

Aromawert-Index als Kriterium zur Bewertung des Einflusses der Rearomatisierung und nicht-flüchtiger Geschmacksstoffe auf die Qualität von Apfelsäften aus Konzentrat

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle I:	Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA), Freising-Weihenstephan Prof. Dr. Dr. Peter Schieberle/LM-Chem. Johanna Kreißl
Forschungsstelle II:	Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik Prof. Dr. Thomas Hofmann/LM-Chem. Andreas Dunkel
Industriegruppe:	Verband der deutschen Fruchtsaft-Industrie e.V. (VdF), Bonn
	Projektkoordinator: Dipl.-Ing. Hans Mario Dechent Eckes-Granini Group GmbH, Nieder-Olm
Laufzeit:	2011 – 2013
Zuwendungssumme:	€ 327.750,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Apfelsaft nimmt beim Konsum von Fruchtsäften mit einem jährlichen Pro-Kopf-Verbrauch von 8,5 L eine führende Position ein. Unterschieden werden kelterfrische Apfelsäfte (Direktsäfte) von Apfelsäften aus Konzentrat (ASK). Letztere werden durch Konzentrierung des Apfelmutter-saftes auf 1/6 des Volumens, Rückgewinnung des Aromas und nachfolgende Rekonstitution aus dem Konzentrat, der Aromawasserphase und Wasser hergestellt.

Bei der Herstellung von Apfelsäften, insbesondere bei Apfelsäften aus Konzentrat, kann es allerdings zu unerwünschten Aromaveränderungen und einer daraus resultierenden Qualitätsminderung kommen. Auch eine nicht ausreichende Rearomatisierung der Apfelsäfte mit der vergleichsweise teuren Aromaphase kann die Qualität beeinträchtigen. Bislang vorgeschlagene Konzepte („Summe der Ester“ und „Aromaindex“), um Apfelsäfte mittels rein analytischer Parameter zu bewerten, zeigten eine nur geringe Korrelation zur Aromaqualität. Bei allen bisherigen Versuchen, sensorische und analytische Parameter in Einklang zu bringen, wurde die Bewertung des Aromabeitrages einzelner

Aromastoffe durch Konzepte der molekularen Sensorik außer Acht gelassen. Aus systematischen Studien ist aber bekannt, dass die Geruchsschwellen einzelner Verbindungen um ein 100-faches voneinander abweichen. Beispielsweise können die Geruchsschwellen einzelner Ester, einer Stoffgruppe mit großer Bedeutung für das Gesamtaroma von Apfelsäften, um mehrere Zehnerpotenzen differieren.

Obwohl auch der durch nicht-flüchtige Verbindungen hervorgerufene Geschmack einen wichtigen Qualitätsparameter von Apfelsäften darstellt, existieren über Kohlenhydrate und Fruchtsäuren hinausgehend bisher kaum Daten zum Beitrag anderer Fruchtinhaltsstoffe zum Geschmack von Apfelsaft. Bisherige Modelle zur Qualitätsbewertung, die ohne Korrelation zur Sensorik ausschließlich auf der Basis analytischer Messdaten basieren, führen häufig zu Diskriminierungen vorschriftsmäßig hergestellter Apfelsäfte aus Konzentrat. Daher ist die Erarbeitung objektiver Qualitätskriterien für Apfelsäfte aus Konzentrat basierend auf Dosis/Aktivitäts-Zusammenhängen notwendig, die analytische Daten und sensorische Qualität besser in Einklang bringen als bisher angewendete Modelle.

Ziel des Forschungsvorhabens war es deshalb, einen „Aromawert-Index“ zu entwickeln, mit dem für ausgewählte Aromastoffe Konzentrationsbereiche definiert werden, die eine Korrelation der Aroma- und Geschmacksqualität von Apfelsäften aus Konzentrat, d.h. der Verbraucherakzeptanz, mit analytischen Daten zur Rearomatisierung erlauben.

Forschungsergebnis:

Begonnen wurden die Untersuchungen mit der Identifizierung der Schlüsselaromastoffe in trübem Apfeldirektsaft, trübem Apfelsaft aus Halbkonzentrat, der zugehörigen Aromawasserphase und dem Halbkonzentrat. Mittels Aromaeextraktverdünnungsanalysen wurden u. a. die Ester Ethyl-2-methylpropanoat, Ethylpropanoat, Methyl-2-methylbutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat, Ethylbutanoat und Butylacetat, sowie die Aldehyde Hexanal, (*E*)-2-Hexenal und (*Z*)-3-Hexenal, und (*E*)- β -Damascenon als Schlüsselaromastoffe identifiziert. Anschließend erfolgte die Identifizierung weiterer in Apfelsaft enthaltener Ester. Für diese Ester wurde eine zeitsparende Stabilisotopenverdünnungsanalyse (Multi-komponenten-Quantifizierungsmethode) unter Verwendung eines HS-SPME/GC \times GC/TOF-MS entwickelt. Mithilfe dieser Methode konnten die Konzentrationen von 17 Estern in je einem trübem und blanken Direktsaft, sowie je einem trübem und blanken Saft aus Konzentrat derselben Firma untersucht werden. Es wurde jeweils eine Probencharge aus Lageräpfeln und eine aus erntefrischen Äpfeln untersucht. In beiden Fällen (Lageräpfel und frische Äpfel) waren im trübem Direktsaft die höchsten Esterkonzentrationen enthalten. Die Estergehalte des blanken Direktsafts waren im Vergleich zum trübem Direktsaft und den Säften aus Konzentrat deutlich geringer. Die Estergehalte, die im blanken und trübem Apfelsaft aus Konzentrat ermittelt wurden, waren nahezu identisch. Des Weiteren wurde die Auswirkung der Pasteurisierung in der Flasche untersucht. Der Pasteurisierungsprozess führte nur zu einer geringfügigen Verringerung der Estergehalte (etwa 10 %).

Anschließend wurden die Ester und (*E*)- β -Damascenon in 18 verschiedenen Handelsproben quantifiziert. Dabei stellte sich heraus, dass 2-Methylpropylacetat, Butylpropanoat, Butylbutanoat, Butyl-2-methylbutanoat, Hexylbutanoat und Hexyl-2-methylbutanoat in allen Handelsproben Aromawerte kleiner als eins aufwiesen. Für Pentylacetat wurden Aromawerte von maximal zwei ermittelt. Aufgrund ihrer niedrigen Aromawert und da auch additive Effekte in der

Gruppe der Ester in Modellversuchen ausgeschlossen werden konnten, konnte ein Einfluss dieser sieben Ester auf das Gesamtaroma weitestgehend ausgeschlossen werden. In allen sensorisch einwandfreien Handelsproben wurden für Ethyl-2-methylbutanoat, Ethylbutanoat, 2-Methylbutylacetat, Methyl-2-methylbutanoat, Ethyl-2-methylpropanoat, Butylacetat, Propyl-2-methylbutanoat, Hexylacetat, Ethylpropanoat und Ethylhexanoat, sowie für (*E*)- β -Damascenon Aromawerte größer als eins ermittelt werden, weshalb diese Aromastoffe zum Gesamtaroma von Apfelsaft beitragen.

Die Vereinigung von analytischen und sensorischen Daten zeigte, dass die aromarelevanten Ester und (*E*)- β -Damascenon in bestimmten Konzentrations- bzw. Aromawertbereichen vorliegen müssen, damit vom Verbraucher ein ausgewogenes Apfelsaftaroma wahrgenommen wurde. Denn zu hohe Gehalte einzelner Ester bedingten einen künstlich-fruchtigen Aromaeindruck, während zu niedrige Gehalte einen „flachen“ Aromaeindruck vermittelten. Somit wurden Konzentrationsbereiche für ausgewählte Ester und (*E*)- β -Damascenon definiert, die eine objektive Bewertung der Aromaqualität von Apfelsäften aus Konzentrat ermöglichen.

Zweiter Teil des Forschungsvorhabens war es, den durch nicht-flüchtige Verbindungen hervorgerufenen Geschmack von Apfelsäften zu objektivieren. Dazu erfolgte im ersten Schritt zunächst eine Fraktionierung der geschmacksaktiven Verbindungen in eine Wasser- und eine Ethylacetat-lösliche Fraktion. Während die Wasserphase überwiegend süß und sauer schmeckte, dominierten bei der Ethylacetatfraktion Adstringenz und Bitterkeit. Mittels sensorischer Experimente konnte gezeigt werden, dass die adstringierenden Fraktionen der Wasserphase keinen signifikanten Einfluss auf den Gesamtgeschmack haben. In der Ethylacetatfraktion konnten mittels Geschmacksverdünnungsanalyse die Fraktionen lokalisiert werden, die im Apfel den größten Beitrag zur Adstringenz und Bitterkeit leisten. Neben den aus der Literatur bekannten phenolischen Verbindungen, wie Flavanole, Flavonole, Dihydrochalkone und Hydroxyzimtsäureverbindungen, konnte die Gruppe der Triterpene dafür verantwortlich gemacht werden. Die Geschmacksschwellenwerte der isolierten Triterpene liegen mit Konzentrationen von 7-18 μ mol/l für Adstringenz in einem niedrigen Bereich.

Geschmacksaktive Verbindungen verschiedener Industrieproben wurden mittels LC-MS/MS und HPLC bestimmt und der Beitrag aller sensorisch

aktiven Verbindungen mittels Rekombinations- und Omissionsexperimenten bewertet. Dafür wurde ein Basisrekombinat eines Direktsaftes aus Kohlenhydraten, Säuren, Aminosäuren sowie Anionen und Kationen hergestellt. Süße und Säure des Rekombinats im Vergleich zum Direktsaft wurden mit ähnlicher Intensität, aber unterschiedlicher Qualität bewertet. Die Süße im Saft war langanhaltender, während die Säure im Rekombinat aggressiver wahrgenommen wurde. Diese Unterschiede konnten durch den Zusatz der quantifizierten phenolischen Verbindungen ausgeglichen werden. Zusatz von Pektin sowie der Triterpenfraktion rundeten das Geschmacksprofil ab. Die Quantifizierung von Polyphenolen, Kohlenhydraten, Aminosäuren, Säuren und Kationen in 18 Handelssäften vom europäischen Markt und anschließende statistische Auswertung ermöglichten die Identifizierung von potentiellen Markerverbindungen für die Diskrimination zwischen Apfelsaft aus Konzentrat und Direktsaft.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Die Fruchtsaftbranche umfasst derzeit etwa 400 Unternehmen, die bei einer Gesamtproduktion von etwa 4,2 Mrd. Litern einen Jahresumsatz von ca. 3,9 Mrd. € erwirtschaften. Die Branche ist trotz einer Reihe von großen Herstellern mittelständisch geprägt, da nur etwa 10 Unternehmen einen Umsatz von mehr als 100 Mio. € p.a. erreichen. Der Gesamtverbrauch an Fruchtsaft bzw. Fruchtnektar lag im Jahr 2003 bei ca. 42 Litern pro Kopf und Jahr. Allerdings ist die Tendenz rückläufig, denn 2009 lag der Verbrauch nur noch bei 37 Litern. Insbesondere Apfelsaft fiel im genannten Zeitraum von 12,4 Liter pro Kopf auf 8,5 Liter im Jahre 2009.

Die aufgeführten Produktions- und Umsatzzahlen belegen die wirtschaftliche Relevanz von Fruchtsäften und Fruchtnektaren, insbesondere von Apfelsäften. Die ermittelten Forschungsergebnisse ermöglichen eine objektivere Bewertung der Aromaqualität von Apfelsäften aus Konzentrat (ASK) und schaffen Klarheit, welche Aroma- und Geschmacksstoffe bzw. welche Konzentrationen in Direktsäften und ASK wesentlich zum Gesamtaroma- bzw. Gesamtgeschmacksprofil beitragen.

Neben der Korrelation zur sensorischen Qualität, d.h. der Verbraucherakzeptanz, wird auch die Rearomatisierung von Apfelsaft aus Konzentrat auf eine rechtlich sichere Basis gestellt, um technologische Parameter gezielt variieren zu können und damit die Produktion von ASK mit entsprechender Aromasignatur zu erlauben.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2014.
2. Lehmann, K., Kreißl, J. und Schieberle, P.: Untersuchung additiver Effekte in der Gruppe der Ester und deren Einfluss auf die Aromaqualität von Apfelsäften – Ermittlung aromarelevanter Ester als Marker für die Saftqualität. Jahresbericht Dt. Forschungsanst. Lebensmittelchem. (DFA), ISBN 978-3-938896-85-3, 24-27 (2014).
3. Lehmann, K., Kreißl, J. und Schieberle, P.: Additive effects of esters on the overall aroma quality of apple juices – identification of aroma-relevant esters as markers for juice quality. Jahresbericht Dt. Forschungsanst. Lebensmittelchem. (DFA), ISBN 978-3-938896-85-3, 143 (2014).
4. Lehmann, K., Kreißl, J. und Schieberle, P.: Ermittlung der Aromawerte von Estern in verschiedenen Apfelsafterzeugnissen als Grundlage zur Qualitätsbewertung des Aromas von Apfelsäften aus Konzentrat. Jahresbericht Dt. Forschungsanst. Lebensmittelchem. (DFA), ISBN 978-3-938896-74-7, 24-27 (2013).
5. Lehmann, K., Kreißl, J. und Schieberle, P.: Determination of odor activity values of esters in apple juices for quality evaluation. Jahresbericht Dt. Forschungsanst. Lebensmittelchem. (DFA), ISBN 978-3-938896-74-7, 163 (2013).

Weiteres Informationsmaterial:

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA)
Lise-Meitner-Straße 34
85354 Freising-Weihenstephan
Tel.: +49 8161 71-2932
Fax: +49 8161 71-2970
E-Mail: peter.schieberle@lrz.tum.de

Technische Universität München
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik
Lise-Meitner-Str. 34,
85354 Freising-Weihenstephan
Tel.: +49 8161 71-2901
Fax: +49 8161 71-2949
E-Mail: thomas.hofmann@wzw.tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 9079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.