, Methylether *297*
–, Nitroalkansynthese 254, *254*
–, Nomenklatur 252, 255
–, Phasenumwandlungstemperatur 6(T)
–, Protonenresonanzspektrum 260, 261(A)
–, Reduktion 265
–, Reversion, Oxoniumkation 267, *268*
–, Reversionsprodukt 267, *268*
–, Säurekatalysierte Reaktion 267
–, Schmelzpunkt 6(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Stabilität 267, 891
–, Stammbaum 255(A), 256(A)
–, Süßer Geschmack 262, 263(T)
–, Trimethylsilylether 297, *297*
–, Veresterung 296, *296*, *297*
–, Vorkommen 254(T), 255(T)
–, Weizen 724(T)
Morchel, Geschmacksstoff 811
Moromi 791
Moschus Ambret *404*(T)
Most, Arabinose 944
–, Chemische Zusammensetzung 943, 943(T)
–, Galactose 944
–, Monosaccharid 944
–, Oligosaccharid 944
–, Ribose 944
–, Saccharose 944
–, Zuckergehalt 943, *943*
Mostgewicht 943
Mowrah-Butter 668(T)
Mozzarella, Aroma 559
MRL 482
MSG 442
MTCA 950, *950*
Muconsäure 464
Multidimensionale GC, Aromastoff 359
Multivitaminsaft 879, 879(T)
Mumme, Braunschweiger 932
Mungobohne, Chemische Zusammensetzung 772(T)
Murein Hydrolyse 156
Muschel 656(T), 657
–, Chemische Zusammensetzung 656(T)
Muskel, Amin 601
–, Aminosäurezusammensetzung 595(T)
–, ATP-Abbau 602
–, Bindegewebe 595
–, Dunkel, Fisch 642(A), 643
–, Enzym 586(T), 590
–, Farbstoff 590
–, Faser 580, 580(A), 584(A)
–, –, Lichtabsorption/Lichtstreuung 591
–, Freie Aminosäure 601

Muskel, Glatt 585
–, Hell, Fisch 642(A), 643
–, Herz 585
–, Kontraktiler Apparat 584, 585(A)
–, Kontraktion 585(A), 588, 589(A)
–, –, Modellversuch 589
–, Lösliches Protein 586(T), 590
–, Membranmaterial 594
–, Myofibrilläres Protein 586
–, Peptid 601
–, Postmortale Veränderung 602, 603(A)
–, Protein 586(T)
–, Purin, Postmortale Veränderung 602, 603(T)
–, Quergestreift 580, 580(A), 583(A), 584(A), 585(A)
–, Relaxation 585(A), 589, 589(A)
–, Rigor mortis 604
–, Titin 586(T), 587, 587(A)
–, Unlösliches Protein 586(T), 594
Mutagene Hetercyclen 27, 28(T), 29(T)
Mutagenes Amin, Bildung *30*(A)
–, Fleischextrakt 28
–, Gentoxisches Potential 29
Mutagenität 481
Mutarotation, Fructose, Temperaturabhängigkeit 894(A)
–, Geschwindigkeit 257, 258(T), 262, *262*
–, Lactose 529(A)
–, Mechanismus 257, *257*
Mutatoxanthin *242*, 243(T)
Mutterkorn 488
–, Vergiftung 488
Mutterkornalkaloid *486*, 486(T)
Muttermilch 254(T)
–, Chemische Zusammensetzung 517(T)
–, Dioxin 512
Mykotoxin *486*, 486(T), 488
–, Analytik 489
–, Risikoabschätzung 488, 488(T)
Myofibrille 582, 584, 585(A)
–, Fischmuskel 642(A), 643
–, Quellung 607
Myoglobin 590, 590(A), *591*, 591(A)
–, Dissoziation 593
–, Elektrophorese 627(A), 628(A)
–, Fisch 643
–, Lichtabsorption 591, 592(A)
–, NO-Komplex 593, 594(A)
–, Reaktion mit Monohydroperoxid 203, 203(T)
–, Reaktion mit Nitrit 593, 594(A)
–, Sauerstoffbindung 590, *591*, 591(A)
Myomer, Fischmuskel 642, 642(A)
Myomesin 586(T), 588
Myosepten, Fischmuskel 642, 642(A)
Myosin 586, 586(T), 587(A)
–, Aminosäurezusammensetzung 595(T)
–, Fisch 644(T)
Myrcen *391*
–, Hopfen, Aroma 925, 925(T)
–, Petersilie, Aroma 1011, 1012(T)
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Myricetin 859, 860
Myristicin *1004*
–, Petersilie, Aroma 1011, 1012(T)
Myristinsäure, Pflanzenfett *162*, 162(T)
–, Sensorische Eigenschaft 163(T)
Myristoleinsäure, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Myrosinase 812, 820
–, Rosenkohl, Blanchieren 815

Nahrungsfasern, s. Ballaststoff
Naphthochinon-4-sulfosäure, 1,2- 22
Naringenin 857, *857*, 858(T)
–, Indikator 885(T)
Naringin 857, 859(T)
–, Bitterschwellenwert 264(A)
–, Citrusfrucht 858(T)
–, Indikator 885(T)
Narirutin, Citrusfrucht 858(T)
Natamycin 467, *467*
Natrium 433
–, Definition 432
–, Fleischgeschmack 623(T)
–, Menge im Organismus 432(T)
–, Vorkommen 433(T)
Natriumbicarbonat, Zusatz bei Kondensmilch 544
–, Zusatzstoff 461
Natriumdihydrogenphosphat, Teiglockerung 745
Natronlauge, Zusatzstoff 461
Natto 792
NBD-Cl 21
NBD-F 21
NEDI 482
Nef -Reaktion *254*
Nektarine, Aromastoff 866
Nematizid, Definition 489
Neochlorogensäure 849, *849*
Neodiosmin, Citrusfrucht 858(T)
Neoeriocitrin, Citrusfrucht 858(T)
Neohesperidin 857, 859(T)

–, Citrusfrucht 858(T)
Neohesperidose *300*(T)
Neokestose *300*(T)
Neophytadien *1014*
Neotrehalose *300*(T)
Neoxanthin *242*
Neral, Aromaqualität 346(T)
–, Ingwer, Aroma 1010
–, Zitronenöl *864*
Nerol *391*
–, Geruchsschwelle 394(T)
Neroloxid *391*
–, Bildung *389*
Nervonsäure, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Net Protein Utilization 31
Netzwerk, Polymer 64
Neuraminsäure *184*
Neurolathyrismus 788, 809
Neurosporen, Absorptionsmaxima 243(T)
Neutrales Lipid, Definition 161
Neutralfett 172
Niacin 424, *424*
–, Bedarf 414(T)
–, Reis 731(T)
–, Verlust 412(T), 413(T)
Nichtenzymatische Bräunung 274
Nichtkompetitive Hemmung 130
Nicht-Stärke-Polysaccharid, Getreide 723
Nickel 437
–, Menge im Organismus 435(T)
Nickelkontakt, Herstellung 677
Nicotinamid-adenin-dinucleotid (NAD, NADH) *103*
–, Elektronenanregungsspektrum 104(A)
–, Obstreifung 872
–, Reaktion *103*, *111*
Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat (NADP) *103*
Nicotinsäureamid, Verlust 412(T), 413(T)
–, Vorkommen 418(T)
Nicotinsäureamid, s. auch Niacin 424, *424*
Niere, Chemische Zusammensetzung 611(T)
Nigerose *300*(T)
–, Honig *915*(T)
Ninhydrinreaktion 23, *23*
NIR 727, 727(A), 728(T)
Nisin 40, *40*, 467
Nitrat 466, 506
–, Fleisch 593
–, Käsereifung 549
–, Nitritpökelsalz 1016
–, Risikobewertung 506, 507(T)
–, Vorkommen im Lebensmittel 507(T)
Nitren 30, *30*
Nitrit 466, 506
–, Fleisch 593
–, Reaktion mit Myoglobin 593, 594(A)
–, Vorkommen im Lebensmittel 507(T)
Nitritpökelsalz 1016
Nitrosamid 508
Nitrosamin 466
–, Bildung *508*
–, Vorkommen 509(T)
Nitrosodimethylamin 509(T)
Nitrosopiperidin 509(T)
Nitrosopyrrolidin 508, 509(T)
–, Bildung *509*
Nitrosylchlorid 477
Nitrosylmyoglobin, Antioxidans 594, *594*
Nitrosylomyoglobin 593
Nizo-Verfahren, Butterung 543
N-Linienprotein 586(T), 588
No Observed Adverse Effect Level (NOAEL) 481
Nobiletin 859, 860, *860*
Noisette 910
Nomilin, Biosynthese *846*
Nonadienal, (E, E)-2,4-, Fisch, Aroma 647(T)
–, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Nonadienal, (E, Z)-2,6-, Gurke 815
–, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
Nonadienal, (Z, Z)-3,6-, Bildung, Enzymatisch 212(A), 213(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Nonadienal, 2, 4,6-, Haferflocke, Aroma 732
Nonalacton, γ-, Sensorische Eigenschaft 390(T)
Nonanal, Autoxidationsgeschwindigkeit 210(A)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Hopfen, Aroma 925(T)
–, Ölsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Nonanon, 2-, Sensorische Eigenschaft 229(T)
Nonen, 3-on, 1-, Bildung 540, *540*
–, Joghurt, Aroma 540
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Nonenal, (E)-2-, Brotaroma 757(T), 758(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Linolsäure, Autoxidation 207(T)

Nonenal, (E)-2-, Roggenbrot 761(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Nonenal, (E)-3-, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
Nonenal, (E)-6-, Aromafehler 350(T)
–, „Härtungs"-Geschmack 206
Nonenal, (Z)-2-, Apfel, Aroma 864, 865(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Olivenöl, Aroma 666(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Nonenal, (Z)-3-, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Nonenal, 2-, Autoxidationsgeschwindigkeit 210(A)
Nonulose, Vorkommen 255(T)
Nonulose, D-erythro-L-gluco-2- 255(T)
Nootkaton *394*
–, Geruchsschwelle 347(T)
–, Grapefruit, Schalenöl 864
Noradrenalin, Obst 841(T), *842*
Norbixin 246
Nordihydrocapsaicin *1013*
Norfuraneol, Aus 1-Desoxyoson 281, *282*
–, Farbstoff, Bildung 289, *289*
–, Geruchsschwelle, pH-Wert 369, 369(T)
–, Sensorische Eigenschaft 368(T)
Norharman *30*
Norisoprenoid, C_{13}-, Glykosid 245
Norisoprenoide, C_{13}-, 246
No-Time-Verfahren, Teigherstellung 748
NPU 31
Nucleotid, 5′- 442
Nudel, Furosin 291(T)
–, Aroma 910
–, Herstellung 910
Nuß-Nugat-Creme 910
Nußrohmasse 910
Nylandersche Reaktion 270

Obacunon, Biosynthese *846*
Obergärung, Bier 930
Obst 831
–, Adstringierender Geschmack 850, 853
–, Amin 840, *840*, 841(T)
–, Analyse 883, 884(T), 885(T), 886(T)
–, Aromastoff 862
–, Art, Übersicht 832(T)
–, Ascorbinsäuregehalt 868(T)
–, Biotin 869
–, Carotin, β- 869
–, Carotinoid 843, 844(T)
–, Chemische Zusammensetzung 831, 839(T)
–, Einlegen in Alkohol 877
–, Entsaftung 880
–, Enzym 831
–, Enzymatische Bräunung 862
–, Enzymatische Verflüssigung 880
–, Erhitzen 875
–, –, Aromaveränderung 867(T)
–, Esterbildung 385
–, Ethylenbildung 869(A)
–, Flavanon 858(T)
–, Flavon 859, 860
–, Flavonol 860(T)
–, Freie Aminosäure 831, 840(T)
–, Gefrieren 877
–, Klimakterium 869
–, Kohlenhydrat 840
–, –, Gehalt 839(T), 842(T)
–, Kühlen 874
–, Lagerung, Kontrollierte Atmosphäre 874, 875(T)
–, Lignin 852, 852(A)
–, Lipid 843, 843(T)
–, Mineralstoff 869, 869(T)
–, Organische Säure 845, 845(T)
–, Pantothensäure 869
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
–, Phenolische Verbindung 847
–, pH-Wert 839(T)
–, Produktionszahl 835(T)
–, Protein 831
–, Protopektin 871, *871*
–, Pürree, Herstellung, Cellulase 156
–, Reifung 869
–, –, Phenolcarbonsäure 851
–, Reifungsbeschleunigung 872
–, Saft, Enzymatische Klärung 157
–, –, Trübung 157, 862
–, Schutz vor Austrocknung 189
–, Sortedifferenzierung 831, 840(A), 841(A)
–, Triterpenoid 844
–, Trocknung 875
–, Verwendung, Übersicht 832(T)
–, Vitamin 867
–, Zuckeralkohol 842
–, Zuckergehalt 842(T)
–, Zuckern 877
Obstbranntwein 961
–, Benzaldehydgehalt 961
–, Blausäuregehalt 962
Obstgeist 962
Obstkonserve 876

Obstprodukt 875
–, Fruchtmark 877
–, Fruchtnektar 881
–, Fruchtpülpe 877
–, Fruchtpulver 882
–, Fruchtsaft 879
–, Fruchtsaftgetränk 883
–, Fruchtsaftkonzentrat 881
–, Fruchtsirup 882
–, Gelee 878
–, Konfitüre 878
–, Marmelade 878
–, Pflaumenmus 878
–, Sensorische Bewertung 263, 264(A)
–, Sterilkonserve 876
–, Tiefgefrorenes Obst 877
–, Trockenobst 875
–, Verfälschung, Nachweis 885, 885(T)
Obstwein 958
Obtusifoliol *235*
Ochratoxin *487*
Ochratoxin A 486(T), 488
Ocimen, cis- *391*
Ocimen, trans- *391*
Octadien-2-on, (E, E)-3,5-, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Octadien-2-on, (E, Z)-3,5-, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Octadien-2-on, 3,5- Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
Octadien-3-hydroperoxid, (Z)-1,5-, 207(T)
Octadien-3-on, (Z)-1,5-, Autoxidation, Linolensäure, α-, 207(T)
–, Bildung, Enzymatisch 212(A), 213(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fische Aromanote 647, 648(T)
–, Grüner Tee, Aroma 987, 987(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
–, Linolensäure, α- Autoxidation 207(T)
Octalacton, δ-, Geruchsschwelle 388(T)
Octalacton, γ-, Geruchsschwelle 388(T)
Octanal, Fleischaroma 624(T)
–, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Ölsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Octandion, 2,3-, Furanfettsäure, Peroxidation 200
Octanon, 2-, Sensorische Eigenschaft 229(T)
Octen-3-hydroperoxid, 1-, Autoxidation, Linolsäure 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Octen-3-ol, 1-, Aromaqualität 346(T)
–, Bildung, Enzymatisch 212(A), 213(T)
–, Camembert 560(T)
–, Pilzaroma 811
Octen-3-on, 1-, Brotaroma 757(T), 758(T)
–, Emmentaler 560(T)
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Fleischaroma 624(T)
–, Joghurt, Aroma 540
–, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Pilzaroma 811
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Octenal, (E)-2-, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Octenal, (Z)-2-, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Octopamin, Obst 841(T), *842*
Octulose, Vorkommen 255(T)
Octulose, D-glycero-D-manno-2- 255(T)
Octylacetat, Geruchsschwelle 387(T)
Octylgallat *221*
Oechsle-Grad, Definition 943
Ofentrieb 747, 748(A)
Off-flavour, Fleisch 626, 626(T)
–, Milch 375
Off-flavour, s. auch Aromafehler
Oleanolsäure *235*
Oleomargarin, Fettsäurezusammensetzung 165
–, Gewinnung 660
Oleoresin, Aus Paprika 246
Oleostearin, Gewinnung 660
Olestra 477
Oleuropein *827*
Oleylalkohol *189*
Oligofructose 338
Oligosaccharid, Bifidogen 895
–, Definition 252
–, Fettsubstitut 477
–, *Food-grade* 889
–, Glykolspaltung *297*
–, Honig 915(T)
–, Hydrolyse 299
–, Hygroskopizität 261
–, Kakaobohne 994
–, Konformation 298
–, Kurzbezeichnung 298
–, Löslichkeit 261
–, Nomenklatur 298
–, Phasenumwandlungstemperatur 6(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Struktur 298
–, Strukturaufklärung 299

Oligosaccharid, Süßer Geschmack 262, 263(T)
–, Vorkommen 300(T)
–, Weizen 724(T)
Olive, Alkalibehandlung 461
–, Produktionszahl 660(T)
Olive, s. auch Tafelolive
Olivenöl 664, 664(T)
–, Analyse, HPLC 178(A)
–, Analytik 665, 666(T), 686, 686(A)
–, Aromastoff 665, 666(T)
–, Chemometrie 687
–, Cold-Index 665
–, Diacylglycerid 665
–, Fettsäureverteilung 179(T)
–, Nachweis 685(T), 686(T)
–, Oleanolsäure *236*
–, Pektinolytisches Enzym 157
–, Polymorphie 175(T)
–, Produktionszahl 660(T)
–, Qualität, Säuregehalt 665
–, Qualitätsunterschied, Analytik 686(A), 687
–, Qualitätsverlust, Nachweis 665
–, Sorte 665
–, Squalen 230
–, Tocopherolgehalt 238(T)
–, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
–, Verfälschung 685
–, Vorkommen von Sterin 233(T)
Ölsaat, Fettgewinnung 666
Ölsäure, Abbau zu Lacton 388(A)
–, Autoxidation 196
–, –, Carbonylverbindung 207(T)
–, –, Monohydroperoxid 197(A), 198(T)
–, Autoxidationsgeschwindigkeit 195(T)
–, Fotooxygenierung 198(T)
–, Geschmack 167(T)
–, Induktionsperiode 195(T)
–, Jodzahl 684
–, Konfiguration *168*
–, Molekülgeometrie *168*
–, Pflanzenfett *162*, *162*(T)
–, Schmelzpunkt 169(T)
–, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Önanthsäure, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
OPA 23
Optimum, pH-, Katalase, Weizen 718
–, Peroxidase 718
–, Amylase, Weizen 716(T)
Orange, Aromastoff 863, 863(T)
–, Carotinoid 243(T)
–, Ethylenproduktion 872(T)
–, Lagerung, Aroma 864
–, Oxocarbonsäure-Decarboxylase 384(T)
–, Saft, Aromaveränderung 864
Orangeat 877
Orangensaft, Aromafehler 350(T), 382
–, Umlagerung von Epoxycarotinoid 248
–, Verfälschung 885(T)
–, –, Nachweis 243, 883, 884(T), 885(T)
–, Zuckerung, Nachweis 886, 886(T)
–, Zusammensetzung, Richtwert 884(T)
Oregano, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Organische Säure, Fleisch 602
Ornithin 73, 75(A)
–, *Strecker*-Reaktion 376, *376*
Ornithinoalanin 73, 74(T)
Ornithino-imidazolinon 292, *292*, 293(T)
Orotsäure, Biosynthese 532, *532*
–, Milch 532, *532*
Oryzanal, γ- 682
Osborne-Fraktion, Getreide 697, 699(T)
–, Hülsenfrucht 769, 772(T)
Osteolathyrismus 809
Ovalbumin 566(T), 566, *567*
–, Plasteinreaktion 87(A)
–, S-, Ei, Lagerung 567
Ovoglobulin 568
Ovoinhibitor 566(T), 568
Ovomakroglobulin 566(T)
Ovomucin 568
Ovomucoid 567
Ovotransferrin 566(T), 567
Oxalyl-2,3-diaminopropionsäure 788, 804(T)
Oxalyl-2,4-diaminobuttersäure 804(T)
Oxathian, Passionsfrucht 866, *866*
Oxathiazinondioxid, Struktur und Geschmack 452, *452*
Oxazolinon 19
Oxen *203*, 204
Oxidation, β-, Seitenweg 228, 229(A)
Oxidation, Phenolische Verbindung, Enzymatisch 862
Oxidoreductase, Beispiel 101(T)
–, Nomenklatur 99
Oxim, Geschmack 452
Oxocarbonsäure-Decarboxylase, Substratspezifität 384(T)
Oxofettsäure 167, *167*
–, Bildung bei der Lipidperoxidation 215(T), 216(A)
Oxophytadiensäure, 12- *214*

Oxopropanal, 2-, Bildung 271, *272*, *273*
Oxymyoglobin 592, 592(A)
–, Stabilität 593
Oxystearin 449(T)
Oxytetracyclin 467
Ozonung, Trinkwasser 1019

Paddyreis 731
Pains 619
PAK 504, *504*
Palatinit 903, *903*, 907, 907(T)
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
Palatinose *300*(T)
–, Herstellung 890(T), 903, *903*
–, Spezifische Drehung 262(T)
Palatinose-Oligosaccharid Herstellung 890(T)
Palmitinsäure, Humanmilch 179
–, Pflanzenfett *162*, 162(T)
–, Säuglingsnahrung 179
–, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Palmitoleinsäure, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
Palmkern, Produktionszahl 660(T)
Palmkernfett 667(T), 668
–, Parfümranzigkeit 228
–, Polymorphie 175(T)
–, Vorkommen von Sterin 233(T)
Palmöl 664(T), 665
–, Fettsäureverteilung 179(T)
–, Fraktionierung 679(T)
–, Nachweis 686(T)
–, Produktionszahl 660(T)
–, Thermische Bleichung 675
–, Tocopherolgehalt 238(T)
–, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
–, Verfälschung 666
–, Vorkommen von Sterin 233(T)
Palmzucker 901
Paniermasse, Alkylcellulose 335
Panose *300*(T)
–, Honig *915*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Pantothensäure 425, *425*
–, Bedarf 414(T)
–, Obst 869
–, Vorkommen 418(T)
Panzerwange 640
Päonidin 855, *855*, 855(T)
Papain 78(T), 79
–, Aktives Cystein 118
–, Fleisch 615
–, pH-Optimum 132(T)
–, Spezifität 80(T)
Paprika, Abbau von Capsanthin 245(A)
–, Bildung von Pyrazin 396
–, Glutathion 39
–, Oleoresin 246
–, Scharfer Stoff 1012, 1013(T)
Paramyosin, Fisch 644, 644(T)
Paraquaytee 990
Parasorbinsäure 464, *464*
Parathion 490, 491(T), 495(A)
Parboiling-Verfahren 732
Parfümranzigkeit 228
–, Auftreten 667
Parinarsäure, Struktur, Schmelzpunkt 166(T)
–, UV-Absorption 170(A)
Passionsfrucht, Aromafehler 350(T)
–, Aromastoff 246(T), 866, *866*
Pastete 619
Pasteurisierung, Fruchtsaft 880
–, Milch 535(A), 536
Patulin 486(T), *487*
–, Bestimmung 489
Pauly-Reagenz 26
PCB 501, *503*
PCR 145
–, Prinzip 146, 146(A)
PDB 885(T)
Pektin 254(T), 319, *319*
–, Bindung von Polyphenol 871
–, Eliminierungsreaktion *320*
–, Gehalt, Obst 839(T)
–, Gelfestigkeit 318(A)
–, Gelierzeit 320(T)
–, Hülsenfrucht, Kochprozeß 792
–, Konformation *302*
–, Obstreifung 871
–, Viskosität 314(T)
Pektinesterase 339, *340*, 340(T)
–, Citrussaft 157
–, Hülsenfrucht 792
–, Kompetitive Hemmung 157, 157(A)
Pektinlyase 340, *340*, 340(T)
Pektinmethylesterase, Inaktivierung, Druck 140
Pektinolyse, Enzym 339
–, –, Technische Anwendung 157
–, –, Übersicht 340(T)
–, Fruchtnektar 881
Pektinsäure, Bildung im Citrussaft 157
Pelargonidin *855*, 855(T)
Pelargonsäure, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)

Pellagra 425
Pentadien, 1,3-, Aromafehler 464
Pentagalloyl-D-glucose 850, *851*
Pentan, Linolsäure, Autoxidation *207*, 209, 210
Pentanal, Linolsäure, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Pentandion, 2,3-, Fisch, Aroma 647(T)
–, Geruchsschwelle in Mischung 348(T)
–, Kaffee 976(T), 977(T)
Pentanon, 2-, Sensorische Eigenschaft 229(T)
Penten-3-on, 1-, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Pentenal, (E)-2-, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Pentenal, (Z)-2-, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
Pentofuranose, α-D- *257*
Pentofuranose, α-L- *257*
Pentofuranose, β-D- *257*
Pentofuranose, β-L- *257*
Pentosan, Bestimmung, NIR 728(T)
–, Enzymatischer Abbau 156
–, Getreide 723, 723(A)
–, Löslichkeit 723
–, Oxidative Vernetzung 724(A)
–, Struktur 723(A)
Pentosidin 293, *293*, 293(T), 589, *599*
–, Bildung 293, *294*
–, Vorkommen 293(T)
Pentyl-α-pyron, 6-, Geruchsschwelle 388(T)
–, Pfirsicharoma 866, *866*
Pentylacetat, Geruchsschwelle 387(T)
Pentylfuran, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Pentylpyridin, 2-, Bildung 377, *378*
–, Geruchsschwelle 377, 789
–, Sojaprodukt 789
Pepsin 78(T), 79
Pepsin, pH-Optimum 132(T)
–, Spezifität 45(A), 80(T)
Pepstatin 81
Peptid 36
–, Bindung an Träger 46, *46*
–, Bitterer Geschmack 37, 38(T)
–, Dissoziationskonstante 37(T)
–, Gasphasensequenzierung 46
–, Geschmacksschwellenwert 37(T)
–, HPLC 44
–, Isoelektrischer Punkt 37(T)
–, Kette, Diederwinkel z, w 49, 49(A)
–, –, Faltung 55
–, –, Gestreckt 49, 49(A)
–, –, Konformation 49, 49(A)
–, Muster, Käsereifung 551, 552(A), 553(T)
–, Nomenklatur 36
–, Salziger Geschmack 39, 39(T)
–, Sequenzanalyse 22, 46
–, Struktur und Geschmack 37, 38
–, Süßer Geschmack 38, 38(T), 453
–, Synthese 36
–, –, Schutzgruppe 18, 19, 36
Peptidase 78, 78(T)
–, Anwendung bei der Fleischreifung 153
–, Einteilung 78(T)
–, pH-Optimum 154(T)
–, Stabilität, pH-Bereich 154(T)
–, Technische Anwendung 153
–, Technisches Präparat 153, 154(T)
Peptidase, Endo-, Asparaginsäure- 79
–, Metallhaltige, Mechanismus 76(A), 79
–, Spezifität 79, 80(T)
Peptidbindung, Konfiguration 48
Peptidyldipeptidase 78(T)
Peptidylprolyl-cis/trans-Isomerase 49
PER 31
Perilla-Aldehyd, Oxim 452, *452*
Perillalkohol *392*
Perimysium 580, 580(A), 583(A)
Perjodat, Glykolspaltung 297
Perlwein 957
Peroxidase, Autoxidation von Linolsäure 203(T)
–, Blanchierprozeß 133
–, Elektronenanregungsspektrum 105(A)
–, Geschwindigkeitskonstante 123(T)
–, Inaktivierung, Druck 140
–, Kartoffel 138(A)
–, Mechanismus 105, 105(A)
–, Milch 137(A)
–, Prosthetische Gruppe 105
–, Reaktion 142(T)
–, Reaktivierung 138
–, Thermische Inaktivierung, Erdnuss 789(T)
–, Weizen 718
Peroxidzahl, Fett 688
–, Fritiertes Fett 224, 224(T)
Peroxynitrit, Bildung 205
–, Reaktion 205
Peroxyradikal, Bildung 195, 195(A)
–, Reaktion 195, 195(A), *197*, *198*
Persipan 910
Persistenz 503

Pestizid, Abtrennung bei der Fettraffination 676(T)
–, Analytik 497(T), 498, 499(T)
–, Definition 489
–, Dosierung 496, 496(T)
–, Natürlich 500
Petersilie, Aldose 254(T)
–, Aromastoff 1011, 1012(T)
–, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
–, Chlorophyll 818(T)
–, Glutathion 39
–, Heuartiger Aromafehler 1011
–, Trocknung, Aroma 1011, 1012(T)
Petunidin 855(T)
Pfeffer, Aroma, Stabilität 1006, 1008(T)
–, Aromafehler 396, 396, 1006
–, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
–, Fermentation, Aromafehler 1008
–, Scharfer Stoff 1013(T)
–, Schwarz, Aromastoff 1006, 1008(T)
–, Weiß, Aromastoff 1006, 1008(T)
Pferdefleisch 610
Pferdemilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
Pfifferling, Octen-3-ol, 1-, ee-Wert 361(T)
Pfirsich, Allergen 777(T)
–, Aromastoff 866
–, Carotinoidgehalt 238(T)
–, Decalacton, γ-, ee-Wert 361(T)
–, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
–, Kernöl, Tocopherolgehalt 238(T)
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
Pflanze, C_3- 886, 886(T)
Pflanze, C_4- 886, 886(T)
Pflanzengummi, Aldosen 254(T)
Pflanzenphenol 847
–, Biosynthese 860, *861*
Pflanzenschutzmittel (PSM) 489
–, Analytik 497(T), 498
–, –, Ergebnis 497(T), 498, 499(T)
–, –, Metabolit 498
–, Aufwandmenge 496, 496(T)
–, Ernteverlust 489
–, Höchstmenge 489
PflanzlichesLebensmittel, Enzymatischer Aufschluß 156
Pflaume, Aromastoff 867
–, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Pflaumenmus 878
Pflümliwasser 962
PGPR 475, *475*
Phäophorbid 817, 818(T)
Phäophytin 817, 818(T)
–, Fettbleichung 675, 675(A), 675(T)
–, HPLC 819(A)
Phasenumwandlung, Kinetik 5
–, Temperatur 5, 5(A), 5(T), 6(A), 6(T), 7
–, Temperatur, Lagerstabilität 7, 7(T)
Phaseolin, Aminosäuresequenz 775(T)
PHB-Ester 463
Phellandren, α- *391*
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Phellandren, (S)-α-, Dillkraut, 1009, 1009(T)
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
Phellandren, β- *391*
–, Petersilie, Aroma 1011, 1012(T)
Phenol, Wirkung als Antioxidans, pH-Wert 220
Phenol, 2-Methoxy-4-vinyl-, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Phenol, 4-Ethyl-, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Phenol, 4-Vinyl-, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Phenolase 108
Phenolcarbonsäure, Obst 848(T), 849, 850(T), 851
Phenole, Antioxidative Aktivität 220, 2221(T)
–, Aromastoff 382
–, Geruchsschwelle 381(T)
Phenolische Säure, Pyrolyse 383(T)
Phenolische Verbindung, Analytische Bedeutung 885, 885(T)
–, Kakaobohne 994, 995(T)
–, Metallkomplex 862
–, Obst 847, 848(T)
–, –, Geschmack 860
–, Oxidation 862
–, Polymerisation, Rotwein 950
–, Proteinkomplex 862
–, Tee 984, 985(T), 986(T)
–, Wein 949
Phenoloxidase 862
–, Hülsenfrucht 792
–, Kartoffel 138(A)
Phenoloxidase, s. auch Polyphenoloxidase
Phenyl-2-thiohydantoin, 3- 22
Phenylacetaldehyd, Aromafehler, Bier 935
–, Honigaroma 917
Phenylacetat, Camembert 560(T)

Phenylalanin *11*, 13
–, Synthese 34
–, UV-Absorption 17(A)
Phenylalaninfreie Diät 88, 88(A), 89(T)
Phenylendiisothiocyanat, p- 46, *46*
Phenylessigsäureethylester, Invertzuckercreme 919
Phenylethanal, 2-, Geruchsschwelle 347(T)
–, Sensorische Eigenschaft 367(T)
Phenylethanol, 2-, Bier 932(T)
–, Bildung, Vorteig *759*, 760(A)
–, Brotaroma, Krume 758(T)
–, Camembert 560(T)
Phenylethylacetat, Geruchsschwelle 387(T)
Phenylethylamin, 2-, Sensorische Eigenschaft 382(T)
Phenylethylcyanid, Geruchsschwelle 814
–, Kohl, Aroma 814, *815*
Phenylethylthiocyanat, Geruchsschwelle 814
–, Kohl, Aroma 814, *815*
Phenylisothiocyanat 22, 46
Phenylmethansulfonylfluorid 78
Phenylphenol, o- 467
Phlobaphene 997
Phloridzin *859*
–, Indikator 885(T)
pH-Optimum, Enzym 131, 132(T)
Phosphat, Fleischgeschmack 623(T)
–, Menge im Organismus 432(T)
–, Zusatz bei Kondensmilch 544
Phosphatase, Alkalisch, Indikator 138
–, –, Milch 137(A), 535(A)
–, Milch, Reaktivierung 138
–, Saure, Honig 914
Phosphatid, Definition 161(T)
Phosphatidylcholin *181*
Phosphatidylethanolamin *181*
–, Vorkommen 182(A)
Phosphatidylglycerin *182*
Phosphatidylinosit *181*
Phosphatidylserin *181*
–, Vorkommen 182(A)
Phosphatstärke 332
Phosphofructokinase, Allosterische Regulation 127
Phospholipase A_1 193
Phospholipase A_2 193
Phospholipase B 193
Phospholipase C 193
Phospholipase D 193
Phospholipase, Getreide 717
–, Spezifität 193
Phospholipid, Dissoziation 182
–, Hydrolyse 182, 193
–, Löslichkeit 182
–, Milch 530
–, Synergistische Wirkung bei Antioxidans 221, 223
–, Vorkommen 181, 182(A)
Phosphoprotein 13, 41, *41*
–, Casein 518
–, –, Aminosäuresequenz 520(T)
Phosphoprotein, Phosvitin 572, *572*
Phosphor 434
–, Vorkommen 433(T)
–, Saures Salz, Zusatzstoff 461
Phosphorsäure, Synergistische Wirkung bei Antioxidans 223, 223(T)
–, Zusatzstoff 461
Phosvitin 570, 571(T), 572, *572*, 572(T)
Photosynthesetyp 886, 886(T)
Phthaldialdehyd, O- 23
Phthalid, Sellerie 812, *812*
Phthalylaminosäure, N-, 18
pH-Wert, Eiklar 565
–, Obst 839(T)
Phyllochinon 417
Phyllodulcin 450, *450*
Physikalische Raffination, Rohöl 675
Phytadien 1014
Phytan 230
Phytansäure 165
–, Struktur 164(T)
Phytase, Aktivität, Getreide 718(T)
–, Hülsenfrucht 792
–, Weizen 717, 718
Phytat 449(T)
–, Gehalt, Getreide 718(T)
–, Hydrolyse 718
Phytin, Weizen *718*
Phytoen *239*
–, Absorptionsmaximum 243(T)
–, Orange 243(T)
–, Tomatensorte 239(T)
Phytoestrogen 786
Phytofluen *239*
–, Absorptionsmaximum 243(T)
Phytoglykolipid 184
Phytol, Dehydratisierung *1014*
Phytomenadion 417, *421*
Phytomenadion, s. auch Vitamin K_1
Phytosphingolipid 185

Phytosphingosin 184, 185
–, Strukturbestimmung 186, *186*
Phytosterol, Definition 232
–, Eigenschaft 232
Picrocrocin *1010*
Pigmentzellen, Kakaobohne 994, 994(A)
Pilsener Bier, Aromastoff 931, 932(T)
Pilz, Agaritin 809
–, Aromastoff 811
Pilzbefall, Indikator 232
Pimaricin 467, *467*
Piment, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Pinen, α- *392*
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
Pinen, β- *392*
–, Pfeffer, Aroma 1006, 1008(T)
Ping-Pong-Mechanismus, Enzyme 125
Pinoresinol *860*, 862(T)
Piperanin *1013*
Piperin *1013*
Piperonylisobutyrat, Sensorische Eigenschaft *404*(T)
Piperylin *1013*
Pistazie, Chemische Zusammensetzung 839(T)
Plasmalogen 182, *182*
Plasmin 78
–, Milch 533, 561
Plastein, Aminosäurezusammensetzung 87(A)
–, Geschmack 88, 88(T)
–, Phenylalaninfrei 88, 88(A), 89(T)
Plasteinreaktion 85, 86(A), 86(T)
–, Einstufige 89(A)
Plattfisch 641
Pökelfarbstoff, Stabilität 594
Pökelung, Fleisch 593, 594(A), 614
–, Rohwurst 617
Polares Lipid, Definition 161
Polyalkohol 907, 907(T)
Polyamid, Klärhilfsmittel 478
Polyamin, Anti-Seneszens 874
Polychlorierte Biphenyle (PCB) 501, *503*
Polycyclen, Abtrennung bei der Fettraffination 676(T)
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff (PAK) 504, *504*
Polydatin, Wein 949(T)
Polydextrose 905
Polyensäure, ω-3-, Fisch 646, 646(T)
Polygalacturonase 340, 340(T)
Polyglycerin-Polyrinoleat 475, *475*
Polyglycin, Konformation 51(T)
Polylysin, Konformation 62(A)
Polymerasekettenreaktion 144
Polymeres Netzwerk 64
Polymerisation, Fett 226
Polymorphie, Fett 174, 175(T)
–, Triacylglycerid 174
Polyoxyethylensorbitanfettsäureester 473(T), 474, *474*
Polyphenol 850, *851*
–, Nomenklatur 847, 848(A)
–, Vorkommen 847, 848(T)
Polyphenoloxidase, Getreide 720
–, Inaktivierung, Druck 140
–, Kresolaseaktivität 720
–, Kupfer 108
–, Mechanismus 108(A)
–, *Ordered mechanism* 125
–, Substratbindung 125
Polyphenoloxidase, s. auch Phenoloxidase
Polyphenolspeicherzelle, Kakaobohne 994, 994(A)
Polyprolin, Konformation 51(T)
Polysaccharid 301
–, Analytik 341
–, Aperiodische Sequenz 301, 304
–, Bandförmige Konformation 302
–, Bausteinanalyse 341, 342(A)
–, Bindung von Aromastoff 399, 400(T)
–, Carboxylgruppenhaltig 307
–, *Crumpled type 303*
–, Doppelhelix 303, 303
–, Effektives Volumen 307(A)
–, *Egg box type 302*
–, Eierschachtelkonformation *302*
–, Eigenschaft 305
–, Einschlußverbindung 303
–, Einteilung 301
–, Enzymatischer Abbau 339
–, Gelbildung 304, 305(A)
–, Gestreckte Konformation 302
–, Helicale Konformation 303, *303*, *303*(A)
–, *Hollow helix type* 303, *303*
–, Interchenare Wechselwirkung 304, 305(A)
–, Inulin 338
–, Konformation 301
–, –, Gemischter Typ 304, *304*
–, Linearverzweigter Typ 307
–, *Loosely joint type 303*
–, Modifiziert 307
–, Nomenklatur 301

Polysaccharid, Perfektlinearer Typ 306
–, Periodische Sequenzen 301, 304
–, Phasenumwandlungstemperatur, 6, 6(T), 7(A)
–, Phosphorsäureester 307
–, Präzipitation, Lectin 783, 783(T)
–, Reduktive Depolymerisation 342, 342(A)
–, *Ribbon type* 302, *302*
–, Rohkaffee 972(T)
–, Schwefelsäureester 307
–, Struktur und Eigenschaft 305
–, Tripelhelix 303, 303(A)
–, Verdrehte Konformation *303*
–, Verwendung bei Lebensmitteln 306(T)
–, Verzweigter Typ 307
Polyvinylpyrrolidon 338, *338*, 478
Pommes frites, Aroma, Weglaßversuch 365, 366(T)
–, Aromamodell 365, 366(T)
–, Aromastoff 365, 365(T), 366(T)
–, FD-Chromatogramm 357(A), 359(A)
Poncirin 857, 859(T)
Popcorn, Aroma, Bildung 377
Porter 932
Portwein 956, 956(T)
–, Aromastoff 956
Postmortale Veränderung, Fisch 646(A), 648
–, Fleisch 602
Potato taste, Kaffee 976, 977(T)
Pottwalextrakt 40, 40(T)
Präbiotikum 895
Präcalciferol 232
Pralinen 1001
Preiselbeere, Quercetingehalt 859
Premier jus 660
Pressen, Ölsaat 667
Preßhonig 912
Primärstruktur, Protein 41
Primasprit 960
Primer 146
Pristan 230
Pristansäure 165
–, Struktur 164(T)
Proanthocyan, Kakaobohne 995
Proanthocyanidin 853, *854*
Probiotikum 539
Procyanidin *854*
Prodelphidin 853, *854*
Progesteron *231*, 232(T)
Progoitrin 820
Prolamin, Gerste 703(A), 705
–, Getreideart 699(T)
–, –, Aminosäurezusammensetzung 701(T)
–, Hafer 703(A)
–, Roggen 703(A), 705
–, Weizen 703
–, –, Aminosäuresequenz 711(T)
–, –, Aminosäurezusammensetzung 701(T)
–, Weizen, s. auch Gliadine
–, Zöliakie 697
Prolidase 79
Prolin *11*, 13
–, Komplexierung v. Phenol 862
–, *Maillard*-Reaktion, Produkt 278, *279*, 283, *284*, *285*
–, *Strecker*-Reaktion 376, *376*, 377
Prolinase 79
Pronase, Spezifität 88
Prooxidantien, Autoxidationsgeschwindigkeit von Lipid 194(A)
Propanal, Bildung aus Threonin *384*
–, Fisch, Aroma 647(T)
–, Linolensäure, α-, Autoxidation 207(T)
–, Sensorische Eigenschaft 208(T)
Propanthial-S-oxid, (Z)- 813, *813*
Propenylcysteinsulfoxid 813, *813*
Propenylguäthol, Sensorische Eigenschaft *404*(T)
Propiolacton, β- 71
Propionsäure 455, 464
–, Ca-Salz, Süßgeschmack 559
–, Emmentaler 560(T)
–, Mg-Salz, Süßgeschmack 559
–, Titrationskurve 168(A)
Propionsäuregärung 549, 550(A)
Propionyl-1-pyrrolin, 2-, Fleischaroma 624(T)
Propionyl-2-thiazolin, 2-, Sensorische Eigenschaft 375(T)
Propylen, Fruchtreifung 874
Propylenglykolalginat 310
–, Bier 931
Propylenoxid 466
Propylgallat *221*
Prosthetische Gruppe 100
Protein 41
–, 3_{10}-Helix 51(T)
–, Abbau bei der Käsereifung 551
–, Acetoacetylierung 68
–, Acylierung 67, 82, 82(T)
–, –, Reversible 67
–, Alkalibehandlung 73
–, Alkylierung 66, 84
–, Amidierung 69
–, Amidinierung 66

–, Aminoacylierung 83, 84(A)
–, Aminosäuresequenz 42
–, Aminosäurezusammensetzung 31(T), 42, 87(A)
–, Anreicherung 9
–, Anreicherung mit essentieller Aminosäurγ 83, 84(A), 87(A)
–, Aussalzeffekt 63
–, Bestimmung, NIR 728(T)
–, Bindung an Träger 46, *46*
–, Bindung von Aromastoff 399, 399(A), 400(T)
–, Bindung von Ionen 61, 61(A)
–, Biologische Wertigkeit 31
–, Bromcyan-Spaltung 44
–, Carbamoylierung 67
–, Circulardichroismus 62
–, C-Terminus, Hydrazinolyse 43, *43*
–, –, Titrierung 43, *43*
–, Cytoskelett 588
–, Denaturierung 57
–, –, Aktivierungsenergie 59, 59(T), 135
–, –, Aktivierungsentropie 59, 59(T)
–, Desaminierung 67
–, Dichte 187
–, Dissoziation 60, 060(T)
–, Disulfidaustausch 70
–, Disulfidbrücke 56, 56(A), 56(T)
–, –, Reduktion und Reoxidation 85, 85(A)
–, Domäne 55, 56(A)
–, Druck 139
–, *Edman*-Abbau 46
–, Efficiency Ratio 31
–, Eiklar 566, 567(T)
–, Einsalzeffekt 62
–, Elektrostatische Wechselwirkung 56(T)
–, Emulgierende Eigenschaft 83(T)
–, Emulgierende Wirkung 65
–, Enzymatische Dephosphorylierung 85, 85(A)
–, Enzymatische Hydrolyse 155
–, –, Bitterer Geschmack 155
–, Enzymkatalysierte Reaktion 77
–, –, Übersicht 77(T)
–, Extrudieren 91
–, Faltblattstruktur 50, 51(T), 52(A)
–, *Fat mimetics* 476
–, Fettaustauschstoff 476
–, Fibrillär 53
–, Film, Teig 749, 750(A)
–, Fisch 643
–, Fotometrische Bestimmung 21, *21*
–, Gehalt, Brotsorte 757(T)
–, –, Fischprodukt 650(T)
–, –, Hülsenfrucht 772(T)
–, –, Roggenmehl 730(T)
–, –, Teigware 764(T)
–, –, Weizenmehl 730(T)
–, Gel 64
–, Gelbildung 64
–, Gemüse 795
–, Gesamtladung 60
–, Getreideart, Aminosäurezusammensetzung 697, 697(T)
–, Globulär 54, 58(T)
–, Größtes 587
–, Guanidierung 66
–, Helicale Struktur 51(T), 52, 53(A)
–, Helix, α- 52(T), 53(A)
–, –, Häufigkeit von Aminosäure 55(T)
–, Helix, p- 51(T)
–, Hinge Region 55
–, H-NMR 48
–, Honig 917
–, Hülsenfrucht 769
–, Hydratation 63
–, Hydrazinolyse 43, *43*
–, Hydrolysat 620
–, –, Entbitterung 88, 88(T)
–, –, Herstellung 620(A)
–, Hydrolyse 82(T)
–, Hydrophobe Bindung 55, 56(T)
–, Hydrophobität, Berechnung 524, *524*
–, Ionenbindung 56(T)
–, Isoelektrische Fällung 62
–, Isoelektrischer Punkt 60, 61
–, –, Abschätzung 60, 61
–, Isoionischer Punkt 61, 61(A)
–, Isolat 9
–, Kakaobohne 993
–, Konformation 48
–, Konzentrat 9
–, –, Fisch 654
–, Krümmung 53, 54(A)
–, Löslichkeit 62, 63(A), 87, 87(A)
–, –, Gefrierfisch 653(A)
–, Maleylierung 67
–, Methylierung 84(A)
–, Mikrobiell 9
–, Mikropartikulierung 476
–, Modifizierung 66, 82, 82(T)
–, –, *Maillard*-Reaktion 290
–, Molekulargewicht 42, 58(T)
–, Muskel 586(T)

Protein, N, O-Acylwanderung 44, *44*
–, Nettoladung 60
–, N-Terminus, Bestimmung 43
–, Oberflächendenaturierung 64
–, Obst 831
–, Obstreifung 871
–, Optische Aktivität 62
–, Oxidation mit Peroxidase/H_2O_2 89
–, Oxidative Veränderung 74
–, Partielle Hydrolyse, Chemisch 43
–, –, Enzymatisch 43
–, Phasenumwandlungstemperatur 6, 6(T)
–, Phenylalaninfrei 88, 88(A), 89(T)
–, pK-Wert der Seitenkette 60(T)
–, Primärstruktur 41
–, Quartärstruktur 57, 58(T)
–, Quellung 63
–, Quervernetzung 89
–, Radikal, Bildung 216, *216*
–, Reaktion 66
–, Reaktion bei der Lebensmittelverarbeitung 72
–, Reaktion mit Aldehyd 217, 217(A)
–, Reaktion mit Aminosäureester 69
–, Reaktion mit bifunktionellem Reagenz 72
–, Reaktion mit Diazoacetamid 69
–, Reaktion mit Malondialdehyd 217
–, Reaktion mit Monohydroperoxid 215
–, Reaktion mit Pyridoxalphosphat 67
–, Reduktive Alkylierung 82(T)
–, Reguläres Strukturelement 50, 51(T), 54(T)
–, –, Häufigkeit von Aminosäure 55(T)
–, Röntgenstrukturanalyse 48
–, Rotationsdispersion 62, 62(A)
–, Scharnierregion 55
–, Schaum 63
–, Schaumbildung 63
–, Sekundärstruktur 50
–, Selektive Spaltung am Asparaginsäurerest 44
–, Selektive Spaltung am Methioninrest 44
–, Selektive Spaltung an Cysteinresten 69, 69
–, Selektive Spaltung an Serin- und Threoninresten 44, *44*
–, Sequenzanalyse 22, 41, 46
–, Sequenzanalyse über Nucleotidsequenz 46
–, Single Cell 9
–, Spaltung von Disulfidbrücken 69
–, S-Sulfoderivat 69
–, Strang, Teig 749, 752(A)
–, Struktur, β- 50, 51(T), 52(A)
–, –, Häufigkeit von Aminosäure 55(T)
–, Strukturdomäne 55, 56(A)
–, Subeinheit 42
–, Succinylierung 67, 82, 82(A), 83(A)
–, Supersekundärstruktur 53, 54(A)
–, Süß 447
–, Technologische Eigenschaft 82(T)
–, Terminale Gruppe 43
–, Tertiärstruktur 53, 57(A)
–, Texturiert 90
–, Titrationskurve 61(A)
–, Turn, β- 53, 54(A)
–, –, Häufigkeit von Aminosäure 55(T)
–, Tyrosinvernetzung mit Peroxidase/H_2O_2 89
–, Überlappende Spaltung 45(A)
–, Veresterung 69, 82(T)
–, Vernetzung 73
–, –, *Maillard*-Reaktion 290, 292
–, –, Transglutaminase 158
–, Verspinnen 90
–, Wasserbindungskapazität 63
–, Wasserstoffbrücke 55, 56(T)
–, Weizen, Elektropherogramm 698(A)
–, –, Hydratisierung 749, 750(A)
Proteinase K, Eigenschaft 57
Proteinase, Aktives Serin, Nachweis 110
–, Mehlverbesserung 742, 742(A)
–, Weizen 717
Proteinase, s. Peptidase, Endo-Proteinaseinhibitoren
Proteinaseninhibitor 55, 56(A), 79
–, Eigenschaft 776
–, Ernährungsversuch 781, 781(T)
–, Inaktivierung 781, 782(T)
–, Konzentration 779
–, Reaktives Zentrum 780(T)
–, Sojabohne, Inaktivierung 782(T)
–, Sojaprodukt 782(T)
–, Spezifität 778(T), 779(T), 780
–, Struktur 779
–, Vorkommen 778(T)
Proteinseninhibitor, Ernährungsphysiologische Wirkung 781
Proteolytisches Enzym 77, 78(T)
Proteosepepton 522
Proteus spp. 485
Protocatechusäure 850
–, Vorkommen 850(T)
Proton, Beweglichkeit 2
Protonenresonoanzspektrum, Filberton 360(A)
Protopektin 871, *871*
Protopektinase 871
Protoporphyrin, Fe^{2+}- 591, *591*, 591(A)
Protoporphyrin, Fe^{3+}- 591

Prunasin *784*(T)
–, Aromavorläufer 867
Pseudoionon *246*
Pseudolysin 43
Pseudomonas spp. 485
Psicose 255(T), *256*, 270, *270*
Pulegol *392*
Pulegon *392*
Pullulanase 339
–, Anwendung 155
Pumpernickel 763
Punschextrakt 966
Puroindolin, Weizen 716
Putreszin, Anti-Seneszens 874
Pyranon, Aus *Maillard* Reaktion 280, *280*
Pyranon, β-, Bildung 278, *280*
–, Trocknung, Nachweis 280
–, Vollacetal 280, *280*
Pyranose, Konformation 258
Pyrazin, Aromastoff 378
–, Bildung *396*
–, Biosynthese 396
–, Geruchsschwelle 381(T)
–, Kartoffel 811
–, Kohlart 814
–, Zuckercouleur 278, *279*
Pyrazin, 2-Isobutyl-3-methoxy-, Geruchsschwelle 347(T)
–, Alkyl-, Geruchsschwelle, Luft 407, 408(A)
–, Alkyl-, Struktur u. Geruch 407, 408(A)
Pyridin Aus *Maillard* Reaktion 278, *279*
Pyridinolin 598, *598*
–, Rindfleisch, Zartheit 598
Pyridocarbazol 28(T), 27, 28(T)
Pyridoindol 27, 28(T)
Pyridosin 73, *290*, 291
Pyridoxal, s. auch Vitamin B_6
Pyridoxalphosphat 67, 105, *105*, 424
–, Coenzym der Alliinase 814
Pyridoxamin, s. auch Vitamin B_6 105, *106*
Pyridoxin, s. auch Vitamin B_6
Pyridoxol, s. auch Vitamin B_6
Pyroglutaminsäure, Fleischgeschmack 623(T)
Pyrolidinohexoseredukton *285*
Pyrolyseprodukt, Aminosäure 27, 28(T), 29(T)
Pyrophäophytin 818, *818*
Pyrophäophytin, HPLC 819(A)
Pyrralin 290, *291*
–, Vorkommen 291, 292(T)
Pyrrole, Aus *Maillard* Reaktion 278, *279*
Pyrrolidoncarbonsäure 12, *12*
–, Melasse 902
–, Zuckersaft 898
Pyrrolin, 1-, Bildung 376, *376*
Pyruvatkinase 142(T)

Q$_{10}$-Wert, Definition 135, *136*
Quartärstruktur, Protein 57, 58(T)
Quecksilber 482
–, Zufuhr 483(T)
Quecksilberverbindung, Organisch 482
Quellmehl 744
Quellstärke 332
Quellung, Protein 63
Quercetin 859, *860*
–, Antioxidative Aktivität 220, 2221(T)
–, Gehalt, Obst 859
–, Wein 949(T)
–, –, Farbe 944
Quercus-Lacton, s. Whiskylacton
Quervernetzung, Protein 89
Quitte, Quercetingehalt 859

Rachitis 415
Radieschen, Aromastoff 812
Radikalfänger 218, 218(A), 219(T)
Radikalkettenreaktion, Autoxidation von Lipid 195, 195(A)
Radiolyse, Lipid 227, 227(A)
Radionuclid 484
Raffinade 900, 900(A)
Raffination, Cholesterin 676
–, Fett 673, 673(A)
–, –, Nachweis 689(T)
–, –, Verlust an Tocopherol 237
–, Hydroperoxidabbau 675, *675*
–, Physikalisch 675
–, Verlust an Chlorinfarbstoff 675(T)
–, Zucker 899
Raffinationsfettsäure 676
Raffinose *300*(T)
–, Enzymatischer Abbau 156
–, Hülsenfrucht 784(T)
–, Relativer Süßwert 263(T)
–, Saccharoseherstellung 900, 902
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Zuckerrübe 897
Rahm 541
–, Aromastoff 557, 557(T)
–, Sahnige Note 557(T), 558
Rahmkäse 546
Ramachandran-Diagramm, Protein 50(A)

Random-Random-Hypothese 177
Ranzidität, Hydrolytisch 192, 192(T)
Raps, Glucosinolat 672
–, Produktionszahl 660(T)
Rapsöl 671(T)
–, Bleichung 675, 675(T)
–, Entlecithinierung 674
–, Furanfettsäure 167(T)
–, Nachweis 685(T)
–, Sensibilisator 675(T)
–, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
Räuchern, Bildung von Antioxidantien 221
–, Fisch 653
–, Fleisch 614
Rauchpunkt, Fritierfett 689
Reaktion 1. Ordnung, Enzym, Inaktivierung 134
Reaktion nach *Baudouin* 685(T)
Reaktion nach *Fitelson* 685(T)
Reaktion nach *Halphen* 669, 684, 684(T)
Reaktionsaroma 626
Reaktionsgeschwindigkeit, Temperaturabhängigkeit 134, *134*
Reaktionsspezifität, Enzym 96, 97
Rebsorte, Deutsch 938(T)
–, –, Anbau 940(T)
–, International 941(T)
–, Nachweis 944
–, Rotwein 935
–, Weißwein 935
Redoxlipid 161(T), 237, *237*
Redoxreaktion, *Maillard*-Reaktion 287, *287*
Reduktive Depolymerisation, Polysaccharid 342, 342(A)
Redukton *282*, 284
–, Eigenschaft 283, *283*
–, Radikal, Reaktion 283, *283*
–, Reduktion von Metallion 283, *283*
Reference Dose 482
Regulationsspezifität, Enzym 96, 127
Reibkäse 546
Reifung, Beschleunigung, Gemüse, Obst 872
–, Fleisch 606
–, Obst 869
–, –, Phenolcarbonsäure 851
–, Weintraube 940, 940(A)
Reinheitsquotient, Zuckersaft 899
Reinigungsmittel 509
Reis 731
–, Abstammung 691(A), 692
–, Allergen 777(T)
–, Aromastoff 732
–, Chemische Zusammensetzung 695(T)
–, Hektarertrag 694(T)
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Öl, Squalen, Konzentration 230
–, *Osborne*-Fraktion 697, 699(T)
–, *Parboiled*, Herstellung 732
–, –, Vitamingehalt 731(T)
–, Phospholipid 182(A)
–, Produktionszahl 692(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Rekombinierte Milch 538
Rennin 78(T), 79
–, Spezifität 80(T)
Rentiermilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
Resin 402
Resistente Stärke 330
–, Bestimmung 330
–, Bildung 330
–, Fettsubstitut 477
–, Stoffwechsel 330
–, Typ 330
Resveratrol, Wein *949*, 949(T)
Retinal, 11-cis *413*, 413(A)
Retinol 412
Retinol, s. auch Vitamin A *413*
Retroaldolkondensation 225, *225*
–, Enzymkatalysiert 119, *120*
Retrofett 477
Retrogradation, Amylopektin 330
–, Amylose 325
Rettich, Aromastoff 812
Reversible Hemmung, Enzymkatalyse 129
Reversion 267
Reversionsdextrin 919
Reversionsgeschmack, Sojaöl 670
RfD 482
Rhamnose 254(T)
–, Reaktionsaroma 626(T)
–, Relativer Süßwert 263(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Rhamnosidase, α-L- 156
Rhodanid, Kropf 820
Rhoifolin, Citrusfrucht 858(T)
RIA 145
Ribit 265
Riboflavin 104, *104*
–, Reis 731(T)
Riboflavin, s. auch Vitamin B_2
Ribofuranose, α-D- 259(T)
Ribofuranose, β-D- 259(T)

Ribonuclease, Konformation 62(A)
–, Mechanismus 117(A)
Ribopyranose, α-D- 259(T)
Ribopyranose, β-D- 259(T)
Ribose 254(T), *255*
–, Gleichgewichtsgemisch 259(T)
–, Reaktionsaroma 626(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Ribulose *256*
Ricinolsäure 167, *167*
Ricinusöl, Nachweis 685(T)
–, Ricinolsäure 167
Ricinussamen, Produktionszahl 660(T)
Rieselfähigkeit 477
Rigor mortis 604
–, Calcium 604
–, Glykolyse 604
–, pH-Wert 604
Rind, Progesterongehalt 232(T)
Rinderserumalbumin, Bindung von Aromastoff 400(T)
Rindertalg 660
–, Fettsäurezusammensetzung 662(T)
–, Schmelzverhalten 176
–, Triacylglycerid 176(T)
Rindfleisch 609
–, Gekocht, Aromastoff 623, 624(T)
–, Glutathion 39
–, Zartheit 598
Rindfleischextrakt 40(T)
Robbenöl 663(T), 664
Robusta, Rohkaffee, Zusammensetzung 972(T)
Rodentizid, Definition 489
Roggen, Abstammung 691(A), 692
–, Backeigenschaft, Pentosan 724
–, Backfähigkeit 697
–, Brot, Amylase, α- 737
–, –, Amylogramm 737(A)
–, –, Aromastoff 761
–, –, Kruste, Aroma 761, 761(T)
–, Chemische Zusammensetzung 695(T)
–, Hektarertrag 694(T)
–, Mahlerzeugnis 730(T)
–, Mehl, Ausmahlungsgrad, Mineralstoff 731(A)
–, –, Ausmahlungsgrad, Vitamin 731(A)
–, –, Backeigenschaft, Quellmehl 744
–, –, Backeigenschaft, Säuerungsmittel 744
–, –, Behandlung mit β-Glykosidase 156
–, –, Chemische Zusammensetzung 730(T)
–, –, Herstellung 728
–, –, Lagerung 737
–, –, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, –, Physikalische Untersuchung 737
–, –, Sauerteig 745, 745(A)
–, –, Typisierung 729, 730(T)
–, –, Vitamingehalt 418(T)
–, Mischbrot 763(T)
–, *Osborne*-Fraktion 697, 699(T)
–, Phytat, Hydrolyse 718
–, Produktionszahl 692(T)
–, Vermahlung 728
Rohfrucht 922
Rohlecithin 674
Rohmilch, Furosin 291(T)
Rohrzucker, Herstellung 901
–, Produktionszahl 895(T)
–, Verhältnis $^{13}C/^{12}C$ 896
Rohwurst 617
–, Herstellung 617(A)
Rohzucker 900, 900(A)
Rosenkohl, Aromastoff 814
–, Bitterer Geschmack 820
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Rosenoxid *391*
–, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Rosenoxid, *cis*-, Weinsorte 950, 951(T)
Roséwein 943
Rosmarin, Antioxidans 1014
–, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Röstbitterstoff, Kaffee 979, *979*, 979(T)
Röstnote, Weißbrotkruste 757, 757(T)
Rotkohl, Aromastoff 814
Rotwein, Alterung 950
–, Farbe 944
–, Gärung 945
–, Gipsen 948
–, Phenolische Verbindung 949, 949(T)
–, Rebsorte 935
Rübe, rot, Aromastoff 813
–, Farbstoff 819
Rübenzucker, Herstellung 897
–, Produktionszahl 895(T)
–, Verhältnis $^{13}C/^{12}C$ 896
Rüböl 671(T), 672
–, Nachweis 685(T)
Rum 962
Rumfrucht 877
Rutin, Citrusfrucht 858(T)
Rutinose *300*(T)

Sabinen *392*
Sabinenhydrat, cis- *392*
–, trans- *392*
Saccharase, Honig 914
Saccharin 446, *447*
–, Synthese *447*
Saccharinsäure, Bildung 272, 274
Saccharose *300*(T)
–, Biosynthese 871, *871*
–, Enzymatische Analyse 141(A), 142
–, Enzymatische Isomerisierung 902
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Folgeprodukt 902
–, Gehalt, Obst 842(T)
–, Geschmacksschwellenwert 35(T), 263(T)
–, Glykolspaltung *297*
–, Herstellung 890(T), 897
–, –, Eindampfen des Dünnsaftes 899
–, –, Kristallisation 899, 899(A)
–, –, Saftgewinnung 897
–, –, Saftreinigung 898
–, –, Verarbeitungsverlust 901, 901(T)
–, Hülsenfrucht 784(T)
–, Hydrolyse *299*
–, Kakaobohne 994
–, Konformation 299, *299*
–, Löslichkeit 889(A)
–, Produktionszahl 895(T), 896(T)
–, Rohkaffee 972(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
–, Stabilität 891
–, Süßrezeptor, Modell 445(A)
–, Vorkommen 895
–, Wasserabsorption 894(A)
–, Wäßrige Lösung, Viskosität 891(A)
Saccharosefettsäureester 297, 474
Safloröl 671(T), 673
–, Fettsäurezusammensetzung, Klima 180(A)
–, Progesterongehalt 232(T)
Saflorsamen, Produktionszahl 660(T)
Safran, Aromastoff 1010
–, Extrakt 246
–, Farbstoff 242
Safranal *1010*
Safrol *1004*
–, Biosynthese 1004
Sahne 541
–, Saure 541
Sahnepulver 545
Sahneschokolade 1000(T)
Sake 958(T)
Salat, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Salatsoße, Alginat 310
–, Guaran 317
–, Johannisbrotkernmehl 318
–, Tragant 316
–, Xanthan 337
Salbei, Antioxidans 1014
–, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Salicylidenlysin, ε-N- 25
Salicylsäure 850
Salicylsäuremethylester, Geruchsschwelle 387(T)
Salmonella spp. 485
Salz, Fleisch, Wasserbindung 608, 608(A)
–, Gehalt, Fischprodukt 650(T)
Salz, s. Speisesalz
Salzen, Fisch 652
–, Fleisch 614
–, Gemüse 828
Salzgemüse 828
Salzgurke 826
Salziger Geschmack 1015
–, Peptid 39, 39(T)
Salzsäure, Zusatzstoff 461
Sambal 1015
Sanddornbeere, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Sandwich-ELISA 145, 145(A)
Sansa 665
Sapogenin 786
Saponin, Gehalt 787(T)
–, Geschmack 787
–, Leguminose 786, *787*
–, Toxizität 788
Sarkolemma 580
Sarkomer 584, 585(A)
– 585(A)
Sarkoplasma 580, 590
Sarkoplasmatisches Retikulum 589
Sarkotubuli 589
Saubohne, Chemische Zusammensetzung 772(T)
–, Essentielle Aminosäure 772(T)
–, Produktionszahl 770(T), 771(T)
Sauerkirsche, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
Sauerkraut 826, 826(A)
–, Chemische Zusammensetzung 826
–, Fehler 828
–, Reduktionsmittel 828
Sauermilch 539
Sauermilchkäse 548(T)

Sauermilchprodukt 538
–, Aromastoff 558
Säuern, Fisch 653
Sauerrahmbutter 541
Sauerstoff, Aktiviert, Reaktion 204, 205(T)
–, Elektronenkonfiguration 201(A)
–, Enzymatische Beseitigung 152
Sauerteig, Gärungsquotient 746
–, Herstellung 745
–, Reduzierte Führung 745(A), 746
–, Säurebildung 746, 746(A)
Säuerungsmittel, Roggenteig 744
Säuglingsernährung, Milchpräparat 545
Säuglingsnahrung, Palmitinsäure 179
Säure, Flüchtig, Bildung bei der Fetterhitzung 225(T)
–, Gehalt, Fruchtnektar 879(T)
–, –, Fruchtsaft 879(T)
–, –, Konfitüre 878(T)
–, Generator 461
–, Honig 917
–, Kakaobohne 995, 995(T)
–, Obst 839(T)
–, Organisch, Gemüse 810, 810(T)
–, Organisch, Obst 845, 845(T)
–, Rohkaffee 972(T)
–, Wein 949
–, Weizenmehl 733
–, Zusatzstoff 455
Sauser 945
Schaal-Test 689
Schädlingsbekämpfung, Getreide 728
Schaffleisch 609
Schafsmilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
–, Produktionszahl 515(T)
Schaftosid, Indikator 885, 885(T)
Schalentier, Chemische Zusammensetzung 656(T)
Schardinger-Dextrin *300*(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Scharfer Geschmack, Capsaicin 1014
–, Paprika 1011
Scharfer Stoff 1013(T)
Scharnierregion, Protein 55
Schaum 469(T)
Schaumbildner, Bier 931
Schaumbildung, Ei 575
–, Protein 63
Schaumschichttrocknung, Fruchtpulver 882
Schaumstabilität, Puroindolin 716
Schaumwein 956
Schaumzuckerware 908
Scheibenhonig 912
Schildkröte 657
Schillerwein 943
Schimmelpilz, Bildung von Methylketon 227
Schinken 615
–, Chemische Zusammensetzung 616(T)
Schlachtung 609
Schlagrahm 541
Schlagsahne, Treibgas 478
Schleimsäure 266, *266*
Schlüsselaromastoff 347
Schmalz, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
–, Wirkung von Antioxidantien 222(T), 223(T)
Schmalz, s. Schweineschmalz 663
Schmelzkäse 461
–, Carboxymethylcellulose 335
–, Zusatzstoff 461
Schmelzpunkt, Fettsäure, Einfluß der Struktur 169
–, –, Gesättigt 164(T), 169(T)
–, –, Ungesättigt 165, 166(T)
–, Triacylglycerid 174(T)
Schmelzsalz 553
Schmelzschokolade 1000(T)
Schnecke 657
Schnittkäse 546
– 548(T)
Schokolade, Bitter 462
–, Chemische Zusammensetzung 1000(T)
–, Conchieren 999
–, Emulgator 475
–, Endveredlung 999
–, Fettreif 1001
–, Formen 999
–, Herstellung 991(A), 998
–, –, Bicarbonat 462
–, Kristallisation 999
–, Polyalkohol 907(T)
–, Sorte 1000, 1000(T)
–, Zuckerreif 1001
Schokoladenmilch, Carrageenan 312
Schokoladenpulver 1001
Schokoladensirup 1001
Schönen Wein 947
Schrumpftemperatur, Kollagen 644
Schutzgas 478
Schutzüberzug, Amylose 330
–, Scleroglucan 337

Schwefeldioxid 465
–, Bleichung von Anthocyan 857, *857*
Schwefeln, Traubenmost 945, 946
–, Wein 946
Schwefelsäure, Zusatzstoff 461
Schwefelverbindung, Geruchsschwelle 371(T)
–, Geruchsschwelle *395*(T)
Schwefelwasserstoff, Citrussaft 864
–, Cystein, *Strecker*-Reaktion 370, 370(A), 371
–, Fleischaroma 624(T)
–, Sensorische Eigenschaft 371(T)
Schwein, Progesterongehalt 232(T)
Schweinefleisch 610
–, Gekocht, Aromastoff 623, 624(T)
Schweineschmalz 663
–, Fettsäurezusammensetzung 662(T)
–, Gewinnung 663
Schwellenwert, Geschmack 35, 36
Schwermetall, Beschleunigung der Lipidperoxidation 202
–, Reaktion mit Hydroperoxid 202
Scleroglucan 337, *338*
Scopoletin 850, 850(T)
Scorbaminsäure 429, *430*
SCP 9
Scutellum, Weizenkorm 695(A)
Secoisolariciresinol *860*, 862(T)
Sedanolid 812, *812*
Sedimentationswert, Kleber 733
Sedoheptulose-7-phosphat, Aromastoffvorläufer 791
Seefisch 636
Seelachs 654
Seetang, Aldosen 254(T)
Seetieröl 663, 663(T)
–, Nachweis 685(T)
Sehvorgang 412
– 413(A)
Seidenfibroin 54
Seife, Gewinnung 174
Seifenstock 674
Seimhonig 912
Sekt 956
–, Degorgierung 957
–, Flaschengärung 957
–, Imprägnierung 957
–, Klassifizierung 957
–, Tankgärung 957
–, Transvasierverfahren 957
Sekundärstruktur, Protein 50
Sekundatalg 662
Selachylalkohol *190*
Selen 436
–, Menge im Organismus 435(T)
Selinen, β- *394*
Sellerie, Allergen 777(T)
–, Aromastoff 812
–, Samen, Aldose 254(T)
Selters 1021
Senf, Allergen 777(T)
–, Aromastoff 1010(T)
Senföl 812, *812*, 813(T), 814
–, Gemüse 812, *812*, 813(T)
Sensibilisator, Fotooxygenierung 200
–, Speiseöl 675(A), 675(T)
Sequenzanalyse, Peptid 22
Serin *11*, 13
–, Alkalispaltung 75(A)
–, Reaktion 25
Serin-Endopeptidase 78, 78(T)
–, Hemmung 78, *79*
–, Mechanismus 78
–, Spezifität 79, 80(T)
Serotonin, 840, 841(T), *842*
–, Obst 841(T), *842*
Sesamöl 671(T), 673
–, Bildung 672(A)
–, Nachweis 685(T)
–, Nachweis von Margarine 681
Sesamolin 672(A)
Sesamsamen, Produktionszahl 660(T)
Sesquiphellandren *393*
Sexualhormon, Vorkommen 231, 232(T)
Sheabutter 668, 668(T)
Sheafett, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
Sherry 956, 956(T)
–, Sotolon, ee-Wert 361(T)
Shigella spp. 485
Shikimisäure 845(T)
Shogaol, Retroaldolspaltung 1012, *1012*
Shoyu 790
Sialinsäure *184*, 185
Silicium 438
Sinapinsäure *849*, 849
–, Thermischer Abbau 383(T)
Sinensal, α- *393*
Sinensal, (all-E)-α-, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Single Cell Proteins 9
Singulettsauerstoff, Bildung 200, *200*
–, Reaktion mit ungesättigter Fettsäure 200, *200*
Sitosterin *234*

–, Olivenöl 666(T)
Sitosterin, β-, Vorkommen 233(T)
Skatol, Bildung 396, *396*
–, Emmentaler 560(T)
–, Geruchsschwelle *351*, 396, 1006
–, Pfeffer, Aromafehler 1006
Skelettmuskel 580, 580(A), 583(A), 584(A), 585(A)
Skleroprotein 54
Skorbut 428
Slibowitz 962
SMOW 885(T)
Sodawasser 1021
Soja, Allergen 777(T)
–, *Bowman-Birk*-Inhibitor 56, 56(A), 779
–, Chemische Zusammensetzung 772(T)
–, Coumestrol 786, *786*, 787(T)
–, Eiweiß, Herstellung 789, 790(A)
–, Essentielle Aminosäure 772(T)
–, Genotyp 670, 672(T)
–, Gentechnisch modifiziert, Nachweis 147
–, Globulin, Aminosäurezusammensetzung 776(T)
–, Globulinfraktion 770
–, –, Emulgatorwirkung 774, 776(A)
–, –, Untereinheit 770
–, Kleie, Brennwert 476
–, *Kunitz*-Inhibitor 779
–, Lipid, Zusammensetzung 181(T)
–, Lipoxygenase, Reaktionsspezifität 211(A), 212(T)
–, Phospholipid 182(A)
–, Phytoestrogen 786
–, Präparat, Hitzebehandlung, Nachweis 776
–, Produkt, Aromafehler 788
–, –, Herstellung 789, 790(A)
–, –, Miso 791
–, –, Natto 792
–, –, Proteinisolat 789
–, –, Proteinkonzentrat 789
–, –, Sojamilch 790
–, –, Sojasoße 790
–, –, Sufu 792
–, –, Tofu 790
–, Produkte, Aromafehler 153
–, Produktionszahl 770(T), 771(T)
–, Protein, Aminoacylierung 84(A)
–, –, Anreicherung mit Methionin 84(A)
–, –, Anreicherung mit Tryptophan 84(A)
–, –, Bindung von Aromastoff 400(T)
–, –, Isolat 789, 789(T)
–, –, Konzentrat 789, 789(T)
–, –, Plasteinreaktion 87, 87(A), 88(A), 89(T)
–, Protein, Zusatz, PCR-Nachweis 147
–, Proteinaseninhibitor 778(T)
–, –, Tierversuch 782(T)
–, Saponingehalt 787(T)
–, Urease 776
–, Veredelung 789(A)
Sojamilch 790
Sojaöl 670, 671(T)
–, „Härtungs“-Geschmack 206
–, Analyse, HPLC 178(A)
–, Aromafehler 670, 672(T)
–, Diacetyl 670
–, Entlecithinierung 674
–, Fettsäureverteilung 179(T)
–, Furanfettsäure 167(T)
–, Herstellung 667(A)
–, Hydrierung 678(T)
–, Nachweis 685(T), 686(T)
–, Produktionszahl 662(T)
–, Sensibilisator 675(A)
–, Sterin, Vorkommen 233(T)
–, Tocopherolgehalt 238(T)
–, Unterscheidung von Sonnenblumenöl 237
–, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
–, Veränderung beim Fritieren 224, 224(A), 224(T)
Sojasoße, Aromastoff 791
–, Chemische Zusammensetzung 791
–, Herstellung 790, 791(A)
Solanidin, 821, 821(T)
Solanin, α- *821*, 821(T)
Sonnenblumenöl 670, 671(T)
–, Analyse, HPLC 178(A)
–, Fettsäureverteilung 177(T)
–, Fettsäurezusammensetzung, Klima 180(A)
–, Nachweis 685(T), 686(T)
–, Produktionszahl 662(T)
–, Schwankungsbreite der Fettsäurezusammensetzung 685(T)
–, Tocopherolgehalt 238(T)
–, Triacylglyceridzusammensetzung 177(T)
–, Trübung 189
–, Unterscheidung von Sojaöl 237
–, Unverseifbarer Bestandteil 229(T)
Sonnenblumensamen, Produktionszahl 660(T)
Sorbinsäure 463, *464*
–, Abbau 464, *464*
–, –, Aromafehler 464
–, Synthese *464*

Sorbinsäure, Wein, Bakterieller Abbau 955
–, Wirkung 463(A), 463
Sorbit 265, *265*
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T), 907
–, Löslichkeit 889(A)
–, Obst 842
–, Relativer Süßwert 890(T)
–, Wasserabsorption 894(A)
Sorbit, D-, Wein 949
Sorbit, L- 907
Sorbitan, Herstellung 907, *907*
Sorbitanfettsäureester 297, 473(T), 474, *474*
Sorbit-Dehydrogenase, Reaktion 142(T)
Sorbose *256*
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
–, Relativer Süßwert 890(T)
Sorbose, L- 906
–, Herstellung 906
Sorghum, Blausäure 785(T)
Sorptionsisotherme 3, 4(A)
Sortedifferenzierung, Obst 831, 840(A), 841(A)
Sotolon (HD2F), Würzaroma 621
Sotolon, Aroma, Sojasoße 791
–, Bildung 272, 273, 369
–, Portwein 956
–, Sensorische Eigenschaft 368(T), 369
–, Stabilität 369, *369*
Spargel, Aromabildung 390, *395*
–, Biosynthese von Asparagussäure 390, *395*
–, Saponingehalt 787(T)
Speck 616
Speiseeis 546
–, Kristallisationsgeschwindigkeit 7, 7(A)
Speisehonig 912
Speisesalz 1015
–, Gewinnung 1016
–, Jodiert 1016
–, Zusatz 1016
Speisesalzersatz 1016, 1016(T)
Speisesenf 1015
Speisetalg 662
Speisewürze 620
Sperma, Fisch 655
Spermidin 601
–, Anti-Seneszens 874
Spermin 601
Spermwalextrakt 40(T)
Spezialmehl 730(T)
Spezialsalz 1016
Spezifische Aktivität, Enzym 100
Spezifische Spaltung, Desoxyribonucleinsäure
Spezifität, Lipase 191(T)
Sphärosom 180
–, Lipid, Weizenmehl 726
Sphingoglykolipid 184
–, Neutral 184
–, Sauer 184
Sphingolipid 184
Sphingomyelin *184*
Sphingophosphoglykolipid 184
Sphingophospholipid 184
Sphingosin 184
Spinat, Aromastoff 815
–, Carotinoidgehalt 238(T)
–, Chlorophyll 818(T)
–, Erhitzung, Chlorinfarbstoff 819(T)
–, Furanfettsäure 167(T)
–, Glutathion 39
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
–, Saponingehalt 787(T)
–, Verarbeitung, Verfärbung 819(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Spirituosen 959
Spritessig 1017
Sprue 697
Spurenelement 432, 435, 435(T)
–, Definition 432
–, Toxisch 482
–, Zufuhr 435(T)
Squalen *230*
Stabilisator 478
Stachelbeere, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
Stachydrin 21(T)
Stachyose *300*(T)
–, Enzymatischer Abbau 156
–, Hülsenfrucht 784(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Stammwürze, Bier 930
Stampfhonig 912
Standardmehl 730(T)
Staphylococcus aureus 484, 485(T)
Stärke 320
–, Abbau, Amylase, α- 155(A)
–, –, Enzymatisch 155, 155(A)
–, –, Produkt 904
–, –, Verzuckerungsgrad 904
–, Amorpher Bereich 322
–, Amylosegehalt 322(T)

–, Aromastoff, Bindung 400(T)
–, Beschädigung, Messung 729
–, Bestimmung, NIR 728(T)
–, Dünnkochend 332
–, Enzymatische Analyse 142(T)
–, Extrudiert 331
–, Gehalt, Roggenmehl 730(T)
–, –, Weizenmehl 730(T)
–, Getreide 722
–, Herstellung 321
–, Hülsenfrucht 784, 784(T)
–, Kakaobohne 994
–, Körner, Bau 322, 322(T)
–, Kristalliner Bereich 322, 323(A)
–, Kristallisation, Kinetik 762(A)
–, Mechanisch beschädigt 331, 729
–, Modifiziert 331
–, Obstreifung 871
–, Oxidiert 333, *333*
–, Phasenumwandlungstemperatur 5(A), 6(T)
–, Quellung 322(T), 323
–, Resistent 330
–, Retrogradation 761, 761(A)
–, Rohstoff 321(T)
–, Röntgenbeugungsdiagramm 323, 323(A)
–, Thermische Modifzierung 324, 324(A), 325(T)
–, Thermogramm 761(A)
–, Verkleisterung 323, 323, 324(A), 325(A)
–, –, Temperatur 322(T), 322(T), 323, 324(A), 325(A)
–, Vernetzt 333, *333*
–, Vernetzungsgrad und Viskosität 333(A)
–, Verzuckerung, Enzymatisch 155, 155(A)
–, Vorgequollen 332
Stärkeester 332
Stärke-Lipid, Zusammensetzung 722(T), 723
Stärkephosphat 332
Stärkesirup, Chemische Zusammensetzung 904(A), 905(T)
–, Herstellung 890(T), 904
–, Hydriert 905
–, Maltosereich 155
–, Pflanzenfett *162*, *162*(T)
Stearinsäure, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Stearyl-2-lactylat 475, *476*
–, Bindung beim Backprozeß 756(T)
Stearylalkohol *189*
Steinhäger 962
Steinpilz, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Stereospezifische Analyse, Triacylglycerid 177, 179(A)
–, Triacylglyclerid 177
–, –, Chemisch 177
–, –, Enzymatisch 177, 179(A)
Sterigmatocystin 486(T), *487*
Sterilisierung, Gemüsekonserve 824
–, Milch 536, 537(A)
Sterilmilch, Furosin 291(T)
–, Pentosidin 293(T)
–, Pyrralin 292(T)
Sterin 230
–, Analyse 235, 686(A)
–, Fetthärtung 678
–, *Meisenheimer*-Addukt 236
–, Pflanzenfett 232, 233(T)
Sterinester, Analyse 686(A)
Steroid, Chloriert 621
–, Geruchsstoff *231*, 232(T)
Steroid, C_{19}-, Geruchsschwelle 232(T)
Steroid-Alkaloid 821
–, Geschmack 821, 821(T)
Stevens-Gesetz 348, *348*
Steviosid 450, *450*
Stickstoff, Schutzgas 478
Stickstoffdioxid, Bleichmittel 477
Stickstoffoxid, Bildung 205
Stickstoffverbindung, Gehalt, Gemüse 802(T)
–, Wein 950
Stigmasterin *234*
–, Nachweis von Kakaobutter 234(T)
–, Vorkommen 233(T)
Stigmasterin, Δ-7- *234*
–, Vorkommen 233(T)
Stockfisch 652
Stout 932
Strecker-Aldehyd 23, 287
–, Sensorische Eigenschaft 367(T)
Strecker-Reaktion 18, 23, 33, 287, *288*
–, Alanin *378*, 380
–, Amin 382
–, Cystein 370, 370(A)
–, Methionin 370, 370(A)
–, Ornithin 376, *376*
–, Prolin 376, *376*, 377
–, Tee 989, *989*
Strecker-Säure 288, *288*
Strohwein 943
Strontium-90 484
Struktur u. Geruch 406
–, Aminosäure 35, 265

Struktur u. Geruch, Aspartam 38, 38(T)
–, Cyclamat 447(T)
–, Dipeptidamid 454, 454(T)
–, Hernandulcin 454
–, Oxathiazinondioxide 452, 452(T)
–, Peptid 37, 38
–, Süßer Stoff 443
–, Süßes Peptid 38, 38(T)
–, Zucker 265
Struktur, β-, Protein 50
Stuhlmodell, Triacylglycerid 174, 175(A)
Substratbestimmung, Enzymatische Analyse 141
Substratspezifität, Decarboxylase 384(T)
–, Enzyme 96
–, Glutathion-Dehydrogenase, Weizen 719(T)
Subtilin 40
Subtilisin, Aktives Serin, Mechanismus 118
–, Spezifität 80(T)
Succinat-Dehydrogenase, Hemmung 130(T)
Sufu 792
Sulfatid 184
Sulfhydrylierung, Reduktive 371, *371*
Sulfit 465
–, Bier 935
–, Reaktion mit Lebensmittelinhaltsstoff 465
–, Zuckercouleur 274, *274*
Sulfitation, Zuckersaft 898
Sulfolipid 184
Sulfonamide 501(T)
Suosan 451, *451*
Superaspartam 38, 454, *454*
Superoxiddismutase 205
Superoxidradikalanion 204, *204*
–, Bildung 204, *204*
–, Lipidperoxidation 204
–, Reaktion mit Superoxiddismutase 205
–, Xanthinoxidase 108
Supersekundärstruktur, Protein 53, 53(A)
Suppenschildkröte 657
Surimi 654
Suspensionen 469(T)
Süße Verbindunge, AH/B-System, AH/B/X-System 265, *265*
Süßer Geschmack 443
–, AH/B/X-System 443, 444(A)
–, Alitam 454, *454*
–, Aminosäure 35, 35(T)
–, Aspartam 453
–, Chalkon 859
–, Dihydrochalkon 451, *451*, 859(T)
–, Dipeptidamid 454
–, Dipeptidester 454
–, Erkennungsschwellenwert 446
–, Guanidinderivat 451, *452*, 452(T)
–, Harnstoffderivat 451
–, n/e-System 444
–, Peptid 38, 38(T)
–, Propionat 559
–, Relativ, Zucker 263(T), 530(T)
–, Strukturelle Voraussetzung 265, *265*
–, Superaspartam 454, *454*
–, Synergismus 446, 446(A)
–, Zucker, Temperaturabhängigkeit 891, 894(A)
Süßholzwurzel 450
Süßkirsche, Hydroxyzimtsäurederivat 849(T)
Süßkraft, Relative 446, 446(A)
Süßmost 879
Süßrahmbutter 541
Süßrezeptor, Modell 444, 445(A)
Süßstoff 443
Süßware, Anwendung von Invertase 156
–, Dextran 338
–, Polyalkohol 907(T)
–, Zuckerfrei 907
Süßwasserfisch 641
Swift-Test 689
Synemin 588
Synephrin, Obst 841(T), *842*
Synergismus, Geruch 163, 163(T)
–, Geschmack 163, 163(T)
–, Süßgeschmack 446, 446(A)
Synergist, Antioxidative Wirkung 223

Tachysterin 233(A)
Taco shell, Schlüsselaromastoff 396
Tafelolive, Bitterer Geschmack 827
–, Chemische Zusammensetzung 827(T)
–, Grüne 827
–, Herstellung 827
–, Schwarz 827
Tafelwasser 1021
Tagatose *256*
Tallöl 232
Talose *255*
Tamarindenkernmehl 318
–, Gelfestigkeit 318(A)
–, Struktur des Polysaccharids *318*
Tannase, Reaktion 157
Tannin 850
–, Klärhilfsmittel 478
Taste Modifier 450
Tätte 541

Tau-Rigor, Fleisch 613
Taurin 601, *601*
–, Biosynthese *601*
Tausendkorngewicht, Getreide 694(T)
TBHQ 222
Tee 982
–, Adstringierender Geschmack 985, 989
–, Aminosäure 986, 986(T)
–, Anregende Wirkung 989
–, Aromastoff 246(T)
–, Bildung des Farbstoffs *988*, 989
–, Carotinoid 986
–, Chemische Zusammensetzung 984, 984(T)
–, Chlorophyll-Abbau 985, 986
–, Enzym 985
–, Epitheaflavinsäure *988*, 989
–, Grün 983
–, –, Aromastoff 987, 987(T)
–, –, Chemoprävention 994
–, –, Furanfettsäure 167(T)
–, Herstellung, Reaktion 987
–, Lagerung 989
–, Löslich 990
–, Mineralstoff 987
–, Phäophytin 989
–, Phenolische Verbindung 984, 985(T), 986(T)
–, Phenoloxidation, Enzymatisch 989
–, Produktionszahl 982(T)
–, Schwarz 982
–, –, Chemoprävention 994
–, –, Furanfettsäure 167(T)
–, Sorte 983
–, *Strecker*-Abbau 989, *989*
–, *Strecker*-Reaktion 987
–, Theaflavin *988*, 989
–, Thearubigen *988*, *988*, 989
–, Theogallin 985
–, Tip 983
–, Trübung, Tannase 157
–, Verpackung 989
Teesamenöl 665
–, Nachweis 685(T)
TEF, Dioxin 511, 511(T)
Teig, Festigkeit, Bedingung 715
–, Führung, Aroma 758, 758(T)
–, Gärführung 747, 748(A)
–, Herstellung, Hefeführung 745
–, –, Knetprozeß 746, 747(A)
–, –, *No-Time*-Verfahren 748
–, –, Sauerteigführung 745
–, Lipidbindung 726
–, Lockerung, Zusatz 745
–, Scherung 753(A)
–, Struktur 749, 750(A)
–, Verfestigung 752, 753(A), 754(A)
–, Viskosität 755(A)
–, Wasserbindung 756
Teigware, Chemische Zusammensetzung 764(T)
–, Eigehalt 764
–, Herstellung 765
–, Rohstoff 764
–, Zusatz 764
Temperatur, Optimum, Enzym 136
–, Wachstum von Mikroorganismen 134, 135, 136(A), 0137
Tenkawangfett, Nachweis in Kakaobutter 234(T)
Tensid 468
TEQ, Dioxin 511, 511(T)
Teratogenität 481
Terpen, Aromastoff 388, *391*(T)
–, Glykosid 389, *389*
–, Sensorische Eigenschaft 389, 389, 394(T)
–, Weintraube, Sortedifferenzierung 953(A), 954
Terpinen, α- *391*
Terpinen, γ- *391*
Terpineol, α- *392*
–, α-, Sensorische Eigenschaft 394(T)
Tertiärstruktur, Carboxypeptidase 57(A)
–, Hämoglobin 57(A)
–, Protein 53
–, Triosephosphat-Isomerase 57(A)
Testosteron *231*
Tetraazafluoranthen 27, 28(T)
Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(3H)-benzofuranon, 3a, 4, 5, 7a-, s. Weinlacton
Tetrahydro-3,6-dimethylbenzofuran Honigaroma 917, *918*
Tetranitromethan 72
Tetrasaccharid *300*(T)
Tetrulose *256*
Texturiertes Protein 90
–, Extrusionsprozeß 91
–, Spinnprozeß 90
Thaumatin 448, *449*, 449(T)
Thaumatin I, Aminosäuresequenz 449(T)
–, Konformation 449(A)
Theaflavin *988*, *988*
Theanderose, Honig *915*(T)
Theanin, Tee 986
Thearubigen *989*, 989
Theobromin, Bittergeschmack 995(T), 996
–, Kakaobohne 994(T), 994

Theobromin, Röstkaffee 975
–, Tee 986
Theogallin *851*, 985
Theophyllin, Röstkaffee 975
–, Tee 986
Thermische Belastung, Indikator 291, 291(T), 292(T)
Thermisierung, Milch 535
Thermogramm, Stärke 761(A)
Thermolysin, Spezifität 80(T)
Thermoplastisches Gel 65
Thermoreversible Gele 64
Thiabendazol 467, *467*
Thiamin, s. auch Vitamin B_1
Thiamin, Fleisch, Aroma 372, 373(A)
–, Inaktivierung 422(A)
–, Methyl-3-furanthiol, 2- 372, 373(A)
–, Reaktionsaroma 626
–, Reis 731(T)
–, Verlust 423(T)
Thiazol, Aromastoff 373, 375(T)
–, Geruchsschwelle 375(T)
Thiazol, 2-Isobutyl- 390
Thiazolylbenzimidazol 467, *467*
Thiobarbitursäure-Test 688
Thiocarbamylaminosäure 22
Thiocyanat, Milch 533
Thioglucosidase 812
–, Technische Anwendung 157
Thiol-Disulfid-Austausch, Milch 536
Thiolkonzentration, Weizenmehl 734, 734(T)
Thiooxazolidon, Kropf 820
Thiosulfat 468(T)
Thiourethan 812
Thiylradikal, Bildung 373
–, Dimerisierung 372, *372*
–, H-Abstraction 372
Threonin *11*, 13
–, Abbau zu Propanal *384*
–, Alkalispaltung 75(A)
–, Reaktion 25
–, Synthese 34
Threose 254, *254*
–, Stereochemie *254*
Thrombin 78
Thujon *392*
Thunfisch, Fleischartige Aromanote 648
Thymian, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Thymin *147*
Thymol *1004*
Thyroxin 437
Tierarzneimittel 500, 501(T), *502*(A)
–, Analytik 501
Tintenfisch 657
Tip, Tee 983
Titin, Muskelprotein 586(T), 587, 587(A)
TLCK 71
Toast, Aroma, Bildung 759, 760(A)
Tocopherol, s. auch Vitamin E 416
Tocopherol, Analyse 237
–, Bedarf 414(T), 417(T)
–, Biologische Aktivität 416(T)
–, Fetthärtung 678
–, Fotometrische Bestimmung 237
–, HPLC 237, 238(A)
–, Reaktion mit Peroxyradikal 219, *219*, *220*
–, Stabilität 417, 417(T)
–, Stereochemie, Biologische Aktivität 416(T)
–, Verlust bei Raffination 237
–, Weizen, Kornteil 727, 727(T)
Tocopherol, α-, Reaktionsprodukt 219, *219*
–, prooxidative Wirkung 223
–, Wirkung als Antioxidans 219, *219*, 219(T)
Tocopherol, β- 237(A), 238(T)
–, Indikator für Weizenkeimöl 237
Tocopherol, δ- 237(A), 238(T)
Tocopherol, γ- 237(A), 238(T)
–, Reaktionsprodukt 219, *220*
–, Wirkung als Antioxidans 219, 219(T), *220*
Tocotrienol, α- 237(A), 238(T)
Tocotrienol, β- 237(A), 238(T)
Tocotrienol, δ- 237(A), 238(T)
Tocotrienol, γ- 237(A), 238(T)
Toffee 908
Tofu 790
Toluolsulfonyl-L-phenylalaninethylester, N- *110*
Tomate, Aromabildung 213(T)
–, Aromastoff 246(T), 816, 816(T)
–, Biologisch aktives Amin 841(T)
–, Carotin, Sorteunterschied 239(T)
–, Ethylenproduktion 872(T)
–, Gentechnisch modifiziert, Nachweis 147
–, Glutathion 39
–, Lipoxygenase, Reaktionsspezifität 211(A), 212(T)
–, Lycopin 239
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Phasenumwandlungstemperatur 7(T)
–, Reifung, Atmungsanstieg 869(A)
–, Vitamingehalt 418(T)
Tomatenketchup 829

Tomatenmark 829
–, Aromastoff 816, 816(T)
Toned Milk 538
Tonic Water 883, 885
Tortilla, Schlüsselaromastoff 396
Tosylaminosäure, N- 20
Tosyl-L-lysin-chlormethylketon, N-, (TLCK) *110*
Tosyl-L-phenylalanin-chlormethylketon, N-, (TPCK) *110*
Toxin, Bakteriell 485(T)
Toxisches Spurenelement 482
Toxizität, Akut 481
–, Chronisch 481
–, Subakut 481
TPCK 71
Tragant 315, *316*
–, Viskosität 314(T), 315(A)
Transaminierung, Mechanismus 106, 107(A)
Transferase 99, 101(T)
Transglucosidase Reinigung von Glucoamylase 155
Transglucosylaseaktivität, Honig 914
Transglutaminase, 158
–, Proteinvernetzung 158
–, Reaktion *158*
–, Technische Anwendung 158, 158(T)
–, Mechanismus 103
Transition state analogs
Transportmetabolit 103
Traubenmost 940
–, Aromastoff 945
–, Gärung 945
–, Gewinnung 943
–, Klärung 943
–, Kohlenhydrat 944
–, Mineralstoff 945
–, Phenolische Verbindung 944
–, Säure 944
–, Schwefel 945, 946
–, Schwefelung 943
Traubensaft, Verfälschung 885(T)
Treber, Bier 929
Trehalose *300*(T)
Trehalose, α-, β-, Honig 915(T)
Treibgas 478
Trester 943
Tresterwein 945
Triacylglycerid 172
–, Anzahl der Isomeren, Berechnung 172
–, Autoxidation, Geschwindigkeit 195
–, Biosynthese 179, 180(A)
–, Brennwert 174
–, Chemische Eigenschaft 174
–, Chiralität *173*
–, HPLC 176, 178(A)
–, Hydrolyse 174, *175*
–, –, Enzymatisch 191
–, Kristallgitter 174, 175(A)
–, Methanolyse 175, *175*
–, Modifikation, α- 174
–, Modifikation, β- 174
–, Modifikation, β′- 174
–, Molekülgeometrie 174
–, Nomenklatur 172
–, Polymorphie 174
–, Positionsisomer, Analyse 176
–, Schmelzpunkt 174(T)
–, Stereospezifische Analyse 177, 179(A)
–, Strukturbestimmung 176
–, Umesterung 175, *175*
–, Verseifung 174, *175*
–, Zusammensetzung, Berechnung 177
Trichloranisol, 2,4,6- *351*
–, Geruchsschwelle 351
–, Wein 954(T), 955
Trifluoracetylaminosäure, N- 18
Trigalloyl-D-glucose, 1,3,6- 296, *297*
Trigonellin, Kaffee 975
Trigonellinamid 424, *424*
Trihydroxyoctadecensäure, 9, 12, 13-, Bier 931
Trijodthyronin 437
Trilaurin, Schmelzpunkt 174(T)
Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin, 1,1,6-, Wein, Kerosinnote 953, 954(T)
Trimethyl-5,6-dihydro-1,3,5-dithiazin, 2,4,6-, Bildung 373(A)
Trimethylamin, Ei 574
–, Fisch 645
–, Geruchsschwelle 574
Trimethylaminosäure, N- 20, 21(T)
Trimethylaminoxid, Fisch 645
Trimethylchlorsilan 297, *297*
Trimethylpyrazin, Sensorische Eigenschaft 381(T)
Trimethyl-s-trithian, 2,4,6-, Bildung 373(A)
Trimyristin, Schmelzpunkt 174(T)
Trinitrobenzolsulfonsäure 21, 67
Trinitrophenylaminosäure, N- 21
Trinkbranntwein 960
Trinkschokolade 1001
Trinkwasser 1019
–, Analyse 1020, 1020(T)

Trinkwasser, Arzneimittelrückstand 1021
–, Aufbereitung 1019
–, Chlorung 1019
–, Enteisenung 1019
–, Entkeimung 1019
–, Entmanganung 1019
–, Fluoridierung 437
–, Grenzwert 1020(T)
–, Härte 1019, 1020(T)
–, Härtestufe 1020(T)
–, Ozonung 1019
Triolein, Schmelzpunkt 174(T)
Triosephosphat-Isomerase 117
–, Tertiärstruktur 57(A)
Tripalmitin, Schmelzpunkt 174(T)
Tripelhelix, Kollagen 596(A)
Triphosphat 468(T)
Trisaccharid *300*(T)
Tristearin, Erhitzungsprodukt 225(T)
–, Schmelzpunkt 174(T)
Triterpenalkohol 665, *665*
Triterpenoid, Obst 844
Trithioacetaldehyd 373, 373(A)
Trithioaceton 373
Triticale 692
Tritium 484
Tritylaminosäure, N- 21
Tritylchlorid 21
Trockenbeerenauslese, Chemische Zusammensetzung 956(T)
Trockengemüse, Aromafehler 823
Trockenmasse, Obst 839(T)
Trockenmilch, Aromafehler 350(T)
Trockenobst, Chemische Zusammensetzung 876(T)
–, Vitamin 876
–, Vitamin C 876(T)
Trockenprodukt, Alkylcellulose 335
Trockensoße 621
–, Herstellung 622(A)
Trockenstärkesirup 904
Trockensuppe 621
–, Herstellung 622(A)
Trocknung, Ei 576
–, Fisch 652
–, Fleisch 614
–, Gemüse 822
–, Karotte, Nichtenzymatische Bräunung 294, 294(A)
–, Milch 544
–, Obst 875
–, Weizen 728
Tropenschokolade 1001
Tropomyosin 586(T), 587, 588(A)
–, Fisch 644(T)
Troponin 586(T), 587, 588(A)
–, Fisch 644(T)
Trubstabilisierung, Xanthan 337
Trubstoff, Bier 935
Trübung, Obstsaft 862
Trüffel, Aromastoff 811
Trypsin 78, 78(T)
–, Aktives Serin, Mechanismus 118
–, Aktivierungsenergie 96(T)
–, Hemmung 56, 71
–, Spezifität 43, 45(A), 80
–, Substratanaloger Inhibitor 110
–, Substratbindung 112(A)
Trypsininhibitor, s.auch Ernährungsphysiologische Wirkung 781
Tryptamid, Kakaoschale 993
Tryptamin 840, 841(T), *842*
Tryptophan *11*, 13
–, Reaktion 71
–, Synthese 34
–, Traubenmost 950
–, UV-Absorption 17(A)
–, Verlust durch Lipidperoxidation 218(T)
Tryptophan, D-, Süßer Geschmack 36
Tryptophan, L-, Bitterer Geschmack 36
Tunfisch, Phospholipid 182(A)
Turanose, Honig *915*(T)
Turmeron *1008*
Turn, β- 52
–, Lysozym 53(T)
–, Protein 54(A)
Tyramin, Obst 841(T)
Tyrosin *11*, 13
–, Nitrierung 72
–, Reaktion 26
–, Reaktion 72
–, Selective Acylierung 72
–, UV-Absorption 17(A)
–, –, pH-Abhängigkeit 18(A)
–, Verlust durch Lipidperoxidation 218(T)
Tyrosin, o-, Lebensmittelbestrahlung 76
Tyrosinase 108
–, Weizen 720

Überzugsmasse 1000(T)
Ultrafiltration, Fruchtsaft 882
Ultrahocherhitzung (UHT), Milch 535, 537(A)

Ultraspurenelement, Definition 432
Umami 442
Umbelliferon 850(T)
Umbelliferose *300*(T)
Umesterung, Fett, Prozeßführung 678
–, Gelenkt 176, *176*
–, Triacylglycerid, Reaktion 175, *176*
Umgekehrte Osmose, Fruchtsaft 882
Umrötung 593
–, Hilfsmittel 905
Undecanon, 2-, Camembert 560(T)
Undecatetraen, (E, Z, E)-1,3,5,9-, Hopfen, Aroma 925, 925(T)
Undecatetraen, 1,3-tr,5-c-,8-c-, Sensorische Eigenschaft 384
Undecatrien, (E, Z)-1,3,5-, Bildung *385*
–, Hopfen, Aroma 925, 925(T)
Undecatrien, 1,3,5-, Ananas 686(T)
Undecatrien, 1,3-tr,5-c-, Sensorische Eigenschaft 384
Undecenal, (E)-2-, Ölsäure, Autoxidation 207(T)
Unkompetitive Hemmung 130
Untergärung, Bier 929
Unverseifbarer Bestandteil, Fett 229, 229(T)
Urdbohne, Chemische Zusammensetzung 772(T)
Urease, Geschwindigkeitskonstante 123(T)
–, Reaktion *776*
Uvaol *665*, 666(T)

Valencen *394*
–, Oxidation 350(T)
Valeriansäure, Struktur, Schmelzpunkt 164(T)
Valin *11*, 13
–, Biosynthese 386(A)
Vanille, Aromastoff 1008
Vanilleschote, Ionon, α-, ee-Wert 361(T)
Vanillezucker 1008
Vanillin, Antioxidative Wirkung 221
–, Aromafehler, Orange 864
–, Bildung aus Ferulasäure 383(A)
–, Biosynthese 851, *852*
–, Gekochte Kartoffel, Aroma 811(T)
–, Geruchsschwelle 347(T), 361(T)
–, Isotopenanalyse 402, 403(T)
–, Sensorische Eigenschaft 381(T)
–, Synthese 402, *402*
–, Vanille, Aroma 1008
Vanillinsäure, Wein 949(T)
Vanillylalkohol, Biosynthese 852, *852*
Verbascose, Hülsenfrucht 784(T)
Verdampfungskristallisation, Saccharose 899
Verderb, Fett, Analyse 687, 688, 688(T)
Verdoperoxidase 105
Verfälschung, Himbeersaft 361, 362(A)
–, Obstprodukt, Nachweis 885, 885(T)
Vergällung, Alkohol 961
Verkleisterungstemperatur, Stärke 322(T)
Vernetzung, Protein 73
Verseifung 174
Verseifungszahl, Definition, Beispiel 684, 684(T)
Verspinnen, Protein 90
Very Low Density Lipoproteins (VLDL) 187
Verzehrsstudie 488, 507(T)
Verzuckerungsgrad, Stärkeabbau 904
Vicilin 769, 770
–, Aminosäuresequenz 775(T)
Vicin *788*
Vierge-Sorte, Olivenöl 665
Vimentin 588
Vinylguajacol, 4-, Aromafehler 382
–, Bier 932(T)
–, Geruchsschwelle 361(T)
Vinyloxazolidin-2-thion, 5- 820
Violaxanthin *242*
–, Orange 243(T)
Viskosität, Temperaturabhängigkeit 6
Visual detection threshold 855
Vitamin 412
–, Bedarf 412(T)
–, Bier 931
–, Ei 574(T)
–, Fisch 646
–, Fleisch 603, 603(T)
–, Gemüse 816, 817(T)
–, Gerste 695(T)
–, Hafer 695(T)
–, Hirse 695(T)
–, Hülsenfrucht 786(T)
–, Lagerung von Gemüse 823, 825, 825(A)
–, Mais 695(T)
–, Margarine 680
–, Milch 532, 533(T)
–, Obst 867
–, Reis 695(T)
–, Roggen 695(T)
–, Trockenobst 876, 876(T)
–, Verlust bei der Lebensmittelverarbeitung 412(T), 413(T)
–, Verlust bei Gemüsekonserven 824
–, Verlust beim Backprozeß 756
–, Verlust, Milch 536
–, Verwendung als Zusatzstoff 441

Vitamin, Vorkommen 418(T)
–, Weizen 695(T)
–, –, Kornfraktion 696(T)
Vitamin A 412, 412(T), *413*, 413(T)
–, Bedarf 414(T)
Vitamin A-Konzentrat, Herstellung 674
Vitamin B_1 417
–, Abbaureaktion 417, *422*, *423*
–, Bedarf 414(T)
–, Verlust 412(T), 413(T)
–, Vorkommen 418(T)
Vitamin B_{12} *427*
–, Bedarf 414(T)
–, Coenzym, Mechanismus 550
–, Vorkommen 418(T)
Vitamin B_2 104, *104*, *423*, 423
–, Bedarf 414(T)
–, Verlust 412(T), 413(T)
Vitamin B_6 423, *424*
–, Bedarf 414(T)
–, Vorkommen 418(T)
Vitamin C 428, *428*, 429(A)
–, Bedarf 414(T)
–, Fruchtnektar 879(T)
–, Fruchtsaft 879(T)
–, Gärungsgemüse 825
–, Sauerkraut 827
–, Trockenobst 876(T)
–, Verlust 412(T), 413(T), 429(A),
–, –, Kartoffel 816
–, Vorkommen 418(T)
Vitamin D 415, *415*
–, Bedarf 414(T)
–, Bestimmung 236
–, Vorkommen 418(T)
Vitamin D_2 415, *415*
Vitamin D_3 415, *415*
–, Bildung aus 7-Dehydrocholesterin 231, 233(A)
Vitamin E 416, *416*, 416(T)
–, Bedarf 414(T), 417(T)
–, Vorkommen 418(T)
Vitamin K, Bedarf 414(T)
–, Hydrierung von Öl 417
Vitamin K_1 417
–, Biologische Aktivität 417, *421*
–, Vorkommen 418(T)
Vitaminierung 441, 441(T)
Vitispiran 245, *247*
Vollfettkäse 546
Vollkornmehl, Polyphenoloxidase 720
Vollkornschrot 730(T)
Vollmilch 537
–, Pulver 545, 545(T)
Vollmilchschokolade 1000(T)
Vollsauer 745(A), 746
Vomitoxin 486(T), *487*
Vorteig, Aromastoff, Bildung 759, *759*, 760(A)
Vorzugsmilch 534, 537
Vulgaxanthin 820, *820*

Wacholder, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Wacholderbranntwein 962
Wachs 189
–, Obst 845
Wachsester, Analyse 686(A)
Wachsmais 322(T)
Wahrnehmungsschwellenwert, Definition 347
Wal 655
–, Öl 664
–, Fettsäurezusammensetzung 663(T)
Walfleischextrakt 40(T), 619
Walnuss, Chemische Zusammensetzung 839(T)
–, Öl 671(T), 673
–, Serotonin 841(T)
Warmed-over flavour, Bildung 627
–, Fleisch 613, 626, 626(T)
Wasser, Bestimmung, NIR 728(T)
–, Dichte 2
–, Dissoziation 2
–, Gehalt, Enzymaktivität 140, 140(T)
–, –, Lebensmittel 1(T)
–, H-Brücke 2
–, Koordinationszahl 2, 3(T)
–, Molekülgeometrie 1(A)
–, Nichtgefrierend 6, 6(T)
–, Orbitalmodell 1(A)
–, Struktur 1, 2
Wasser, s. auch Trinkwasser
Wasseraktivität, Bräunung, Nichtenzymatisch 4, 4(A)
–, Definition 3
–, Geltungsbereich 5
–, Haltbarkeit 3, 4(A)
–, Lagerstabilität 4(A)
–, Lebensmittel 5(T)
–, Lipidperoxidation 4, 4(A), 203
–, Wassergehalt 5(T)
Wasserbindung, Desorptionsisotherme 4(A)
–, Sorptionsisotherme 4(A)
Wasserbindungskapazität, Protein 63

Wasserbindungsvermögen, Fleisch 604, 605(A), 607, 608(A), 609(A), 615(A)
Wassermoleküle, Koordination 1(A)
Wasserstoffperoxid, Enzymatischer Abbau 152
–, Milch, Pasteurisierung 152
Wechselzahl, Definition 100
Weichhaltungsmittel 477
Weichkaramell 908
–, Chemische Zusammensetzung 909(T)
Weichkäse 548(T), 549
–, Reifung 549
Weichmacher 265
Weichtier 657
–, Chemische Zusammensetzung 656(T)
Wein 935
–, Abbau von Apfelsäure 947, *948*
–, Anthocyanidinglucosid 944
–, Aroma, Alterung 245
–, –, Ethanolgehalt 950, 952(T)
–, Aromabildung 952, 953(T)
–, Aromafehler 954(T), 955
–, Aromastoff 950, 951(T), 952(T), 953(T)
–, –, Gärungsbedingung 952, 953(T)
–, Bittergeschmack, Divinylglykol 955
–, Blauschönung 947
–, Bukett 950
–, Butandiol, 2,3- 949
–, Chemische Zusammensetzung 948
–, Diacetyl 949
–, Entsäuern 947
–, Ethanol 948
–, Extrakt 948
–, Fehler 954
–, Flüchtige Schwefelverbindung, Biosynthese 379
–, Gerbstoffgehalt 944
–, Gewürztraminer, Aromastoff 950, 951(T)
–, –, Geschmacksstoff 951(T)
–, Glycerin-Faktor 949, *949*
–, Glyceringehalt 949
–, Güteklasse 944, 944(T)
–, Herstellung 937(A)
–, Höherer Alkohol 949
–, –, Gärungsbedingung 952(T)
–, Kellerbehandlung 946
–, Klären 947
–, Kohlenhydrat 948
–, Korkgeschmack 954(T), 955
–, Mannit, D- 949
–, Methanol 949
–, Mindestalkoholgehalt 943, 944(T)
–, Mineralstoff 950
–, Produktionszahl 936(T)
–, Qualitätsstufe 943, 944(T)
–, Rebsortedifferenzierung 953(A), 954
–, Reifung 946
–, –, Aromabildung 952, 953(T)
–, Säure 949
–, Scheurebe, Aromastoff 950, 951(T)
–, –, Geschmacksstoff 951(T)
–, Schönen 946
–, Schwefeln 946
–, Sorbit 949
–, Sortespezifischer Aromastoff 952(T)
–, Süßreserve 947
–, Trübung 955
–, Verbrauchszahl 936(T)
–, Verschneiden 947
–, Zuckern 947
–, –, Nachweis 948
Weinähnliches Getränk 957
–, Chemische Zusammensetzung 958(T)
Weinbergschnecke 657
Weinbrand 961
Weinbrandverschnitt 961
Weindestillat 961
Weinlacton, Enantiomer, GC-Analyse 361, 362(A)
–, –, Geruchsschwelle 361(T)
Weinsauerkraut 827
Weinsäure, Biosynthese *847*
–, Obst 845(T)
–, Stoffwechsel 845, 845(T), *847*
–, Zusatzstoff 461, *461*
Weinstein, Bildung 945
–, Löslichkeit 945(A)
Weintraube, Aromabildung 213(T)
–, Aromastoff 863
–, Edelfäule 943
–, Reifung 940, 940(A)
–, Sortedifferenzierung 840(A)
Weißbier, Bayerisch 932
–, Berliner 932
Weißbrot, Aromastoff 757, 758
–, Krume, Hefenote 758, 758(T)
–, –, Pyrralin 292(T)
–, Kruste, Aromastoff 757, 757(T)
–, –, FD-Chromatogramm 353(A)
–, –, Furaneol 369(T)
–, –, Gaschromatogramm 353(A)
–, –, Pyrralin 292(T)
–, –, Röstnote 757, 757(T)
–, Lagerung, Aroma 758(T)
Weißei, s. auch Eiklar 565

Weißherbst 943
Weißkohl, Aromastoff 814
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
Weißwein, Farbe 944
–, Gärung 945
–, Phenolische Verbindung 949, 949(T)
–, Rebsorte 935
Weißzucker 900, 900(A)
–, Herstellung 900(A)
Weizen, Abstammung 691, 691(A)
–, Amylase 716, 716(T)
–, Arabinoxylan-Hydrolase 720
–, Ascorbinsäureoxidase 720, 720(T)
–, Ausmahlungsgrad, Phytat 718(T)
–, Backeigenschaft, Pentosan 723
–, Backqualität, Kleberprotein 698(A), 710(A)
–, Carotinoid 726
–, Cellulose 724
–, Chemische Zusammensetzung 696(T)
–, Enzym 716
–, Glucofructan 724, *724*
–, Glutathion-Dehydrogenase 719(T)
–, Glutenin, Elektropherogramm 698(A)
–, –, HMW-Untereinheit 705
–, Hektarertrag 694(T)
–, Katalase 718
–, Kleber 696
–, –, Succinylierung 82, 82(A)
–, Kleberprotein 697
–, Kleie, Brennwert 476
–, Kohlenhydrat 722
–, Korn, Anatomie 695(A)
–, –, Chemische Zusammensetzung 695, 696(T)
–, Kornfraktion, Chemische Zusammensetzung 696(T)
–, –, Mineralstoff 696(T)
–, –, Vitamin 696(T)
–, Lectin 783(T)
–, Lipase 717
–, Lipid 722(T), 725, 726(T)
–, –, Zusammensetzung 181(T)
–, Lipoxygenase 718
–, –, Reaktionsspezifität 212(T)
–, Mahlerzeugnis 730(T)
–, Mischbrot 763(T)
–, Monosaccharid 724(T)
–, NIR-Absorption 727(A)
–, Oligosaccharid 724(T)
–, *Osborne*-Fraktion 697, 699(T)
–, Pentosan 723
–, Peroxidase 718
–, Phytase 717
–, Phytat, Hydrolyse 718
–, Produktionszahl 692(T)
–, Prolamin 697
–, Protein, Elektropherogramm 698(A), 710(A)
–, Proteinase 717
–, Puroindolin 716
–, Sojasoße 790
–, Sortedifferenzierung 698(A), 702(A)
–, Stärke, Gewinnung 321
–, Teig, Emulgator 743
–, –, Herstellung 745
–, –, Rheologische Eigenschaft 39
–, Teigbildung, Mikroskopie 749, 750(A)
–, Teigverfestigung 752, 753(A), 754(A)
–, Tocopherol 727, 727(T)
–, Trocknung 728
–, Vermahlung 728, 729(A)
Weizenbier 930
Weizenkeimöl 669, 669(T)
–, Analyse, HPLC 178(A)
–, Furanfettsäure 167(T)
–, Nachweis 685(T), 686(T)
–, Tocopherol als Indikator, β-, 237
–, Tocopherolgehalt 238(T)
Weizenmalz 922
Weizenmehl, Amylase, α- Mehlverbesserung 743
–, Ascorbinsäure, Mehlverbesserung 738, 738(A), 739(A), 747(A)
–, Ausmahlungsgrad 729, 730(T)
–, –, Mineralstoff 731(A)
–, –, Vitamin 731(A)
–, Azodicarbonamid, Mehlverbesserung 741, 747(A)
–, Backversuch 736, 741(A)
–, Bromat, Mehlverbesserung 740, 740(T)
–, Charakterisierung der Backeigenschaft 732
–, Chemische Bleichung 737
–, Chemische Untersuchung 733
–, Chemische Zusammensetzung 730(T)
–, Dextrinwert 734
–, Disulfidkonzentration 734, 734(T)
–, Extensogramm 735(T), 736(A)
–, Fallzahl 734
–, Farinogramm 735(T), 735(A)
–, Freies Cystein 720, 721(T)
–, Glutathion 720, 721(T)
–, Herstellung 728
–, Klebermenge 733
–, Kraft-Weg-Diagramm 735, 736(A)

–, Kraft-Zeit-Diagramm 735(A)
–, Lagerung 737
–, Lipoxygenase, Mehlverbesserung 741, 741(A)
–, Maltosezahl 734
–, Mineralstoffgehalt 433(T)
–, Partikelgröße, Proteingehalt 731(T)
–, Physikalische Untersuchung 734
–, Proteinase, Mehlverbesserung 742, 742(A)
–, Proteingehalt, Gebäckvolumen 733, 733(A)
–, –, Sorteunterschied 733(A)
–, Säuregrad 733
–, Sorteunterschied 735(T)
–, Stärkebeschädigung 729
–, Thiolkonzentration 734(T)
–, Typisierung 729, 730(T)
–, Vitamingehalt 418(T)
–, Vorgang bei der Teigbildung 748, 750(A)
–, Windsichtung 731
Weizenstärke, Verkleisterungsverhalten 325(T)
Wermutwein 959
Whisky 963, 964(T)
–, Aroma 964(T), 965
–, Lagerung, Aroma 964(T), 965
Whiskylacton 388, *388*
–, Bildung 388
–, Whisky, Aroma 964(T), 965
Wildfleisch 610
Williams, Obstbranntwein 962
Windsichtung, Weizenmehl 731
Winterisierung 680
–, Baumwollsaatöl 669
–, Maiskeimöl 669
Wirkungsspezifität, s. Reaktionsspezifität
WLF-Gleichung 6
Wodka 965
Wollkeratin 54
–, Plasteinreaktion 87(A)
Woodward-Reagenz 69
Wurst 616
–, Chemische Zusammensetzung 616(T)
–, Emulsion 616, 617(A)
–, Herstellung 617(A), 618(A)
Würze 620
–, Aroma 621
–, Bier 928
–, Genotoxische Verbindung 621
–, Herstellung 620(A)
Würzekonzentrat, Bierherstellung 922

Xanthan 336, *337*
–, Viskosität 314(T), 337(A)
–, Oxidation *108*
Xanthinoxidase, Mechanismus 108, *108*
–, Milch 137(A)
–, pH-Optimum 132(T)
–, Superoxidradikalanion 108
Xanthophyll 241
Xylanase 341
Xylane 254(T)
Xylit 265
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T), 907
–, Löslichkeit 889(A)
–, Relativer Süßwert 263(T), 890(T)
–, Wasserabsorption 894(A)
–, Wäßrige Lösung, Viskosität 891(A)
Xyloglucan 336, *336*
Xylo-Oligosaccharid, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 890(T)
Xylopyranose, α-D- 259(T)
Xylopyranose, β-D- 259(T)
Xylose 254(T), *255*
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Gleichgewichtsgemisch 259(T)
–, Relativer Süßwert 263(T)
–, Spezifische Drehung 262(T)
Xyloson 429, *429*
Xylulose *256*

Yakmilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
Yoghurt, Agar 308

Zartmachen, Fleisch 615
–, –, Nachweis 630
Zeacarotin, β- *240*
Zearalenon 486(T), *487*(A)
Zeaxanthin *241*
Zebumilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
Zein, Anreicherung mit Lysin, Threonin und Tryptophan 86, 86(A), 86(T)
Zichorienkaffee 982
Ziegenfleisch 610
Ziegenmilch, Chemische Zusammensetzung 517(T)
–, Produktionszahl 515(T)
Ziehmargarine 681(T)
Zimt, Aromastoff 1006
–, Ätherisches Öl, Chemische Zusammensetzung 1007(T)
Zimtaldehyd, Biosynthese 1004

Zimtsäureethylester, Weinsorte 952(T)
–, trans-, Geruchsschwelle 387(T)
Zingeron *1012*
–, Bildung 1012, *1012*
Zingiberen *393*
–, Oxidation *1007*
Zink 436
–, Cofaktor von Enzym 106
–, Menge im Organismus 435(T)
Zinn 437
Zitronat 877
Zitrone, Carotinoidgehalt 238(T)
–, Ethylenproduktion 872(T)
–, Flavanon 858(T)
–, Flavon 858(T)
Zöliakie 697
–, Prolamin 697
Zucker 889
–, Analytik 902
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Gehalt, Konfitüre 878(T)
–, –, Obst 839(T), 842(T)
–, Gewinnung aus Zuckerrübe 897
–, Herstellung aus Zuckerrohr 901
–, Isosüße Konzentration 263(T)
–, Löslichkeit 889(A)
–, Reduzierend, Brotkrume 748(A)
–, Relativer Süßwert 890(T)
–, Sensorische Eigenschaft 890(T), 891
–, Sorte 902
–, Süßer Geschmack, AH/B/X-Modell 265
–, Temperaturabhängigkeit, Süßer Geschmack 263, 263(A)
–, Verbrauchszahl 897(T)
–, L-, Synthese 907
Zuckeralkohol 265
–, Ernährungsphysiologische Eigenschaft 892(T)
–, Herstellung 907
–, Löslichkeit 889(A)
–, Obst 842
Zuckeranhydrid 267
Zuckeraustauschstoff 265
– 443
Zuckercouleur 273
–, Aromabildung 273
–, Farbe, Stabilisierung 274, *274*
–, Imidazol 280, *281*
–, Pyrazin 280, *281*
Zuckerester 296, *296*, 474, 297, *297*
Zuckerfettsäureester 297, *297*
Zuckerrohr, Produktionszahl 895(T), 896(T)
Zuckerrübe, Produktionszahl 895(T), 896(T)
–, Saftgewinnung 897
Zuckersaft, Chemische Zusammensetzung 897
–, Nichtzuckerstoff 897, 898
Zuckerung, Obst 877
–, Wein 947
Zuckerware 907
–, Carboxymethylcellulose 335
–, Chemische Zusammensetzung 909(T)
Zunge, Chemische Zusammensetzung 611(T)
Zusatzstoff 440, 440(T)
Zwei-Substrat-Reaktion, Geschwindigkeitsgesetz 125
–, Substratbindung, Reihenfolge 124
z-Wert, Definition 135, *135*
–, Temperaturabhängigkeit 135
Zwetschgenwasser 962
Zwiebel, Aromastoff 813
–, Keimung, Hemmung 228
Zwischensubstrat 103