

Carolin Wolter

# Quantitative Evaluierung von Aromastoffen in Apfelsaft

**Betrachtungen zum Aromastoffgehalt von Apfelsaft  
– Bewertung der Rearomatisierung von Apfelsaft aus  
Apfelsaftkonzentrat und Aromaveränderungen  
während Produktion und Lagerung**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag





# Quantitative Evaluierung von Aromastoffen in Apfelsaft

Betrachtungen zum Aromastoffgehalt von Apfelsaft – Bewertung der  
Rearomatisierung von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat und  
Aromaveränderungen während Produktion und Lagerung

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo- Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Carolin Wolter  
aus Rinteln



### **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.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-909-4

1. Referent:	Prof. Dr. Peter Winterhalter
2. Referent:	apl. Professor Dr. Ulrich Engelhardt
eingereicht am:	13.07.2011
mündliche Prüfung (Disputation) am:	30.09.2011

Druckjahr 2011

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,  
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-909-4

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Publikationen:

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. Aspekte zur Beurteilung des Apfelsaftaromas, Flüssiges Obst 2008, 75(3) S. 122-134.

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. Aspects when evaluating apple-juice aroma, Fruit processing march/ april 2008 S. 64 – 80.

WOLTER, C.; GESSLER; A.; WINTERHALTER, P. Evaluation of Apple Juice Aroma. In Flavors in Noncarbonated Beverages; N. C. da Costa, R. J. Cannon (Eds.), ACS Symposium Series 1036, American Chemical Society, Washington, DC, 2010, S. 103-114.

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. Veränderungen im Aromastoffprofil von Apfelsaft, Flüssiges Obst 2010, 77(10), S. 424- 430.

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. Vergleich verschiedener Methoden zur Limonen-Gehaltsbestimmung in Orangensaft, Deutsche Lebensmittel-Rundschau 2010, 106, S. 624-626.

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. Authentication of Fruit Juice Aroma – Evaluating Re-Aromatization. In Progress in the Authentication of Food and Wine; S.E. Ebeler, G. Takeoka, P. Winterhalter (Eds.), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 2011; zur Veröffentlichung eingereicht.

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. Auswirkungen von Produktion und Lagerung auf das Apfelsaftaroma, *Lebensmittelchemie* **2011**, 65, 26.

**Tagungsbeiträge:**

**Vorträge:**

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. Analyseverfahren zur Quantifizierung von Aromastoffen in Fruchtsäften. GDCh-Fortbildung „Fruchtsäfte, fruchtsafthaltige Getränke: Technologie, Untersuchung und Beurteilung – Schwerpunktthema Aromen“, Berlin, 10.– 12. September 2008.

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. „Authentication of fruit-juice aroma – Evaluating re-aromatization“; 239th ACS National Meeting and Exposition, San Francisco, 21.-25.03.2010, AGFD-51.

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WERNER, M.; WINTERHALTER, P. Veränderungen des Aromastoffprofils von Apfelsaft während Produktion und Lagerung, VdF-Ausschuss-Treffen „Technik, Umwelt, Forschung“, Grünsfeld, 10./11. November 2010.

**Poster:**

WOLTER, C.; GESSLER, A.; WINTERHALTER, P. Auswirkungen von Produktion und Lagerung auf das Apfelsaftaroma. 39. Deutscher Lebensmittelchemikertag, Stuttgart-Hohenheim, 20.- 22. September 2010.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Peter Winterhalter, TU Braunschweig, in Kooperation mit der Firma Wesergold Getränkeindustrie & Co. KG in Rinteln durchgeführt. Ich danke allen Beteiligten für die interessanten und wertvollen Möglichkeiten, die mir diese Kooperation eröffnet hat.

Herrn Prof. Dr. Winterhalter danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die wissenschaftliche Betreuung. Seine wertvolle Unterstützung und sein motivierender Optimismus haben mich an den entscheidenden Punkten stets vorangebracht.

Ganz besonders herzlich möchte ich Herrn Dr. Achim Gessler für die Überlassung des interessanten Themas und die hervorragende Betreuung vor Ort danken. Seine Anregungen haben diese Arbeit inspiriert und gelenkt. Die zahlreichen Fachgespräche haben mir Einblicke in die Tiefen der Fruchtsaftanalytik und –technologie ermöglicht.

Darüber hinaus danke ich dem gesamten Labor-Team der Firma Wesergold für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die gute Zusammenarbeit und verlässliche Unterstützung. Ebenso danke ich Frau Franziska Koswig und Herrn Patrick Fischer, die mich im Rahmen von Praxissemestern ihres Studiums tatkräftig unterstützt haben. Herrn Manfred Werner gebührt für die Unterstützung in technologischen und praktischen Fragestellungen mein großer Dank. Die Fachgespräche waren jederzeit interessant und aufschlussreich.

Frau Carola Balcke danke ich für die Beschaffung von Literatur in allen Stadien meiner Forschung und ausgiebiges, geduldiges Korrekturlesen.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Engelhardt danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens sowie Prof. Dr. Ingo Rustenbeck für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Dem Verein zur Förderung der Lebensmittelchemie in Braunschweig e.V. danke ich für die finanzielle Unterstützung, die mir die Teilnahme am ACS Frühjahrssymposium 2010 in San Francisco ermöglichte.

Zu guter letzt danke ich meiner Familie und dem Dude für die Unterstützung und den unschätzbar wertvollen Rückhalt, den sie mir in den vergangenen Jahren fortwährend gegeben haben.

**DANKE!**



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ausgehend vom typischen Aromastoffprofil eines durchschnittlichen Apfelsaftes ein Modell zur Bewertung des Rearomatisierungsgrades von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat, das sogenannte Aromaindex-Modell, entwickelt. Dieses Modell vergleicht den Aromastoffgehalt eines Apfelsaftes mit dem eines durchschnittlichen Apfeldirektsaftes und ermöglicht es, den Rearomatisierungsgrad, also den Anteil des wieder zugesetzten Restaurationsaromas, zu beurteilen. Die Beschaffenheit eines durchschnittlichen Apfelsaftes, die die Bezugsgröße für eine ausreichende Rearomatisierung darstellt, wurde aus zahlreichen Untersuchungen an Apfeldirektsäften, Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat und Apfelsaftrestaurationsaromen abgeleitet. Neben der durchschnittlichen quantitativen Zusammensetzung des Apfelsaftaromas wurden auch die natürlichen Schwankungsbreiten der Gehalte der einzelnen Aromastoffe bestimmt und berücksichtigt. Ergänzend wurden technologie- und lagerungsbedingte Veränderungen des Apfelsaftaromas und ihr Einfluss auf eine mögliche Bewertung der absoluten Aromastoffgehalte analytisch ergründet.

Die Apfelsaftaromastoffe und ihre Gehalte wurden anhand valider Analysemethoden mittels Kapillargaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) qualitativ und quantitativ bestimmt. Aus wässrigen Apfelsaftrestaurationsaromaphasen erfolgte die Aromastoffisolierung schonend durch direkte Flüssig-Flüssig-Extraktion mit organischem Lösungsmittel. Aus Apfelsäften wurden die Aromastoffe mittels Simultaner Destillation-Extraktion (SDE) isoliert. Im Vergleich verschiedener möglicher Methoden der Probenvorbereitung zur gaschromatographischen Analyse wurde die SDE für die formulierten Zielsetzungen (Eignung für die Routineanalytik, Erfassung eines breiten Analytenspektrums, gute Reproduzierbarkeit, gute Vergleichbarkeit) als die geeignetste und effizienteste Methode beurteilt. Die Simultane Destillation-Extraktion ist robust, zuverlässig, liefert vergleichbare Ergebnisse zur direkten Flüssig-Flüssig-Extraktion und ist für vielfältige chemische Klassen von Aromastoffen geeignet. Alle Aromastoffe des Apfelsaftes, die hier quantitativ betrachtet werden sollen, sind wasserdampfdestillierbar und derart hitze- und hydrolysestabil, dass sie mittels SDE verlässlich bestimmt werden können. Die Headspace-Analytik ist gut als Schnellmethode zur Bestimmung der leicht-

flüchtigen Aromastoffe des Apfelsaftes geeignet. Die Solvent-Assisted Flavour Evaporation (SAFE-Destillation) und die Stir-Bar Sorptive-Extraction (SBSE) sind für qualitative Betrachtungen äußerst interessant.

Anhand von Untersuchungen 207 sortenreiner Apfeldirektsäfte aus 48 Apfelsorten wurde die große Variabilität der Zusammensetzung des Apfelsaftaromas aufgezeigt. In Abhängigkeit von insbesondere Sorte, Reifegrad und Lagerdauer sind sehr große Schwankungen und Unterschiede in Aromastoffzusammensetzung und –gehalten zu beobachten. Während Alkohole und Aldehyde in den Säften aller Sorten enthalten sind, variiert die Fähigkeit zur Bildung der aromarelevanten Ester zwischen den Sorten sehr stark. Die Estergehalte sind zudem sehr stark vom Reifegrad der Äpfel abhängig. Während der Reifung am Baum und im Verlauf der Nacherntelagerung werden erhebliche Mengen an Estern gebildet, während zu frühen Reifezeitpunkten nur geringe Mengen enthalten sind.

Apfelsorten können anhand ihres Aromastoffprofils in einen Alkohol- und einen Estertyp, sowie innerhalb des Estertyps in einen Acetat- und einen Butanoattyp klassifiziert werden. Es konnte zudem bestätigt werden, dass Benzaldehyd und Benzylalkohol einzig den Kernen entstammen und das Sesquiterpen  $\alpha$ -Farnesen in der Schale gebildet wird. Je stärker die Kerne während der Saffherstellung beschädigt oder zerkleinert werden, desto höher sind die Gehalte an Benzaldehyd und Benzylalkohol im erzeugten Saft.

Zur Festigung des Bildes eines durchschnittlichen Apfelsaftes wurden ergänzend zu den Untersuchungen sortenreiner Apfelsäfte umfangreiche Marktstudien zu Apfeldirektsäften, Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat und Apfelsaftrestaurationsaromen durchgeführt. In den untersuchten Apfeldirektsäften schwankten die Aromastoffgehalte in sehr weiten Bereichen. Die Variabilität war aber nicht derartig ausgeprägt wie innerhalb der untersuchten sortenreinen Direktsäfte, da in der großtechnischen Herstellung zumeist bunte Mischungen verschiedenster Apfelsorten verarbeitet werden. Die Aromastoffgehalte von klaren industriell hergestellten Apfeldirektsäften lagen durchschnittlich deutlich niedriger als die von naturtrüben Produkten. Klare Apfeldirektsäfte enthielten im Durchschnitt nur ca. ein Viertel der Gehalte an leicht flüchtigen Estern der naturtrüben Säfte.

Der Median der Summe der Ester in den untersuchten kommerziellen Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat lag mit  $199 \mu\text{g/L}$  deutlich unter dem Median der Statistik der Apfeldirektsäfte ( $405 \mu\text{g/L}$ ), jedoch höher als der Median der klaren Apfeldirektsäfte ( $138 \mu\text{g/L}$ ). Die Spannbreiten der Aromastoffgehalte in kommerziellen Apfeldirektsäften und Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat deckten ähnliche weite Bereiche ab. Die Aromastoffgehalte der Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat entsprachen den Gehalten, die in handelsüblichen Apfelsaftrestaurationswasserphasen bei einer Standarddosierung von 1:150 festgestellt wurden.

Die Studien zu sortenreinen Apfeldirektsäften und typischen Handelswaren ermöglichten es, ein umfassendes Bild von einem durchschnittlichen Apfelsaft sowie von den auftretenden möglichen Variabilitäten zu gewinnen. Aus den Erkenntnissen dieser quantitativen Studien zum typischen Apfelsaftaroma wurde das Aromaindex-Modell entwickelt. Dieses ermöglicht es, in Ergänzung zur organoleptischen Beurteilung analytisch zu bestimmen, ob ein Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat ausreichend rearomatisiert wurde. Das gewichtete Bewertungsmodell basiert auf Bezugswerten für einzelne Aromastoffe, die die untere Grenze der Durchschnittlichkeit von Apfeldirektsäften beschreiben. Berücksichtigt werden die zehn apfeltypischen Aromastoffe Ethyl-2-methylbutanoat, Ethylbutanoat, 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat, Butylacetat, Hexanal, (E)-2-Hexenal, 1-Hexanol, (E)-2-Hexen-1-ol und 2-Methylbutanol mit statistisch aus umfangreichem Datenmaterial abgeleiteten Bezugswerten. Aus den Bezugswerten ergeben sich Normierungsfaktoren zur Gewichtung der Gehalte der einzelnen Aromastoffe, durch die die unterschiedlichen Größenordnungen, in denen die Aromastoffe üblicherweise im Apfelsaft vorkommen, gut ausgeglichen werden. Geringe Gehalte bestimmter Aromastoffe können durch höhere Gehalte anderer Verbindungen kompensiert werden. Dadurch wird den unterschiedlichen Typprägungen, wie sie im Sortenspektrum des Apfels vorkommen, Rechnung getragen. Ein Aromaindex von 100 gewährleistet eine sichere Unterscheidung von ausreichend und nicht ausreichend rearomatisierten Produkten.

Für eine sachgerechte Beurteilung einer ausreichenden oder unzureichenden Rearomatisierung von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat dürfen technologische Aspekte und Machbarkeiten nicht außer Acht gelassen werden. Folgende Prozess-

schritte haben im Verlauf der Herstellung Einfluss auf den Aromastoffgehalt von Apfelsäften:

- Über die Dauer der Maische-Standzeit kann Einfluss auf den Gehalt an sekundären Aromastoffen genommen werden, unter denen insbesondere Hexanal und (E)-2-Hexenal zu nennen sind. Verlängerte Standzeiten führen zu höheren Gehalten, allerdings auch einer verstärkten Polyphenoloxidation und damit Braunfärbung. Ein Ascorbinsäurezusatz hemmt sowohl die enzymatische Bräunung als auch die Bildung der Aldehyde.
- Filtrationen können zu Verlusten an Aromastoffen führen. Die Vakuumdrehtrommelfiltration führt insbesondere zu Verlusten an leicht flüchtigen Verbindungen.
- Auch mit optimal eingestellten Aromarückgewinnungsanlagen können die leichtflüchtigen Aromastoffe des Apfelsaftes nur zu ca. 70-80% zurückgewonnen werden. Das Aroma, das Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat zurückgeführt werden kann, unterscheidet sich somit in gewissen Aspekten vom Aroma von Apfeldirektsäften. In der Aromagewinnung sollte den Kühltemperaturen besondere Beachtung geschenkt werden. Gaswäscher mit gekühltem Aroma als Sperrflüssigkeit im Kreislauf der Vakuumpumpe erhöhen die Ausbeute an leichtflüchtigen Aromastoffen, die sonst nur schwer niedergeschlagen werden.
- Wird das Apfelsaftrestaurationsaroma bei der Ausmischung von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat direkt in das Konzentrat dosiert, ist zu beachten, dass bei erhöhten Trockensubstanz- und Gesamtsäuregehalten Abbaureaktionen beschleunigt ablaufen und zu Aromastoffverlusten führen können.
- Bei der Entgasung des Saftes vor der Abfüllung werden durchschnittliche Verluste an leicht flüchtigen Aromastoffen von ca. 10% beobachtet.

Während der Lagerung nehmen die Gehalte vieler aromarelevanter Verbindungen von Apfelsäften deutlich ab. Die Abnahmen sind stark temperaturabhängig. Bei einer Erhöhung der Lagertemperatur von 20°C auf 40°C verläuft der Abbau der Aromastoffe mehr als doppelt so schnell. Die Abnahme von Aldehyden, die oxidativ

abgebaut werden, ist verpackungsartabhängig und verläuft in der gasdichten Verpackungsart Glas langsamer als in PET und Weichverpackungen. Der Gehalt an Estern nimmt in allen Verpackungsarten in etwa gleichem Maße ab. Die Erklärung für den Verlust an Estern ist vermutlich in einer sauren Esterhydrolyse zu suchen. Die Ester der Essigsäure unterliegen einem schnelleren Abbau als die Ester der Buttersäure und der 2-Methylbuttersäure.

Der Aromaindex besitzt als Parameter zur Beurteilung des Rearomatisierungsgrades von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat einige Vorteile gegenüber den weiteren diskutierten Parametern zur Beurteilung der Rearomatisierung von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat „Summe der Ester“ und „Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole“. Durch die gewichtete Summierung von zehn unterschiedlichen Aromastoffen zu gleichen Anteilen gelingt es, den absoluten Aromastoffgehalt von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat zu beschreiben, ohne eine bestimmte organoleptische Typprägung zu diktieren. Der Aromaindex ist deutlich robuster gegenüber sortenbedingten Sonderfällen und Veränderungen des Aromastoffprofils während Herstellung und Lagerung.



## Summary

In the present work a model for assessing the degree of rearomatization of apple juices from apple juice concentrate, known as the “aroma index model”, has been developed. This model is based on the typical flavour profile of apple juice. It compares the flavour content of an apple juice with that of an average apple juice and enables the determination of the degree of rearomatization that is the share of re-added restoration aroma. The average quantitative composition of apple juice aroma and the range of variation of single aroma compounds have been analyzed in numerous studies on “Not-from-concentrate (NFC)” -juices, apple juices from apple juice concentrate and apple juice restoration water phases.

In addition technology-and storage-related changes of apple juice aroma and their influence on the potential assessment of absolute flavour contents have been analyzed.

The flavour compounds in apple juice and their contents were determined by valid analytical methods using capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). From aqueous apple juice restoration aroma-phases the aroma compounds were gently isolated by direct liquid-liquid extraction with an organic solvent. From juices, the aroma compounds were isolated by means of simultaneous distillation extraction (SDE). Among the possible methods of sample preparation for gas chromatographic analysis, SDE is considered as the most appropriate and efficient one for the chosen purposes (suitability for routine analysis, assessment of a wide spectrum of analytes, good reproducibility, good comparability). The SDE is robust, reliable, provides results well comparable to the direct liquid-liquid extraction and is suitable for diverse chemical classes of aroma compounds. All aroma compounds of apple juice which shall be evaluated quantitatively, are water-steam distillable and sufficiently stable under SDE conditions. Headspace analysis is well suitable as a rapid method for determining volatile compounds of apple juice aroma. Also, Solvent-Assisted Flavour Evaporation (SAFE) and Stir-Bar Sorptive-Extraction (SBSE) are of great interest for qualitative considerations.

Studies of 207 single-variety apple juices from 48 apple varieties revealed the great variability of apple juice aroma composition. Depending on variety, maturity and duration

of storage, large variations and differences in flavour composition are observed. While most of the typical alcohols and aldehydes are contained in juices of all varieties, the ability to form esters varies between the varieties tremendously. The ester levels are also strongly dependent on the ripeness of the processed apples. During ripening on the tree and storage after harvesting flavours are formed in significant quantities, while at early maturity times only small amounts are found.

Apples may be classified by their flavour profile in varieties of an “alcohol type” and an “ester type”, and further within the varieties of the “ester type”, in an “acetate type” and a “butanoate type”. In the present work it could also be confirmed that benzaldehyde and benzyl alcohol are derived from the cores and the sesquiterpene  $\alpha$ -farnesene is formed in the peel. The more the cores are crushed or damaged during processing, the higher are the contents of benzaldehyde and benzyl alcohol in the final juice.

To consolidate understanding of an average apple juice, in addition to the examinations of single-variety apple juices extensive market studies on „not from concentrate (NFC)“-apple juices, apple juices from apple juice concentrate and restoration aromas were carried out. In the NFC-apple juices flavour levels fluctuated in very wide ranges. But the variability was not as distinctive as in the studies of single-variety juices. Because most large-scale productions use an assorted mixture of apple varieties, obvious special cases are quite rare. The flavour contents of industrially produced clear apple juices were in the average significantly lower than those of cloudy products. Clear apple juices contained only about one quarter of the amounts of volatile esters of cloudy juices.

The median of the sum of the ester in the examined commercial apple juices from apple juice concentrate was 199 mg/L, clearly below the median of the statistics of the NFC-apple juices (405 mg/L) but higher than the median of the clear NFC-apple juices (138 mg/L). The concentrations of the flavour compounds in commercial apple juices and apple juices from apple juice concentrate covered similar ranges. The flavour contents of apple juices from apple juice concentrate corresponded to the quantities found in commercially available apple juice restoration water phases at a standard dose of 1:150.

The studies of single-variety apple juices and typical commercial products enabled to determine the flavour content of an average apple juice and the potentially occurring variabilities. From the findings of the quantitative studies of typical apple flavour the aroma index model was developed. This model allows in addition to the organoleptic assessment to determine analytically whether the aroma of an apple juice from apple juice concentrate has been restored sufficiently. The weighted model is based on reference values for individual flavour compounds. The reference values describe the minimum content of an average NFC-apple juice. It takes into account the ten apple-typical flavours ethyl-2-methylbutyrate, ethyl butyrate, 2-methylbutyl acetate, hexyl acetate, butyl acetate, hexanal, (E)-2-hexenal, 1-hexanol, (E)-2-hexen-1-ol and 2-methylbutanol with reference values derived from comprehensive statistical data. From the reference values normalization factors are formed to evaluate the contents of the individual aroma substances. Thereby the different orders of magnitude, in which the flavours are typically found in apple juices, are compensated. Low levels of certain aroma compounds can be compensated by higher levels of other compounds. This takes into account the different types that are found in the range of apple varieties. An aroma index of 100 ensures a reliable differentiation between sufficiently and insufficiently rearomatized products.

For a proper evaluation of sufficient or insufficient rearomatization of apple juice from apple juice concentrate technological aspects and feasibilities have to be considered. The following processing steps influence the flavour content of apple juices:

- The holding time of the mash before squeezing of the juice influences the content of secondary aroma compounds, under which particularly hexanal and (E)-2-hexenal must be emphasized. Prolonged periods lead to higher levels of these flavour compounds, but simultaneously to increased polyphenoloxidation and browning as well. Addition of ascorbic acid inhibits both the enzymatic browning and the formation of the aldehydes mentioned above.
- Filtrations can also lead to losses in flavour content. The vacuum-rotary drum filtration leads to main losses of volatile compounds.
- Even with optimized processing unit only about 70- 80% of the volatile aroma compounds of apple juice are recovered in common aroma recovery plants.

Therefore the gathered restoration aroma that can be added to the apple juice concentrate differs in some aspects from the aroma of NFC-apple juices. When recovering aroma, special attention should be paid to the cooling temperatures. Cooled liquid restoration aroma as a barrier in the cycle of the vacuum pump increases the yield of volatile aroma compounds, which are difficult to condensate otherwise.

- If apple juice restoration aroma is dispensed into the concentrate directly, the increased dry matter and total acid contents accelerate degradation reactions and result in loss of flavour.
- During degassing of the juice before bottling average losses of about 10 % of volatile aroma substances are observed.
- During storage the amounts of many aroma-relevant compounds of apple juices decrease significantly. The decreases strongly depend on temperature. Increasing the storage temperature from 20 °C to 40 °C more than doubles the decomposition speed. The decomposition of aldehydes, which are degraded by oxidation, depends on the kind of packaging and proceeds slower in gas-tight glass packaging than in PET and cartonage packaging. The ester content decreases in all types of packaging material in equal measures. The reason for the loss of esters is an acid hydrolysis. The esters of acetic acid show a faster decline than the esters of butyric acid and 2-methyl butyric acid.

The aroma index model has several advantages over the existing parameters for the evaluation of re-aromatization of apple juices from apple juice concentrate such as "sum of the ester" and "sum of C<sub>6</sub>-aldehydes and -alcohols". By the weighted summation of ten different aroma compounds in equal proportions, the absolute flavour content of apple juice from apple juice concentrate can be described without dictating a particular type of organoleptic character. The aroma index is more resistant to variety-specific exceptions and changes in the aroma profile during manufacture and storage.





<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1 Methodenvergleich</b> .....	<b>31</b>
3.1.1 Präzision.....	31
3.1.2 Richtigkeit.....	35
<b>3.2 Untersuchung sortenreiner Apfeldirektsäfte</b> .....	<b>40</b>
3.2.1 Statistische Betrachtungen.....	40
3.2.2 Klassifizierung .....	46
3.2.2.1 Esterapfel und Alkoholapfel .....	46
3.2.2.2 Acetatapfel und Butanoatapfel.....	48
3.2.3 Aromastoffbildung während Reifung und Lagerung .....	51
3.2.4 Unterschiede der Aromastoffgehalte in Fruchtfleisch, Schale und Kerngehäuse .....	55
<b>3.3 Marktübersichten</b> .....	<b>58</b>
3.3.1 Marktübersicht Apfeldirektsaft .....	58
3.3.2 Marktübersicht Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat .....	62
3.3.3 Kommerzielle Apfelrestaurationsaromen .....	64
<b>3.4 Bewertungsparameter Aromaindex</b> .....	<b>66</b>
3.4.1 Vorüberlegungen .....	66
3.4.2 Entwicklung des Aromaindex .....	68
3.4.2.1 Aromastoffe des Aromaindex.....	68
3.4.2.2 Bezugswerte des Aromaindex .....	70
3.4.2.3 Bewertung mit dem Aromaindex-Modell.....	75
3.4.3 Anwendung des Aromaindex-Modells .....	79
3.4.3.1 Anwendung auf Apfeldirektsäfte .....	80
3.4.3.2 Anwendung auf Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat.....	81
<b>3.5 Untersuchungen zu technologischen Aspekten</b> .....	<b>82</b>
3.5.1 Einfluss von Maischestandzeit und Pressverfahren .....	82
3.5.2 Einfluss der Filtration .....	84
3.5.3 Aromarückgewinnung .....	86
3.5.4 Mischung, Entgasung, Abfüllung .....	91
3.5.4.1 Ausmischung .....	91
3.5.4.2 Entgasung.....	96
3.5.4.3 Abfüllung.....	97



<b>3.6 Lagerversuche</b>	<b>98</b>
3.6.1 Lagerung von Apfelsaftrestaurationsaromen	98
3.6.2 Lagerung von Fertigwaren	99
3.6.2.1 Lagerversuche bei Raumtemperatur	99
3.6.2.2 Lagerversuche bei Warmlagerung	106
3.6.2.3 Untersuchungen von Abbaureaktionen anhand einer Modell-Matrix	107
<b>4 Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>111</b>
<b>5.1 Material</b>	<b>111</b>
5.1.1 Untersuchungsmaterial	111
5.1.1.1 Früchte	111
5.1.1.2 Halbwaren	111
5.1.1.3 Handelswaren	111
5.1.2 Referenzmaterial	112
5.1.3 Chemikalien	112
<b>5.2 Geräte</b>	<b>112</b>
5.2.1 Gaschromatographie	112
5.2.1.1 Flüssigaufgabe	113
5.2.1.2 Headspace	113
5.2.1.3 Stir-Bar Sorptive Extraction	113
5.2.2 Massenspektrometrie	114
5.2.3 Sonstige Geräte	114
<b>5.3 Methoden</b>	<b>115</b>
5.3.1 Saffherstellung im Labormaßstab	115
5.3.2 Probenaufarbeitung	115
5.3.2.1 Direkte Flüssig-Flüssig-Extraktion	115
5.3.2.2 Simultane Destillation-Extraktion (SDE)	116
5.3.2.3 Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE)	117
5.3.2.4 Headspace	117
5.3.2.5 Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE; Gerstel-Twister™) mit anschließender Thermodesorption	117
5.3.3 Identifizierung und Quantifizierung	118
5.3.4 Weitere Methoden	118



<b>6</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>131</b>

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abw.	Abweichung
ADH	Alkoholdehydrogenase
AI	Aromaindex
AIJN	Association of the industry of juices and nectars from fruits and vegetables of the European Union (Europäischer Fruchtsaftverband)
Ald.	Aldehyde
Alk.	Alkohole
aromat.	aromatisiert
ASK	Apfelsaftkonzentrat
BG	Bestimmungsgrenze
Bx/ Brix	Brechungsindex, gelöste Trockensubstanz (refraktometrisch)
Brix korr.	Säurekorrigierter Brechungsindex
c	Konzentration
CoP	Code of Practice
CT	controlled atmosphere (kontrollierte Atmosphäre)
DS	Direktsaft (Apfeldirektsaft)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EU	Europäische Union
FAD	Flavin-Adenin-Dinukleotid
FD (factor)	Flavour dilution factor (Verdünnungsfaktor der Aromaextrakt-verdünnungsanalyse)
FID	Flammenionisationsdetektor
$f_n$	Normierungsfaktor
FruchtsaftV	Fruchtsaftverordnung
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker
GMP	Good Manufacturing Practice, Gute Herstellungspraxis
HS	Headspace
ID	Innendurchmesser



IFU	Internationale Fruchtsaft-Union
k.A.	keine Angabe
korr.	korrigiert
KS	Konzentratsaft (Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat)
LML	Lebensmittel-Leitsätze
Max	Maximum
Min	Minimum
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
MW	Molekulargewicht
NAD	Nikotinamid-Adenin-Dinukleotid
NG	Nachweisgrenze
RSK	Richtwerte, Schwankungsbreiten und Kennzahlen
RT	Retentionszeit
s	Standardabweichung
SAFE	Solvent Assisted Flavour Evaporation
SBSE	Stir-Bar Sorptive Extraction
SDE	Simultane Destillation-Extraktion
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid Phase Microextraction
Std.	Standard
TDU	Thermal desorption unit (Thermodesorptions-Einheit)
TIC	Total-Ionen-Chromatogramm
VdF	Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie
Vgl.	Vergleich
VK	Variationskoeffizient (relative Standardabweichung)
Wdf.	Wiederfindung

## 1 Einleitung

Im Jahr 2009 konsumierte jeder deutsche Bundesbürger durchschnittlich 38,9 kg Frischobst (Fruchtportal 2010). Die beliebteste Obstsorte ist dabei mit einem jährlichen Pro-Kopf-Verbrauch von durchschnittlich 9,0 kg (2009) der Apfel. Auch in flüssiger Form erfreut sich Obst großer Beliebtheit. Seit Anfang der 1990er-Jahre liegt der Gesamt-Pro-Kopf-Verbrauch an Fruchtsäften und –nektaren in Deutschland recht konstant bei ca. 40 Litern im Jahr (Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie 2010). In den letzten Jahren wurde eine leicht rückläufige Tendenz des Konsums von Säften und Nektaren beobachtet. Im Jahr 2009 lag der durchschnittliche Gesamt-Pro-Kopf-Verbrauch an Fruchtsäften bei 37,0 Litern. Apfelsaft galt viele Jahre lang als der mit Abstand beliebteste Fruchtsaft der Deutschen. In der Statistik des Jahres 2009 rangiert Apfelsaft mit einem Pro-Kopf-Verbrauch von durchschnittlich 8,5 Litern im Jahr allerdings erstmals hinter Orangensaft (9,0 l) nur auf Rang zwei der Liste der beliebtesten Fruchtsäfte der Deutschen. Großer Beliebtheit erfreuen sich aber auch weitere, in dieser Statistik nicht erfasste Produkte, die unter Verwendung von Apfelsaft hergestellt werden, wie etwa Apfelschorlen und Apfelsaft-Erfrischungsgetränke.

Apfelsaft und Apfelsaftprodukte sind Naturprodukte, die natürlichen Schwankungen unterliegen. Ihre Beschaffenheit und Qualität werden im Wesentlichen durch die charakteristischen Inhaltsstoffe wie Zucker, Säuren und flüchtige Geruchsstoffe (Aromastoffe) bestimmt. Während der Verbraucher die Qualität der Produkte rein sensorisch über Aussehen, Geruch und Geschmack beurteilt, stehen Analytikern zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Beurteilung der Authentizität und Qualität von Fruchtsäften zur Verfügung. Die stetige Weiterentwicklung der lebensmittelanalytischen Methoden führt dazu, dass immer neue Aspekte in die Beurteilung einfließen. Seit einigen Jahren stehen im Produktsegment der Fruchtsäfte die Aromaqualität und Aromastoffgehalte im Fokus der Bewertung. Die Stiftung Warentest, die es sich zur Aufgabe gemacht hat, im Handel befindliche Produkte und Leistungen objektiv zu vergleichen und den Verbraucher über Qualität und Beschaffenheit aufzuklären, untersucht im Rahmen ihrer Studien regelmäßig auch Fruchtsäfte und verwandte Produkte. In den Untersuchungen von Säften und Fruchtsaftgetränken der letzten Jahre wurde häufig Kritik am Aroma der untersuchten Produkte geübt (Stiftung Warentest 2006; Stiftung Warentest 2007). Die Überschrift des Warentestes 09/2009 (Stiftung Warentest 2009) „Das Aroma macht den

Unterschied“ zeigt deutlich, welche große Bedeutung der Beurteilung des Aromas zugemessen wird. Bei der Bewertung von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat wurden darin unter anderem folgende Beurteilungen geäußert: „riecht vergleichsweise wenig nach reifem Apfel“, „schwacher Apfelgeruch“, „nur ausreichende Aromaqualität“, „Das Apfelaroma wurde bei der Rückverdünnung nicht wieder hergestellt“.

Da Fruchtsäfte aus Fruchtsaftkonzentrat gemäß Anlage 1 Nr. 1 b FruchtsaftV derart aus Konzentrat, Wasser und Aroma zu restaurieren sind, dass das Erzeugnis im Vergleich zu einem durchschnittlichen Direktsaft zumindest gleichartige organoleptische und analytische Eigenschaften aufweist, vertreten einige Lebensmittelanalytiker die Meinung, dass Fruchtsäfte aus Fruchtsaftkonzentrat, die einen unterdurchschnittlichen Aromastoffgehalt aufweisen, nicht den Anforderungen der Fruchtsaftverordnung entsprechen und damit nicht verkehrsfähig sind. Will man den absoluten Aromastoffgehalt von Fruchtsäften bewerten, wie es unter anderem in den Untersuchungen der Verbraucherinformationsorganisationen getan wird, ist es zwingend erforderlich, der Beurteilung eine valide Datenbasis zu Grunde zu legen und natürliche Schwankungsbreiten zu berücksichtigen.

Für das Beispiel des Apfelsaftes sollen in dieser Arbeit die Voraussetzungen für eine wissenschaftlich fundierte Beurteilung des Saftaromas gelegt werden. Ziele sind es, eine repräsentative Datengrundlage des durchschnittlichen Apfelsaftaromas zu erstellen, natürliche Schwankungsbreiten abzuschätzen und einen aussagekräftigen Bewertungsparameter zu erstellen, der die Vielfältigkeit der Zusammensetzung des Apfelsaftaromas widerspiegelt. Zudem werden mit dem Ziel, eine einheitliche, gut vergleichbare Analysenmethode vorzuschlagen, verschiedene Aufarbeitungsmethoden miteinander verglichen.

Fruchtsafthersteller sind bestrebt, die Qualität ihrer Produkte sicherzustellen und sich von unlauteren Wettbewerbsteilnehmern abzugrenzen. Da in der Beurteilung von Fruchtsäften immer mehr Wert auf das Aroma und die Gehalte bestimmter Aromastoffe gelegt wird, muss die Industrie sich mit Möglichkeiten auseinandersetzen, wie das Aroma von Fruchtsäften im Herstellungsprozess bestmöglich erhalten werden kann. Untersuchungen technologischer Verfahren in dieser Arbeit zeigen, welchen großen Einfluss durch Wahl der Herstellungsmethoden und Einstellung der technischen Anlagen auf das Aroma genommen werden kann.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Lebensmittelrechtliche Regelungen zu Fruchtsäften

Die lebensmittelrechtlichen Vorschriften und Begriffsbestimmungen von Apfelsaft, seiner Herstellung, Zusammensetzung und seinen sensorischen Eigenschaften sind in den Rechtsvorschriften der EU und den darauf basierenden Vorschriften der einzelnen Mitgliedsstaaten festgelegt. Die EU-Richtlinie 2001/112/EG über Fruchtsäfte und bestimmte gleichartige Erzeugnisse für die menschliche Ernährung wurde durch die Fruchtsaftverordnung (FruchtsaftV) in nationales deutsches Recht umgesetzt. Zusätzlich wurden von der Deutschen Lebensmittelbuchkommission Leitsätze für Fruchtsäfte erarbeitet, die die allgemeine Verkehrsauffassung hinsichtlich dieser Produktgruppe beschreiben.

In EU-Richtlinie 2001/112/EG wie auch in der nationalen Fruchtsaftverordnung werden durch unterschiedliche Herstellungsanforderungen zwei Verkehrsbezeichnungen für Fruchtsäfte definiert: Fruchtsaft und Fruchtsaft aus Fruchtsaftkonzentrat.

„Fruchtsaft“ ist gemäß Anlage 1 Nr. 1 a) FruchtsaftV *das gärfähige, jedoch nicht gegorene, aus gesunden und reifen Früchten einer oder mehrerer Fruchtarten gewonnene Erzeugnis, das die für den Saft dieser Frucht/ Früchte charakteristische Farbe, das dafür charakteristische Aroma und den dafür charakteristischen Geschmack besitzt.* In Deutschland hat sich für die auf diese Weise erzeugten Produkte die Bezeichnung Direktsaft durchgesetzt, um den Unterschied in der Herstellungsweise noch besser hervorzuheben.

„Fruchtsaft aus Fruchtsaftkonzentrat“ bezeichnet laut Anlage 1 Nr. 1 b FruchtsaftV *das Erzeugnis, das gewonnen wird, indem das dem Saft bei der Konzentrierung entzogene Wasser dem Fruchtsaftkonzentrat wieder hinzugefügt wird und die dem Saft verlorengegangenen Aromastoffe (...), die beim Prozess der Herstellung des betreffenden Fruchtsafts oder von Fruchtsaft derselben Art zurückgewonnen wurden, zugesetzt werden.* Ein Fruchtsaft aus Fruchtsaftkonzentrat muss im Vergleich zu einem durchschnittlichen, aus Früchten derselben Art gewonnenen Direktsaft zumindest gleichartige organoleptische und analytische Eigenschaften aufweisen.

Die geforderte organoleptische Gleichartigkeit des Fruchtsaftes aus Fruchtsaftkonzentrat zu einem Direktsaft bezieht sich, wie in der Definition des Direktsaftes genannt, auf Farbe, Aroma und Geschmack. Zur Beurteilung der analytischen Gleichartigkeit haben sich die RSK-Werte des deutschen Fruchtsaftverbandes (Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie 1987) bzw. in der Folge die im Code of Practice (CoP) des Europäischen Fruchtsaftverbandes AIJN (AIJN 2010) genannten Richtwerte als Beurteilungskriterien und Interpretationshilfen bewährt. Darin sind Mindest- und Maximalwerte sowie Schwankungsbreiten für charakteristische Inhaltsstoffe wie Zucker, Säuren und Mineralstoffe definiert, anhand derer die Qualität, Identität und Authentizität von Fruchtsäften beurteilt werden kann. Zur weitergehenden Authentifizierung wurden auch Minorcomponenten wie Aminosäuren in die Bezugswerte-Sammlungen aufgenommen. Über die Bestimmung von Isotopenverhältnissen ist eine Unterscheidung von Direktsaft und rekonstituiertem Fruchtsaft aus Fruchtsaftkonzentrat möglich (Belitz et al. 2008, Roßmann und Christoph 2009, Wrolstad und Durst 2007).

Auch die Beurteilung des Aromastoffgehalts ist inzwischen Bestandteil der analytischen Überprüfung von Fruchtsäften. Bei Direktsäften darf das Aroma ausschließlich aus dem frisch gepressten Saft stammen. Aus dem Saft stammendes, bei der Verarbeitung abgetrenntes Aroma darf demselben Saft wieder zugesetzt werden. Nicht zulässig ist jedoch ein Zusatz weiteren Aromas, auch nicht natürlichen Restaurationsaromas. Für Fruchtsäfte aus Fruchtsaftkonzentrat fordert die Fruchtsaftverordnung, dass die dem Saft bei der Konzentrierung verlorengegangenen und im weiteren Prozessverlauf zurückgewonnenen Aromastoffe wieder zugesetzt werden müssen. Das Restaurationsaroma (AIJN 2001) muss nicht unbedingt aus demselben Saft stammen, aus dem das Konzentrat gewonnen wurde. Gefordert wird jedoch eine Aromarestauration in dem Maße, dass das Produkt im Vergleich zu einem durchschnittlichen Direktsaft gleichartige organoleptische und analytische Eigenschaften aufweist.

## 2.2 Herstellung von Apfelsaft

### 2.2.1 Rohware Apfel

Zur industriellen Safftherstellung werden Äpfel aus Mostobstplantagen, Tafelobstplantagen und Streuobstbeständen verwertet. Diese Rohwaren können aufgrund der Zielsetzungen des jeweiligen Anbaus unterschiedliche Qualitäten aufweisen.

Bei den Streuobstbeständen findet man meist undefinierte Sorten auf hochstämmigen Unterlagen. Der Erntetermin richtet sich im Wesentlichen nach der optimalen Fallreife. Die Äpfel werden häufig durch Bewegen der Äste mit Seilen vom Baum geschüttelt und manuell oder mit speziellen Sammelmaschinen (Degenbeck 2006) aufgelesen. Es ist teilweise mit Zeitspannen von mehreren Tagen zwischen Ernte und Vermostung zu rechnen. Dieser Zeitraum kann positiv für die Aromaentwicklung sein, ist aber auch problematisch für die hygienische Qualität des Obstes, da je nach Wetterlage mit mehr oder weniger starken mikrobiologischen Beeinträchtigungen zu rechnen ist.



**Abbildung 2-1** Apfelernte auf einer Mostobstplantage in Mecklenburg-Vorpommern

Bei Äpfeln aus Tafelobstplantagen steht die optimale Lagerungseignung im Vordergrund. Apfelsorten und Sensorik richten sich vorrangig nach Markttrends für den Frischfruchtmarkt, der makellose und zunehmend mildsaure Früchte bevorzugt. Die Ernte erfolgt überwiegend durch Pflücken und Sammeln in Großkisten, wobei für die Obstlagerung frühe Erntetermine mit hoher Gewebefestigkeit bevorzugt werden (Höhn et al. 1999). Für die Fruchtsafftherstellung werden während der Ernte Früchte mit unzureichender Lagereignung, z. B. zu große und zu kleine Früchte oder Früchte mit optischen Makeln, aussortiert. Aufgrund ihrer guten Lagerungseigenschaften können Äpfel auch über den Erntezeitraum hinaus ganzjährig verarbeitet

werden. Gelagertes Obst wird aufgrund der hohen sensorischen Qualität, die aus der zusätzlichen Bildung von Aromastoffen während der Lagerung resultiert, auch außerhalb des Erntezeitraumes zu hochwertigen Apfeldirektsäften verarbeitet.

Neben Äpfeln aus Streu- und Tafelobstplantagen gewinnen Äpfel aus Mostobstplantagen für die Herstellung von Fruchtsäften zunehmend an Bedeutung (Aendekerk 2003). Die Obstqualität kann optimal auf die Verarbeitungserfordernisse abgestimmt werden und die untergeordnete Bedeutung eines makellosen Aussehens zusammen mit der Auswahl resistenter Sorten ermöglicht einen geringen Pflanzenschutz Aufwand. Weitere Anforderungen sind ein für Fruchtsaft optimales Brix/Säure-Verhältnis sowie die Bevorzugung hochsauriger Sorten zum Ausgleich fehlender Säure der Apfelsäfte aus dem Tafelobstanbau.

Niederwüchsige Grundlagen gewährleisten eine geringe Fallbeschädigung. Das Obst wird durch Rütteln der Bäume mit speziellen Erntemaschinen möglichst ohne Bodenkontakt geerntet (s. Abbildung 2-1 und 2-2).

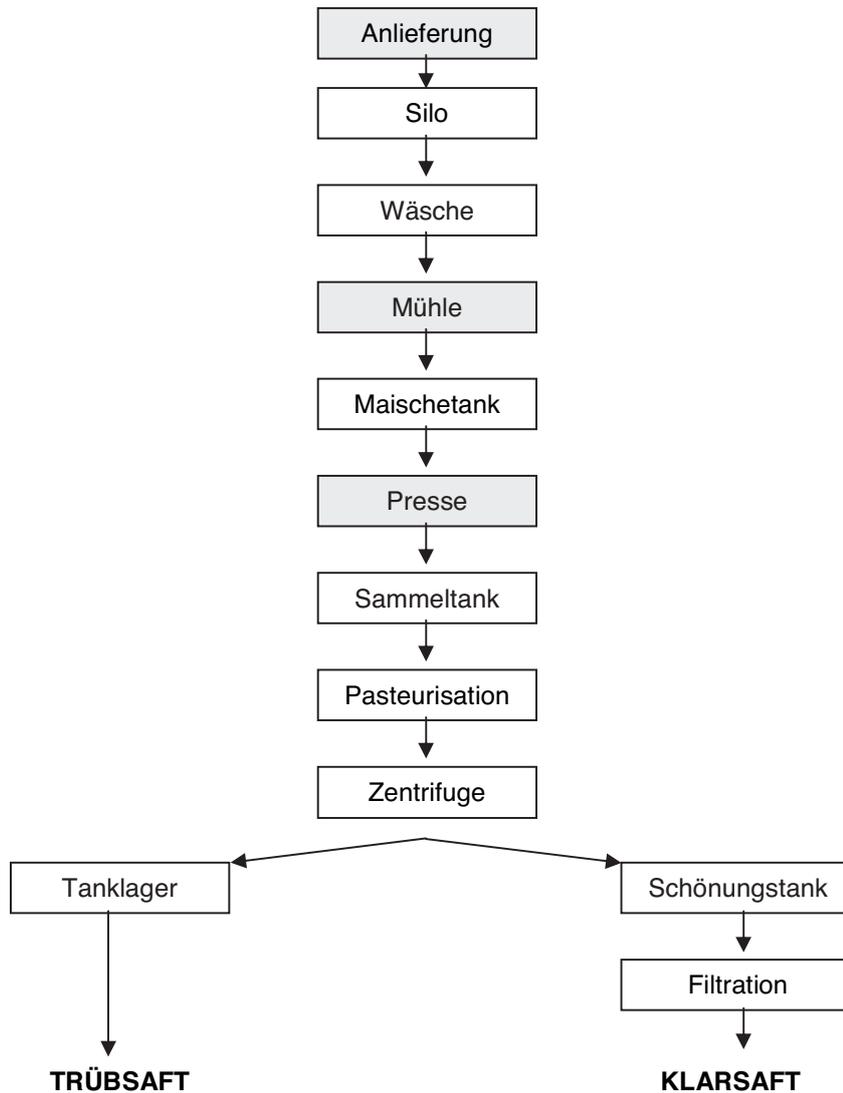
Dementsprechend ist der Erntezeitpunkt vor Erreichen der Fallreife anzusetzen. Da Äpfel maschinell nur in einem engen Zeitfenster geerntet werden können, sind zur Nutzung des gesamten Erntezeitraumes Sorten mit unterschiedlichen Reifeterminen erforderlich.



**Abbildung 2-2** Maschinelle Apfelernte auf einer Mostobstplantage in Mecklenburg-Vorpommern

### 2.2.2 Apfelsaftherstellung

Apfelsäfte werden durch Entsaftung der Maische der zerkleinerten Früchte hergestellt. Abbildung 2-3 zeigt schematisch die Prozessschritte der industriellen Apfelsaftherstellung.



**Abbildung 2-3** Prozessschritte der industriellen Herstellung von Apfelsaft – trüb und klar

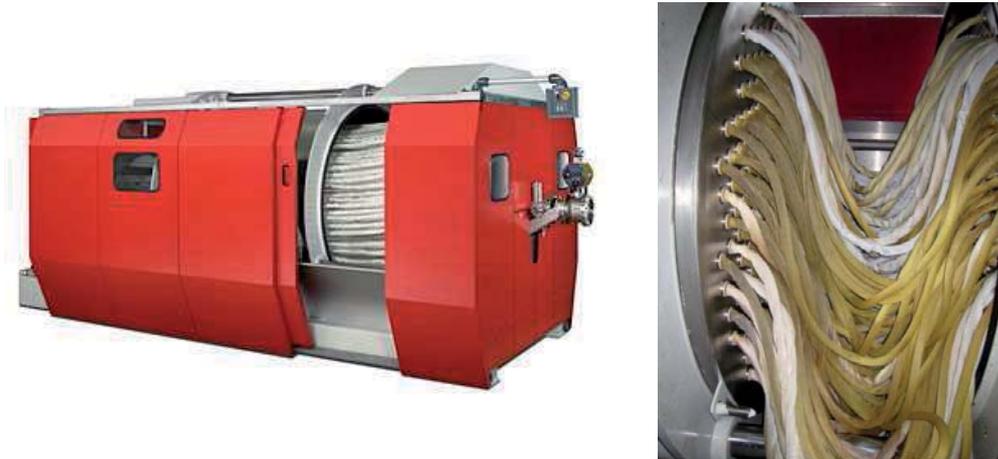
Zu Apfelsaft werden ausschließlich gesunde und reife Früchte verarbeitet, die frisch oder durch Kälte haltbar gemacht angeliefert werden. Vor der industriellen Verarbeitung werden die angelieferten Äpfel von anhaftenden Verunreinigungen und Fremdmaterialien wie Erde, Laub und Steinen befreit (Abbildungen 2-4 und 2-5), sortiert und gewaschen (Ziegler 1982).



**Abbildung 2-4 und Abbildung 2-5** Entfernung anhaftenden Laubes und Grases bei Anlieferung vor der Weiterverarbeitung der Äpfel

Zur Zerkleinerung der Früchte stehen verschiedene, vornehmlich mechanische, Verfahren zur Auswahl. In der Apfelsaftherstellung finden zumeist Rätzmühlen Anwendung. In diesen werden die Äpfel durch einen mehrflügeligen Rotor gegen die Wand des zylindrischen Mahlraums geschleudert, wo sie mit hoher Fliehkraft über die Rätzmesser geschoben werden. Der Zerkleinerungsgrad kann durch die Wahl der Rätzmesser gut an die Rohwarenqualität (u.a. unterschiedliche Härten im Ernte- und Jahresverlauf) angepasst werden (Schobinger 2001). Die erzeugte Maische verlässt den Mahlraum durch Schlitze und wird weiter zur Entsaftung transportiert. Vor der Entsaftung findet häufig eine enzymatische Behandlung der Maische statt, um die Saftausbeute zu verbessern. Dies geht in der Regel mit einer Maischeerwärmung einher. Eine Ascorbinsäure-Zugabe vor oder nach der Entsaftung verhindert Oxidationsreaktionen des Saftes bzw. der Maische, wie z.B. Polyphenoloxidationen (Schobinger und Dürr 1974, Schieberle 2006).

Die Mehrzahl der technologischen Entsaftungsverfahren beruht auf einem klassischen Pressvorgang. Durch Druck, Zerkleinerungsgrad, Vorentsaffung und Schichthöhe kann Einfluss auf die Saftgewinnung genommen werden. Sowohl kontinuierliche Pressverfahren wie Schneckenpressen oder Dekanter als auch diskontinuierliche Verfahren wie Packpressen und horizontale Korbpressen haben sich bewährt und finden in der industriellen Apfelsaftherstellung Anwendung. Am häufigsten werden Horizontalpressen eingesetzt, wie sie von der Firma Bucher entwickelt wurden (Abbildung 2-6).



**Abbildung 2-6** Horizontal-Korbpresse Bucher- HPX (Bucher 2010) mit flexiblen Drainage-Elementen (rechts)

Die anschließende Pasteurisation erfüllt als klassisches Verfahren zur Haltbarmachung zwei Aufgaben. Zum einen werden Mikroorganismen, die zum Verderb des Produktes führen könnten, abgetötet und zum anderen werden Enzyme inaktiviert. Hinsichtlich der Enzyme gilt es in erster Linie, die Phenoloxidasen, die bei Zerstörung des Zellverbandes in Gegenwart von Luftsauerstoff die enzymatische Bräunung verursachen, zu inaktivieren. Pasteurisationstemperatur und –dauer müssen den jeweiligen Gegebenheiten angepasst werden (Heiss und Eichner 2002). Die verwendeten Temperaturen und Erhitzungszeiten sind jedoch dadurch begrenzt, dass bei zu intensiver Einwirkung unerwünschte chemische Nebenreaktionen, wie etwa die Maillard-Reaktion, einsetzen können. Durch Zentrifugation und Grobtrub-Abtrennung wird eine weitestgehende Trubstabilisierung naturtrüber Apfelsäfte erreicht (Zimmer et al. 1996). Diese können in Steriltanks eingelagert und ganzjährig abgefüllt werden.

Um stabile, blanke Apfelsäfte zu erzeugen, genügt es nicht, nur die Trubstoffe abzutrennen. Es müssen darüber hinaus alle Substanzen abgetrennt oder auf ein Mindestmaß reduziert werden, die zu einem späteren Zeitpunkt zu Trübungen führen können (Schobinger 2001). Typische Trubstoffe sind Proteine, Pektin, Polyphenole, Lipide, Polysaccharide und Mineralstoffe (Dietrich et al. 1996). Die Entfernung der unerwünschten Trubstoffe erfolgt durch Einsatz von Enzympräparaten (Pektinasen, Amylasen), Schönungsmitteln (Bentonit, Gelatine, Kieselsol), Adsorptionsmitteln

(Aktivkohle, Adsorberharze) und Filtration. Ein gängiges Filtrationsverfahren ist die Vakuumdrehtrommelfiltration mit einem kontinuierlich arbeitenden Drehfilter (Abbildung 2-7). Mittels Unterdrucks wird der Saft durch die sich kontinuierlich drehende Filterfläche nach innen gesaugt. Auf der Außenseite der Trommel bildet sich ein Filterkuchen, der die Klärung verbessert und konstant abgeschabt wird.



**Abbildung 2-7** Vakuum-Drehtrommelfilter

Durch Ultrafiltration können neben Feststoffteilchen auch Mikroorganismen und gelöste Makromoleküle entfernt werden. Die geklärten Säfte werden als klare Direktsäfte eingelagert und abgefüllt oder weiter zu Apfelsaftkonzentrat verarbeitet.

### **2.2.3 Herstellung von Apfelsaftkonzentrat**

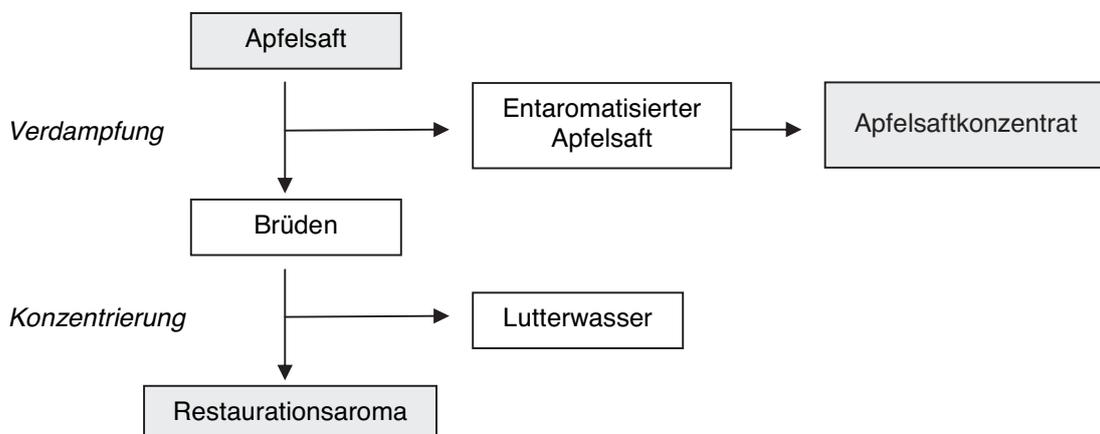
Ein Großteil des weltweit produzierten Apfelsaftes wird zu Apfelsaftkonzentrat weiterverarbeitet. Apfelsaftkonzentrate sind durch den erhöhten Trockensubstanzgehalt und die damit abgesenkte Wasseraktivität mikrobiologisch weitestgehend stabilisiert (Dittrich 1978) und gewährleisten eine sichere ganzjährige Produktion und eine gewisse Unabhängigkeit von der Rohwarenverfügbarkeit. Gleichzeitig reduzieren sich die Transport- und Lagervolumina beträchtlich (Schobinger 2001).

Das wirtschaftlichste und gegenwärtig gebräuchlichste Verfahren zur Herstellung von Apfelsaftkonzentrat ist die Abtrennung von Wasser durch Verdampfen bei reduziertem Druck (Bolenz 1993). Weitere Verfahren der Saftkonzentrierung durch Wasserentzug

sind u.a. Gefrierkonzentrierung (Schreier et al. 1981) und Membrantrennverfahren (Dialyse, Ultrafiltration, Umkehrosmose). Während bei Gefrierkonzentrierung und Umkehrosmose Trockensubstanz und Aromastoffe gemeinsam konzentriert werden, wird bei der Verdampfung das Aroma mit dem Wasser abgetrennt und muss durch weitere Verfahren (Verdampfung mit Rektifikation) wiederum aus diesem isoliert werden (Bolenz 1993). Dazu werden den Konzentratanlagen in der Regel Aromagewinnungsanlagen (s. 2.2.4) vorgeschaltet. Übliche Verdampferbauarten sind Fallstromverdampfer, Plattenverdampfer, Dünnschichtverdampfer und Zentrifugalverdampfer (Bolenz 1993, Kessler 1996).

#### 2.2.4 Herstellung von Apfelsaftaroma (Restaurationsaroma)

Um bei der Apfelsaftkonzentrat-Herstellung durch Verdampfung die flüchtigen Aromastoffe nicht zu verlieren, werden den Konzentratanlagen Aromagewinnungsanlagen angeschlossen bzw. vorgeschaltet. Dabei schließt sich der Abtrennung der Aromastoffe aus dem Saft eine Anreicherung der Aromastoffe in der abgetrennten wässrigen Phase („Brüden“) an. Das gebräuchlichste Verfahren zur Brüdenkonzentrierung ist die Rektifikation und wird im Folgenden ausführlicher beschrieben. Als weitere Methoden der Anreicherung nach Verdampfung sind das Gas- und Dampfstripp-Verfahren (Buchli 1983), die Spinning Cone Column-Technik (Menzi 1988, Menzi und Emch 1989, Christmann 2006) sowie diverse Adsorptions- und Extraktionsmethoden entwickelt worden (Di Cesare und Polesello 1987, Schultz et al. 1967).



**Abbildung 2-8** Herstellung von Apfelsaftkonzentrat und Apfelsaftrestaurationsaroma

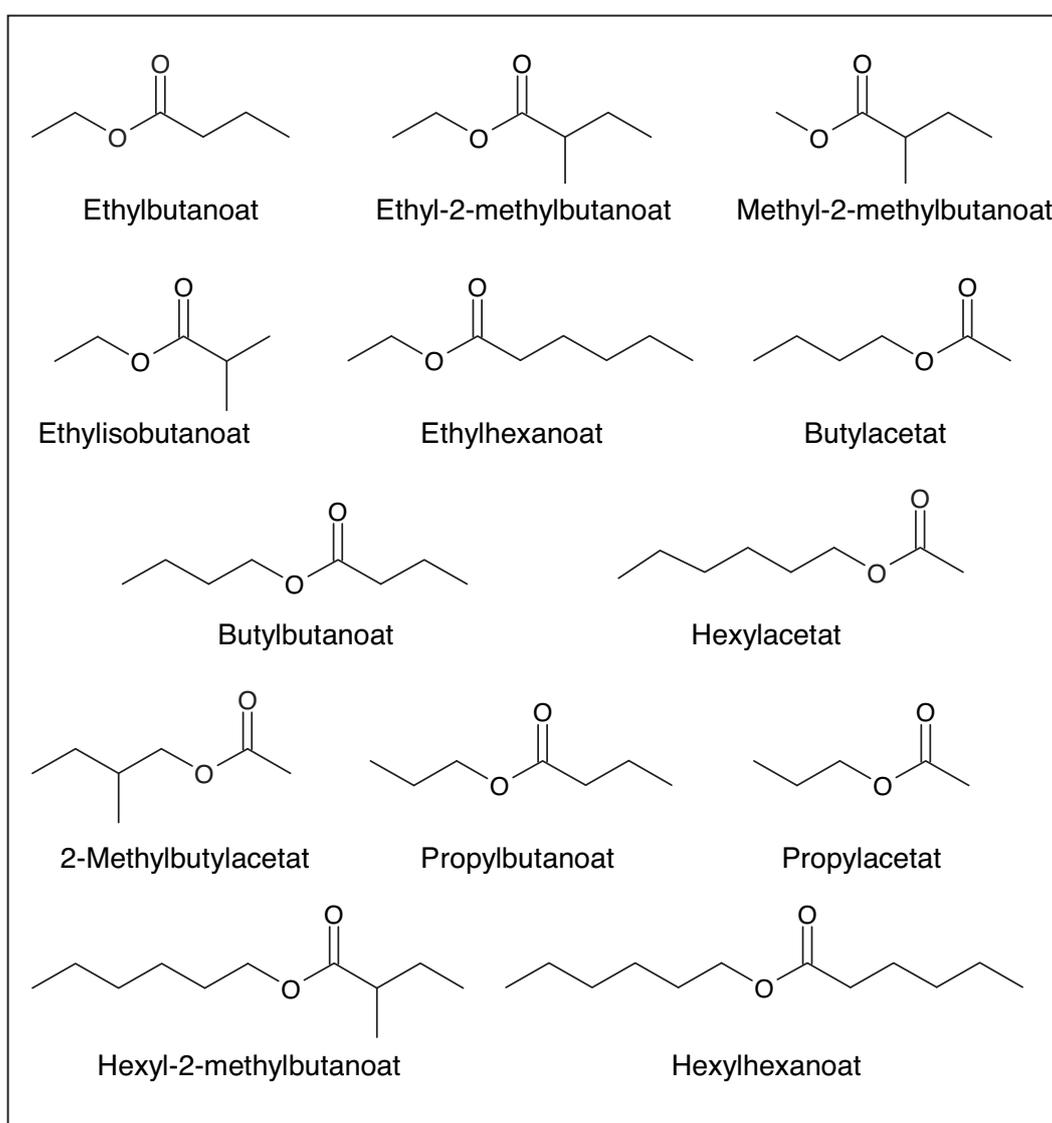
Destillative Aromagewinnungsanlagen können wahlweise bei Atmosphärendruck oder unter Vakuum betrieben werden. Meist wird zur Reduzierung der Verdampfungstemperatur zumindest ein gewisses Vakuum angelegt. Einstufige Destillationsanlagen eignen sich gut bei kleinen Saftdurchsätzen (max. 5.000 l/h) und niedrigen Abdampfraten (Schobinger 2001). Vorteilhaft ist dabei die relativ geringe Temperaturbelastung, eine Aufkonzentrierung jedoch nicht möglich. Bei der mehrstufigen Destillation mit Rektifikation sind höhere Abdampfraten realisierbar. Der Wirkungsgrad einer Aromagewinnungsanlage bzw. die Aromaausbeute ist u.a. stark von der Abdampfrate abhängig (Bolenz 1993). In der Rektifikationssäule steigen die leicht flüchtigen Stoffe nach oben, schwer flüchtige Substanzen werden mit dem Lutterwasser abgetrennt. Durch den Gegenstrom von aufsteigendem Dampf und herunter fließender kondensierter Flüssigkeit wird ein intensiver Austausch ermöglicht und eine mehrfache Destillation mit Anreicherung der leichter siedenden Komponenten im Dampf und der schwerer siedenden Stoffe in der abfließenden Flüssigkeit erreicht. Für einen besonders intensiven Kontakt von Dampf und kondensierter Flüssigkeit wurden verschiedene Bauformen von Rektifikationskolonnen entwickelt. Weite Verbreitung finden Füllkörper-, Glockenboden- und Siebbodenkolonnen. Aus Glocken- und Siebbodenkolonnen ist eine Entnahme von Fraktionen auf allen Böden möglich, da sich jeweils ein Flüssigkeitsfilm ausbildet. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn leicht- und schwererflüchtige Komponenten nebeneinander vorkommen. Mit den gebräuchlichen Aromagewinnungsanlagen wird eine 100-200fache Aufkonzentrierung erreicht (Schobinger 2001).

## 2.3 Apfelsaftaroma

### 2.3.1 Aromastoffe

In Äpfeln (*Malus domestica*) sind bisher über 300 flüchtige Substanzen nachgewiesen worden, die mehr oder weniger zum typischen Aroma des Apfels und Apfelsaftes beitragen. Mengenmäßig überwiegen im Aromastoffspektrum des Apfelsaftes die Substanzklassen Ester, Alkohole und Aldehyde (Dimick und Hoskin 1983; Herrmann 2001). Eine ebenfalls große Bedeutung wird Spurensstoffen mit sehr niedrigen Geruchsschwellenwerten zugeschrieben (Steinhaus et al. 2005, Schieberle 2006).

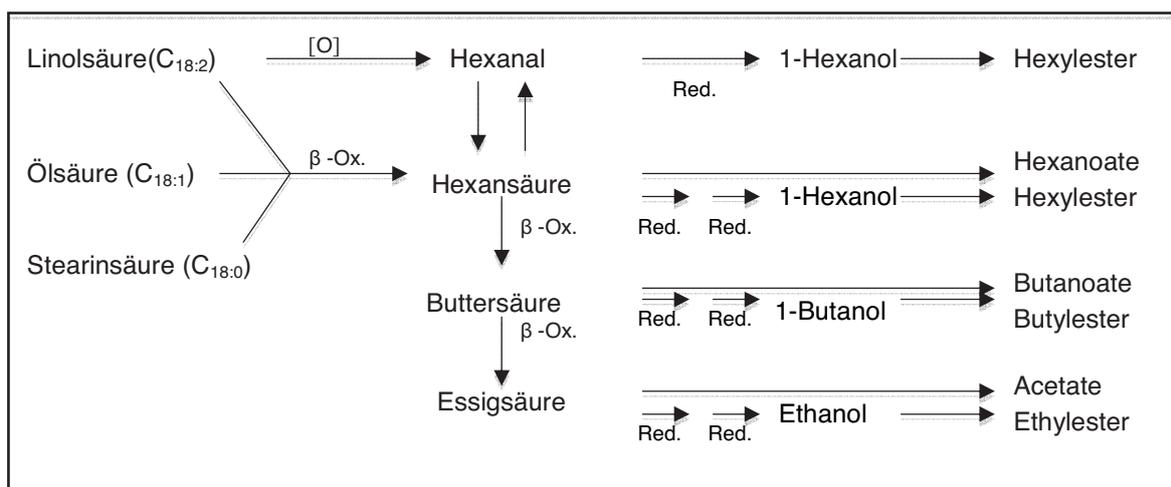
Unter den etwa 100 im Apfel nachgewiesenen Estern sind nahezu alle möglichen Kombinationen der Ameisen-, Essig-, Propan-, Butter-, Hexan-, Methylpropan-, 2-Methylbutter- und zum Teil auch der Pentan-, Octan- und Decansäure mit den C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoholen (Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol) sowie Methylpropanol und 2-Methylbutanol zu finden (Dixon und Hewett 2000, Herrmann 2001). Ebenso wurde vom Vorkommen einiger Ester ungesättigter Alkohole und Säuren berichtet (Paillard 1990). Insbesondere die Ethyl-, Butyl- und Hexylester der Essig-, Butter- und Hexansäure leisten einen großen Beitrag zum Aroma reifer Äpfel (Rowan et al. 1999).



**Abbildung 2-9** Strukturformeln einiger typischer in Äpfeln vorkommender Ester

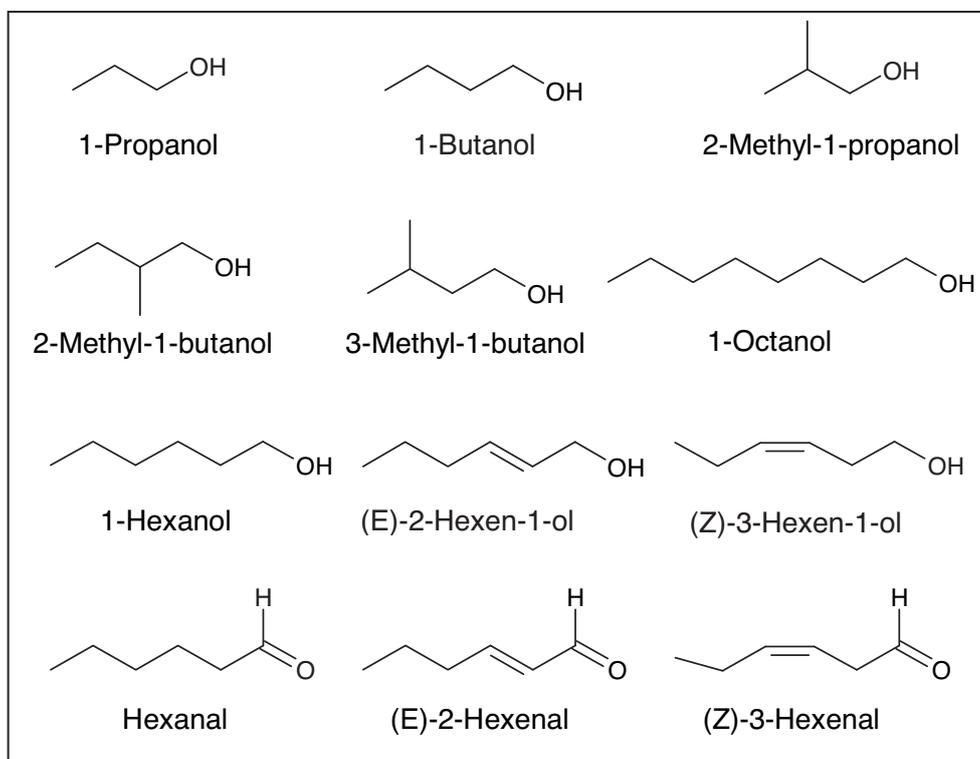
Ester werden im intakten Zellverband enzymatisch aus Alkoholen und aktivierten Säuren gebildet. Geradkettige Säuren, Alkohole und damit auch die aus ihnen gebildeten Ester entstammen der  $\beta$ -Oxidation des Fettsäurestoffwechsels (Rowan et al. 1999). Methylverzweigte Verbindungen werden aus dem Aminosäurestoffwechsel heraus gebildet (Fellman et al. 2000).

Aus dem Fettsäurestoffwechsel entstehen bei der  $\beta$ -Oxidation durch aufeinander folgende Abspaltungen jeweils zweier Kohlenstoffatomeinheiten Coenzym A-aktivierte (Fett-)säuren unterschiedlicher Kettenlänge. Jeder Zyklus der  $\beta$ -Oxidation umfasst die vier Schritte Oxidation mittels des Enzyms Acyl-CoA-Dehydrogenase und FAD als Wasserstoffakzeptor, Wasseranlagerung mittels des Enzyms Enoyl-CoA-Hydratase, erneute Oxidation, diesmal mittels Hydroxyacyl-CoA-Dehydrogenase und  $\text{NAD}^+$  als Wasserstoffakzeptor, und als letztem Schritt eine Thiolyse mittels des Enzyms Thiolase (Reinhard 1990). Die daraus entstehenden aktivierten Säuren können unter Zusammentritt mit Alkoholen Ester bilden. Die Alkohole entstammen entweder durch Reduktion aktivierter Säuren ebenfalls der  $\beta$ -Oxidation oder werden durch Reduktion der bei der enzymatischen Oxidation langkettiger Fettsäuren (s.u.) entstandenen Aldehyde gebildet. Das katalysierende Enzym der Esterbildungsreaktion ist die Alkohol-Acyl-Transferase (AAT), das Alkohol und aktivierte Fettsäure unter Abspaltung des Coenzym A zusammenführt.



**Abbildung 2-10** Vereinfachte Übersichtsdarstellung der Biosynthesewege der Ausgangsprodukte von einigen apfeltypischen geradkettigen Estern (in Anlehnung an Rowan et al. 1999)

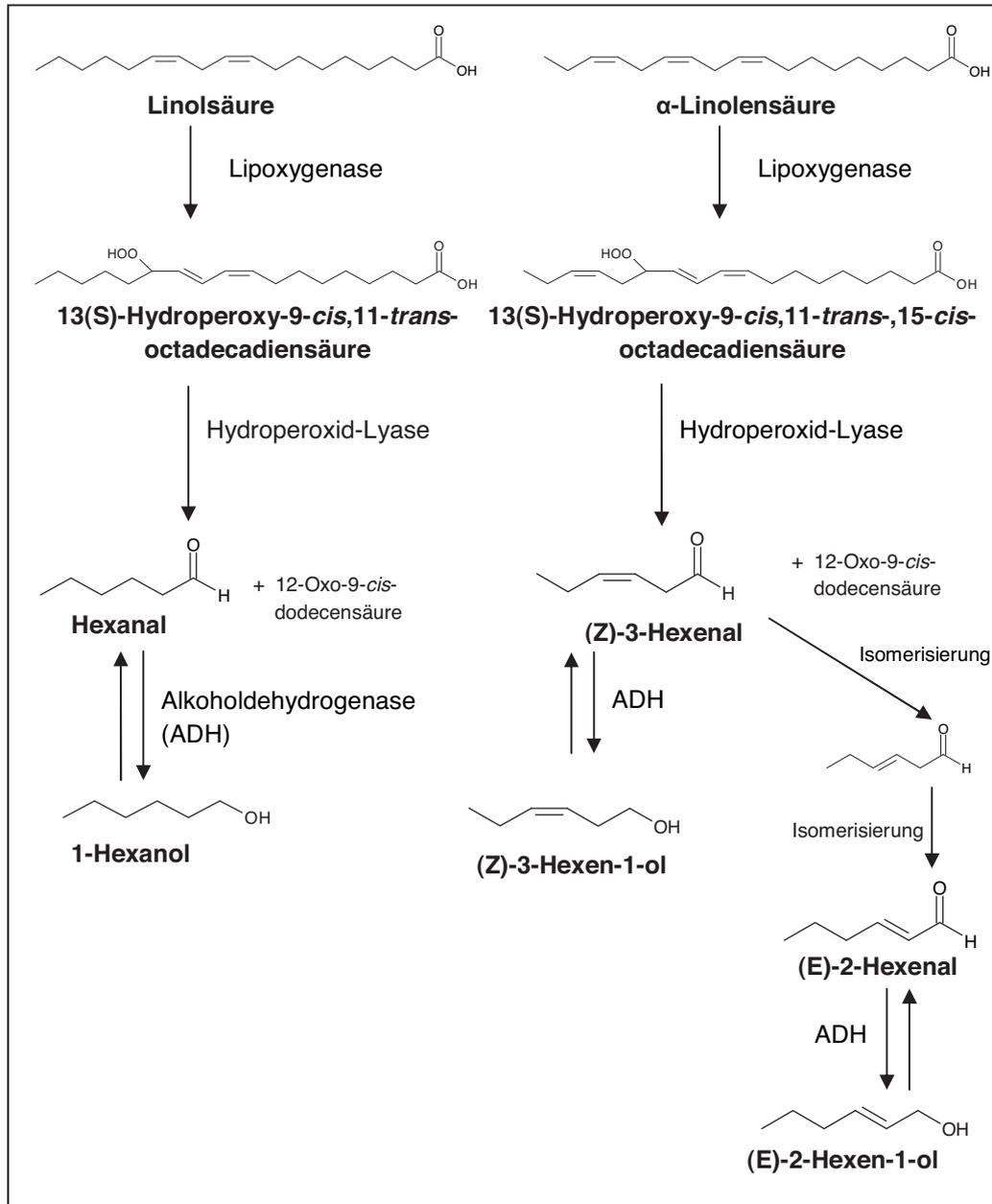
Als Alkohole treten in Äpfeln alle n-Alkohole mit bis zu 12 Kohlenstoff-Atomen ( $C_1$ -  $C_{12}$ ) sowie diverse *iso*-Alkohole (z.B. Propan-2-ol), verzweigte Alkohole (u.a. 2-Methyl-1-butanol) und ungesättigte Alkohole (z.B. (*Z*)-3-Hexen-1-ol) auf.



**Abbildung 2-11** Strukturformeln einiger typischer in Äpfeln vorkommender Alkohole und Aldehyde

Einen großen Beitrag zum typischen Apfelsaftaroma leisten die Aldehyde, bei denen insbesondere Hexanal und (*E*)-2-Hexenal zu nennen sind. Die meisten der apfeltypischen  $C_6$ -Aldehyde und -Alkohole (Eisenbrand und Schreier 1995) entstehen nach Zerstörung des Zellverbandes enzymatisch-oxidativ durch Einwirkung verschiedener Enzymsysteme auf die Prekursoren Linol- und  $\alpha$ -Linolensäure (s. Abbildung 2-12, Hatanaka et al. 1995). Die spezifisch wirksamen Lipoxygenasen katalysieren die regiospezifische Umsetzung mehrfach ungesättigter Fettsäuren mit einem (1*Z*,4*Z*)-Pentadiensystem und molekularem Sauerstoff unter Bildung von Hydroperoxyfettsäuren (Feußner 2000). Die entstehenden Hydroperoxyfettsäuren werden durch Hydroperoxid-Lyasen gespalten, wobei u.a. die aromaaktiven Aldehyde Hexanal und (*Z*)-3-Hexenal entstehen. Durch Reduktion unter Einwirkung der Alkoholdehydrogenase (ADH) entstehen die korrespondierenden  $C_6$ -Alkohole. Isomerisierungen führen über das recht

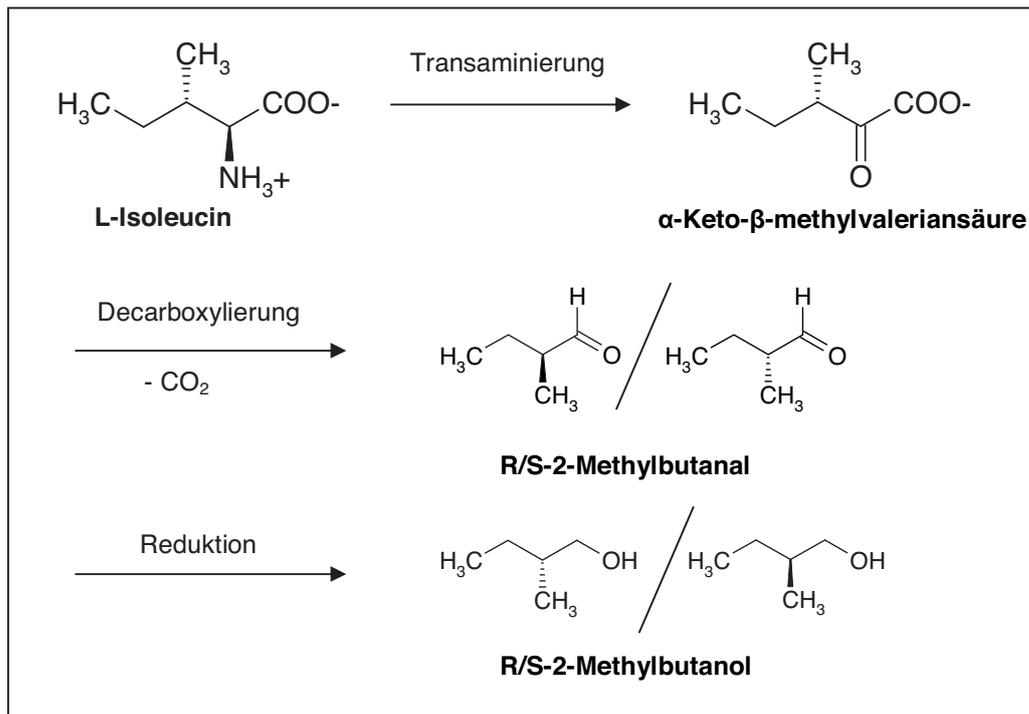
instabile (*E*)-3-Hexenal zum stabileren (*E*)-2-Hexenal, das wiederum ebenfalls enzymatisch zum Alkohol umgesetzt werden kann.



**Abbildung 2-12** Vereinfachtes Schema der enzymatischen Bildung von C<sub>6</sub>-Aldehyden und C<sub>6</sub>-Alkoholen aus Linol- und  $\alpha$ -Linolensäure (Hatanaka 1996, Belitz et al. 2008)

Die C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole werden aufgrund ihres frischen, fruchtig-grün-grasigen Aromaeindrucks auch als die „Grünnoten“ des Apfelsaftaromas bezeichnet.

Nicht alle Alkohole und Aldehyde entstehen aus bei Fettauf- und -abbau freigesetzten aktivierten Fettsäuren. Alkohole können ebenfalls nach Zerstörung des Zellverbandes aus hydrolytischen Esterspaltungen entstehen. Verzweigt-kettige Alkohole entstammen dem Aminosäurestoffwechsel. 2-Methylbutanol und 3-Methylbutanol entstammen dem Abbau der Aminosäuren Isoleucin (s. Abbildung 2-13) und Leucin (Baltes 2000).

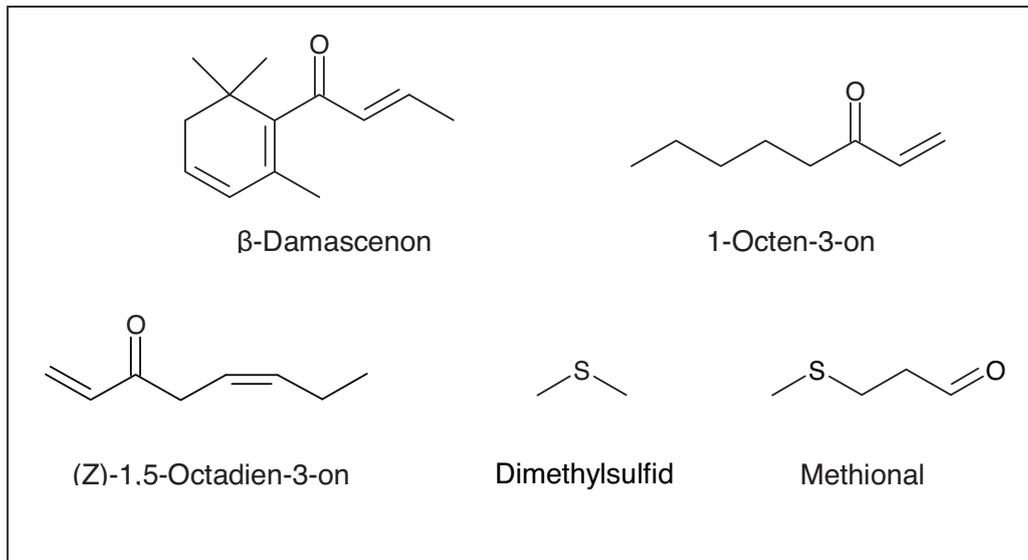


**Abbildung 2-13** Bildung von 2-Methylbutanol aus Isoleucin

Die bei Zerkleinerung der Frucht enzymatisch entstehenden sekundären Aromastoffe sind ebenso von entscheidender Bedeutung für das typische Aroma des Apfelsaftes wie die originär im Apfel enthaltenen Aromastoffe. Sie werden sofort nach Zerstörung des Zellverbandes gebildet und tragen z.B. auch wesentlich zu dem Aromaeindruck bei, den man beim Biss in einen frischen Apfel schmeckt.

Neben den drei strukturellen Hauptklassen wurden des Weiteren diverse Terpene in Äpfeln nachgewiesen. Darunter sind u.a. Linalool und  $\alpha$ -Farnesen zu finden. Das Sesquiterpen  $\alpha$ -Farnesen akkumuliert in zahlreichen Sorten in großem Maße in der Schale (Herrmann 2001).

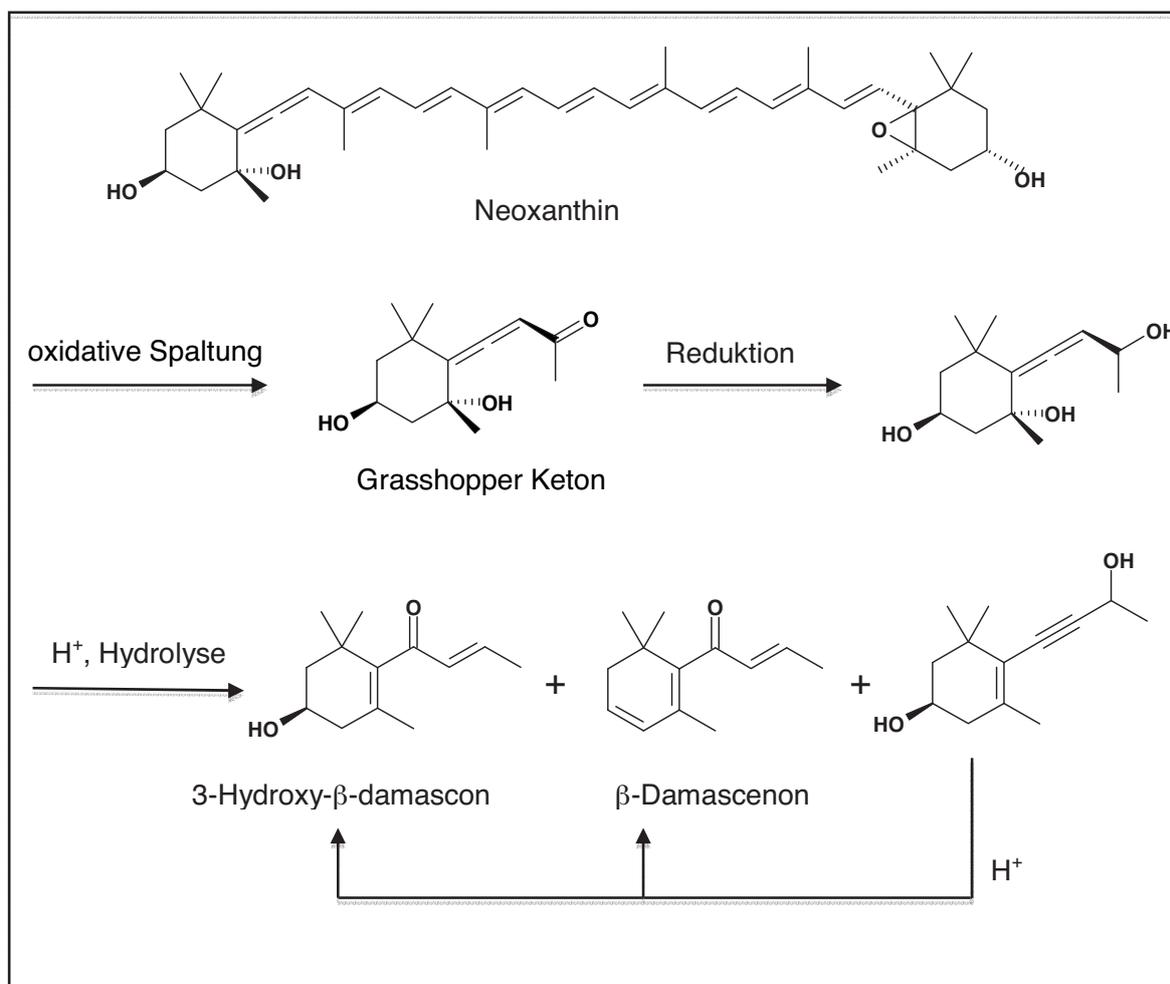
Steinhaus et al. (Steinhaus et al. 2005, Steinhaus et al. 2008) identifizierten als weitere Schlüsselkomponenten des Apfelsaftaromas die von sehr geringen Geruchsschwellenwerten gekennzeichneten Verbindungen  $\beta$ -Damascenon, 1-Octen-3-on, (Z)-1,5-Octadien-3-on, Dimethylsulfid und Methional.



**Abbildung 2-14** Strukturformeln von  $\beta$ -Damascenon, 1-Octen-3-on, (Z)-1,5-Octadien-3-on, Dimethylsulfid und Methional.

Zahlreiche relevante Aromastoffe liegen in Früchten nicht frei vor, sondern kommen in glykosidisch gebundener Form vor (Engel und Tressl 1983, Krammer et al. 1991, Periadnadi 2003, Witte 2008). Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Benzaldehyd. Benzaldehyd kommt in der Natur unter anderem in Bittermandeln und Apfelkernen vor und liegt dort glykosidisch gebunden als Amygdalin vor. In schwach saurem Milieu zerfällt Amygdalin zu Glucose, Blausäure und Benzaldehyd. Auch diverse Terpene liegen in den Pflanzen glykosidisch gebunden vor (Hardebusch 2006). Der glykosidisch gebundene Anteil des Aromastoffes übersteigt dabei oftmals den des frei vorliegenden. Die glykosidischen Bindungen können leicht enzymatisch hydrolytisch gespalten werden, wobei aus dem geruchlosen Glycosid dann das häufig sehr aromatische Aglycon freigesetzt wird. Auch für  $\beta$ -Damascenon wurde die Freisetzung aus glykosidischen Vorstufen in Wein und zahlreichen Früchten belegt (Krammer et al. 1991, Buttery et al. 1990, Winterhalter and Skouroumounis 1996, Skouroumounis and Sefton 2000). Das Aglycon entsteht aus dem oxidativen Abbau von Carotinoiden (Buttery et al.

1971, Heil 2009). Da ein rein oxidativer Carotinoidabbau nicht direkt zu an Position 7 oxygenierten  $C_{13}$ -Norisoprenoiden, wie es das  $\beta$ -Damascenon ist, führt, sind Umlagerungen und weitere Reaktionsschritte bei der Bildung notwendig. Inzwischen sind die Bildungswege des  $\beta$ -Damascenons eingehend untersucht und verschiedene Vorstufen und Intermediate in Fruchtsäften und Weinen identifiziert (Puglisi et al. 2005, Hardebusch 2006, Belitz et al. 2008, Daniel et al. 2008). Die Bildung erfolgt aus Neoxanthin über das sog. Grasshopper-Keton, das durch oxidative Spaltung aus dem Carotinoid entsteht. Aus dem allenischen Intermediat gehen im sauren Milieu durch Reduktion und Eliminierung  $\beta$ -Damascenon und 3-Hydroxy- $\beta$ -damascon hervor (Abbildung 2-15). Zudem wurde als weiteres Intermediat ein Enindiol nachgewiesen, das bei Erwärmung im Sauren langsam ebenfalls weiter zu 3-Hydroxy- $\beta$ -damascon und  $\beta$ -Damascenon reagiert (Puglisi 2005, Belitz et al. 2008).



**Abbildung 2-15** Bildungsweg von  $\beta$ -Damascenon und 3-Hydroxy- $\beta$ -damascon über allenische und Enindiol-Zwischenstufen (in Anlehnung an Puglisi et al. 2005)

### 2.3.2 Sensorische Relevanz

Über die sensorische Relevanz einzelner Aromastoffe für das Apfelsaftaroma sind bereits seit Mitte des 20. Jahrhunderts zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Das typische Apfelsaftaroma kommt durch Interaktion der flüchtigen Inhaltsstoffe mit den Geruchsrezeptoren der Nasenschleimhaut zustande. Der jeweils sortenspezifische Geruch resultiert aus der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der flüchtigen Aromastoffe. Einzelne Aromastoffe vermitteln charakteristische sensorische Eindrücke (Tabelle 2-1), die in Abhängigkeit von ihrer Konzentration und im Zusammenspiel mit weiteren enthaltenen Stoffen das typische Apfelaroma vermitteln.

Der Geruchsschwellenwert bezeichnet die Konzentration einer Verbindung, die gerade noch zur Erkennung des Geruchs ausreicht. Er ist zu unterscheiden von dem Wahrnehmungsschwellenwert, der diejenige Konzentration beschreibt, bei der die Verbindung bereits wahrzunehmen ist, die Aromaqualität aber noch nicht eindeutig festgestellt werden kann. Geruchsschwellenkonzentrationen sind stark vom Dampfdruck abhängig. Sie können sich in Abhängigkeit von pH-Wert, Lösungsmittel, Temperatur und Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen in Größenordnungen von Zehnerpotenzen unterscheiden.

Anhand des sogenannten Aromawertes lässt sich die sensorische Bedeutung einzelner Komponenten in einem komplex zusammengesetzten Aroma charakterisieren. Der Aromawert ist definiert als das Verhältnis der Konzentration eines Aromastoffes zu seinem Geruchsschwellenwert:

$$\text{Aromawert} = \frac{\text{Konzentration}}{\text{Geruchsschwellenwert}}$$

Bei einem Aromawert  $> 1$  trägt die Einzelsubstanz in der Regel deutlich zum Gesamtaroma bei. Zusätzlich zu berücksichtigen sind aber auch die Abhängigkeit der Geruchsintensität von der Konzentration sowie additive Effekte von Aromastoffen untereinander.

**Tabelle 2-1** Sensorische Qualitäten und Geruchsschwellenwerte einiger typischer Aromastoffe des Apfelsaftes (in Wasser)

	Sensorischer Eindruck <sup>1</sup>	Geruchsschwellenwert (in Wasser) [ $\mu\text{g/L}$ ]
<b><u>Ester</u></b>		
Butylacetat	fruchtig, süß	58 <sup>3</sup> – 66 <sup>4</sup>
S-2-Methylbutylacetat	süß, fruchtig	5 <sup>3</sup>
Hexylacetat	süß, fruchtig, blumig	2 <sup>4</sup>
Ethylpropanoat	fruchtig, süß, etherisch	25 <sup>4</sup>
Ethylbutanoat	kräftig fruchtig	0,1 <sup>3</sup> - 0,76 <sup>2</sup>
Ethylisobutanoat	fruchtig, etherisch, diffusiv	0,02 <sup>3</sup>
S-Ethyl-2-methylbutanoat	kräftig, durchdringend, fruchtig	0,013 <sup>2</sup> - 0,06 <sup>3</sup>
S-Methyl-2-methylbutanoat	süß, fruchtig	0,14 <sup>2</sup> - 0,25 <sup>3</sup>
Ethylhexanoat	fruchtig	35 <sup>4</sup>
<b><u>Alkohole</u></b>		
Ethanol	süß-etherisch, mild	100 <sup>3</sup>
1-Butanol	mild, fuselig	590 <sup>2</sup>
S-2-Methyl-1-butanol	angenehm, fruchtig	500 <sup>4</sup>
1-Hexanol	breit grün, grasig	500 <sup>2</sup>
(E)-2-Hexen-1-ol	kräftig fruchtig-grün, fruchtig	75 <sup>4</sup>
1-Octanol	blumig, wachsig	85 <sup>4</sup>
<b><u>Aldehyde</u></b>		
Hexanal	sehr kräftig grün, grasig	2,4 <sup>2</sup>
(E)-2-Hexenal	kräftig grün-fruchtig, blättrig	110 <sup>2</sup>
(Z)-3-Hexenal	frisch, blumig	0,25 <sup>2</sup>
$\beta$ -Damascenon	bratapfelartig	0,002 <sup>2</sup>

<sup>1</sup>(Dimick und Hoskin 1983), (SAFC 2008), <sup>2</sup>(Schieberle 2006), <sup>3</sup>(Belitz et al. 2008), <sup>4</sup>(Hey et al. 2007)

Für Äpfel/ Apfelsaft lässt sich keine „Impact Compound“, also keine Substanz, die allein maßgeblich für das Aroma verantwortlich ist, definieren. Vielmehr setzt sich das Apfelaroma aus einem charakteristischen Aromastoffprofil zusammen. Die Ester tragen zum süßlichen, typisch fruchtigen Charakter des Apfelsaftaromas bei, die Aldehyde vermitteln die frische, grün-grasige Komponente. Den Alkoholen werden häufig alkoholische, scharf- stechende Eigenschaften zugeschrieben. Durch synergetische Effekte tragen sie jedoch auch wesentlich zur Harmonisierung der Aromanote im Apfelsaft bei (Bolenz 1993).

### 2.3.3 Analytische Beurteilungskriterien

Die Qualität des Apfelsaftes und seines Aromas wurde noch bis vor wenigen Jahren rein sensorisch bewertet. Sensorisch geschulte Personen beurteilten die Qualität und Intensität des Aromas mit ihren Sinnen.

Auch wenn inzwischen viele der charakteristischen Apfelsaftaromastoffe identifiziert worden sind und ihr Beitrag zum Gesamtaroma geklärt ist (Panasuik et al. 1980, Schieberle 2006), scheint eine Qualitätsbeurteilung des Aromas allein anhand analytischer Ergebnisse nicht möglich (Quadt et al. 2008). Die Fortschritte in den analytisch-technischen Möglichkeiten haben jedoch die Türen zu einer analytischen Bewertung in Hinblick auf die in der Fruchtsaftverordnung geforderte Rearomatisierung von Fruchtsäften aus Fruchtsaftkonzentrat geöffnet.

Analytische Mindestwerte, wie sie für andere Analysenparameter in den RSK-Werten und AIJN-Guidelines zusammengefasst sind, erscheinen als Bewertungskriterien für einzelne Aromastoffe aufgrund der großen Variabilität wenig sinnvoll (Hey et al. 2007). Summenparameter bieten eine gute Alternative und können extreme Schwankungen und sortenbedingte Sonderfälle teilweise ausgleichen. Einen ersten Schritt in die analytische Beurteilung des Rearomatisierungsgrades von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat wagten Heil und Ara 2007 mit der Entwicklung des möglichen Beurteilungskriteriums „Summe der Ester (ohne Butylacetat)“.

<b><u>Summe der Ester (ohne Butylacetat)</u></b>	
Ethylbutanoat	Hexylacetat
Ethylhexanoat	Hexyl-2-methylbutanoat
Ethylisobutanoat	(S)-2-Methylbutylacetat
(S)-Ethyl-2-methylbutanoat	3-Methylbutylacetat
Ethyl-3-methylbutanoat	(S)-Methyl-2-methylbutanoat

**Abbildung 2-16** Zusammensetzung des Summenparameters „Summe der Ester (ohne Butylacetat)“ (Heil und Ara 2007)

Die Ester sind nach Meinung der beiden Autoren als typisch-fruchtige, leicht flüchtige Aromastoffe des Apfels gut zur Beurteilung der Rearomatisierung geeignet. In der „Summe der Ester ohne Butylacetat“ werden die Gehalte einiger der im Apfelsaft enthaltenen typischen Ester (s. Abbildung 2-16) aufsummiert. Butylacetat wird aus dieser Aufsummierung bewusst herausgenommen, da diese Substanz in den meisten Säften in deutlich höheren Mengen vorkommt als die weiteren Ester und dadurch den Summenparameter dominieren würde. Ohne Butylacetat wird die Summe allerdings häufig von den Essigsäureestern Hexylacetat und 2-Methylbutylacetat dominiert. Ester, die nur in geringen Konzentrationen vorkommen, wie z.B. Ethyl-2-methylbutanoat oder Ethylisobutanoat, fallen dagegen trotz ihrer sensorischen Relevanz kaum ins Gewicht.

Ein weiterer vorgeschlagener Parameter zur Beurteilung des Aromastoffgehalts von Apfelsäften ist die Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole (Heil und Ara 2007).

<b><u>Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole</u></b>
Hexanal
1-Hexanol
(E)-2-Hexenal
(E)-2-Hexen-1-ol

**Abbildung 2-17** Zusammensetzung des Summenparameters „Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole“

Dieser setzt sich aus den Gehalten an Hexanal, (*E*)-2-Hexenal, 1-Hexanol und (*E*)-2-Hexen-1-ol zusammen und kann in Ergänzung zur „Summe der Ester ohne Butylacetat“ zur Beurteilung des frischen, „grünen“ Aromaeindrucks des Apfelsaftes herangezogen werden.

## 2.4 Analytik flüchtiger Inhaltsstoffe

Neben der organoleptischen Prüfung hat die Bedeutung der Aromastoffanalytik in den vergangenen Jahren zur Beschreibung der geruchlichen und geschmacklichen Eigenschaften von Fruchtsäften immer mehr an Bedeutung gewonnen. Seit der Etablierung der enantioselektiven Kapillargaschromatographie zur Authentizitätsbewertung von Fruchtaromen (Schurig und Nowotny 1990, Dietrich et al. 1992, Mosandl 1996, Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren 2006) ist die Forschung gerade im Bereich der Quantifizierung von Aromastoffen sehr weit fortgeschritten (König 1998, Mosandl 2004, Ebeler 2007).

Die Bestimmung flüchtiger Aromastoffe in Lebensmitteln, die durch den vermittelten Geruchswert einen großen Beitrag zum sensorischen Gesamteindruck leisten, stellt hohe Anforderungen an die Untersuchungsmethodik. Die oft nur sehr geringen Gehaltsmengen im meist unteren ppm- bis ppb-Bereich erfordern von den angewandten analytischen Methoden geringe Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sowie von den Aufbereitungsmethoden eine schonende, effektive Form der Isolierung und Aufkonzentrierung. Etabliert hat sich als leistungsstarke analytische Methode für die Bestimmung flüchtiger Aromastoffe die on-line-Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS). Für diese Methode der Identifizierung und Quantifizierung sind diverse Aufarbeitungsmöglichkeiten entwickelt worden.

### 2.4.1 Aromastoffisolierung

Zur chromatographischen Trennung mittels Gaschromatographie müssen die zu analysierenden Stoffgemische bestimmte Bedingungen erfüllen. Zum einen müssen die Analyten flüchtig und unzersetzt verdampfbar sein und zum anderen muss die Probenlösung die zu analysierenden Verbindungen in ausreichender Konzentration

oberhalb der Bestimmungsgrenze enthalten (Schomburg 1987). Die Probenlösung darf keine nicht verdampfenden Bestandteile und bei Verwendung chiraler Kapillarsäulen auch kein Wasser enthalten, da dadurch die Trennsäule verschmutzt bzw. zerstört werden kann (Maier 1990).

Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, sind zur Probenvorbereitung in Hinblick auf die Analytik flüchtiger Aromastoffe diverse Aufarbeitungsmethoden entwickelt worden, die im Wesentlichen auf den Trennprinzipien Extraktion (Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei Phasen aufgrund unterschiedlicher Verteilungskoeffizienten bzw. Polaritäten), Destillation (Trennung nach Siedepunkten bzw. Dampfdrücken) und Adsorption (Wechselwirkung funktioneller Gruppen mit speziellen Materialien) beruhen (Frede 2006, Sherma 2004). Je nach Untersuchungsschwerpunkt und Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials ist eine sorgfältige Auswahl der optimalen Probenvorbereitungsmethode notwendig.

#### **2.4.1.1 Direkte Flüssig-Flüssig-Extraktion**

Aus begleitstoffarmen wässrigen Matrices wie Aromakonzentraten, Aromaextrakten oder Spirituosen können Aromastoffe mittels eines nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittels direkt extrahiert werden. Zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein, enthaltene Inhaltsstoffe verteilen sich in Abhängigkeit von ihrem Verteilungskoeffizienten in den Phasen. Die einfachste Form der Direktextraktion ist das Ausschütteln im Scheidetrichter oder Spitzkolben. Es sind aber auch diverse weitere Methoden, die häufig spezieller Apparaturen bedürfen (z.B. Apparatur nach Kutscher-Steudel, Rotationsperforation nach Ludwig), entwickelt worden. Durch die kontinuierliche Extraktion in diesen speziellen Apparaturen kann der Extraktionsgrad insbesondere von polaren Analyten deutlich erhöht werden.

Auf komplexe Substanzgemische ist die Methode der Direktextraktion nicht anwendbar, da nicht-flüchtige lipophile Begleitstoffe co-extrahiert werden und diese im weiteren Verlauf der gaschromatographischen Bestimmung zu Störungen oder Verunreinigungen führen können. Zudem können enthaltene emulsionsbildende Matrixbestandteile die Phasenbildung erschweren oder sogar verhindern.

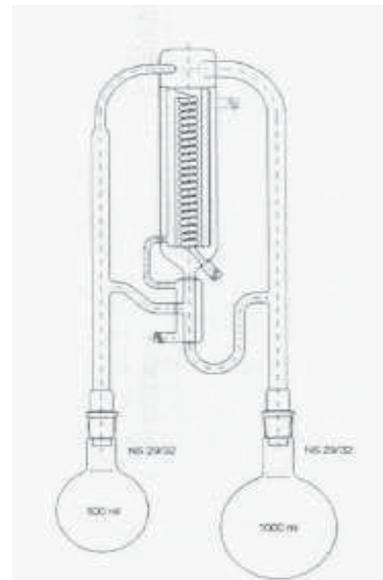
Die Methode der direkten Extraktion ermöglicht auf einfachstem Wege die Abtrennung von Wasser, Ethanol sowie anderen hochpolaren Bestandteilen und dadurch die zuverlässige Isolierung typischer Aromastoffe. Polare Analyten werden allerdings aufgrund eines ungünstigen Verteilungskoeffizienten teilweise nur unzureichend extrahiert.

#### 2.4.1.2 Simultane Destillation-Extraktion (SDE)

Bei der Simultanen Destillation-Extraktion handelt es sich um ein universelles Verfahren, das Wasserdampfdestillation und Lösungsmittlextraktion kombiniert und in einer speziellen von Likens und Nickerson entwickelten Apparatur (Likens und Nickerson 1964, Nickerson und Likens 1966) durchgeführt wird (Bartsch und Hammerschmidt 1993, Pollien und Chaintreau 1997).

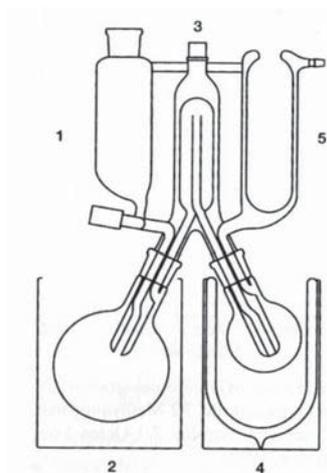
Probe und Extraktionsmittel werden in getrennten Kolben zum Sieden erhitzt. Die aufsteigenden Dämpfe mischen sich in der Gasphase und kondensieren an einem gemeinsamen Kühler. Im Separationsteil trennen sich wässrige und organische Phase, wobei unpolare Substanzen in die organische Phase übergehen.

Im Gegensatz zur direkten Extraktion gewährleistet die Simultane Destillation-Extraktion einfach, robust und effizient die Isolierung von Aromastoffen auch aus komplexen Matrices. Voraussetzung ist, dass die Analyten wasserdampfdestillierbar sind. Wie bei der direkten Extraktion weisen polare Verbindungen durch einen ungünstigen Verteilungskoeffizienten teilweise geringe Wiederfindungsraten auf. Durch das fortwährende Sieden des Lösungsmittels werden die Analyten jedoch angereichert und der Konzentrationsgradient positiv verschoben. Die Probe wird einer hohen thermischen Belastung ausgesetzt, die zum Verlust von thermolabilen, hydrolyseempfindlichen Verbindungen sowie der Bildung von Artefakten aus der Matrix führen kann (Belitz et al. 2008).



**Abbildung 2-18** SDE-Apparatur nach Likens und Nickerson (Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren 2006)

### 2.4.1.3 Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE)



**Abbildung 2-19** SAFE-Apparatur (aus Belitz et al. 2008)

Die Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE) stellt eine lösungsmittelunterstützte Form der Hochvakuumdestillation dar. Die Probe wird über ein Ventil in einen unter Hochvakuum stehenden Kolben eingelassen, wobei flüchtige Substanzen in die Gasphase übergehen und in einem separaten, tiefgekühlten Kolben kondensieren (Engel et al. 1999).

Der große Vorteil dieser Aufbereitungsmethode liegt in der geringen thermischen Belastung gegenüber Methoden wie

der SDE und der guten Anwendbarkeit auch auf komplexe Matrices. Durch die besonders schonende Form der Aufbereitung können auch instabile, hochreaktive Substanzen von nicht flüchtigen Matrixbestandteilen

isoliert werden. Ebenso werden auch nicht wasserdampfdestillierbare Verbindungen in guten Ausbeuten isoliert. Dem gegenüber stehen allerdings ein hoher Betreuungs- und Zeitaufwand sowie eine oft nur unzureichende Wiederfindungsrate höher siedender Substanzen. Zudem wird Wasser nicht vollständig vom Destillat abgetrennt, so dass vor der Injektion in das GC-MS-System eine anschließende Lösungsmittlextraktion und eine Trocknung des Destillats notwendig sind (Belitz et al. 2008).

### 2.4.1.4 Headspace

Die Analyse des Kopfraumes ist besonders gut für leicht flüchtige Analyten geeignet und bietet günstige Möglichkeiten zur automatisierten Bestimmung flüchtiger Substanzen ohne aufwendige Aufarbeitung. Schwer- und auch mittelflüchtige Substanzen lassen sich allerdings nur unzureichend bestimmen.

Die Probe wird ohne weitere Aufarbeitung in ein dicht schließendes Gefäß abgefüllt und unter Schütteln erhitzt. Im Verlauf der Temperierung stellt sich ein Konzentrationsgleichgewicht der flüchtigen Analyten zwischen Gasraum und Probenmaterial ein, so

dass eine Probenentnahme aus dem Kopfraum repräsentativ für die gesamte eingebrachte Probe ist.

#### 2.4.1.5 Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE; Gerstel-Twister™) mit anschließender Thermodesorption

Die Stir-Bar Sorptive Extraction ist eine adsorptive Methode (Pfannkoch und Whitecavage 2002). Ein mit organischem Adsorptionsmaterial überzogenes magnetisches Stäbchen wird in ein genau bestimmtes Volumen einer wässrigen Probe gegeben und konstant gerührt. Es stellt sich ein Gleichgewicht der zu analysierenden Substanzen zwischen wässriger Phase und Adsorptionsmaterial ein. Das adsorbierte Probenmaterial kann anschließend kontrolliert thermisch desorbiert werden. Dazu wird das Stäbchen in ein beheizbares Glasröhrchen gegeben und nach ansteigender Erhitzung mittels eines Gasstroms direkt in das Analysensystem überführt.



**Abbildung 2-20** Aromastoff-Isolierung mittels Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE)

Mit der Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE) können bei einfacher Probenvorbereitung aus unterschiedlichsten Matrices hohe Nachweisempfindlichkeiten erreicht werden (Ochiai und Nakamura 2005). Allerdings kann es in Abhängigkeit von dem Adsorptionsmaterial zu Diskriminierungen von Gruppen von Analyten kommen. Im Rahmen der thermischen Desorption besteht zudem die Möglichkeit der Artefaktbildung.

Weitere, hier nicht näher beschriebene Probenvorbereitungsmethoden für die Identifizierung und Quantifizierung von Aromastoffen mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie können u.a. Wasserdampfdestillation mit anschließender Lösungsmittelextraktion (Würth 2007), Festphasenextraktion (SPE) (Hanrieder 2004), Festphasenmikroextraktion (Solid phase micro extraction - SPME) (Arthur und Pawliszyn 1990, Kataoka et al. 2000, Vas und Vékey 2004), Fest-Flüssigextraktion oder Hochvakuum-Transfer (HVT) (Weurman et al. 1970) sein.

### 2.4.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Bei der gaschromatographischen Bestimmung werden die nach oben beschriebenen Methoden aufbereiteten, oft sehr komplex zusammengesetzten Aromastoff-Gemische in die Einzelkomponenten aufgetrennt.



- 1 Gaschromatograph
- 2 Massenspektrometer
- 3 Multi-Purpose-Autosampler
- 4 Spritzenhalterung
- 5 Headspace-Probentray
- 6 Twister-Probentray
- 7 Probentray Flüssiginjektion
- 8 Ausheizstation SPME-Faser
- 9 Front-Inlet mit Split-Splitless-Injektor
- 10 Back-Inlet mit Thermodesorptionseinheit

**Abbildung 2-21** GC-MS-System mit Multi-Purpose-Autosampler

Die gaschromatographische Trennung beruht auf der Verteilung des Analyten zwischen stationärer und gasförmiger mobiler Phase (Schwedt 1994). In der Aromastoffanalytik finden verstärkt Kapillarsäulen Anwendung, die mit ausgefeilten stationären Phasen auch die Trennung von Enantiomeren ermöglichen. Wichtiger Bestandteil chiraler stationärer Phasen sind (substituierte) Cyclodextrine. Cyclodextrine haben aufgrund ihres speziellen Aufbaus mit einer hydrophilen Außenseite und einem lipophilen Innenraum die Möglichkeit, mit einer Vielzahl von Molekülen Einschlussverbindungen zu bilden. Die Fähigkeit zur Bildung von Einschlusskomplexen ermöglicht eine gute Differenzierung von Molekülen mit gleichen oder sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften. Die Verstärkung der geringen Unterschiede beruht auf der unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen Molekül und Cyclodextrin. Bei Enantiomer-Cyclodextrin-Komplexen handelt es sich um Diastereomere, was die Trennung von Enantiomeren mit identischen physikalischen Eigenschaften ermöglicht (Schmitt 2004).

Zur Detektion und Identifizierung der getrennten Substanzen ist meist die Massenspektrometrie die Methode der Wahl. Sie gewährleistet eine sichere Identifizierung der Analyten auch in komplexen Mischungen und bei Gehalten im Spurenbereich. Bei Messung im Full-Scan-Modus ermöglichen Totalionenstrom-

chromatogramme und ein Abgleich mit Massenspektren-Bibliotheken ein Erkennen möglicher Verunreinigungen und Überlagerungen. Durch Messung im „Selected Ion Monitoring (SIM)“- Modus kann die Nachweisgrenze stark abgesenkt werden.

Für die Analyse von Aromastoffen ist auch die Olfaktometrie („sniffing-GC“) von Bedeutung. Dort dient die menschliche Nase mit seiner sensorischen Wahrnehmung als Detektor (Belitz et al. 2008). Der Durchführende riecht am Ende der Kapillare den Trägergasstrom ab und registriert, zu welchen Retentionszeiten des Chromatogramms, das gleichzeitig von einem anderen Detektor (z.B. Flammenionisationsdetektor) aufgezeichnet wird, Aromastoffe die Säule verlassen. Auf diesem Wege können geruchsaktive Stoffe charakterisiert und komplexe Gemische in ihre einzelnen Duftnoten zerlegt werden (Maier 1990). Mit olfaktorischer Detektion können über Verdünnungsanalysen die sogenannten „Flavour dilution“-Faktoren (FD-Faktoren) ermittelt werden, die angeben, mit wie vielen Teilen Lösungsmittel ein Aromaextrakt verdünnt werden muss, bis der Aromawert eines Aromastoffes auf kleiner 1 abgesunken ist und dadurch den Rückschluss auf Schlüsselaromastoffe ermöglichen (Belitz et al. 2008).

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Methodenvergleich

Im Vorfeld der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantitativen Untersuchungen zum Aroma des Apfelsafts und verwandter Produkte werden einige der möglichen Isolierungsmethoden von Aromastoffen miteinander verglichen, um Verlässlichkeit und Aussagekraft der erhobenen Daten sicherzustellen. Untersuchungen zu Präzision und Richtigkeit sollen helfen, die Methode auszuwählen, die zur umfassenden Bestimmung der Aromastoffe des Apfelsaftes am besten geeignet ist. Die Präzisionen der Methoden werden anhand von Standardabweichung und relativer Standardabweichung (Variationskoeffizient) beschrieben, Richtigkeit und Vergleichbarkeit werden über den Mittelwert als Lageparameter beurteilt. Die angestrebte Methode soll robust und vergleichbar sein und nach Möglichkeit die qualitative wie quantitative Bestimmung des gesamten typischen Aromastoffspektrums des Apfelsafts ermöglichen. Verglichen werden die Methoden direkte Flüssig-Flüssig-Extraktion, Simultane Destillation-Extraktion (SDE), Headspace, Solvent-Assisted Flavour Evaporation (SAFE) und Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE).

#### 3.1.1 Präzision

Zur Bestimmung der Präzision werden aus Standardlösungen, Apfelsaftrestaurationsaromen und Apfelsäften für die Aufarbeitungsmethoden direkte Flüssig-Flüssig-Extraktion, Simultane Destillation-Extraktion (SDE), Headspace und Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE) jeweils durch Sechsfachbestimmungen die Parameter Standardabweichung und relative Standardabweichung (Variationskoeffizient) zur Methodencharakterisierung ermittelt (Tabellen 7-1 bis 7-4 im Anhang).

Mit der Direktextraktion werden sehr niedrige Variationskoeffizienten von durchschnittlich 3,2 % in der Standardlösung und 3,9 % im Apfelsaftrestaurationsaroma erzielt (Tabelle 7-1). Die mit der Simultanen Destillation-Extraktion (Tabelle 7-2) beobachteten Analysenschwankungen liegen für diese Probenarten nur unwesentlich höher bei im Mittel 4,0 % (Standardlösung) und 5,9 % (Apfelaroma). Bei der Aromastoffisolierung mittels SDE aus einem naturtrüben Apfeldirektsaft schwanken die analysierten Gehalte dagegen deutlicher um durchschnittlich 13,3 %. Dies ist auf Matrixeffekte und das dadurch veränderte Siedeverhalten der Probe zurückzuführen. Durch den Einsatz von

Leistungsreglern an den Heizpilzen kann das Siedeverhalten gerade in der Phase des Ansiedens besser kontrolliert und die Variation der Messwerte deutlich unter die in Tabelle 7-2 angegebenen Werte gesenkt werden. Mit der in hohem Maße automatisierten Headspace-Analytik (Tabelle 7-3) werden für leicht flüchtige Verbindungen hervorragende Standardabweichungen und damit Wiederholbarkeiten erreicht. Für mittel- und schwerflüchtige Analyten sind die Varianzen dagegen teilweise sehr hoch. So werden im Apfelaroma z.B. für 2-Methylbutylacetat und Butylacetat Variationskoeffizienten von 0,7 bzw. 0,8 % erreicht, während die relative Standardabweichung von 3-Methylbutanol bei 9,5% und die von (E)-2-Hexen-1-ol bei 12,8 % liegt. Die SBSE (Tabelle 7-4) erreicht mittlere Variationskoeffizienten von 8,1% in der Standardlösung, 6,1 % im Apfelsaftrestaurationsaroma und 15,8 % im Apfelsaft.

Die jeweils sechsmalige Aufarbeitung ein und desselben Apfelsaftrestaurationsaromas mit verschiedenen Isolierungsmethoden ermöglicht den unmittelbaren Vergleich der Methoden (Tabelle 3-1). Verglichen werden die vier bereits diskutierten Methoden Direktextraktion, Simultane Destillation-Extraktion (SDE), Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE) und Headspace und sowie die Solvent-Assisted Flavour-Evaporation (SAFE). Mit der direkten Flüssig-Flüssigextraktion und der SDE werden bei der Untersuchung des Apfelsaftrestaurationsaromas sehr gute Wiederholbarkeiten mit Variationskoeffizienten von 1,5 - 7,0 % bzw. 2,0 - 8,7 % erzielt. Die SBSE weist mit relativen Standardabweichungen von beinahe durchweg unter 10% ebenfalls eine gute Präzision auf. Die zu einem hohen Grad automatisierte Headspace-Analytik zeigt für viele Substanzen die niedrigsten relativen Standardabweichungen und ist gut reproduzierbar. Bei einigen Substanzen (u.a. Hexanal, (E)-2-Hexen-1-ol) werden jedoch sehr hohe Schwankungen beobachtet. Die SAFE-Destillation unterliegt mit relativen Standardabweichungen von 9,4-18,4 % der höchsten Streuung. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass im hier durchgeführten Analysenumfang im Umgang mit der SAFE-Destillation die geringste Routine bestand und die Schwankungen eventuell auch daraus resultieren können.

Wiederholte Aromastoffgehaltsbestimmungen in Apfelsäften mit den unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden (Tabelle 3-2) erbringen tendenziell sehr ähnliche Ergebnisse zu den Untersuchungen der Apfelsaftrestaurationsaromen. Die bei der Bestimmung der Aromastoffgehalte in Säften ermittelten relativen Standardabweichungen liegen dabei aber zumeist deutlich höher als die bei der Bestimmung der Aromastoffgehalte im wässrigen Apfelsaftrestaurationsaroma beobachteten.

**Tabelle 3-1** Mit den Aufarbeitungsmethoden Direktextraktion, SDE, SAFE, Headspace und SBSE aus Sechsfachbestimmungen ermittelte Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten eines Apfelsaftrestaurationsaromas

n = 6	Direkte Extraktion			Simultane Destillation-Extraktion (SDE)			Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE)			Headspace			Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE)		
	Mittelwert	s	VK %	Mittelwert	s	VK %	Mittelwert	s	VK %	Mittelwert	s	VK %	Mittelwert	s	VK %
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%
Methyl-2-methylbutanoat	1,7	0,1	5,8	1,8	0,1	5,2	3,7	0,4	10,2	1,9	0,1	5,1	4	0,3	7,7
Ethyl-2-methylbutanoat	14	0,4	2,6	13	0,9	7,2	22	2,2	9,9	13	0,5	3,7	28	1,4	4,8
Ethylbutanoat	47	1,3	2,7	45	1,9	4,3	88	8,2	9,4	43	1,2	2,8	112	8,3	7,4
Butylacetat	356	7,1	2,0	342	6,7	2,0	592	77	13,0	339	2,6	0,8	811	58	7,1
2-Methylbutylacetat	236	7,7	3,3	224	15	6,9	363	47	13,0	228	1,5	0,7	467	22	4,6
Hexylacetat	132	2,8	2,1	121	4,9	4,0	133	16	12,0	121	5,1	4,3	99	7	6,8
Hexyl-2-methylbutanoat	2,8	0,2	7,0	2,5	0,1	3,3	3,1	0,3	9,7	7,1	0,3	3,6	5	0,1	2,2
1-Butanol	1.733	100	5,8	1.896	165	8,7	1.856	341	18,4	1.419	82	5,8	180	26	14,2
S-2-Methyl-1-butanol	531	19	3,5	567	31	5,5	858	89	10,4	543	17	3,1	642	53	8,3
3-Methyl-1-butanol	195	7,6	3,9	211	13	6,0	356	40	11,2	177	17	9,5	539	50	9,2
1-Hexanol	1.018	15	1,5	1.020	69	6,8	1.818	234	12,9	901	70	7,8	716	101	14,1
(E)-2-Hexen-1-ol	214	4,5	2,1	220	15	6,6	368	47	12,7	131	17	12,8	246	15	6,2
Hexanal	113	4,7	4,1	115	5,5	4,8	118	15	12,8	71	19	26,6	28	1,8	6,5
(E)-2-Hexenal	802	13	1,7	894	40	4,5	1.122	179	16,0	450	34	7,5	368	25	6,9
Benzaldehyd	8	0,2	2,2	8,0	0,6	7,4	18	2,9	16,7	5,3	0,5	9,0	15	0,7	5,0

Angaben der Gehalte bezogen auf Apfelsaft bei angenommener Dosierung des Aromas von 1:150

**Tabelle 3-2** Mit unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden ermittelte relative Standardabweichungen in naturtrüben Apfeldirektsäften

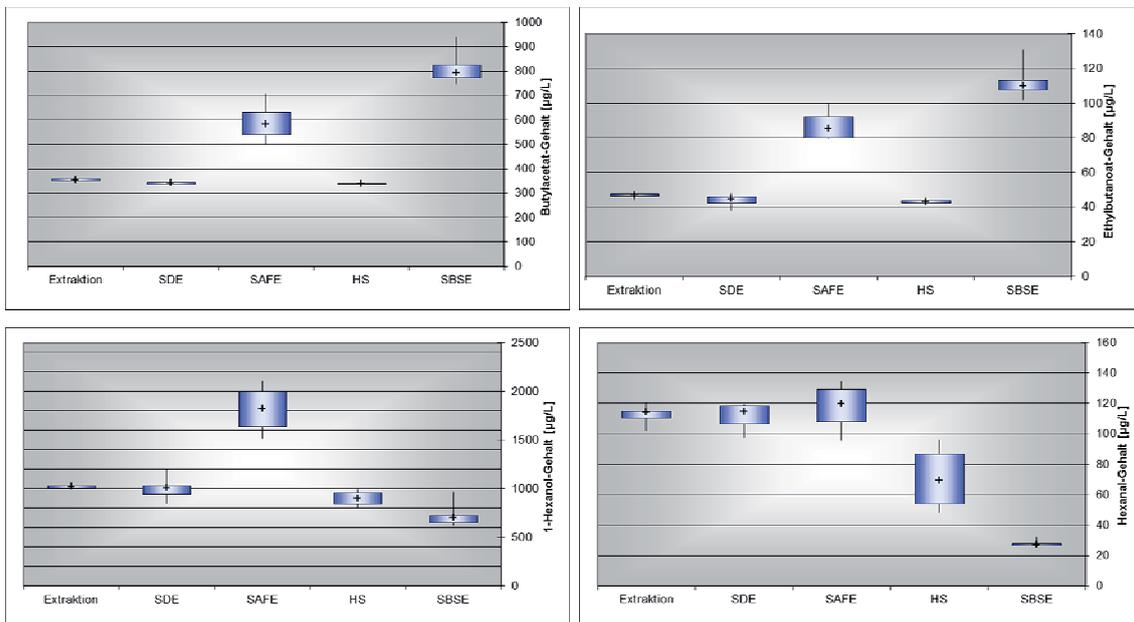
n = 6	SDE	Headspace	SBSE
	%	%	%
Methyl-2-methylbutanoat	11,0	1,9	12,4
Ethyl-2-methylbutanoat	15,9	1,1	10,6
Ethylbutanoat	14,2	2,5	16,4
Butylacetat	13,6	1,7	18,7
2-Methylbutylacetat	12,0	2,9	12,2
Hexylacetat	8,7	3,7	9,5
Hexyl-2-methylbutanoat	9,2	12,8	4,5
1-Butanol	12,0	6,3	23,4
2-Methyl-1-butanol	10,9	3,4	27,0
3-Methyl-1-butanol	11,4	4,9	28,5
1-Hexanol	7,8	4,2	20,7
(E)-2-Hexen-1-ol	6,9	5,3	35,3
Hexanal	12,1	7,0	13,9
(E)-2-Hexenal	10,6	9,9	16,2
Benzaldehyd	10,5	5,6	11,2
β-Damascenon	10,6	-	6,9

Für die SDE werden relative Standardabweichungen von 6,9 - 15,9 %, durchschnittlich 11,0 %, bestimmt, für die Headspace-Methodik Variationskoeffizienten zwischen 1,1 und 12,8 %, durchschnittlich 4,9 %. Die durchschnittliche relative Standardabweichung der Twister-Technologie (SBSE) liegt bei 16,7 %. Die Varianzen der SAFE-Destillation wurden in Orangensäften bestimmt (Tabelle 7-5 im Anhang). Die Reproduzierbarkeit der SAFE-Destillation ist mit relativen Standardabweichungen von 3-28% im Bereich von SDE und SBSE einzustufen. Die Headspace-Methodik liefert auch in den Säften gut reproduzierbare Ergebnisse für alle Substanzen, überraschenderweise auch für Hexanal und (E)-2-Hexen-1-ol, deren Gehalte in der Aromawasserphase recht hohe Schwankungen zeigten. β-Damascenon ist aufgrund seiner Schwerflüchtigkeit mittels Headspace nicht bestimmbar. Die komplexere Matrix des Saftes nimmt im Vergleich zum begleitstoffarmen Aroma deutlichen Einfluss auf die Analytik und bewirkt eine größere Streuung der Analysenwerte. Die Direktextraktion ist für Säfte nicht geeignet. Bei dieser schnellen Aufarbeitungsmethode werden nicht-flüchtige Bestandteile co-extrahiert und wegen des niedrigen Einsatzvolumens reicht die Anreicherung für viele Aromastoffe nicht zum Überschreiten der Bestimmungsgrenze.

Insgesamt ist festzuhalten, dass alle untersuchten Methoden ausreichend verlässliche Präzisionen aufweisen und grundsätzlich für die quantitative Bestimmung von Aromastoffen in Säften und Aromen geeignet sind. Für die Bestimmung von Aromastoffgehalten in Aromaextrakten ist aufgrund der einfachen Durchführung und niedrigen Variation die direkte Flüssig-Flüssig-Extraktion die Methode der Wahl. Auch die Headspace-Analytik ist, mit Einschränkungen in der Bestimmung der schwerer flüchtigen Substanzen, gut geeignet. Gleiches gilt für die Anwendung der Headspace-Analytik auf Säfte. Die SDE deckt einen großen Bereich der relevanten Aromastoffe mit gleichmäßig guten und ausreichenden Präzisionen ab.

### 3.1.2 Richtigkeit

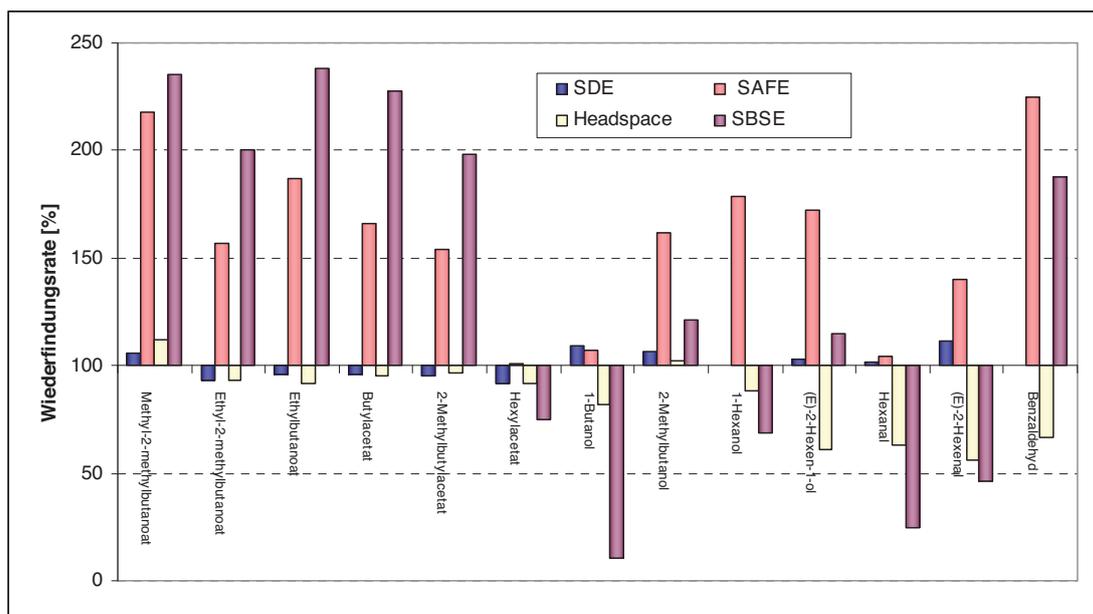
Die Richtigkeit der Methoden wird durch Vergleich der mit den unterschiedlichen Methoden ermittelten absoluten Gehalte bzw. Mittelwerte untereinander und mit Standardlösungen bekannter Konzentration bestimmt.



**Abbildung 3-1** Box-Whisker-Plot-Diagramme der Butylacetat-, Ethylbutanoat-, 1-Hexanol- und Hexanalgehalte eines Apfelsaftrestaurationsaromas, mittels GC-MS bestimmt nach Aufarbeitung mit verschiedenen Isolierungsmethoden

Die mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion, SDE und Headspace ermittelten Gehalte stimmen in den meisten Fällen sehr gut überein und zeigen nur geringe Schwankungen (Abbildung 3-1, z.B. Butylacetat, Ethylbutanoat). Ausnahmen bilden einzig die Headspace-Bestimmungen der Verbindungen Hexanal, (E)-2-Hexenal und (E)-2-Hexen-1-ol im Apfelsaftrestaurationsaroma (Tabelle 3-1). Die mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion und SDE ermittelten Gehalte stimmen in allen Fällen ausnahmslos sehr gut überein.

SAFE-Destillation und SBSE-Technik erbringen dagegen häufig deutlich abweichende Gehalte. Mit der SAFE-Destillation werden für einen Großteil der Aromastoffe deutlich höhere Gehalte ermittelt, als sie mittels Direktextraktion und SDE bestimmt werden. Bei der Aromastoffisolierung mittels SBSE treten im Vergleich zur Extraktion sowohl Über- (u.a. Ester) als auch deutliche Minderbefunde (besonders der Alkohole und Aldehyde) zu Tage (Abbildung 3-2).



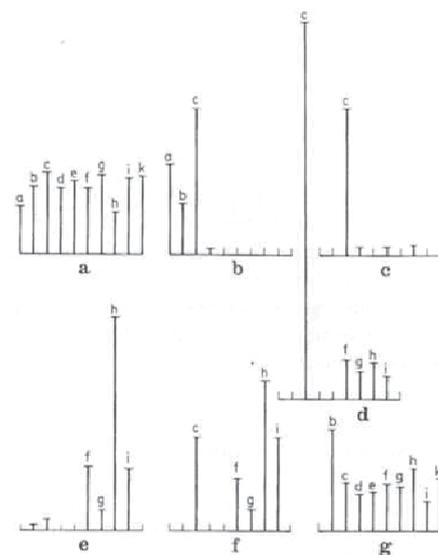
**Abbildung 3-2** Wiederfindungsraten einiger Aromastoffe in einem Apfelrestaurationsaroma bei Anwendung unterschiedlicher Aufarbeitungsmethoden. Die Mittelwerte der Flüssig-Flüssig-Extraktion werden als Sollwerte (100%) angenommen.

Die hier beschriebenen, im Vergleich der Methoden auftretenden Über- (Anreicherungen) und Minderbefunde (Diskriminierungen) sind als relative Gehaltsverschiebungen in Relation zum internen Standard (Methylnonanoat bei Flüssig-Flüssig-Extraktion, SDE, SAFE und SBSE bzw. Ethyl-3-methylbutanoat bei der Headspace-Analytik) zu

verstehen. Diskriminierungen bedeuten eine geringere Wiederfindung der jeweiligen Substanz im Vergleich zur Wiederfindung des internen Standards. Werden dagegen höhere Gehalte bestimmt, bedeutet dieses, dass die jeweiligen Substanzen in höherem Maße wiedergefunden werden als der interne Standard. Diese relative Anreicherungen und Diskriminierungen, die sich aus Abweichungen von der Standardwiederfindung ergeben, können durch Berücksichtigung der individuellen Wiederfindungsraten oder besser durch Verwendung deuterierter Standardsubstanzen für jeden einzelnen zu bestimmenden Aromastoff umgangen werden.

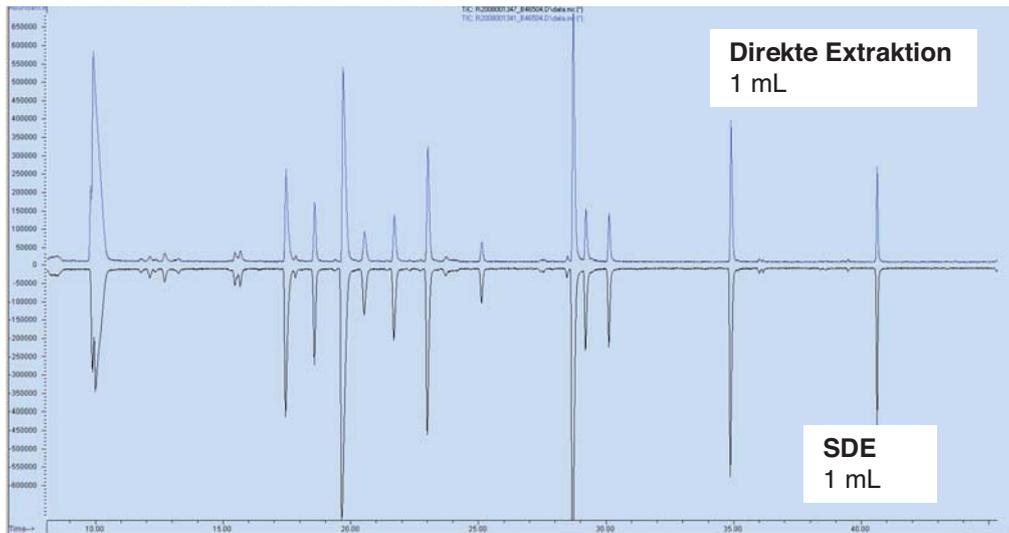
Wie schwierig es ist, bei der Aufarbeitung Probelösungen zu erhalten, deren Aromastoffzusammensetzung dem ursprünglichen Konzentrationsverhältnis im Produkt entspricht, zeigten Jennings und Filsoof bereits 1977 (Abbildung 3-3). Sie arbeiteten eine Probelösung mit bekannten Konzentrationen bestimmter Substanzen auf verschiedenen Wegen zur gaschromatographischen Bestimmung auf. Die erzeugten Extrakte differierten stark in ihrer Zusammensetzung (Belitz et al 2008).

Insgesamt gibt die durch Destillation-Extraktion erhaltene Lösung die Zusammensetzung der Ausgangslösung am besten wieder. Diese Beobachtungen entsprechen den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Methodenvergleichen und weiteren Arbeiten (Schultz et al. 1977). Die Simultane Destillation-Extraktion liefert bestens vergleichbare Ergebnisse zur Direktextraktion, die zur Isolierung der Aromastoffe aus wässrigen Extrakten (Apfelsaftrestaurationsaromen) bevorzugt wird (Abbildung 3-4). Beide Methoden sind zudem sehr robust, störungsunanfällig und gut reproduzierbar.



a Ausgangslösung: a Ethanol, b 2-Pentanon, c Heptan, d Pentanol, e Hexanol, f Ameisensäurehexylester, g 2-Octanon, h d-Limonen, i Essigsäureheptylester, k  $\gamma$ -Heptalacton; b Headspace-Analyse von a; c von a werden 10  $\mu$ l 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)

**Abbildung 3-3** Vergleich von Methoden zur Isolierung von Aromastoffen (Jennings und Filsoof 1977)



**Abbildung 3-4** Gegenüberstellung der Chromatogramme eines mittels Direkter Extraktion (oben) und SDE (unten) aufbereiteten Apfelsaftrestaurationsaromas

Häufig wird bei Betrachtung der SDE als möglicher Aufarbeitungsmethode die Artefaktbildung während der Erhitzung kritisch beurteilt (Winterhalter et al. 1987, Boulanger und Crouzet 2001, Belitz et al. 2008) und als Argument gegen den Einsatz dieser Methode zur Probenaufbereitung zur Aromastoffanalyse angeführt. Durch die thermische Belastung kann es während der SDE zu Abbau- und Umlagerungsreaktionen kommen. Unter anderem entstehen große Mengen von Zuckerabbauprodukten wie etwa Furfural. Da Apfelsäfte und insbesondere Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat aufgrund ihrer Herstellung aber bereits Furfural enthalten und diese Gehalte in den durchgeführten Betrachtungen nicht von Relevanz sind, kann diese Tatsache hingenommen werden. Schwerwiegende andere Veränderungen oder Diskriminierungen der Aromazusammensetzung werden im Fall der Apfelsäfte nicht beobachtet. Dies ist bei Säften anderer Fruchtarten durchaus anders (Pickenhagen et al. 1981, Wolter et al. *Vergleich verschiedener Methoden zur Limonen-Gehaltsbestimmung in Orangensaft* 2010). Ein vermuteter Mehrbefund an  $\beta$ -Damascenon und Benzaldehyd, freigesetzt durch Hydrolyse aus glykosidisch gebundenen Anteilen, wurde nicht festgestellt.

Die Artefaktbildung sowie auch weitergehende Reaktionen, die die Analysenergebnisse beeinflussen können, werden bei der schonenden SAFE-Destillation weitestgehend

vermieden. Da für die SAFE-Destillation aber sehr unterschiedliche Wiederfindungsraten der einzelnen Aromakomponenten ermittelt wurden, ist bei dieser Methode für eine verlässliche Bestimmung der Einsatz deuterierter Standardsubstanzen für die Einzelkomponenten unerlässlich. Gleiches ist für adsorptive Techniken wie etwa die SBSE oder die hier nicht weiter untersuchte Solid Phase Microextraction (SPME) ratsam. Deuterierte Verbindungen zeigen, bis auf einen geringen Isotopeneffekt, ein physikalisch und chemisch identisches Verhalten zu den nicht-deuterten Analyten. Dadurch betreffen alle auftretenden Verluste Analyt und deuterierten Standard in gleichem Maße und eine sichere, unverfälschte Quantifizierung ist gewährleistet. Allerdings bedeutet der Zusatz jeweils deuterierter Standards für alle Analyten einen immensen Aufwand, der für eine Routineanalytik in dem hier durchgeführten Maße nicht geeignet ist. In Abwägung von Aufwand und Informationsgewinn wurde schließlich die SDE als die Methode gewählt, mit der in dieser Arbeit die Aromastoffgehalte des Apfelsaftes bestimmt werden sollten.

Da die SDE das originäre Apfelsaftaroma über ein weites Stoffklassenspektrum gleichmäßig ausreichend in guter Reproduzierbarkeit darstellt, hat sie sich in vielen Arbeitsgruppen etabliert und wird auch in der §64 LFGB-Methode als Standardmethode vorgeschlagen. Die Methode ist gut routinegeeignet und ermöglicht die umfassende Bestimmung polarer und unpolarer Aromakomponenten verschiedener Flüchtigkeitsgrade. Die Headspace-Analytik ist ebenfalls eine äußerst verlässliche Methode zur Bestimmung von Aromastoffgehalten in Apfelsaft und zudem als Schnellmethode geeignet. Abstriche müssen allerdings bei der Bestimmung schwerer flüchtiger Substanzen gemacht werden. SAFE und SBSE eignen sich nach den hier gemachten Erfahrungen in erster Linie für qualitative Betrachtungen von Aromastoffen.

## 3.2 Untersuchung sortenreiner Apfeldirektsäfte

### 3.2.1 Statistische Betrachtungen

In den Erntejahren 2007 und 2008 wurden insgesamt 207 sortenreine Apfeldirektsäfte aus 48 Apfelsorten (s. Tabelle 7-6 im Anhang) sowie elf Säfte aus regionalem Streuobst (aus dem Weserbergland und Ostwestfalen) im Labormaßstab und teilweise auch großtechnischen Maßstab hergestellt und auf ihre Aromastoffgehalte untersucht. Die Analysen ergänzen die bereits zahlreich veröffentlichten qualitativen und quantitativen Betrachtungen zum Apfelsaftaroma (Dimick und Hoskin 1983, Herrmann 2001 und andere Übersichtsartikel). Der Schwerpunkt der hier durchgeführten Untersuchungen liegt in der quantitativen Betrachtung der Komponenten des Apfelsaftaromas und der systematischen Prüfung auf deren Spannbreiten sowie Korrelationen der einzelnen Komponenten.

Der Tabelle 3-3 ist eine deskriptive Statistik aller untersuchten sortenreinen Direktsäfte und Apfeldirektsäfte aus Streuobst zu entnehmen. Angegeben sind Mittelwert, Median, Minimum und Maximum sowie die 10%-, 25%- und 90%-Quantile. Minimum und Maximum definieren die Spannweite der Verteilung. Der Median halbiert die statistische Verteilung. Fünfzig Prozent der Proben zeigen einen Wert, der größer ist als der Median, und fünfzig Prozent der Proben einen Wert, der kleiner ist als der Median. Gegenüber dem arithmetischen Mittelwert hat der Median den Vorteil, robuster gegenüber Ausreißern zu sein. Durch Perzentile wird die Verteilung in 100 gleich große 1%- Segmente zerlegt. Der Median entspricht dem 50. Perzentil, unterhalb des 10. Perzentils liegen nur 10 % aller Fälle der Verteilung.

Für alle untersuchten Aromastoffe zeigen sich sehr große sortenabhängige Unterschiede im qualitativen wie quantitativen Bereich. Die Minima der Verteilungen der einzelnen Aromastoffe liegen mit Ausnahme derjenigen einiger Alkohole und Aldehyde unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Parameter wurden über das Signal-Rausch-Verhältnis ermittelt und liegen zwischen 1 und 5  $\mu\text{g/L}$ . In Abhängigkeit von Sorte und Reifegrad werden Aromastoffgehalte von mehreren hundert und sogar tausend  $\mu\text{g/L}$  beobachtet. Insgesamt erstrecken sich alle Spannbreiten über einen sehr weiten Bereich. Bei den Estern ist festzustellen, dass Mittelwert und Median oftmals deutlich auseinander liegen. Währenddessen liegen

Mittelwerte und Mediane der Alkohole und Aldehyde recht eng beieinander. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Analysenwerte der Aldehyde und Alkohole normal verteilt vorliegen, während die Statistik der Ester durch Ausreißer und Extremwerte beeinflusst wird. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Befähigung zur Bildung von Estern stark von der Sorte abhängig ist, während die Aldehyd- und Alkoholsynthese weitestgehend sortenunabhängig zu sein scheint.

**Tabelle 3-3** Deskriptive Statistik der im Jahr 2007 und 2008 erzeugten und untersuchten sortenreinen Apfeldirektsäfte und Apfeldirektsäfte aus Streuobst (Aromastoff-Gehaltsangaben in  $\mu\text{g/L}$ )

<b>Statistik Laborpressungen</b>							
sortenreine und Streuobst-Apfeldirektsäfte							
218 Proben							
	<b>Mittelwert</b>	<b>Median</b>	<b>10%-Quantil</b>	<b>25%-Quantil</b>	<b>90%-Quantil</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
Ethylisobutanoat	1	0	0	0	0	0	53
Methyl-2-methylbutanoat	3	0	0	0	10	0	65
Ethyl-2-methylbutanoat	14	0	0	0	13	0	447
Ethylbutanoat	63	0	0	0	104	0	2335
2-Methylbutylacetat	362	96	0	10	1284	0	4637
Hexylacetat	347	109	0	11	1058	0	3392
(E)-2-Hexen-1-ol-acetat	18	0	0	0	35	0	1279
Hexyl-2-methylbutanoat	26	7	0	0	78	0	238
Ethylhexanoat	3	0	0	0	1	0	108
Butylacetat	761	199	0	2	2441	0	7445
1-Propanol	3030	834	74	221	11525	11	25169
1-Butanol	6039	4735	512	1750	13494	32	39740
2-Methyl-1-propanol	392	250	61	143	887	0	2884
2-Methyl-1-butanol	1975	899	116	361	4882	0	22515
3-Methyl-1-butanol	8	0	0	0	20	0	184
1-Pentanol	122	82	23	45	264	0	877
1-Hexanol	2026	1646	597	1017	3735	32	11121
(E)-2-Hexen-1-ol	630	577	94	253	1223	0	2513
(Z)-3-Hexen-1-ol	158	28	5	10	560	0	1769
1-Octanol	11	0	0	0	30	0	249
Hexanal	1141	916	276	480	2263	0	4264
(E)-2-Hexenal	3662	3406	1528	2459	6181	378	10165
(Z)-3-Hexenal	27	21	0	0	55	0	373
Benzaldehyd	6	4	2	3	12	0	62
$\beta$ -Damascenon	34	31	15	22	56	0	121
$\alpha$ -Farnesen	13552	2465	0	104	48275	0	168102
Brix korr.	12,7	12,5	11,0	11,6	14,5	10,0	18,1
Säure als Weinsäure [g/L]	7,5	7,3	4,3	5,7	11,3	2,3	20,6
Kalium [mg/L]	1079	1062	833	958	1298	608	1678

Aus der Stoffklasse der Ester ist Butylacetat die quantitativ dominierende Komponente. Mit  $761 \mu\text{g/L}$  liegt ihr mittlerer Gehalt mehr als doppelt so hoch wie die mittleren Gehalte der ebenfalls in hohen Mengen enthaltenen Ester der Essigsäure 2-Methylbutylacetat ( $362 \mu\text{g/L}$ ) und Hexylacetat ( $347 \mu\text{g/L}$ ). Ester anderer Säuren wie Ethylbutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat und Hexyl-2-methylbutanoat sind durchschnittlich in deutlich geringeren Mengen enthalten (Mittelwerte  $14 - 63 \mu\text{g/L}$ ). Aus der Gruppe der Alkohole ist 1-Butanol die Komponente, die in den höchsten Mengen enthalten ist. Als weitere Hauptkomponenten sind 1-Hexanol und 2-Methyl-1-butanol zu bezeichnen. Ebenso haben die Aldehyde Hexanal und (*E*)-2-Hexenal in hohem Maße Anteil am Gesamtaromastoffgehalt der Apfeldirektsäfte.

Die getrennten Statistiken für die Jahre 2007 und 2008 (Tabelle 3-4 und Tabellen 7-7 und 7-8 im Anhang) zeigen, dass in beiden Erntejahren über den gesamten Ernteverlauf betrachtet recht ähnliche Aromastoffgehalte gebildet wurden, was die Befunde anderer Arbeiten (Drawert et al. 1969, Schieberle 2006) bestätigt. Im Erntejahr 2007 wurden 122 sortenreine Apfeldirektsäfte hergestellt und untersucht, im Erntejahr 2008 waren es 85 Säfte. In beiden Jahren wurden weitestgehend identische Sorten aus schwerpunktmäßig derselben Anbauregion (Schwechow/ Mecklenburg) untersucht, so dass Wachstumsbedingungen und Probenspektrum vergleichbar sind. Untersucht wurden jahrgangsbedingte Einflüsse und die Repräsentativität der gesammelten Daten. Die untersuchten Sorten umfassen – eingeteilt nach dem Zeitpunkt der Baumreife - frühe, mittlere und späte Sorten.

Die Feststellungen, die zur Gesamtstatistik getroffen wurden, treffen ebenfalls auf die separaten Jahrgangsstatistiken zu. Sowohl für das Jahr 2007 als auch für das Jahr 2008 reichen die Spannbreiten der Gehalte an Esterverbindungen von null (nicht nachweisbar) bis hin zu mehreren hundert bis tausend  $\mu\text{g/L}$ . Aldehyde und Alkohole sind in allen untersuchten Säften zumindest in gewissen Mengen enthalten. Die Schwankungsbreiten beider Jahre liegen in einem vergleichbaren Rahmen.

Die im Jahr 2007 gesammelten Daten werden somit durch die Analysen aus dem Erntejahr 2008 bestätigt und können als repräsentativ angesehen werden. Jahrgangsbedingte Unterschiede treten nur untergeordnet hervor. Meteorologisch waren die Jahre 2007 und 2008 allerdings einander auch recht ähnlich. Die vorangegangenen Winter waren in beiden Erntejahren mit Tagesdurchschnittstemperaturen im deutlichen Plus-

Bereich jeweils verhältnismäßig mild, das Frühjahr sonnenreich (April/Mai 2007: 494 Sonnenstunden, April/Mai 2008: 513 Sonnenstunden) und die Sommermonate ausgegogen mit ausreichenden Niederschlagsmengen (Deutscher Wetterdienst 2010).

**Tabelle 3-4** Vergleich von Medianen und Schwankungsbreiten der Statistiken der sortenreinen Direktsäfte und Streuobst-Apfeldirektsäfte aus den Jahren 2007 und 2008 (Aromastoff-Gehaltsangaben in  $\mu\text{g/L}$ )

	Statistik sortenreine Apfelsäfte 2007 122 Proben			Statistik sortenreine Apfelsäfte 2008 85 Proben		
	Median	Minimum	Maximum	Median	Minimum	Maximum
Ethylisobutanoat	0	0	14	0	0	53
Methyl-2-methylbutanoat	0	0	20	1	0	65
Ethyl-2-methylbutanoat	0	0	221	3	0	447
Ethylbutanoat	0	0	327	14	0	2335
2-Methylbutylacetat	104	0	1982	38	0	4637
Hexylacetat	118	0	2890	78	0	3392
(E)-2-Hexen-1-ol-acetat	0	0	1279	0	0	90
Hexyl-2-methylbutanoat	2	0	238	13	0	206
Ethylhexanoat	0	0	15	0	0	108
Butylacetat	199	0	7316	126	0	7445
1-Propanol	589	589	589	893	11	25169
1-Butanol	3197	32	39740	6155	257	36302
2-Methyl-1-propanol	209	0	1637	390	39	2884
2-Methyl-1-butanol	641	0	11003	1390	56	22515
3-Methyl-1-butanol	0	0	60	7	0	184
1-Pentanol	59	0	775	107	15	877
1-Hexanol	1676	32	9168	1451	239	8448
(E)-2-Hexen-1-ol	700	0	2513	423	30	1670
(Z)-3-Hexen-1-ol	70	0	1769	16	0	834
1-Octanol	0	0	130	0	0	249
Hexanal	790	0	4116	960	165	4264
(E)-2-Hexenal	3290	378	9228	3961	1210	10165
(Z)-3-Hexenal	17	0	373	25	0	68
Benzaldehyd	4	0	62	5	0	49
$\beta$ -Damascenon	36	0	98	27	11	121
$\alpha$ -Farnesen	498	0	103556	3787	0	80046
Brix korr.	12,3	10,0	16,2	12,7	10,6	18,1
Säure als Weinsäure [g/L]	7,5	2,3	20,6	7,1	2,7	13,9
Kalium [mg/L]	1063	608	1678	1040	664	1514

Dass die Reifezeitpunkte und damit auch Aromastoffgehalte zu bestimmten Zeitpunkten im Jahresverlauf deutlich klimaabhängig sind und jahrgangsbedingt schwanken können, wird anhand der Daten des Jahres 2010 deutlich. Durch einen langen kalten Winter mit Minusgraden bis in den Monat April hinein, vergleichsweise wenigen Sonnenstunden im Frühjahr (April/Mai 359 Sonnenstunden) und hohen Temperaturen und kaum Niederschlägen während der Wachstumsperiode verschieben sich Reife- und damit auch Erntezeitpunkte massiv. Sorten, die in den Jahren 2007 und 2008 bereits Mitte September hohe Aromastoffgehalte aufwiesen, erreichten diese 2010 erst Ende Oktober. Dadurch entstehen extreme Verschiebungen der üblichen Ernte- und Verarbeitungszeiträume. Um diese Aussage zu untermauern und zu klären, ob neben den reinen zeitlichen Verschiebungen weitere jahrgangsbedingte Unterschiede auftreten, sind allerdings weitergehende Langzeitstudien notwendig.

Die großen quantitativen Spannbreiten der Gehalte der einzelnen Aromastoffe spiegeln sich auch in den Summenparametern Summe der Ester und Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole wider (Tabelle 3-5).

**Tabelle 3-5** Vergleich der Summenparameter Summe der Ester und Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole der sortenreinen Direktsäfte aus den Jahren 2007 und 2008 (Angaben in µg/L)

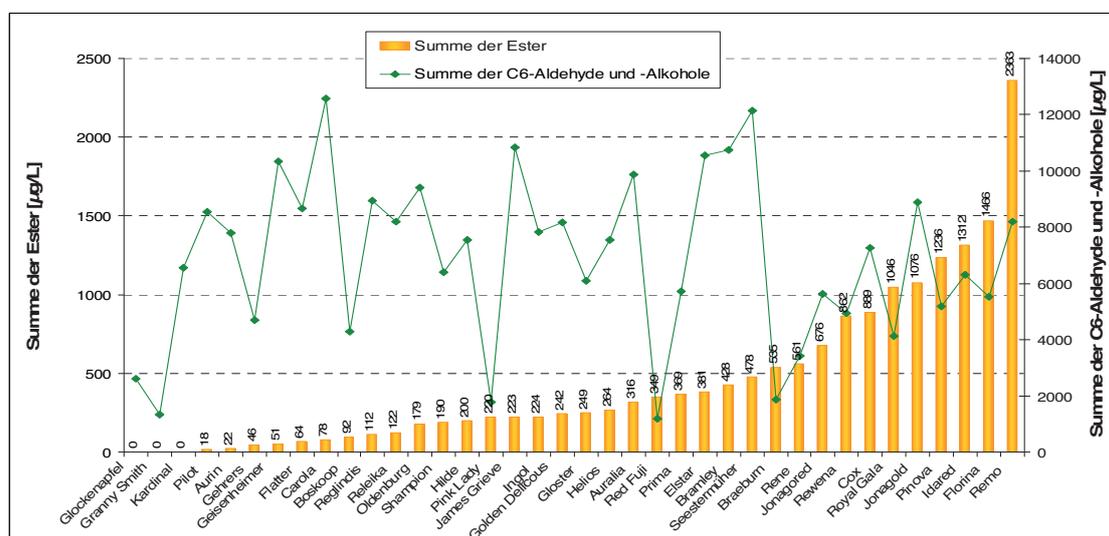
	Sortenreine Apfelsäfte 2007		Sortenreine Apfelsäfte 2008	
	Summe der Ester	Summe der C <sub>6</sub> -Aldehyde und -Alkohole	Summe der Ester	Summe der C <sub>6</sub> -Aldehyde und -Alkohole
Mittelwert	661	7195	988	7705
Median	372	6979	459	7324
10%-Quantil	14	2760	51	4841
25%-Quantil	78	5057	150	5525
90%-Quantil	1496	10809	3076	12063
Minimum	0	1185	3	3318
Maximum	4324	17138	5587	13431

Für die Summe der Ester werden Gehalte von 0 bis 4324 µg/L im Jahr 2007 und 3 bis 5587 µg/L im Jahr 2008 beobachtet. Die Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole zeigt Spannbreiten von 1.185- 17.138 µg/L (2007) und 3.318- 13.431 µg/L (2008). Der Median der Summe der Ester der im Jahr 2007 erzeugten Säfte liegt bei 372 µg/L, der Median der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole bei 6.979 µg/L. Für das Jahr 2008 liegen die

Mediane beider Parameter um etwa ein Viertel höher, jedoch durchaus in einem ähnlichen Bereich bei 459  $\mu\text{g/L}$  bzw. 7.324  $\mu\text{g/L}$ .

Die mittleren Estergehalte der im Jahr 2007 untersuchten sortenreinen Direktsäfte – bestimmt durch Mittelwertbildung aus den zu unterschiedlichen Reifezeitpunkten untersuchten Säften einer jeweiligen Sorte - reichen von 0  $\mu\text{g/L}$  (bzw. nicht nachweisbar) in den Säften der Sorten Glockenapfel, Granny Smith und Kardinal bis hin zu 2.363  $\mu\text{g/L}$  in den Säften der Sorte Remo (Abbildung 3-5).

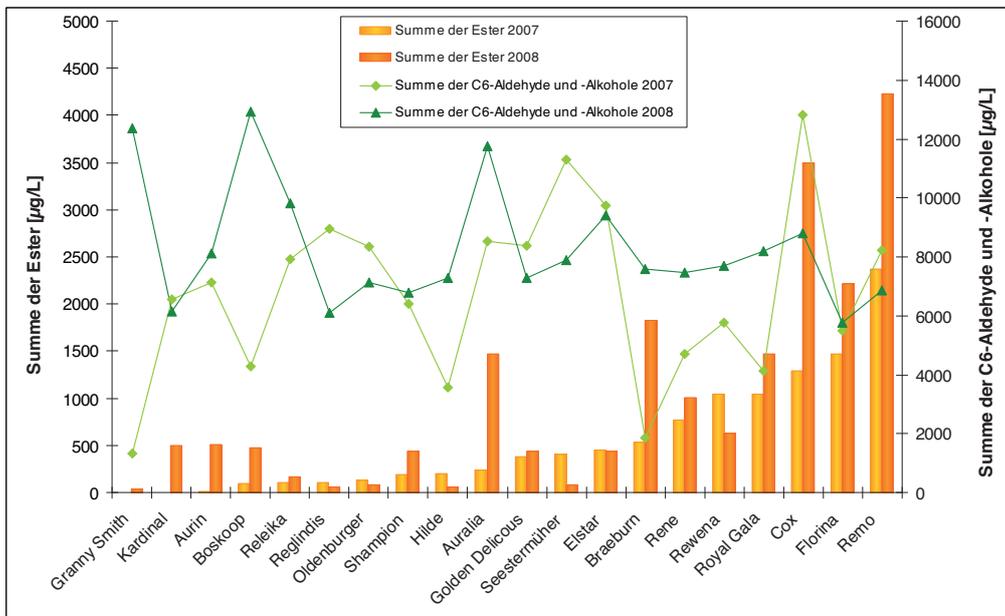
Die Mittelwerte der Summen der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole liegen zwischen 1.185  $\mu\text{g/L}$  und 12.573  $\mu\text{g/L}$ . Eine Korrelation zwischen den Gehalten in der Summe der Ester und in denen der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole ist nicht ersichtlich.



**Abbildung 3-5** Mittelwerte der Summe der Ester und der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und C<sub>6</sub>-Alkohole der sortenreinen Direktsäfte aus dem Jahr 2007

Der Vergleich der mittleren Summen der Ester und der Summen der C<sub>6</sub>-Aldehyde und C<sub>6</sub>-Alkohole aus den Jahren 2007 und 2008 für einige Sorten (Abbildung 3-6) offenbart, dass sich in vielen Fällen die Summen der Ester zwischen den Jahren nur marginal unterscheiden. So werden für die Säfte der Sorte Elstar mittlere Summen der Ester von 445  $\mu\text{g/L}$  im Erntejahr 2007 und 443  $\mu\text{g/L}$  im Erntejahr 2008 festgestellt. Andere Sorten zeigen hingegen bemerkenswerte Unterschiede zwischen den Jahren. In den Säften der Sorten Granny Smith und Kardinal aus dem Erntejahr 2007 können keinerlei Ester nachgewiesen werden. Im Erntejahr 2008 sind im Mittel 39  $\mu\text{g/L}$  der Summe der Ester in

den sortenreinen Säften der Sorte Granny Smith und gar 494  $\mu\text{g/L}$  in denen der Kardinal-Äpfel enthalten. Da die Estergehalte stark von Reifegrad und Lagerung abhängen, wie unter Abschnitt 3.2.3 gezeigt wird, können die Unterschiede neben jahrgangsbedingten Faktoren auch aus unterschiedlichen Untersuchungszeitpunkten während der Reifung resultieren. Die Mittelwerte der Summen der C<sub>6</sub>-Aldehyde und C<sub>6</sub>-Alkohole zeigen große Schwankungen und Unterschiede. Die Bildung dieser Grünnoten ist stark von der Maische-Standzeit und weiteren Faktoren wie Temperatur, Sauerstoffeinwirkung auf die Maische und Zerkleinerungsgrad abhängig (Schieberle 2006). Es wurde versucht, die Herstellungsbedingungen möglichst konstant und vergleichbar zu halten. Bei einigen Proben wurde Ascorbinsäure zugesetzt, was die Gehalte an C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen negativ beeinflusst haben könnte (vgl. 3.5.1).



**Abbildung 3-6** Mittelwerte der Summe der Ester und der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und C<sub>6</sub>-Alkohole einiger der sortenreinen Direktsäfte aus den Jahren 2007 und 2008

## 3.2.2 Klassifizierung

### 3.2.2.1 Esterapfel und Alkoholapfel

Drawert et al. postulierten im Jahr 1969 die Unterscheidung zwischen Äpfeln eines so genannten „Estertyps“ und eines so genannten „Alkoholtyps“. Demnach unterscheiden sich Apfelsorten hinsichtlich der Aromakomponenten vornehmlich quantitativ. Nach den

Aromahauptkomponenten lassen sich überwiegend esterbildende Sorten („Estertyp“) und überwiegend alkoholbildende Sorten („Alkoholtyp“) unterscheiden. Diese Begrifflichkeiten wurden in den folgenden Jahren häufig aufgegriffen

Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen zum Aroma sortenreiner Apfeldirektsäfte werden bestätigende Beobachtungen gemacht. Während einige Sorten in der Lage sind, sehr große Mengen an Estern zu bilden, liegen in anderen Sorten nur sehr geringe Mengen dieser Substanzen vor, teilweise sind gar keine Gehalte nachweisbar. Durch das Fehlen der Ester wird das Spektrum dieser Sorten stark von den in allen Fällen enthaltenen Grünnoten (C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen) dominiert.

**Tabelle 3-6** Aromastoffgehalte der sortenreinen Säfte einiger Sorten, die als „Alkoholtyp“ oder „Estertyp“ klassifiziert werden können (Angaben in µg/L)

Sorte	Alkoholtyp			Estertyp		
	Granny Smith	Hilde	Oldenburger	Braeburn	Pink Lady	Rene
n-Propylacetat	0	0	0	45	250	120
Ethylisobutanoat	0	0	0	0	0	1
Methyl-2-methylbutanoat	3	1	1	3	1	5
Ethyl-2-methylbutanoat	4	7	4	1	10	0
Ethylbutanoat	21	23	9	56	124	1
2-Methylbutylacetat	1	4	18	1071	269	409
Hexylacetat	4	0	0	688	1614	792
Hexyl-2-methylbutanoat	7	11	21	9	156	60
Butylacetat	2	0	10	2354	1055	824
1-Propanol	739	1644	1398	290	1669	1093
1-Butanol	1141	8337	3207	7939	6321	5489
2-Methyl-1-propanol	703	1843	329	392	385	330
2-Methyl-1-butanol	4359	7291	5236	1034	1385	858
1-Hexanol	1394	1561	1263	1508	4538	1186
(E)-2-Hexen-1-ol	888	210	633	568	423	290
(Z)-3-Hexen-1-ol	202	3	12	19	7	17
Hexanal	1407	2172	1263	883	1836	350
(E)-2-Hexenal	8670	1460	4710	4616	2739	5157
(Z)-3-Hexenal	44	6	29	26	14	42

Tabelle 3-6 zeigt beispielhaft Aromastoffgehalte einiger sortenreiner Apfelsäfte, die einem „Alkoholtyp“ oder einem „Estertyp“ zugeordnet werden können. Die Säfte der Sorten Granny Smith, Hilde und Oldenburger enthalten Ester nur in sehr geringen Mengen. Dafür sind in höherem Maße 2-Methyl-1-butanol sowie die Grünnoten Hexanal, (*E*)-2-Hexenal und (*E*)-2-Hexen-1-ol nachweisbar. Diese Sorten entwickeln auch im fortgeschrittenen Verlauf von Reifung und Lagerung keine signifikant höheren Gehalte an Estern. In den Säften der Sorten Braeburn, Pink Lady und Rene waren dagegen hohe Estergehalte von insgesamt weit über 1 mg/L nachweisbar.

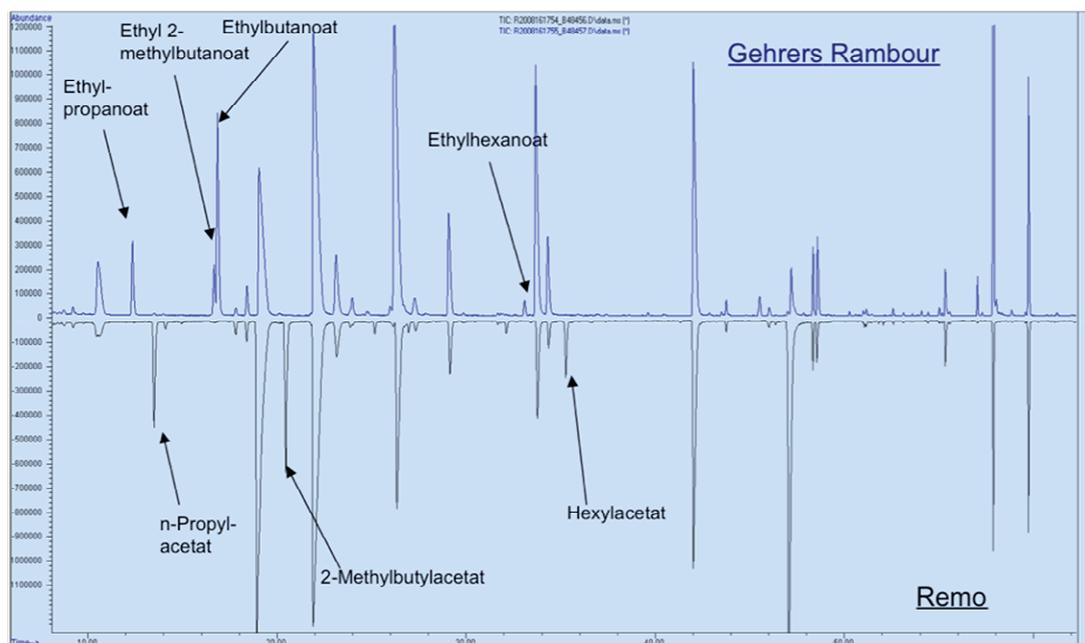
Aus den untersuchten Apfelsorten sind die Sorten Aurin, Carola, Flatter, Geisenheimer, Glockenapfel, Granny Smith, Hilde, Oldenburg, Pilot und Releika dem von Drawert beschriebenen Alkoholtyp zuzuordnen.

### 3.2.2.2 Acetatapfel und Butanoatapfel

Innerhalb der Apfelsorten, die verstärkt Ester bilden, kann des Weiteren zwischen einem „Acetat-Apfel“-Typ und einem „Butanoat-Apfel“-Typ unterschieden werden.

Die Unterscheidung zwischen dem Acetat- und Butanoatapfeltyp lässt sich anhand von Chromatogramm-Vergleichen (Abbildung 3-7) gut nachvollziehen. Einander gegenüber gestellt sind die Chromatogramme der sortenreinen Apfeldirektsäfte aus Äpfeln der Sorte Gehrens Rambour und der Sorte Remo.

Die Alkohole 1-Propanol (Retentionszeit = 19 min), 1-Butanol (22 min), 2-Methyl-1-propanol (23,5 min), 2-Methyl-1-butanol (26,2 min), 1-Hexanol (33,6 min) und (*E*)-2-Hexen-1-ol (34,1 min) sowie die Aldehyde Hexanal (29,4 min) und (*E*)-2-Hexenal (41,0 min) sind in beiden Säften in ähnlichem Maße enthalten. Bei Betrachtung der Esterverbindungen fällt jedoch auf, dass der Saft der Sorte Remo große Mengen an Estern der Essigsäure enthält. Insbesondere 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat und *n*-Propylacetat sind in erheblichen Mengen enthalten. Ester anderer Säuren sind nicht bzw. nur in Spuren nachweisbar. Der Saft der Sorte Gehrens Rambour enthält dagegen so gut wie gar keine Acetate, im Gegenzug aber Ester diverser anderer Säuren, so u.a. der Propansäure (Ethylpropanoat), Buttersäure (Ethylbutanoat), 2-Methylbuttersäure (Ethyl-2-methylbutanoat) und Hexansäure (Ethylhexanoat).



**Abbildung 3-7** Chromatogramm-Vergleich von sortenreinen Direktsäften der Sorten Gehrers Rambour (oben) und Remo (unten)

Dass sich die Sorten hinsichtlich der Ester deutlich in der qualitativen Zusammensetzung unterscheiden, ist auch aus der Zusammenstellung der Gehalte einiger Sorten an den Estern Butylacetat, 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat, Ethylisobutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat, Ethylbutanoat und Hexyl-2-methylbutanoat (Tabelle 3-7) ersichtlich. Die im ersten Block (Ariane bis Royal Gala) aufgeführten Sorten können dem Acetat-Typ zugeordnet werden. Es sind insbesondere hohe Mengen an Butylacetat, Hexylacetat und 2-Methylbutylacetat enthalten. Auch andere Ester der Essigsäure, wie Ethylacetat, n-Propylacetat, 2-Methylpropylacetat, Pentylacetat und Octylacetat, können in diesen Sorten nachgewiesen werden, wurden aber nicht systematisch quantifiziert. Ethylisobutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat und Ethylbutanoat sind nur in geringen Mengen enthalten bzw. sind nicht nachweisbar. Hexyl-2-methylbutanoat wird bemerkenswerter Weise in den Säften vieler Sorten nachgewiesen.

Die Sorten Boskoop, Gehrers Rambour, Haux, Helios und Kardinal können dem „Butanoat“-Typ zugeordnet werden. In den Säften dieser Sorten werden nennenswerte Mengen an Ethylisobutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat und Ethylbutanoat gefunden, aber vergleichsweise nur geringe Mengen an Estern der Essigsäure.

In den Sorten Braeburn, Bramley, Gloster, Pink Lady, Red Chief, Red Fuji und Champion wurden signifikante Mengen aller Ester nachgewiesen. Diese nehmen in der Klassifizierung daher eine Zwischenstellung ein.

**Tabelle 3-7** Ergebnisübersicht einiger Untersuchungen sortenreiner Direktsäfte mit den analysierten Gehalten der Ester Butylacetat, 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat, Ethylisobutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat, Ethylbutanoat und Hexyl-2-methylbutanoat (Angaben in  $\mu\text{g/L}$ )

	Butyl- acetat	2-Methyl- butyl- acetat	Hexyl- acetat	Ethyl- iso- butanoat	Ethyl- 2-methyl- butanoat	Ethyl- butanoat	Hexyl-2- methyl- butanoat
Ariane	6365	575	2559	0	4	61	32
Auralia	998	255	1051	0	0	2	50
Cox Karmijn	7445	91	3392	0	0	0	7
Elstar	190	177	157	0	0	0	1
Florina	772	1211	252	0	0	0	3
Golden Delicious	277	84	125	0	0	0	38
Idared	0	562	26	0	0	0	0
Ingol	495	98	134	0	0	0	4
James Grieve	264	98	223	0	0	0	0
Jonagold	541	205	332	0	0	0	3
Jonagored	4422	182	1790	0	0	0	45
Pinova	1053	768	344	0	0	0	18
Prima	1360	243	669	0	0	1	34
Red Prince	2142	212	953	0	0	0	37
Remo	2321	2143	1608	0	0	0	28
Rene	824	409	792	1	0	1	60
Rewena	641	335	327	0	0	0	66
Royal Gala	549	1047	411	0	0	1	5
Boskoop	7	3	8	0	0	450	5
Gehrsers Rambour	0	4	12	34	329	654	5
Haux	0	0	0	0	13	77	70
Helios	27	0	0	0	11	187	66
Kardinal	0	5	2	19	243	526	0
Braeburn	2354	1071	688	0	1	56	9
Bramley	1037	189	206	0	0	14	15
Gloster	545	330	221	0	50	190	42
Pink Lady	1055	269	1614	0	10	124	156
Red Chief	494	953	412	0	8	90	27
Red Fuji	294	178	88	0	12	70	0
Shampion	606	16	303	0	2	166	12

Die Begründung für die großen qualitativen Unterschiede und die daraus resultierende mögliche Klassifizierung in Ester- und Alkoholtyp sowie Acetat- und Butanoattyp ist in der Biogenese der Aromastoffe zu suchen (vgl. Abschnitt 2.3.1). Sorten mit ausgeprägter Fähigkeit zur Veresterung enthalten höhere Mengen an Estern und binden die jeweiligen Alkohole im Ester. Bei schwach ausgeprägter Tendenz zur Veresterung sind die Alkohole in höheren Mengen frei enthalten. Ebenso bestimmt die enzymatische Aktivität, ob vornehmlich Veresterungen mit Acetyl- oder Butylsäureeinheiten stattfinden (Rowan et al. 1999).

### 3.2.3 Aromastoffbildung während Reifung und Lagerung

Zur Untersuchung der Aromastoffbildung während der Reifung werden Äpfel in verschiedenen Reifestadien geerntet, zu sortenreinen Säften verarbeitet und analysiert. Zusätzlich wird die Entwicklung der Gehalte an flüchtigen Substanzen im Verlauf der Lagerung der Äpfel untersucht.

Generell ist zu beobachten, dass Früchte in frühen Reifestadien nur vergleichsweise geringe Mengen an Aromastoffen enthalten und zu einer verstärkten Bildung der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole befähigt sind. Drawert et al. erkannten 1969, dass die Aktivität der an der Bildung dieser sekundären Aromastoffe beteiligten Enzyme im Reifungsverlauf stark abnimmt. Ebenso zeigten Drawert et al., dass Ester verstärkt in der Nachreife-Lagerung gebildet werden und zum Großteil auch erst dann das sortentypische Aromastoffprofil ausgeprägt wird.

Die Veränderungen der Aromastoffgehalte während Ernteverlauf und Lagerung werden an der Sorte Champion eingehend untersucht (Tabelle 3-8). Hinsichtlich der Parameter Brix und Säure kann die Sorte Champion, die zu den Hauptsorten im polnischen Apfelanbau zählt, bereits ab Ende August zu Apfelsaft verarbeitet werden. Der Brix erhöht sich im Ernteverlauf noch leicht, während der Säuregehalt abnimmt. Das Esterspektrum der Sorte Champion wird durch Butylacetat und Hexylacetat bestimmt, deren Gehalte im Ernteverlauf stetig ansteigen. Der Gehalt an 2-Methylbutylacetat ist bei dieser Apfelsorte mit 12 – 21 µg/L in den erntefrischen Proben eher gering, Ethyl-2-methylbutanoat und Ethylbutanoat sind nur in Spuren nachweisbar. Erst im Verlauf der Nachreife der genussreif geernteten Äpfel werden erhebliche Mengen der Butanoate gebildet. In der

Lagerprobe bei 20°C, die sensorisch allerdings schon als überreif beurteilt werden muss, werden Gehalte von 97 µg/L Ethyl-2-methylbutanoat und 424 µg/L Ethylbutanoat ermittelt. Ebenso steigen mit zunehmender Reife und während der Lagerung die Gehalte an Butylacetat, 2-Methylbutylacetat und Hexylacetat sehr stark an. Bei der warmen Lagerung ist im Vergleich zur Kühlung und zum Erntezeitpunkt bereits wieder eine Reduzierung der Acetate zu beobachten.

**Tabelle 3-8** Veränderung der Aromastoffe der Sorte Champion im Ernteverlauf und während der Lagerung (Gehaltsangaben in µg/L)

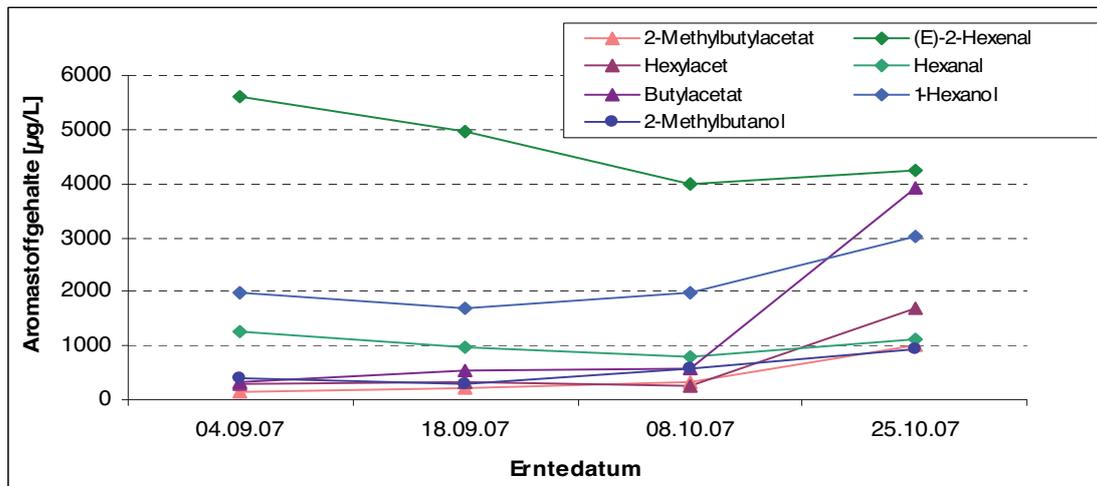
Erntedatum	24.08.07	04.09.07	18.09.07	08.10.07	08.10.07 28 Tage 4°C	08.10.07 28 Tage 20°C
Lagerung	-	-	-	-		
Ethylisobutanoat	0	0	0	0	0	7
Methyl-2-methylbutanoat	0	0	0	0	0	6
Ethyl-2-methylbutanoat	0	0	0	0	3	97
Ethylbutanoat	0	0	0	8	72	424
2-Methylbutylacetat	12	16	21	19	326	155
Hexylacetat	22	108	110	390	1610	117
Hexyl-2-methylbutanoat	0	2	1	6	28	13
Butylacetat	3	97	165	653	3595	439
1-Butanol	95	1103	1772	6192	20424	10003
2-Methyl-1-propanol	26	60	59	197	247	747
2-Methyl-1-butanol	72	93	79	111	688	2180
3-Methyl-1-butanol	0	0	0	0	0	74
1-Pentanol	22	44	50	131	188	164
1-Hexanol	594	935	599	1978	3155	1441
(E)-2-Hexen-1-ol	154	887	445	810	281	249
(Z)-3-Hexen-1-ol	1635	224	113	14	19	0
Hexanal	2001	1076	795	1076	746	1011
(E)-2-Hexenal	4482	4297	3057	2960	3316	1769
(Z)-3-Hexenal	373	0	26	0	38	25
Benzaldehyd	8	7	4	7	7	6
β-Damascenon	48	35	22	23	25	11
Summe Ester	35	125	132	422	2038	818
Summe C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk	7230	7195	4896	6824	7497	4470
Brix korr.	10,8	11,3	11,3	13,2	12,5	12,2
Säure als Weinsäure [g/L]	5,8	4,4	4,0	4,3	4,2	2,4

Ebenso wie bei den Estern ist auch bei den Alkoholen im Ernteverlauf und während des Klimakteriums eine starke Zunahme der Gehalte festzustellen. Der 1-Butanol-Gehalt steigt nach der Ernte in der kühl gelagerten Variante von 6.000  $\mu\text{g/L}$  auf 20.000  $\mu\text{g/L}$  an. Die höchsten Gehalte an Hexanal und (E)-2-Hexenal werden indessen am ersten Erntetermin ermittelt.

Ähnliche Entwicklungen sind an weiteren Sorten zu beobachten (Tabelle 7-9 im Anhang). Das Esterprofil der Sorte Golden Delicious wird überwiegend von den Substanzen Hexylacetat, 2-Methylbutylacetat und Butylacetat bestimmt, während nur geringe Mengen Hexyl-2-methylbutanoat gebildet werden. Ethylbutanoat und Ethyl-2-methylbutanoat konnten weder im Ernteverlauf noch während der Nachreifung in Golden Delicious-Saftproben gefunden werden. Während der Lagerung bei 4 °C steigen die Gehalte an 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat und Butylacetat auf das Sechs- bis Sechzehnfache an. Bei 20 °C-Lagerung wird für 2-Methylbutylacetat ein weiterer Anstieg beobachtet, während die Gehalte an Hexylacetat und Butylacetat bereits wieder rückläufig sind. Ähnliches gilt für die Sorte Gloster.

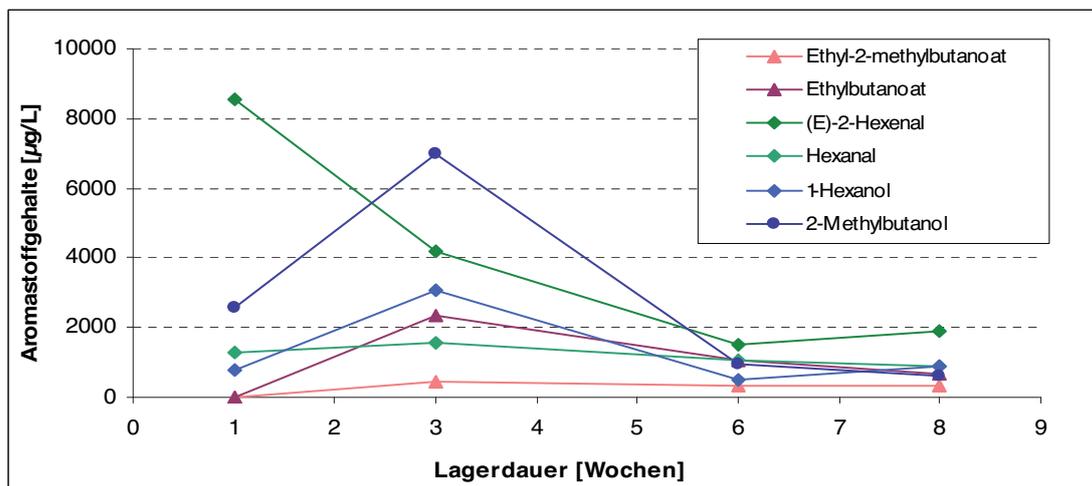
Die Sorten Releika und Pilot sind hinsichtlich ihrer Aromaprofile dem von Drawert et al. (1969) beschriebenen Alkoholtyp zuzuordnen. Im Aromaprofil sind nur geringe Mengen an Estern enthalten. Der Saft des erntefrischen Apfels der Sorte Pilot enthält gar keine Ester. Im Verlauf der Lagerung und Nachreifung bilden sich geringe Mengen an Acetaten und Hexyl-2-Methylbutanoat. Dagegen sind hohe Mengen 2-Methylbutanol, 1-Butanol und 1-Hexanol enthalten, die während der Lagerung noch weiter deutlich ansteigen. Die Säuregehalte reduzieren sich in den gelagerten Proben aufgrund der Stoffwechselaktivitäten, während der Brix unverändert hoch bleibt.

Im Verlauf der Reifung der Sorte Jonagold werden zu verschiedenen Erntezeitpunkten (Abbildung 3-8) ebenfalls ansteigende Ester- und Alkoholgehalte und verringerte Bildungsraten der Aldehyde Hexanal und (E)-2-Hexenal beobachtet. Die Gehalte an Hexylacetat und 2-Methylbutylacetat versechsfachen sich in dem Beobachtungszeitraum von acht Wochen. Die Menge an Butylacetat steigt gar um mehr als 1000%. Die Gehalte an 2-Methyl-1-butanol und 1-Hexanol steigen von 380 auf 950  $\mu\text{g/L}$  bzw. von 1970 auf 3010  $\mu\text{g/L}$  ebenfalls deutlich an. Die Befähigung zur Bildung der sekundären Aromastoffe Hexanal und (E)-2-Hexenal nimmt ab.



**Abbildung 3-8** Verlauf der Gehalte einiger Aromastoffe in Direktsäften von Äpfeln der Sorte Jonagold zu verschiedenen Erntezeitpunkten

Die Verläufe der Aromastoffgehalte während der Nacherntelagerung bei 20°C (Abbildung 3-9) werden ergänzend an der Sorte Gehrers Rambour untersucht. Für die Aldehyde (*E*)-2-Hexenal und Hexanal ist, wie bereits im Fortgang der Reifung, eine deutliche Abnahme der Gehalte erkennbar. Die Gehalte an den Estern Ethylbutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat und den Alkoholen 1-Hexanol und 2-Methyl-1-butanol steigen in den ersten Wochen der Lagerung an, nehmen bei der Warmlagerung danach jedoch wieder drastisch ab.



**Abbildung 3-9** Verlauf der Gehalte einiger Aromastoffe in Direktsäften von Äpfeln der Sorte Gehrers Rambour zu verschiedenen Lagerzeitpunkten bei Lagerung bei 20°C.

Durch kontrollierte Lagerbedingungen wie etwa tiefe Temperaturen (i.d.R. 4 °C) und Lagerung in sogenannter kontrollierter Atmosphäre (CT-Lagerung) kann die Nachreife-Lagerung der klimakterischen Früchte kontrolliert, verlangsamt und beeinflusst werden (Rowan et al. 1999, Fellman et al. 2000).

### 3.2.4 Unterschiede der Aromastoffgehalte in Fruchtfleisch, Schale und Kerngehäuse



Abbildung 3-10

Um die Bildungsorte der Aromastoffe in der Frucht zu identifizieren, werden Fruchtfleisch, Schale, Kerngehäuse und Kerne einiger Sorten separat untersucht. Als Vergleich dient jeweils ein naturtrüber Direktsaft, der auf herkömmliche Herstellungsweise aus den kompletten Früchten gepresst wird. Für die Untersuchung von Fruchtfleisch, Kerngehäuse und Schale werden die Äpfel sorgfältig in die Bestandteile separiert. Das Fruchtfleisch wird ohne jegliche Anhaftungen und Kontaminationen von Kerngehäuse und Schalen zu Saft verarbeitet. Schalen und Kerngehäuse bzw. Mittelachsen lassen sich nicht komplett ohne anhaftendes Fruchtfleisch untersuchen. Im Durchschnitt hat das isolierte Kerngehäuse mit Kernen einen Anteil von 3 % am Gewicht der gesamten Frucht. Die Schale mit direkt anhaftendem Fruchtfleisch macht bei der vorgenommenen Trennung der Bestandteile durchschnittlich 8 % des Gesamtapfels aus. Das Gewicht der untersuchten Äpfel ist sehr stark sortenabhängig und lag zwischen 95 und 260 g pro Frucht.

Typische Aromastoffverteilungen innerhalb des Apfels werden anhand der Aromastoffgehalte der Bestandteile von Äpfeln der Sorte Florina in Tabelle 3-9 dargestellt. Die Untersuchungen der Bestandteile weiterer Sorten lieferten ähnliche, untermauernde Ergebnisse. Die aufgeführten Gehalte sind in  $\mu\text{g/L}$  Saft bei den Säften aus der kompletten Frucht und dem reinen Fruchtfleisch bzw. in  $\mu\text{g/kg}$  bezogen auf die Schale bzw. die Kerngehäuse angegeben. Die Sorte Florina gehört zur Kategorie der „Acetatäpfel“. Ihr Aromastoffprofil ist gekennzeichnet durch hohe Gehalte an Estern der Essigsäure (insbesondere n-Propylacetat, 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat und Butylacetat). Die Säfte aus dem reinen Fruchtfleisch zeigen eine sehr ähnliche Aromastoff-

zusammensetzung zu den Säften aus der kompletten Frucht. Nahezu alle Ester, Alkohole und Aldehyde sind in ähnlichen Konzentrationen enthalten. Signifikante Unterschiede zeigen sich lediglich betreffend der Verbindungen Benzaldehyd, Benzylalkohol und  $\alpha$ -Farnesen. Das Sesquiterpen  $\alpha$ -Farnesen akkumuliert in großem Maße in der Apfelschale und kommt im Apfel auch ausschließlich dort vor. Die Gehalte, die bei den Untersuchungen des Kerngehäuses gefunden wurden, resultieren vermutlich aus anhaftenden Schalenresten an der herausgelösten Mittelachse der Frucht. Ebenso sind die Gehalte an Estern, Aldehyden und Alkoholen zum Großteil auf anhaftendes Fruchtfleisch zurückzuführen.

**Tabelle 3-9** Ergebnisse der separaten Untersuchung von Fruchtfleisch, Schale und Kerngehäuse von Äpfeln der Sorte Florina

	Florina			
	Saft gesamt $\mu\text{g/L}$	Fruchtfleisch $\mu\text{g/L}$	Schale $\mu\text{g/kg}$	Kerngehäuse $\mu\text{g/kg}$
n-Propylacetat	1905	1844	3478	7211
Ethylisobutanoat	0	0	0	0
Methyl-2-methylbutanoat	2	0	1341	44
Ethyl-2-methylbutanoat	0	0	34	15
Ethylbutanoat	0	0	28	25
2-Methylbutylacetat	1685	1177	5023	11662
Hexylacetat	126	148	1340	4295
Hexyl-2-methylbutanoat	14	8	2155	395
Butylacetat	1141	941	2157	3526
1-Propanol	20476	26770	38669	90743
1-Butanol	7017	6548	8724	35352
2-Methyl-1-propanol	602	516	677	3138
2-Methyl-1-butanol	4358	3184	5245	24631
1-Hexanol	1349	1119	2263	7643
(E)-2-Hexen-1-ol	335	211	1000	817
(Z)-3-Hexen-1-ol	10	6	28	57
Hexanal	1874	1814	2796	1015
(E)-2-Hexenal	2042	1801	682	368
(Z)-3-Hexenal	14	12	52	22
Benzaldehyd	8	0	0	45637
$\beta$ -Damascenon	18	10	0	407
Benzylalkohol	2	0	0	434
Phenylethylalkohol	8	5	0	133
$\alpha$ -Farnesen	226	0	548297	6914
Summe Ester	1827	1333	9921	16436
Summe C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk.	5601	4945	6740	9843

Interessant ist allerdings, dass in der Schale bzw. in dem der Schale direkt anliegenden Fruchtfleisch Gehalte weiterer Ester, die in dem Saft aus dem Fruchtfleisch nicht nachgewiesen werden konnten, zu finden sind. Dies bestätigt den Ruf der Schale als einem der Hauptbildungsorte der Ester (Guadagni 1971, Williams 1977).

Benzaldehyd und Benzylalkohol entstammen allein dem Kerngehäuse bzw. den Kernen. Weitere Untersuchungen der reinen Kerne (Tabelle 3-10) zeigen, dass der Gehalt an Benzaldehyd im Saft durch die verwendeten Technologien beeinflussbar ist. Bei Beschädigungen der Kerne wird vermehrt Benzaldehyd freigesetzt. Je höher der Zerkleinerungsgrad und damit größer die Beschädigung der Kerne sind, desto mehr Benzaldehyd und auch Benzylalkohol werden freigesetzt. Die Untersuchungen der Kerne erfolgten sowohl mittels SDE-Isolierung als auch als Headspace-Analyse, da bekannt ist, dass das reaktive Benzaldehyd unter thermischer Belastung Reaktionen eingehen und aus glykosidischen Vorstufen (vgl. Kenntnisstand 2.3.1) freigesetzt werden kann. Beide Aufarbeitungs- bzw. Bestimmungsmethoden liefern jedoch übereinstimmende Ergebnisse.

**Tabelle 3-10** Untersuchung von Kernen der Sorte Golden Delicious ganz und zerkleinert

	Golden Delicious	
	<b>Kerne ganz</b> $\mu\text{g}/\text{kg}$	<b>Kerne zerkleinert</b> $\mu\text{g}/\text{kg}$
Ethyl-2-methylbutanoat	0	0
Ethylbutanoat	0	0
2-Methylbutylacetat	0	0
Hexylacetat	0	0
Butylacetat	0	0
1-Propanol	0	0
1-Butanol	2270	2668
2-Methyl-1-butanol	0	0
1-Hexanol	1607	6524
(E)-2-Hexen-1-ol	0	0
(Z)-3-Hexen-1-ol	0	0
Hexanal	0	0
(E)-2-Hexenal	0	0
Benzaldehyd	100073	275278
$\beta$ -Damascenon	0	0
Benzylalkohol	171	1986
Phenylethylalkohol	0	0
$\alpha$ -Farnesen	0	0

### 3.3 Marktübersichten

Zusätzlich zu den Untersuchungen der sortenreinen Apfeldirektsäfte wurden, um sich ein Bild von einem „durchschnittlichen“ Apfelsaft zu machen, Marktübersichten von Apfeldirektsäften, Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat und Apfelsaftrestaurationsaromen zusammengetragen. Zur Analyse kamen in den Jahren 2007 – 2010 diverse Apfeldirektsäfte und Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat, die in Deutschland und auf dem europäischen Markt angeboten wurden. Zusätzlich wurden diverse Apfelsaftrestaurationsaromen vom weltweiten Markt, überwiegend deutscher, österreichischer, osteuropäischer und chinesischer Herkunft untersucht.

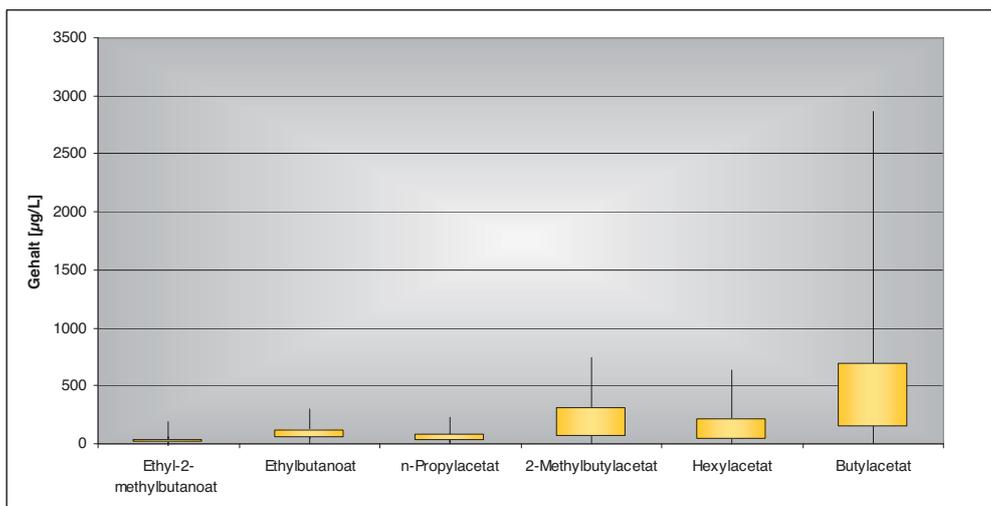
#### 3.3.1 Marktübersicht Apfeldirektsaft

Im Zeitraum Oktober 2007 bis Juni 2010 wurden insgesamt 150 kommerzielle Apfeldirektsäfte hinsichtlich ihrer Aromastoffgehalte untersucht.

Eine ausführliche deskriptive Statistik zur Beschreibung der Analysenergebnisse der untersuchten Proben ist in Tabelle 7-10 des Anhangs dargestellt. Im Gegensatz zu den untersuchten sortenreinen Direktsäften liegen bei den Apfeldirektsäften aus dem Handel Median und Mittelwert für nahezu alle Aromastoffe recht gut beieinander, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Daten nahezu normal verteilt vorliegen. Dies spiegelt wider, dass in der großtechnischen industriellen Herstellung zumeist bunte Mischungen verschiedenster Apfelsorten zur Verarbeitung kommen. Dadurch ist die Variabilität nicht derartig ausgeprägt, wie sie bei sortenreinen Säften festgestellt wurde.

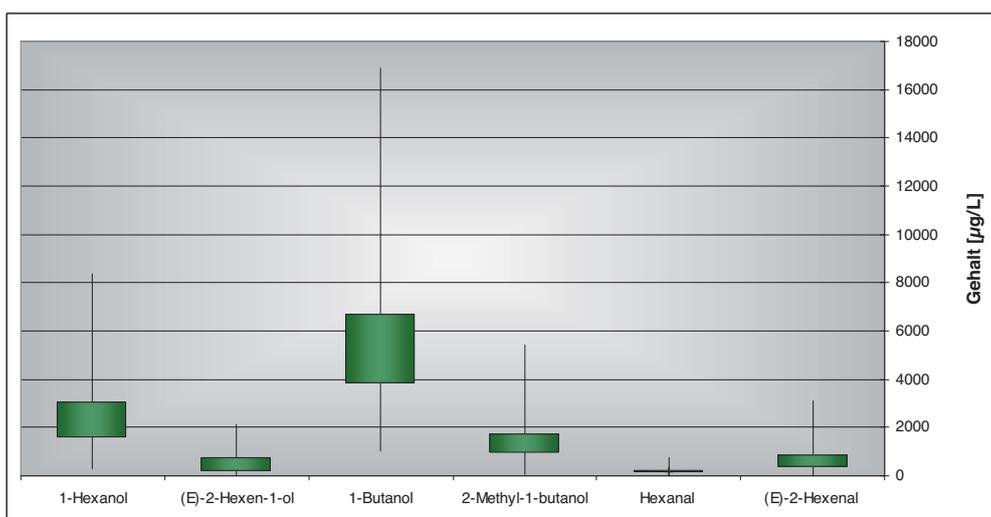
Die Alkohole 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol und (*E*)-2-Hexen-1-ol sind in durchweg allen kommerziellen Apfeldirektsäften des Marktes enthalten. Die Gehalte an Estern liegen in Spannbreiten von 0 (nicht nachweisbar) bis mehreren hundert, im Fall von Butylacetat sogar tausend,  $\mu\text{g/L}$ .

Die Abbildungen 3-11 und 3-12 veranschaulichen die statistischen Befunde anhand von Box-and-Whisker-Plot-Diagrammen. Aus den Diagrammen sind Mediane, Minima und Maxima (Enden der Whisker) sowie 25%- und 75%- Quantile (Box-Grenzen) zu entnehmen.



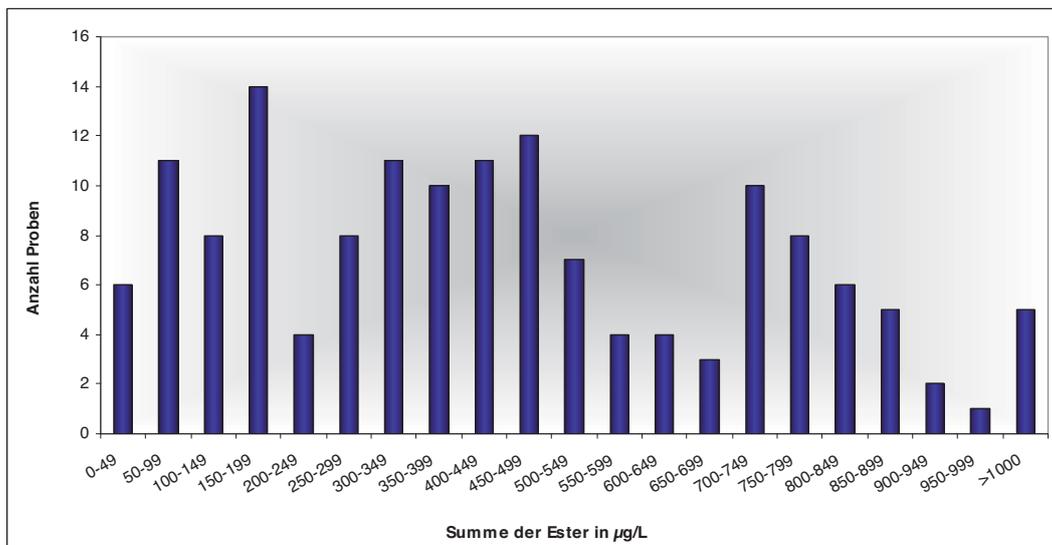
**Abbildung 3-11** Box-and-Whisker-Plot-Diagramm der Gehalte einiger Ester in Apfeldirektsaft-Marktproben

Der quantitativ dominierende Ester ist, wie bereits in den sortenreinen Säften, auch in den kommerziellen Apfeldirektsäften Butylacetat mit einem Median von  $364 \mu\text{g/L}$ , gefolgt von 2-Methylbutylacetat mit  $142 \mu\text{g/L}$  und Hexylacetat mit  $108 \mu\text{g/L}$  als Medianen. Im Großen und Ganzen stellen sich die Verteilungen symmetrisch dar. Bei Butylacetat und 1-Butanol treten einige wenige Werte mit auffällig hohen Gehalten in Erscheinung, die unter Umständen als Ausreißer angesehen werden könnten, wovon hier jedoch in Hinblick auf die Erfassung der gesamten Variabilität des Marktes Abstand genommen wird.



**Abbildung 3-12** Box-and-Whisker-Plot-Diagramm der Gehalte einiger Alkohole und Aldehyde in Apfeldirektsaft-Marktproben

Bei Betrachtung der Verteilung des Parameters Summe der Ester (ohne Butylacetat) innerhalb der untersuchten Säfte (Abbildung 3-13) zeigt sich, dass die Estergehalte der kommerziellen Apfeldirektsäfte über einen sehr weiten Bereich verteilt vorliegen und auch Extrembereiche abgedeckt werden. 39 der untersuchten 150 Säfte (26%) weisen eine Summe der Ester von unter 200  $\mu\text{g/L}$  auf. 37 der kommerziellen Apfeldirektsäfte enthalten mehr als 700  $\mu\text{g/L}$  in der Summe der Ester.



**Abbildung 3-13** Histogramm der Verteilung der Summe der Ester in den untersuchten kommerziellen Apfeldirektsäften

Unter den analysierten kommerziellen Apfeldirektsäften befinden sich 124 naturtrübe und 26 klare Direktsäfte in den Verpackungsarten Glas, PET und Weichverpackung (TetraPak, EloPak, SIG CombiBloc). Bei 35% der Proben ist ein Zusatz von Vitamin C oder Ascorbinsäure als Antioxidationsmittel deklariert.

Die Gegenüberstellung der Statistiken der naturtrüben und klaren Apfeldirektsäfte (Tabelle 3-11) offenbart, dass klare Direktsäfte im Durchschnitt signifikant geringere Aromastoffgehalte aufweisen als naturtrübe Apfeldirektsäfte. Der Median der Summe der Ester der 26 untersuchten klaren Apfeldirektsäfte lag bei 138  $\mu\text{g/L}$ . Der Median der Summe der Ester der 124 untersuchten naturtrüben Direktsäfte lag mehr als dreimal so hoch bei 466  $\mu\text{g/L}$ . Die Mediane der Summen der  $\text{C}_6$ -Aldehyde und -Alkohole liegen in ähnlichen Größenordnungen. Die Begründung für den niedrigeren Gehalt der klaren Apfeldirektsäfte an den leichtflüchtigen Estern ist in zwei technologischen Aspekten zu

suchen. Zum einen können im Prozessschritt der Filtration enorme Verluste an leichtflüchtigen Aromastoffen auftreten (s. Abschnitt 3.5.2), zum anderen wird ein Großteil der klaren Direktsäfte in Glas-Mehrweg-Flaschen auf dem Markt angeboten. In diese Gebinde wird in der Regel mittels Heißabfüllung abgefüllt, was ebenfalls einen erheblichen Verlust an leichtflüchtigen Inhaltsstoffen bedingen kann.

**Tabelle 3-11** Mittelwerte, Mediane und Spannbreiten naturtrüber und klarer Apfeldirektsäfte aus dem Handel (Angaben in  $\mu\text{g/L}$ )

	Statistik Apfeldirektsaft naturtrüb				Statistik Apfeldirektsaft klar			
	124 Proben				26 Proben			
	Mittelwert	Median	Min.	Max.	Mittelwert	Median	Min.	Max.
n-Propylacetat	59	46	0	225	29	12	1	73
Ethylisobutanoat	2	2	0	12	1	1	0	5
Methyl-2-methylbutanoat	3	2	0	12	2	2	0	6
Ethyl-2-methylbutanoat	33	28	0	194	21	14	1	83
Ethylbutanoat	98	93	1	297	55	43	3	152
2-Methylbutylacetat	218	207	0	746	67	29	0	525
Hexylacetat	153	133	0	630	43	24	0	215
Hexyl-2-methylbutanoat	2	1	0	24	0	0	0	0
Ethylhexanoat	3	2	0	15	2	1	0	6
Butylacetat	591	471	0	2865	211	118	3	952
Butylbutanoat	7	6	0	27	2	3	0	4
1-Propanol	747	703	48	2225	799	672	14	2762
1-Butanol	5309	5029	1040	15317	5953	5356	1480	16912
2-Methyl-1-propanol	531	428	139	6732	562	352	164	1804
2-Methyl-1-butanol	1442	1299	54	4587	1652	1475	190	5449
1-Pentanol	100	82	24	1100	94	88	31	263
1-Hexanol	2349	2167	276	8380	3178	2469	409	7765
(E)-2-Hexen-1-ol	503	443	4	2160	563	447	20	1643
(Z)-3-Hexen-1-ol	63	44	0	254	81	69	3	237
1-Octanol	5	4	0	18	4	4	0	11
Hexanal	220	189	20	732	126	127	4	240
(E)-2-Hexenal	682	549	10	3095	835	697	28	2551
(Z)-3-Hexenal	4	0	0	33	3	0	0	21
Benzaldehyd	12	9	0	111	11	9	1	31
Benzylalkohol	12	6	0	87	10	8	3	20
Phenylethylalkohol	21	18	0	71	46	41	3	122
$\beta$ -Damascenon	17	15	0	63	15	15	7	28
$\alpha$ -Farnesen	713	197	0	6030	10	0	0	133
Essigsäure	372	154	0	1574	606	302	0	1812
2-Methylbuttersäure	404	245	0	2846	783	411	0	2860
Hexansäure	75	2	0	248	557	572	0	1111
Summe Ester	503	466	7	1635	191	138	7	779
Summe C <sub>6</sub> Ald. u. -Alk.	3725	3643	309	9240	4702	4036	1011	10213

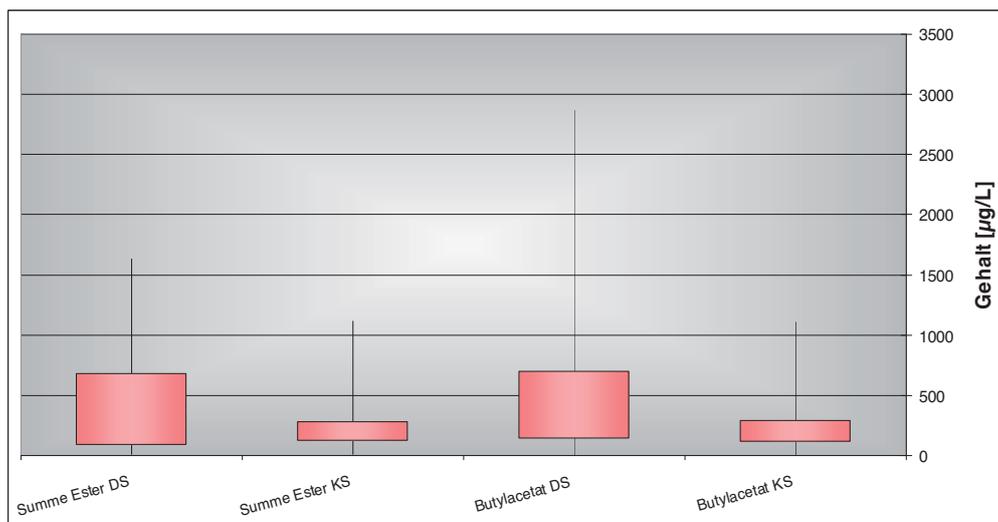
### 3.3.2 Marktübersicht Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat

In den Jahren 2007 bis 2010 wurden insgesamt 233 kommerzielle Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat hinsichtlich ihrer Aromastoffgehalte untersucht. Lediglich zwei Säfte waren trübe Säfte, 231 Proben waren klare Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat. Wie bei der Untersuchung der Apfeldirektsäfte wurde ein breites Spektrum an Verpackungsarten untersucht. Die Säfte waren in Glas, PET und verschiedenen Weichverpackungsarten (TetraPak, EloPak, SIG CombiBloc) abgefüllt. Untersucht wurden sowohl Produkte großer Handelsketten und Abfüller als auch kleinerer regionaler Vertriebe.

Tabelle 7-11 im Anhang zeigt die umfassende deskriptive Statistik der Analyseergebnisse der Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat aus dem Handel. Median und Mittelwert nahezu aller Parameter liegen eng beieinander, so dass von einer Normalverteilung der Daten ausgegangen werden kann. Lediglich bei  $\alpha$ -Farnesen und den Säuren Essigsäure, 2-Methylbuttersäure und Hexansäure liegen Median und Mittelwert deutlich auseinander, woraus geschlossen werden kann, dass einige Extremwerte spezieller Proben in die Statistik eingeflossen sind.

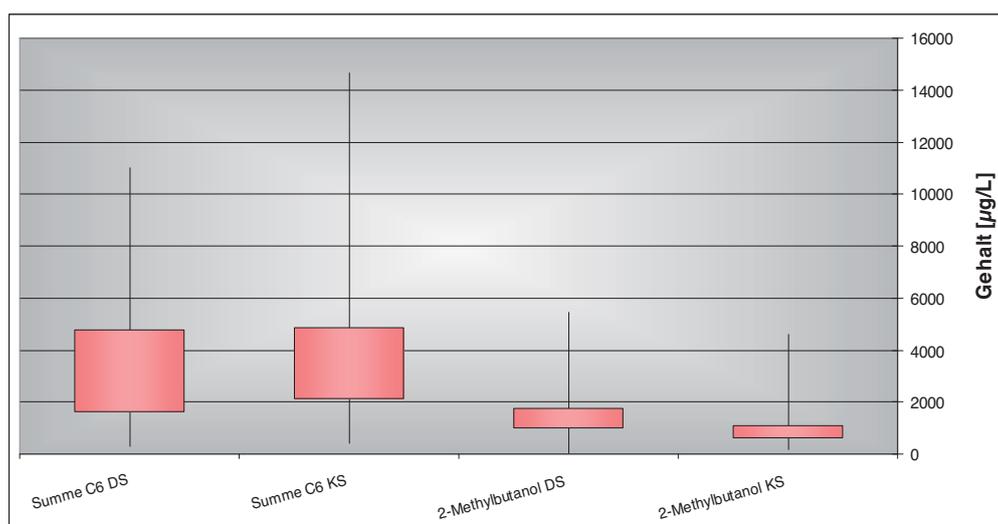
Der Median der Summe der Ester liegt mit  $199 \mu\text{g/L}$  deutlich unter dem Median der Statistik der Apfeldirektsäfte ( $405 \mu\text{g/L}$ ). Er liegt jedoch höher als der Median der klaren Apfeldirektsäfte ( $138 \mu\text{g/L}$ ). Der Median der Summe der  $\text{C}_6$ -Aldehyde und -Alkohole liegt mit  $3.244 \mu\text{g/L}$  in der Größenordnung des Medians der Apfeldirektsäfte aus dem Handel ( $3.653 \mu\text{g/L}$ ). Die Spannbreiten beider Summenparameter decken bei den untersuchten Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat und Apfeldirektsäften ähnlich weite Bereiche ab.

Aus der Box-and-Whisker-Plot-Diagramm-Gegenüberstellung der Gehaltsverteilungen der Summe der Ester (ohne Butylacetat) sowie des Butylacetats in den untersuchten Handels-Direktsäften und Säften aus Konzentrat (Abbildung 3-14) ist deutlich erkennbar, dass die mittleren Gehalte (25. bis 75. Quantil) sowohl der Estersumme als auch des Butylacetats in den Apfelsäften aus Konzentrat in einem sehr viel engeren Bereich liegen, als dies bei den Direktsäften der Fall ist. Äußerst interessant ist, was in einer Vielzahl der Einzelfälle der kommerziellen Säfte ebenfalls zutrifft, dass die Summe der Ester sehr gut mit dem absoluten Gehalt an Butylacetat übereinstimmt.

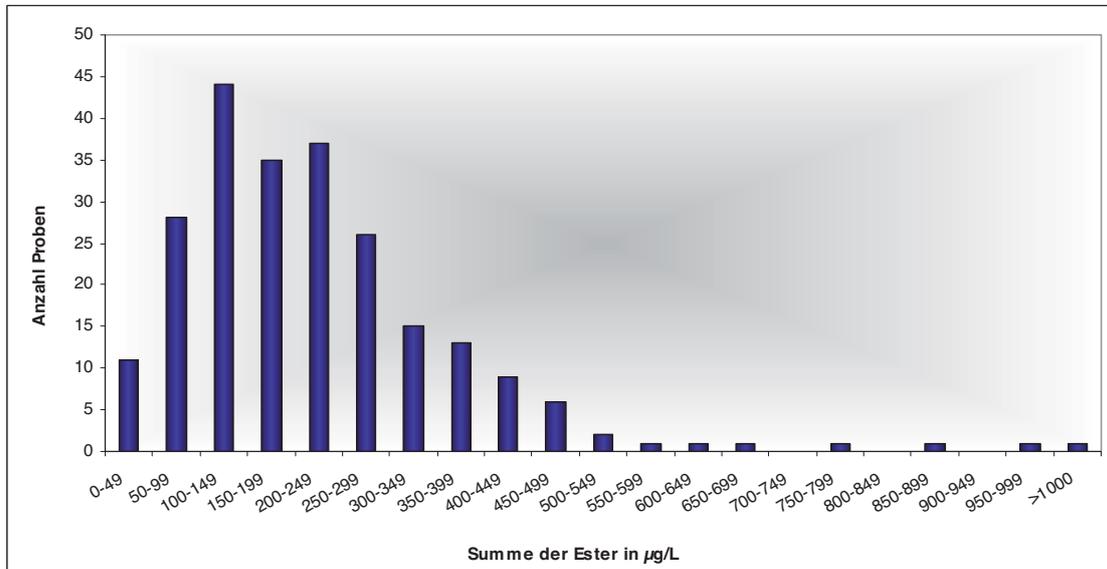


**Abbildung 3-14** Box-Whisker-Plot-Diagramm der Gehalte der Summe der Ester und des Butylacetats in kommerziellen Apfeldirektsäften (DS) und Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat (KS)

Die Gehalte an den Summen der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole sind in Apfeldirektsäften und Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat sehr ähnlich (Abbildung 3-15). Es liegen nicht nur die Mediane auf einem sehr ähnlichen Niveau, auch die Quartile und Minima und Maxima gleichen einander sehr. Überraschend sind zwei Ausreißer innerhalb der Konzentratsäfte mit Gehalten an C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen über dem maximalen in Direktsäften beobachteten Wert.



**Abbildung 3-15** Box-Whisker-Plot-Diagramm der Gehalte der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole und von 2-Methylbutanol in Apfeldirektsäften (DS) und Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat (KS)

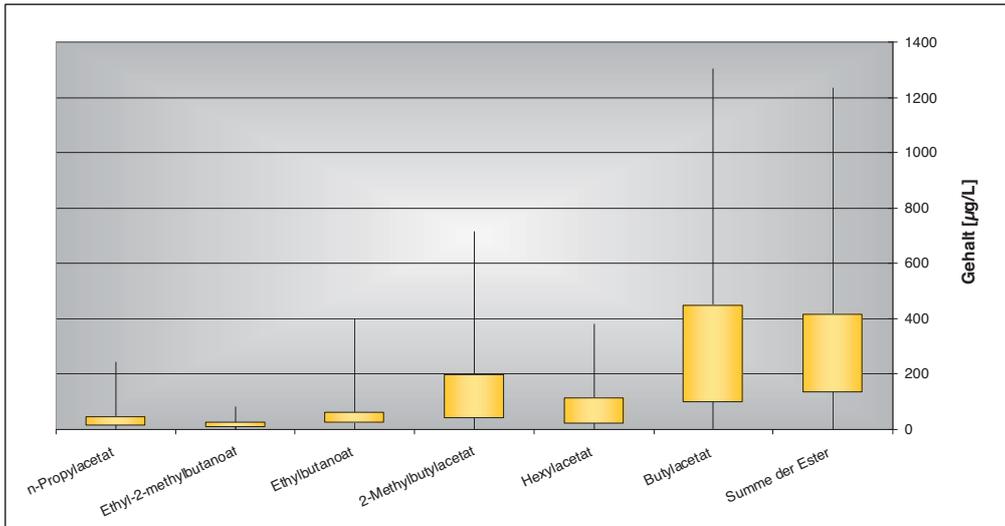


**Abbildung 3-16** Histogramm der Verteilung der Summe der Ester in den untersuchten Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat

Dass die Gehalte der Summe der Ester in den Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat in einem sehr viel engeren Bereich liegen ist auch aus der Häufigkeitsverteilung der Gehalte der Proben (Abbildung 3-16) zu erkennen. 96% der Säfte zeigen eine Summe der Ester von unter 500  $\mu\text{g/L}$ . Während von den untersuchten Apfeldirektsäften aus dem Handel lediglich ein Drittel (34%) der Säfte eine Summe der Ester von weniger als 300  $\mu\text{g/L}$  enthielten, sind es bei den Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat 78%. Ein deutliche Gruppierung zeigt sich im Bereich 100-300  $\mu\text{g/L}$ .

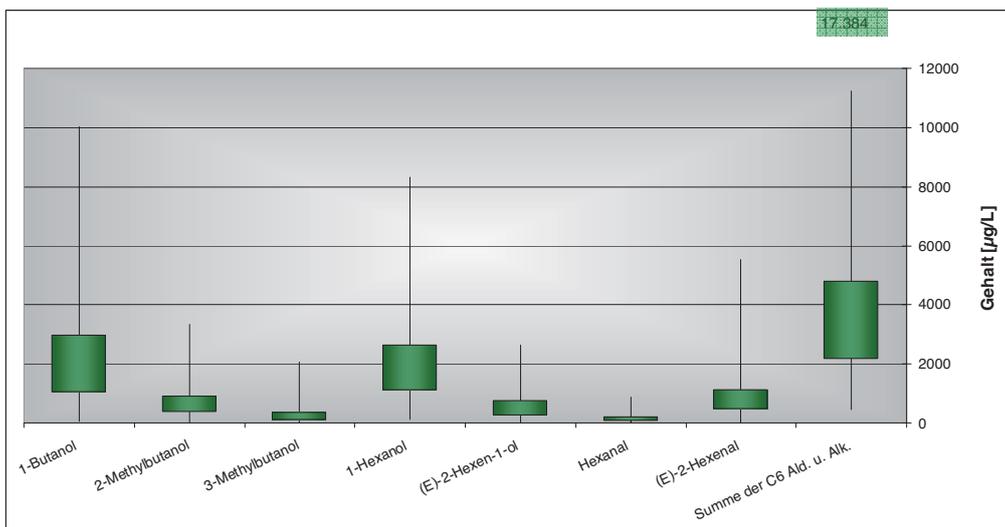
### 3.3.3 Kommerzielle Apfelrestaurationsaromen

In Tabelle 7-12 im Anhang ist die deskriptive Statistik von 220 im Zeitraum 2007 bis 2010 untersuchten Apfelsaftrestaurationsaromen dargestellt. Die Summe der Ester zeigt eine Spannweite von 0- 1234  $\mu\text{g/L}$  mit einem Median von 253  $\mu\text{g/L}$ . Die Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und Alkohole schwankt zwischen 463 und 17.384  $\mu\text{g/L}$  mit einem Median von 3.175  $\mu\text{g/L}$ . Der maximal beobachtete Gehalt an C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen ist als Ausreißer zu beurteilen. 95% der Proben zeigen eine Summe von C<sub>6</sub>-Aldehyden und C<sub>6</sub>-Alkoholen von unter 7.000  $\mu\text{g/L}$ . Die Daten dieser Statistik sind in den Box-Whisker-Plot-Diagrammen in den Abbildungen 3-17 und 3-18 graphisch dargestellt.



**Abbildung 3-17** Box-and-Whisker-Plot-Diagramm der Gehalte einiger Ester sowie der Summe der Ester (ohne Butylacetat) in 220 untersuchten Apfelsaftrestaurationsaromen

Die Häufigkeitsverteilung der untersuchten Aromarestaurationswasserphasen ist, wie zu erwarten war, der der Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat sehr ähnlich. 59% der untersuchten Aromen zeigen eine Summe der Ester von weniger als 300 µg/L. Nur neun Aromawasserphasen (4%) enthalten mehr als 700 µg/L in der Summe der Ester.



**Abbildung 3-18** Box-Whisker-Plot-Diagramm der Gehalte einiger Alkohole und Aldehyde sowie der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole in 220 untersuchten Apfelsaftrestaurationsaromen

## 3.4 Bewertungsparameter Aromaindex

### 3.4.1 Vorüberlegungen

Für die quantitative Bewertung des Apfelsaftaromas und insbesondere des Rearomatisierungsgrades von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat werden bislang die Bewertungsparameter „Summe der Ester (ohne Butylacetat)“ und „Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole“ (s. 2.3.3) diskutiert. Summenparameter haben gegenüber der Bewertung anhand von Einzelwerten den Vorteil, dass Schwankungen und Extremwerte in den Gehalten einzelner Substanzen teilweise ausgeglichen werden können. Die Bewertung des Apfelsaftaromas anhand von Einzelparametern wird aufgrund der hohen Variabilität und sortenbedingten Unterschiede als nicht sinnvoll befunden (Hey et al. 2006; Forschungsanstalt Geisenheim 2008). Bei ungewichteten Summenparametern ergibt sich jedoch häufig der Fall, dass bei unterschiedlichen Gehaltsdimensionen der einzelnen Bestandteile die Parameter von einigen wenigen Substanzen dominiert werden und andere kaum zur Geltung kommen und effektiv gar nicht in die Bewertung einfließen. Im Fall der Summe der Ester wird diese häufig von den Estern der Essigsäure dominiert, obwohl der bei weitem dominierende Ester Butylacetat in die Summenbildung bereits nicht mit einbezogen wurde. Die Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und C<sub>6</sub>-Alkohole ist ausgeglichener zusammengesetzt, dennoch sind gewisse Übervorteilungen zu erkennen. Datenverdichtungen über die Summe der Ester und die Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole ermöglichen Anhaltspunkte für Bewertungen einzelner Aspekte des Apfelsaftaromas. Eine zutreffende Gesamtbeschreibung des Aromas und eine verlässliche Aussagekraft hinsichtlich des Rearomatisierungsgrades von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat scheinen jedoch nur unzureichend möglich zu sein. Durch die Dominanz einzelner Aromastoffe wirkt die Sicht auf das komplex zusammengesetzte Apfelsaftaroma oft einseitig und ungerechtfertigt.

Es entstand die Idee, zur Bewertung des Apfelsaftaromas und insbesondere zur Bewertung des Rearomatisierungsgrades von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat einen gewichteten Summenparameter zu entwickeln, der die Vorteile der bereits etablierten Bewertungsmodelle aufgreift und sie in wissenschaftlich sinnvollem Ansatz weiterentwickelt. Gewichtete Summenparameter haben sich schon in anderen Bereichen der Lebensmittelanalytik als wirksame Beurteilungskriterien bewährt. Ein Beispiel ist die Fruchtsaftgehalts-Bestimmungsformel (Arbeitsgruppe "Fruchtsäfte und fruchthaltige

Getränke” der GDCh 1979). Bezugswerte für einzelne Komponenten werden in einer Gewichtungformel normiert und ergeben in ihrer Aufsummierung eine dimensionslose Indexzahl.

Ein Modell, das den Rearomatisierungsgrad von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat angemessen beschreiben soll, muss einige grundlegende Anforderungen erfüllen:

- Das Modell soll eine sichere Abgrenzung zwischen ausreichend und nicht ausreichend rearomatisierten Produkten gewährleisten. Korrekt hergestellte Erzeugnisse dürfen nicht diskriminiert werden.
- Es muss robust sein gegen analysenbedingte Schwankungen und technologische Einflüsse, es soll sorten-, herkunfts- oder erntebedingte Unterschiede einzelner Parameter berücksichtigen und ausgleichen.
- Das Modell soll unabhängig von organoleptischen Typprägungen sein.
- Die im Modell bewerteten Aromastoffe sollen eine Indikatorfunktion besitzen und nach Möglichkeit zum Gesamt-Aromaeindruck beitragen. Die Gewichtung soll den durchschnittlichen, typischen Gehalten und dem Aromabeitrag entsprechen. Off-Flavour-Substanzen, die Fehlnoten verursachen, sollen nicht berücksichtigt werden.
- In Hinblick auf die Praktikabilität sollen alle Stoffe mit einer – noch festzulegenden – Methode bestimmbar sein. Die Methoden müssen in Ringversuchen validiert werden.

Es muss jedoch eindeutig unterschieden werden zwischen der Beurteilung einer ausreichenden Rearomatisierung, wie sie hier angestrebt wird, und der Beurteilung der sensorischen Qualität. Die sensorische Qualität lässt sich nicht oder zumindest nur schwer und in eng begrenztem Rahmen objektivieren. Ziel und Zweck des Aromaindex ist nicht die Beschreibung der sensorischen Qualität, sondern die Beurteilung des Rearomatisierungsgrades von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat. Der Aromaindex soll helfen, sicherzustellen, dass dem Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat bei der Restauration eine ausreichend große Menge Restaurationsaroma wieder zugesetzt wurde. Als Maß für eine ausreichende Rearomatisierung können prinzipiell auch leichtflüchtige Komponen-

ten des Apfelaromas herangezogen werden, die aufgrund niedriger Konzentrationen und eines Aromawerts von unter 1 im Einzelfall nicht zum Gesamtaroma beitragen. Dennoch ist es als sinnvoll anzusehen, verstärkt diejenigen Apfelaromastoffe als Indikatoren für eine ausreichende Rearomatisierung zu berücksichtigen, die gleichfalls aromawirksam sind, da sie charakterisierend und bezeichnend für das Produkt Apfelsaft sind.

Es soll noch einmal ausdrücklich erwähnt werden, dass der Aromaindex nicht entwickelt wurde, um die sensorische Qualität eines Apfelsaftes zu beurteilen. Aus diesem Grund wurde auch kein Bezug auf die Geruchsschwellenwerte der Aromastoffe im Apfelsaft genommen, was ebenfalls ein möglicher Ansatz zur Aufstellung eines Bewertungsmodells gewesen wäre. Die Geruchsschwellenwerte als Bezugswerte des Aromaindex hätten vermutlich zu einer Diktatur eines bestimmten organoleptischen Apfelsafttyps geführt, die genau nicht angestrebt werden sollte. Da der sensorische Eindruck sich nicht linear zur Konzentration verhält, ist die Aussagekraft ausgehend vom Schwellenwert zudem zu bezweifeln. Stattdessen wurden statistisch abgeleitete Werte (s. 3.4.2.2) als Bewertungsgrundlage gewählt, um ein typisches, durchschnittliches Analysenbild eines Apfelsaftes festzulegen, wie es auch in anderen Bereichen üblich ist, um Orientierungswerte zu ermöglichen (Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute 2008).

### **3.4.2 Entwicklung des Aromaindex**

Die Vorüberlegungen werden mit dem so genannten „Aromaindex-Modell“ umgesetzt. Das Bewertungsmodell ist derart aufgebaut, dass die Gehalte von bestimmten Aromastoffen des Apfelsaftes durch Bezug zu Referenzwerten normiert und die normierten Gehalte zu einer dimensionslosen Zahl aufaddiert werden. Das Modell ist auf einen Indexwert von 100 als dem Wert kalkuliert, der den Minimalanforderungen eines durchschnittlichen Apfelsaftes, wie er in der Fruchtsaftverordnung gefordert wird, entspricht.

#### **3.4.2.1 Aromastoffe des Aromaindex**

Zuerst gilt es, aus den zahlreichen aromarelevanten Komponenten des Apfelsaftaromas die Verbindungen auszuwählen, die zur Beschreibung einer ausreichenden Rearomatisierung von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat herangezogen werden können. Es soll

ein möglichst breites und aussagekräftiges Spektrum aromarelevanter Verbindungen ausgewählt werden, das individuelle, sortenabhängige Unterschiede ausgleicht und das Aroma eines durchschnittlichen Apfelsafts beschreibt. Insgesamt werden zehn Substanzen aus den drei Hauptstoffklassen (Ester, Aldehyde, Alkohole) des Apfelsaftaromas berücksichtigt. Aus der Gruppe der Ester finden Ethyl-2-methylbutanoat, Ethylbutanoat, 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat und Butylacetat Berücksichtigung. Damit werden die vier Hauptkomponenten der „Summe der Ester“ nach Heil und Ara sowie das bereits mehrfach als der quantitativ dominierende Ester beschriebene Butylacetat einbezogen. Von den chiralen Verbindungen Ethyl-2-methylbutanoat und 2-Methylbutylacetat kommt im Apfelsaft natürlicherweise nur die S-Form vor. Es wird daher auch nur diese in der Summenbildung berücksichtigt. Unter den fünf berücksichtigten Estern sind bewusst Ester unterschiedlicher Säuren, um den unterschiedlichen Typprägungen (s. 3.2.2.2) gerecht zu werden.

Des Weiteren werden die vier Komponenten der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole Hexanal, (E)-2-Hexenal, 1-Hexanol und (E)-2-Hexen-1-ol in den Aromaindex aufgenommen. Dadurch soll der Beitrag der „Grünnoten“ integriert und auch der Tatsache Rechnung getragen werden, dass es Apfelsorten gibt, die nur geringe Mengen Ester bilden (s. 3.2.2.1). Zudem wird der aliphatische Alkohol 2-Methyl-1-butanol in das Bewertungsmodell aufgenommen, um den unterschiedlichen Biosynthesewegen Genüge zu leisten.

Die Wahl fällt auf diese zehn mengenmäßigen Hauptkomponenten des Apfelsaftaromas, da sie in nahezu allen untersuchten Apfelsäften enthalten sind und daher als typische Komponenten des Apfelsaftaromas angesehen werden können. Sie alle weisen niedrige Geruchsschwellenwerte (Tabelle 2-1) auf und tragen mit ihren durchschnittlichen Gehalten in der Regel entscheidend zum typischen Apfelsaftaroma bei. 3-Methylverzweigte Verbindungen wie 3-Methylbutanol und 3-Methylbutylacetat sind keine originären Aromastoffe des Apfelsaftaromas (Schumacher et al. 1998) und finden daher keine Berücksichtigung.

Andere typische Aromastoffe des Apfelsaftes, die in Wasser noch geringere Geruchsschwellenwerte zeigen und daher bereits in sehr geringen Mengen außerordentlich aromaaktiv sind, werden in dem Modell nicht berücksichtigt, da sie hinsichtlich der Re-aromatisierung von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat, dessen Beurteilung Hauptzweck

dieses Parameters sein soll, keine Indikatorfunktion haben. So ist z.B.  $\beta$ -Damascenon (Geruchsschwellenwert in Wasser 0,002  $\mu\text{g/L}$ ) kein geeignetes Kriterium zur Beurteilung der Rearomatisierung von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat, da es sehr schwer flüchtig ist und bei der Aromaabtrennung teilweise im Konzentrat verbleibt. Auch liegt diese Substanz zu einem hohen Anteil in glykosidisch gebundener Form vor (vgl. 2.3.1), die nicht flüchtig ist. Sehr leichtflüchtige Substanzen wie Acetaldehyd und Dimethylsulfid, denen ebenfalls ein großer Einfluss auf das Apfelsaftaroma zugeschrieben wird, sind als Leitsubstanzen zur Beurteilung der Rearomatisierung ebenfalls nicht geeignet, da sie mit den üblichen Aromagewinnungsanlagen nicht aufgefangen werden können.

#### 3.4.2.2 Bezugswerte des Aromaindex

Das Ziel des Aromaindex soll es sein, zu erkennen, ob das Aroma eines Apfelsaftes aus Apfelsaftkonzentrat in ausreichendem Maße wieder hergestellt wurde und der Saft somit analytisch einem durchschnittlichen Apfeldirektsaft und damit den gesetzlichen Anforderungen entspricht. Dies gilt immer unter der Voraussetzung, dass gleichzeitig die organoleptischen Anforderungen ebenfalls erfüllt sind.

Im rechtlichen Sinne ist „durchschnittlich“ nicht mit dem mathematischen Mittelwert gleichzusetzen, sondern deckt vielmehr einen Bereich um den Mittelwert herum ab. Wie groß dieser Bereich der Durchschnittlichkeit ist, gilt es, sachverständig unter Berücksichtigung aller Einflussfaktoren zu beurteilen. Eine Forderung, dass Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat in ihrem Aromastoffgehalt zumindest dem Mittelwert oder Median von Direktsäften entsprechen sollten, stellt eine unangemessen hohe Qualitätsanforderung dar, die in den meisten Fällen technologisch nicht erfüllt werden kann (s. 3.5).

Die Aufstellung des Aromaindex-Modells erfolgt in der Form, dass für alle berücksichtigten Aromastoffe Mindestwerte definiert werden, die die Untergrenze der Durchschnittlichkeit beschreiben. Ein niedriger Gehalt an bestimmten Aromastoffen kann durch höhere Gehalte anderer Stoffe ausgeglichen werden. Die Bezugswerte des Aromaindex-Modells werden aus einer umfassenden Datenbasis aus Analysen von sortenreinen Apfeldirektsäften, Apfeldirektsäften aus dem Handel, Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat und Apfelsaftrestaurationsaromen (Tabelle 3-12) generiert. Aus diesem umfas-

senden Datenmaterial untersuchter Apfelsäfte und Halbwaren sollen fundierte Mindest-Aromastoffgehalte eines durchschnittlichen Apfelsaftes abgeleitet werden.

In der Statistik, aus denen das Aromaindex-Modell entwickelt wurde, sind Daten eigener Untersuchungen aus dem Jahr 2007, sowie Analysenergebnisse privater Untersuchungslaboratorien und Daten aus veröffentlichten Studien (Schieberle 2006; Eiß 2007; Heil und Ara 2007; Hey et al. 2007) enthalten. Alle Proben können als authentische Apfelsäfte angesehen werden und sind gesicherter Herkunft. Um eventuelle Ausreißer innerhalb der Datenmenge auszuschließen, werden die Referenzwerte, die den Mindestanforderungen an einen durchschnittlichen Apfelsaft entsprechen, aus den durchschnittlichen 10%- bzw. 25%- Quantilen abgeleitet. Im Fall der kommerziellen Direktsäfte und Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat sowie der Apfelsaftrestaurationsaromen wurde das 10%-Quantil als Untergrenze der Durchschnittlichkeit definiert. Bei den sortenreinen Direktsäften wird der Bereich der Durchschnittlichkeit enger gesteckt und das 25%- Quantil als Mindestanforderung gewählt. Der engere Bereich der Durchschnittlichkeit wird bei den sortenreinen Säften deshalb gewählt, weil die Zusammensetzung dieser Säfte teilweise doch sehr speziell ist. Aus Literaturdaten, in denen keine detaillierten Statistiken angegeben sind, werden die 10%-Quantile als Fünftel des Medians oder Mittelwertes angenommen.

Aus den jeweils gewählten Untergrenzen zur Beschreibung der Durchschnittlichkeit eines Apfelsaftes (10%- bzw. 25%- Quantil) werden die Mittelwerte für die einzelnen Aromastoffe gebildet. Diese Mittelwerte entsprechen denjenigen Gehalten, die ein durchschnittlicher Apfelsaft im Mittel mindestens enthält und zum Gesamtaroma beisteuert. Zur besseren Handhabung werden die Werte für die folgenden Ableitungen gerundet. Werte von unter 10  $\mu\text{g/L}$  werden auf 5 bzw. 10  $\mu\text{g/L}$  gerundet, Werte zwischen 10 und 100  $\mu\text{g/L}$  auf volle Zehnerstellen, Werte von über 100  $\mu\text{g/L}$  auf volle Hundert. Aus diesen erhaltenen Bezugswerten werden im Folgenden die Normierungsfaktoren abgeleitet.

**Tabelle 3-12** Überblick der statistischen Grundlage, auf Basis derer die Bezugswerte des Aromaindex-Modells festgelegt wurden  
(Angaben in µg/L)

	25%-Quantil	10%-Quantil	10%-Quantil	10%-Quantil	Mittelwert	Bezugswert
	<u>Sortenreine</u> <u>Apfeldirektsäfte</u> <small>n = 172 1), 2), 3)</small>	<u>Apfeldirektsäfte</u> <u>(aus dem Handel)</u> <small>n = 91 1), 4), 5)</small>	<u>Apfelsaft-</u> <u>restaurations-</u> <u>aromen</u> <small>n = 174 1), 5)</small>	<u>Apfelsäfte aus</u> <u>Apfelsaftkonzentrat</u> <u>(aus dem Handel)</u> <small>n = 190 1), 4), 5)</small>		
Ethyl-2-methylbutanoat	6	9	5	2	5	5
Ethylbutanoat	23	40	21	10	21	20
Hexylacetat	28	35	24	17	25	30
2-Methylbutylacetat	47	53	22	32	37	40
Butylacetat	164	195	47	34	97	100
Hexanal	292	120	31	70	127	100
(E)-2-Hexenal	1184	195	220	278	438	400
1-Hexanol	690	936	352	879	643	600
(E)-2-Hexen-1-ol	474	111	119	175	232	200
2-Methyl-1-butanol	243	368	265	395	313	300

<sup>1)</sup> eigene Analysen, <sup>2)</sup> Schieberle 2006, <sup>3)</sup> Hey et al. 2007, <sup>4)</sup> Heil und Ara 2007, <sup>5)</sup> EIB 2007

Alle zehn Verbindungen sollen zu gleichen Anteilen in den Aromaindex einfließen, keine Substanz oder Substanzgruppe soll besonders hervorgehoben werden. Jede der zehn Substanzen wird daher mit einem Anteil von 10% berücksichtigt. Dadurch haben die bisher etablierten Summenparameter „Summe der Ester (ohne Butylacetat)“ und „Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole“ jeweils ein Gewicht von 40% am Aromaindex. Ergänzend werden Butylacetat und 2-Methylbutanol zu jeweils 10% einbezogen. Somit haben insgesamt sowohl die als fruchtig beschriebenen Ester als auch die Aldehyde und Alkohole jeweils zu 50% Anteil am Aromaindex. Diese beiden Gruppen spiegeln die grundlegenden Elemente des Apfelsaftaromas wider.

Um die Normierungsfaktoren zu erhalten, werden die jeweiligen Gewichtungen durch den Bezugswert geteilt.

$$\text{Normierungsfaktor } f_n = \frac{\text{Gewichtung } w_n}{\text{Bezugswert } B_n}$$

Da für alle Komponenten eine Gewichtung von 10% festgelegt ist, errechnet sich der Faktor also durch Division von 10 durch den jeweiligen Bezugswert. Die Normierungsfaktoren tragen die Einheit L/μg. Durch die Normierung werden die sehr unterschiedlichen Gehaltsbereiche der einzelnen Aromastoffe ausgeglichen und auf ein Niveau gebracht.

**Tabelle 3-13** Aromaindexmodell – Gewichtung, Bezugswerte und Normierungsfaktoren

	Gewichtung [%]	Bezugswert [μg/L]	Normierungsfaktor [L/μg]
Ethyl-2-methylbutanoat	10	5	2,000
Ethylbutanoat	10	20	0,500
Hexylacetat	10	30	0,333
2-Methylbutylacetat	10	40	0,250
Butylacetat	10	100	0,100
Hexanal	10	100	0,100
(E)-2-Hexenal	10	400	0,025
Hexanol	10	600	0,017
(E)-2-Hexenol	10	200	0,050
2-Methylbutanol	10	300	0,033
	100		

Die erhaltenen Normierungsfaktoren (Tabelle 3-13) weisen neben dem Bezug zu den durchschnittlichen Gehalten in den untersuchten Säften auch eine gute Korrelation zu den Geruchsschwellenwerten der Aromastoffe in Wasser auf. Im Großen und Ganzen sind die Normierungsfaktoren des Aromaindexmodells nahezu umgekehrt proportional zu den Geruchsschwellenwerten der einzelnen Komponenten in Wasser. Verbindungen mit niedrigen Geruchsschwellenwerten sind hohen Normierungsfaktoren zugeordnet, da die Substanzen bereits in geringen Mengen wesentlich zum typischen Apfelsaftaroma beitragen. Verbindungen mit höheren Schwellenwerten zeigen eine Tendenz zu kleineren Normierungsfaktoren. Von ihnen sind höhere Konzentrationen nötig, um einen entsprechenden Aromabeitrag zu erzielen. Sicherlich sind bei genauerer Betrachtung einige Ausnahmen zu beobachten, dennoch scheinen die statistisch aus den Analysenwerten ermittelten Normierungsfaktoren im Großen und Ganzen auch von der organoleptischen Werte aus betrachtet gerechtfertigt.

Der Aromaindex setzt sich aus der Summe der Produkte von Aromastoffgehalt ( $c$ ) in  $\mu\text{g/L}$  mit seinem jeweiligen Normierungsfaktor ( $f_n$ ) zusammen und ergibt eine dimensionslose Indexzahl.

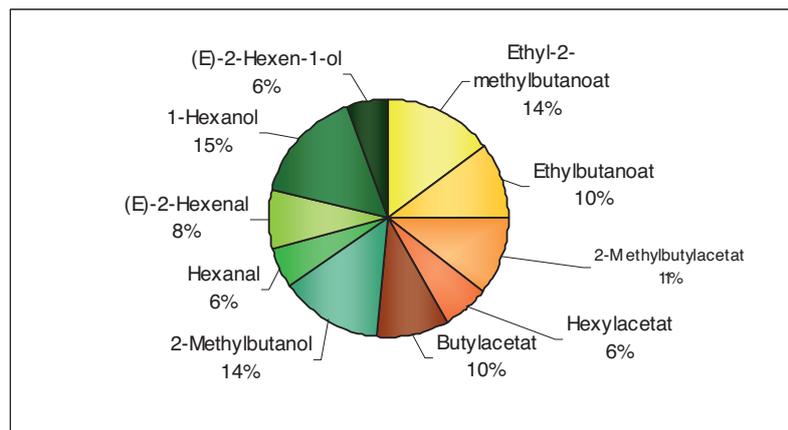
$$\text{Aroma-Index (AI)} = c_1 \cdot f_{n1} + c_2 \cdot f_{n2} + \dots + c_{10} \cdot f_{n10}$$

Konkret lautet die Berechnungsformel wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Aromaindex} = & 2 \cdot c (\text{Ethyl-2-methylbutanoat}) + 0,5 \cdot c (\text{Ethylbutanoat}) \\ & + 0,25 \cdot c (\text{2-Methylbutylacetat}) + 0,333 \cdot c (\text{Hexylacetat}) \\ & + 0,1 \cdot c (\text{Butylacetat}) + 0,1 \cdot c (\text{Hexanal}) \\ & + 0,025 \cdot c ((\text{E})\text{-2-Hexenal}) + 0,017 \cdot c (\text{1-Hexanol}) \\ & + 0,05 \cdot c ((\text{E})\text{-2-Hexen-1-ol}) + 0,033 \cdot c (\text{2-Methyl-1-butanol}) \end{aligned}$$

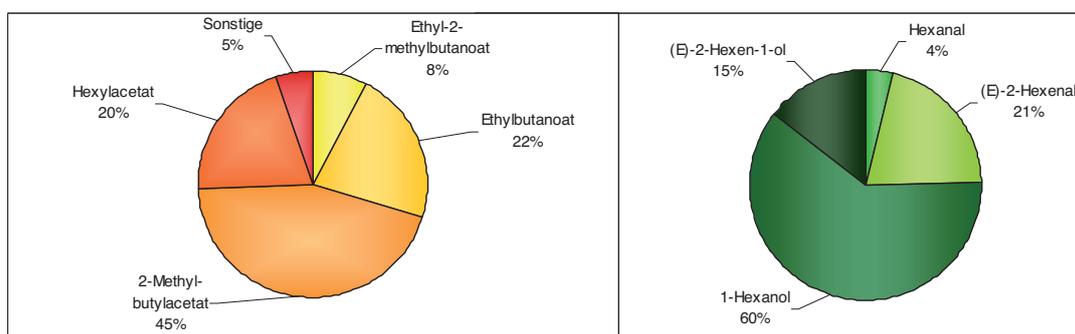
### 3.4.2.3 Bewertung mit dem Aromaindex-Modell

Anhand der im Rahmen der Marktübersicht von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat ermittelten Daten (s. 3.3.2) soll hier gezeigt werden, dass es mit dem Aromaindex als gewichtetem Summenparameter gelungen ist, ein Bewertungskriterium aufzustellen, dass unterschiedlichste Komponenten des typischen Apfelsaftaromas in gleichem Maße berücksichtigt (Abbildung 3-19).



**Abbildung 3-19** Durchschnittliche prozentuale Zusammensetzung des Aromaindex (anhand der Mediane) in 233 Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat (Marktübersicht Handelssäfte 3.3.2)

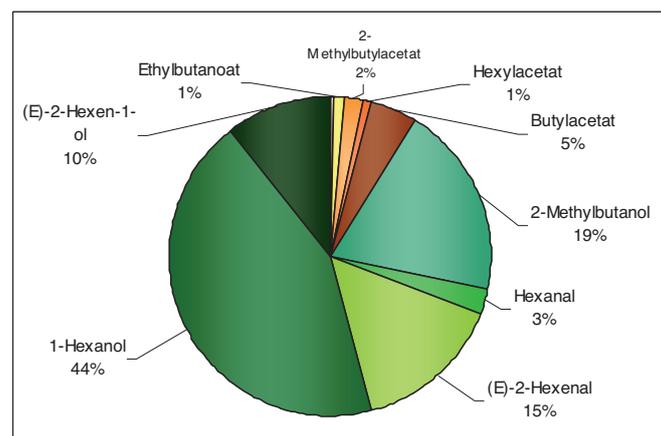
Während die ungewichteten Parameter „Summe der Ester (ohne Butylacetat)“ und die „Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole“ meist stark von einzelnen Komponenten dominiert werden (Abbildung 3-20), haben im Aromaindex alle berücksichtigten Komponenten gleichermaßen Einfluss auf die Gesamtbewertung.



**Abbildung 3-20** Durchschnittliche prozentuale Zusammensetzung der Summe der Ester (links) und der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole (anhand der Mediane) in 233 Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat (Marktübersicht Handelssäfte 3.3.2)

In den 233 im Rahmen der Marktübersicht untersuchten Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat wird die Summe der Ester stark von 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat und Ethylbutanoat dominiert (Abbildung 3-20). Ethyl-2-methylbutanoat und weitere Ester (2-Methylpropylacetat, Ethylisobutanoat, Methyl-2-methylbutanoat, 3-Methylbutylacetat, Hexyl-2-methylbutanoat, Ethylhexanoat) haben gemeinsam nur einen prozentualen Anteil von 13%. Die „Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole“ wird quantitativ extrem von 1-Hexanol (60%) beherrscht, während der Hexanalgehalt mit einem Anteil von 4% kaum Einfluss hat. Der Aromaindex der Säfte setzt sich dagegen, wie angestrebt, zu jeweils ca. 10% aus den Einzelkomponenten zusammen (Abbildung 3-19). Für 1-Hexanol, 2-Methylbutanol und Ethyl-2-methylbutanoat werden durchschnittlich leicht höhere Gehalte festgestellt als sie für die Bezugswerte ermittelt wurden. Daher werden diese Substanzen ein wenig übervorteilt. Ein komplettes Eliminieren sorten-, jahreszeit- und verarbeitungsbedingter Schwankungen und Unterschiede wird aber mit keinem Bewertungsmodell möglich sein.

Die Gewichtung des Aromaindex-Modells gleicht die unterschiedlichen Größenordnungen, in denen die Aromastoffe üblicherweise im Apfelsaft vorkommen, gut aus. Bei reiner (ungewichteter) Summierung der absoluten Gehalte der zehn Substanzen würde Hexanol mit einem Anteil von 44% deutlich dominieren (Abbildung 3-21) und auch 2-Methylbutanol und (E)-2-Hexenal wären deutlich übervorteilt.

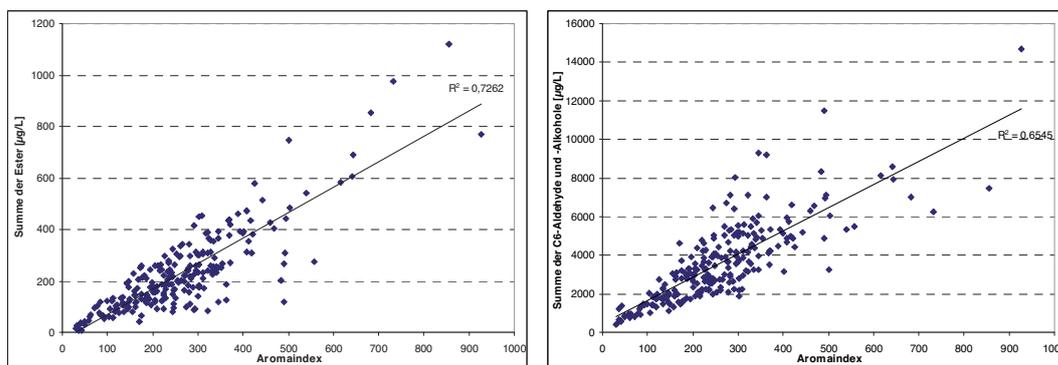


**Abbildung 3-21** Durchschnittliche prozentuale Anteile der Aromastoffe des Aromaindex (anhand der Mediane) in 233 Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat (Marktübersicht Handelssäfte 3.3.2) bei Annahme einer ungewichteten Summierung

Die Gehalte an Estern würden bei reiner Aufsummierung der absoluten Gehalte in Relation zu den Aldehyden und Alkoholen kaum ins Gewicht fallen. Durch Gewichtung werden gleichmäßige Anteile erreicht (Abbildung 3-19).

Der Aromaindex ermöglicht durch die Berücksichtigung der diversen Aromastoffe aus unterschiedlichen Substanzklassen einen Ausgleich geringer Gehalte einiger Verbindungen mit höheren Gehalten anderer Aromastoffe. Mit dem Aromaindex können alle Varietäten des Apfelsafts bewertet werden, ohne einen speziellen standardisierten, organoleptischen Typ zu fordern. Alle sensorischen Prägungen des Apfelsafts – fruchtig, reif bis frisch, grün – finden gleichermaßen Berücksichtigung.

Da die Summe der Ester und die Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole zu jeweils 40% in den Aromaindex einfließen, zeigen beide Parameter gute Korrelationen mit dem gewichteten Summenparameter (s. Abbildung 3-22 anhand der unter 3.3.2 untersuchten Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat). Der Aromaindex bildet das typische Apfelsaftaroma analytisch reproduzierbar nach.



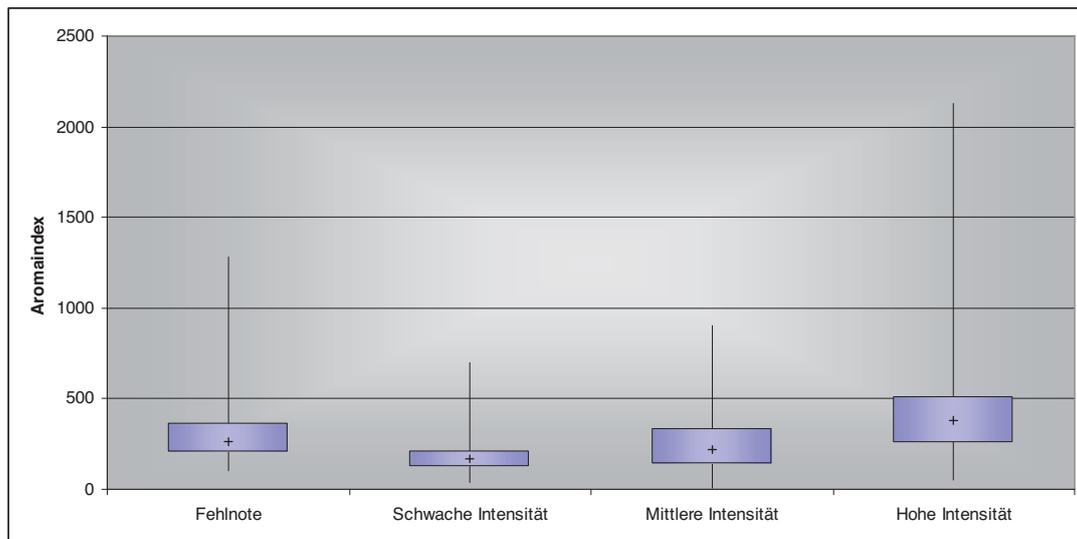
**Abbildung 3-22** Korrelation des Aromaindex mit den Summenparametern „Summe der Ester (ohne Butylacetat)“ (links) und „Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole“

Damit ein Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat eindeutig als hinreichend rearomatisiert bewertet werden kann, sollte er einen Aromaindex von mindestens 100 aufweisen. Produkte mit einem Index-Wert von unter 100 sollten weiterer analytischer und organoleptischer Prüfungen unterzogen werden. In Ausnahmefällen können auch Säfte mit einem Aromastoffgehalt mit Aromaindex unter 100 den Vorgaben entsprechend rearomatisiert worden sein. Eine Beanstandung auf Grundlage der Analytik sollte immer organoleptisch abgesichert sein.

Bei einem Grenzwert für die Summe der Ester (ohne Butylacetat) von 150, wie sie von Heil und Ara (2007) gefordert wurde, würden 82 der im Rahmen der Marktübersicht (3.3.2) untersuchten Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat ausgegrenzt werden. Dies entspricht 35% der untersuchten Proben und betrifft somit einen ganz erheblichen Anteil der auf dem Markt befindlichen Produkte. Von diesen Säften mit geringem Estergehalt wiesen 62 (76%) einen Aromaindex von  $>100$ , ein Viertel (22 Säfte, 27%) sogar einen Aromaindex von über 200 auf. Mit einem Aromaindex von 100 als Grenze der Verkehrsfähigkeit werden lediglich 8 % der untersuchten Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat als unzureichend rearomatisiert eingestuft. Dies korreliert bei weitem besser mit der sensorischen Bewertung der Säfte. Alle mit Aromaindex 100 ausgegrenzten Säfte weisen eine Summe der Ester von unter  $150 \mu\text{g/L}$  auf. Das Aromaindexmodell gewährleistet verlässlich eine Unterscheidung ausreichend und nicht ausreichend rearomatisierter Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat.

Gewisse Schwächen offenbart das Aromaindex-Modell in der Korrelation mit dem sensorischen Eindruck, der aber auch nur untergeordnet zu den Zielsetzungen des Modells gehört. Eine eindeutige Qualitätsbeurteilung des Aromas von Apfelsäften ist allein anhand des analytischen Parameters Aromaindex nicht möglich. Der Aromaindex bietet nicht die Möglichkeit, Fehlnoten zu erkennen oder die sensorische Qualität vorauszusagen. Aber er kann sehr wohl eine Aussage über die Intensität des Aromaeindrucks leisten.

Um die Korrelation des Aromaindex mit dem sensorischen Eindruck darzustellen, werden 162 Apfelsaftrestaurationsaromen analytisch hinsichtlich ihrer Aromastoffgehalte untersucht und gleichzeitig sensorisch geruchlich wie geschmacklich bewertet. Die analytische Auswertung erfolgt anhand des Aromaindex, die sensorischen Beurteilungen durch Kategorisierung in die Gruppen „Fehlnote“, „Schwache Intensität“, „Mittlere Intensität“ und „Hohe Intensität“ (s. Abbildung 3-23). Von den 162 untersuchten Aromen wird 62 eine hohe Aromaintensität zugeschrieben, 20 eine mittlere und 44 eine nur geringe. 36 Aromen weisen eine Fehlnote auf und werden als nicht geeignet für die Rearomatisierung von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat beurteilt. Der Median der Gruppe „Schwache Intensität“ liegt bei 166, die Mediane der Gruppen mittlerer und hoher Intensität deutlich höher bei einem Aromaindex von 222 bzw. 376 (jeweils bezogen auf Saftstärke, Dosierung 1:150). Die Höhe des Aromaindex korreliert somit gut mit der Intensität des Aromaeindrucks.



**Abbildung 3-23** Box-and-Whisker-Plot-Diagramm zum Vergleich des Aromaindex (angegeben auf Saftstärke, Dosierung 1:150) mit der sensorischen Aromaintensität der Restaurationsaromen

Bemerkenswert ist allerdings, dass unter den Aromen, denen eine hohe Aromaintensität bescheinigt wird, auch diverse Wasserphasen mit niedrigen Aromaindices zu finden sind. So wurde u.a. einem Aroma mit einem Aromaindex von nur 53 (auf Saftstärke gerechnet) eine hohe Intensität bescheinigt. Insgesamt zeigen acht Aromen (13%) dieser Gruppe einen Aromaindex von kleiner als 200.

Diverse Aromen mit hohen Aromaindices zeigen muffige Fehlnoten. Der Median der Aromen, die Fehlnoten aufweisen, liegt mit 261 im Bereich des Medians der Aromen mittlerer und hoher Aromaintensität. Fehlnoten sind rein analytisch anhand des Aromaindex nicht feststellbar und beurteilbar. Dies fällt rein in den Bereich der Sensorik.

### 3.4.3 Anwendung des Aromaindex-Modells

Zur Überprüfung der Aussagekraft des Aromaindex-Modells und Verifizierung der zu Grunde gelegten Bezugswerte werden in den Jahren 2008 bis 2010 untersuchte kommerzielle Apfeldirektsäfte und Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat mit dem Aromaindex-Modell bewertet und ihr Aromastoffgehalt bewertet.

### 3.4.3.1 Anwendung auf Apfeldirektsäfte

Durch die Anwendung auf Apfeldirektsäfte aus dem Handel (Tabelle 3-14) wird abgesichert, dass die zur Aufstellung des Aromaindex verwendeten Daten repräsentativ für einen durchschnittlichen Apfeldirektsaft sind. Im Großen und Ganzen stimmen die Größenordnungen der 10%-Quantile der einzelnen Aromastoffe gut mit den im Jahr 2007 ermittelten Daten und den Bezugswerten des Aromaindex überein. Für einige Ester und Aldehyde scheinen die Bezugswerte jedoch ein wenig hoch gewählt, für die Alkohole 1-Hexanol und 2-Methyl-1-butanol etwas zu gering.

**Tabelle 3-14** Statistik der in den Jahren 2008-2010 untersuchten kommerziellen Apfeldirektsäfte (Angaben in  $\mu\text{g/L}$ )

Statistik Apfeldirektsaft Handelsproben 2008-2010								
122 Proben								
	Mittelwert	Median	10%-Quantil	25%-Quantil	75%-Quantil	90%-Quantil	Min.	Max.
Ethyl-2-methylbutanoat	33	26	8	14	42	64	0	194
Ethylbutanoat	91	88	18	39	130	163	1	297
2-Methylbutylacetat	194	142	19	71	320	423	0	660
Hexylacetat	137	109	14	37	223	283	0	630
Butylacetat	528	398	67	144	717	1105	3	2865
Hexanal	176	170	50	90	235	303	4	665
(E)-2-Hexenal	616	554	124	332	764	1154	10	2551
1-Hexanol	2625	2199	1366	1612	3060	4758	276	8380
(E)-2-Hexen-1-ol	485	435	67	212	706	992	4	1643
2-Methyl-1-butanol	1579	1412	787	1082	1851	2591	139	5449
Summe der Ester	457	408	86	198	718	839	7	1385
Summe C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk.	3874	3643	1952	2717	4632	5997	309	10213
Aromaindex	398	367	219	272	513	621	32	929

13 der 122 untersuchten Apfeldirektsäfte zeigen einen Aromaindex von <100. Bei elf dieser Säfte handelt es sich um klare Apfeldirektsäfte und in Glas-Mehrweg abgefüllte Säfte. Bei der Herstellung dieser Produkte gehen im Herstellungsprozess vergleichsweise hohe Mengen an Aromastoffen verloren (vgl. 3.5), was zu solch niedrigen Gehalten führen kann.

### 3.4.3.2 Anwendung auf Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat

Mit der Beurteilung von 162 Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat, die in unterschiedlichen Verpackungsarten auf dem deutschen und europäischen Markt erworben wurden, wird die Aussagekraft des Aromaindex-Modells hinsichtlich der Unterscheidung von hinreichend und nicht ausreichend rearomatisierten Produkten untersucht. Zehn der untersuchten Säfte weisen einen Aromaindex von <100 auf. Sieben dieser Säfte sind neben dem analytischen Befund auch sensorisch auffällig, riechen und schmecken nur schwach fruchtig. Diese Säfte sind als nicht ausreichend rearomatisiert zu beurteilen. Drei Säfte mit einem Aromaindex von unter 100 werden jedoch sensorisch als apfeltypisch beurteilt. Dort gilt es zu klären, woraus der geringe Aromastoffgehalt resultiert, bevor allein anhand der Analytik eine Abwertung erfolgt.

**Tabelle 3-15** Statistik der in den Jahren 2008-2010 untersuchten kommerziellen Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat (Angaben in  $\mu\text{g/L}$ )

<b>Statistik Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat Handelsproben 2008-2010</b>								
162 Proben								
	Mittelwert	Median	10%-Quantil	25%-Quantil	75%-Quantil	90%-Quantil	Min.	Max.
Ethyl-2-methylbutanoat	21	15	6	9	30	42	1	119
Ethylbutanoat	52	42	18	27	66	89	2	330
2-Methylbutylacetat	115	96	30	57	155	236	0	527
Hexylacetat	61	48	13	24	80	130	0	400
Butylacetat	281	241	81	130	370	555	1	1108
2-Methyl-1-butanol	977	913	383	661	1146	1537	158	4591
Hexanal	171	142	51	86	223	325	2	871
(E)-2-Hexenal	888	731	361	496	1168	1758	0	2988
1-Hexanol	2167	1973	786	1373	2811	3547	137	9374
(E)-2-Hexen-1-ol	544	473	161	309	681	938	5	2827
Summe der Ester	250	209	93	134	311	439	7	1119
Summe C <sub>6</sub> -Ald. u. -Ald.	3770	3336	1548	2529	4846	6238	423	14673
Aromaindex	281	265	134	185	342	441	30	926

## 3.5 Untersuchungen zu technologischen Aspekten

In diesem Kapitel werden Einflüsse einiger industrieller Herstellungstechnologien auf das Apfelsaftaroma dargestellt. Durch sorgfältige Auswahl und sinnvolle Anwendung der zur Verfügung stehenden technologischen Verfahren können die Aromastoffgehalte von industriell erzeugten Apfelsäften beeinflusst und weitestgehend originär erhalten werden. Hinsichtlich einer späteren Beurteilung der Rearomatisierung von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat sollen jedoch auch technologisch unvermeidbare Verlustquellen für Aromastoffe aufgezeigt werden, die in die quantitativen Betrachtungen des Aromas von Apfelsäften und insbesondere von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat einbezogen werden müssen.

### 3.5.1 Einfluss von Maischestandzeit und Pressverfahren

Schon die ersten Schritte der Safftherstellung, das Einmaischen der Früchte und das Abpressen des Saftes, sind von enormer Bedeutung für die spätere Saftqualität und können durch die Wahl der Technologien und Herstellungsparameter in großem Maße beeinflusst werden.

Nach Zerstörung des Zellverbandes werden durch den Zusammentritt von Enzym und Substrat so genannte sekundäre Aromastoffe gebildet. In Apfelsäften zählen u.a. die C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole zu den aromarelevanten sekundären Aromastoffen (vgl. 2.3.1). Sie werden nach dem Zermahlen der Früchte enzymatisch-oxidativ durch Einwirkung verschiedener Enzymsysteme auf die Prekursoren Linol- und  $\alpha$ -Linolensäure (Hatanaka et al. 1995) gebildet. Die Dauer der Maischestandzeit bestimmt in wesentlichem Maße den Gehalt an diesen Verbindungen im erzeugten Saft und ist daraus folgend ein entscheidender Faktor für Aromaqualität (Poll 1988). Maischestandzeiten können in der industriellen Herstellung je nach Entsaftungsverfahren sehr stark variieren. Die Entsaftung mittels Dekantern erfolgt sehr schnell und kontinuierlich. Dementsprechend kurz sind die Maischestandzeiten. Längere Standzeiten sind dagegen u.a. bei horizontalen Korbpressen wie den häufig eingesetzten Bucher-Pressen üblich. Schieberle (2006) stellte in Modellversuchen fest, dass insbesondere die Konzentrationen von (*E*)-2-Hexenal und Hexenal während der Maischestandzeit zunehmen. Eine deutliche Zunahme ist bereits innerhalb der ersten fünfzehn Minuten erkennbar. In

der industriellen Produktion von Apfel(direkt)saft wird zur Reduzierung der enzymatischen Bräunung auf verlängerte Maischestandzeiten verzichtet. Zusätzlich werden bis zu 1.000 mg/kg Ascorbinsäure zur Unterdrückung der oxidativen Prozesse zugesetzt. Der Ascorbinsäure-Zusatz wirkt gleichermaßen hemmend auf die Polyphenoloxidation wie auch auf die Bildung von (E)-2-Hexenal und Hexanal (Schieberle 2006).

Eigene Untersuchungen zur Abhängigkeit der Gehalte sekundärer Aromastoffe von Maischestandzeiten und -behandlungen bestätigen die beschriebenen Befunde (Tabellen 3-16 und 3-17). Die Veränderungen der Gehalte an Hexanal, (E)-2-Hexenal, 1-Hexanol und (E)-2-Hexenol während der Maischestandzeit werden beispielhaft anhand der Verarbeitung von Äpfeln der Sorte James Grieve dargestellt (Tabelle 3-16). Nach Standzeiten von 5 min, 15 min und 45 min werden von ein und derselben Maische Säfte abgepresst und pasteurisiert. Ein Großteil der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole wird sofort nach Zerstörung des Zellverbandes gebildet. Nach fünfminütiger Maischestandzeit, was einer zügigen Weiterverarbeitung der gut durchmischten Maische mit Abpressen entspricht, sind in der Summe 8.173 µg/L C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole enthalten. Während der folgenden Maischestandzeit (bis 15 Minuten) werden weitere Mengen an den Verbindungen gebildet. Insbesondere der Gehalt an (E)-2-Hexenal steigt deutlich um 75% an. Bei längeren Standzeiten (bis 45 Minuten) sind in der Summe keine bemerkenswerten weiteren Gehaltsanstiege zu verzeichnen. Bei verlängerten Standzeiten ist indessen sogar eine für das Aroma als eher negativ zu beurteilende vermehrte Bildung von 1-Hexanol und (E)-2-Hexen-1-ol und gleichzeitige Abnahme an Hexanal und (E)-2-Hexenal zu beobachten. Die Alkohole werden durch enzymatische Reduktion aus den Aldehyden gebildet (vgl. 2.3.1).

**Tabelle 3-16** Aromastoffgehalte von Apfeldirektsäften der Sorte James Grieve nach unterschiedlichen Maischestandzeiten (Angaben in µg/L)

Sorte	James Grieve		
	Erntedatum 24.08.07		
Maischestandzeit	5 min	15 min	45 min
Hexanal	1883	2167	1675
(E)-2-Hexenal	4513	7884	6713
1-Hexanol	1358	1798	2962
(E)-2-Hexen-1-ol	419	706	1630
Summe der C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk.	8173	12555	12980

Der Einfluss des Ascorbinsäurezusatzes auf die Bildung der Grünnoten wird durch den Vergleich von unter kontrollierten Bedingungen mit einer Maischestandzeit von 15 Minuten mit und ohne Zusatz von Ascorbinsäure (500 mg/kg Maische) hergestellten Säften untersucht (Tabelle 3-17).

Auf die Gehalte an Estern zeigt der Ascorbinsäurezusatz keinen signifikanten Einfluss. Die Varianzen liegen innerhalb der analytischen Toleranz. Die Gehalte an C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen werden dagegen stark von dem Zusatz des Antioxidationsmittels beeinflusst. Bei einem Ascorbinsäure-Zusatz von 500 mg/kg Maische fallen die Summen der Gehalte an C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen um durchschnittlich 32 % geringer aus. Insbesondere die Bildung von Hexanal wird durch Ascorbinsäure-Zugabe unterdrückt. Auch die Gehalte an (E)-2-Hexen-1-ol liegen bei Ascorbinsäurezusatz auf deutlich niedrigerem Niveau (bis zu 83%).

**Tabelle 3-17** Aromastoffgehalte von Apfeldirektsäften bei Herstellung mit und ohne Ascorbinsäurezusatz (500 mg/kg) (Angaben in µg/L)

Sorte	Reglindis		Seestermüher		Streuobst	
	Erntedatum		Erntedatum		Erntedatum	
	03.09.08 ohne Vit. C	03.09.08 mit Vit. C	11.09.08 ohne Vit. C	11.09.08 mit Vit. C	15.09.08 ohne Vit. C	15.09.08 mit Vit. C
Hexanal	1198	743	1512	861	654	280
(E)-2-Hexenal	5010	3511	5761	4811	4746	3008
1-Hexanol	673	493	1005	910	1234	1042
(E)-2-Hexen-1-ol	838	556	791	127	507	113
(Z)-3-Hexen-1-ol	80	49	246	96	176	69
Summe der C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk.	7718	5302	9068	6709	7140	4442
Summe der Ester	41	43	86	91	269	261
Aromaindex	318	219	399	292	385	264

### 3.5.2 Einfluss der Filtration

Im Handel werden naturtrübe und klare Apfelsäfte angeboten. Bei der Saftklärung zur Herstellung blanker Säfte kann es im Zuge der Filtration zu enormen Aromastoffverlusten kommen. Gängige Verfahren der Filtration sind u.a. Schichtenfiltration, Vakuumdrehtrommelfiltration, Membranfiltration und Ultrafiltration.

Schieberle beobachtete in vorangegangenen Studien (Schieberle 2006) deutliche Verluste aromarelevanter Verbindungen von bis zu 90% bei der Filtration mittels Schichtenfilter. Besonders drastisch fielen die Verluste in den Gehalten an Hexanal (minus 90%) und (E)-2-Hexenal (minus 50%) aus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aromastoffverluste des Apfelsaftes bei der Vakuumdrehtrommelfiltration (Tabelle 3-18) und der Ultrafiltration untersucht. Bei der Vakuumdrehtrommelfiltration treten vornehmlich Verluste an leicht flüchtigen Verbindungen wie z.B. den Estern auf. Nach der Filtration werden im blanken Direktsaft insgesamt nur 30 % der ursprünglich im Saft enthaltenen Aromastoffe wiedergefunden. In der Summe der Ester liegt die Wiederfindungsrate lediglich bei 24 %, bei den summierten C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen bei 58 %. Bei der Filtration mittels Vakuumdrehtrommelfilter wird der zu klärende Saft durch Unterdruck durch die Filterfläche ins Innere einer sich drehenden Trommel gesaugt und abgeführt. Durch den Unterdruck kann es zu einem partiellen „Absaugen“ der Aromastoffe kommen.

**Tabelle 3-18** Wiederfindungsraten einiger Aromastoffe eines Apfeldirektsaftes nach Vakuumdrehtrommelfiltration

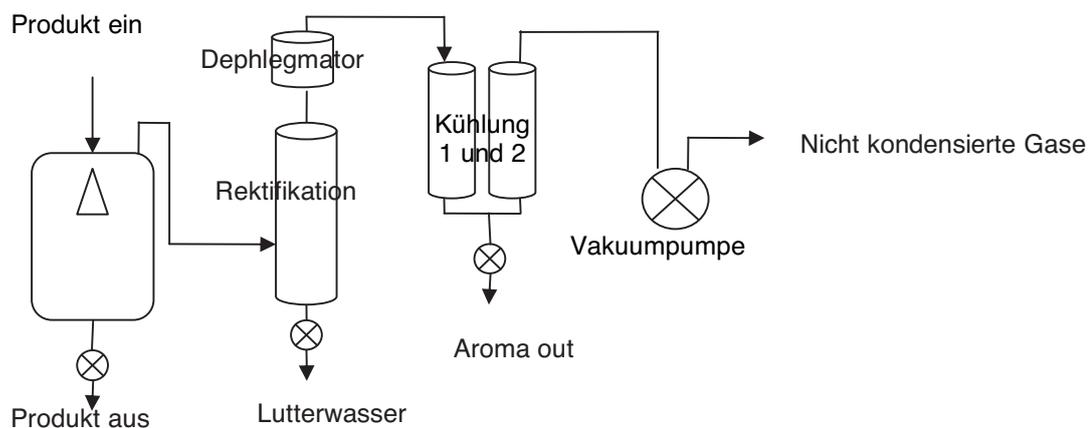
<b>Apfelsaftaromastoffe</b>	<b>Wiederfindungsrate [%]</b>
Methyl-2-methylbutanoat	30
Ethyl-2-methylbutanoat	33
Ethylbutanoat	8
2-Methylbutylacetat	32
Hexylacetat	21
Butylacetat	23
1-Butanol	19
2-Methylbutanol	33
3-Methylbutanol	80
Hexanal	76
(E)-2-Hexenal	110
1-Hexanol	22
(E)-2-Hexen-1-ol	86
Benzaldehyd	96
Summe der Ester	24
Summe C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk.	58

Für die Klärung von Apfeldirektsaft ist die Filtration mittels Vakuumdrehtrommelfilter aufgrund der Leichtflüchtigkeit der meisten Aromastoffe des Apfelsaftes nicht zu empfehlen. Zur Klärung von Apfelsafthalbkonzentraten, denen die Aromastoffe bereits bei der Konzentrierung vor der Filtration entzogen wurden, ist die Vakuumdrehtrommelfiltration aber gut geeignet.

In geschlossenen Formen der Filtration, wie z.B. der Ultrafiltration, werden dagegen nur geringfügige Verluste an leichtflüchtigen Verbindungen festgestellt. Diverse Untersuchungen zu Aromastoffverlusten während der Ultrafiltration erbrachten für die Summe der Ester eine durchschnittliche Wiederfindungsrate von 98 %, für den Aromaindex von 99 %. Maximal wurden Verluste von 4 % der Summe der Ester, 21 % der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole und 7 % des Aromaindex beobachtet. Das Verfahren der Ultrafiltration nimmt somit keinen bzw. nur einen äußerst geringfügigen Einfluss auf das Aromaprofil des Apfelsaftes.

### 3.5.3 Aromarückgewinnung

Anhand von Stufenkontrollen auf einer mehrstufigen Aromagewinnungsanlage mit Rektifikationskolonne, ähnlich der schematischen Darstellung in Abbildung 3-24, soll gezeigt werden, welche Parameter besonderen Einfluss auf die Wiedergewinnungsraten der Aromastoffe des Apfels bei der Aromagewinnung haben und in welcher Art und Weise die Anlagen optimiert werden können.



**Abbildung 3-24** Schematische Darstellung einer Aromagewinnungsanlage

Bei jeweils konstanter Fahrweise werden die Wiederfindungsraten durch Stufenkontrollen bestimmt und Rückschlüsse auf die Einflüsse der einzelnen Einstellungsparameter gezogen. Die Stufenkontrollen an der Apfelsaftaromagewinnungsanlage wurden im Verlauf der Ernte- und Verarbeitungskampagnen der Jahre 2008 und 2009 systematisch durchgeführt. Parameter, über die der Betrieb der Aromaanlage beeinflusst werden kann, sind Verdampfer Temperatur, Durchflussleistung, angelegtes Vakuum, Kühlleistung, Aromarückführung und Aromaabzug. In welchen Bereichen die jeweiligen Parameter variiert bzw. welche Kühltemperaturen erreicht wurden, ist Tabelle 3-19 zu entnehmen.

**Tabelle 3-19** Parameter und Einstellungsbereiche der Aromagewinnungsanlage

	<b>Einstellungsbereich</b>
Verdampfer Temperatur	86 - 94 °C
Durchflussleistung	2.500 – 9.000 l/h
Aromaabzug	30 – 190 l/h
Abdampftrate	8 – 22%
Vakuum	0,3 - 0,7 bar
Eiskühlung	2,7 – 6,9 °C
Temperatur der Sperrflüssigkeit in der Vakuumpumpe	5,6 – 14,7 °C

Apfelsaft enthält einen hohen Anteil leichtflüchtiger Aromastoffe. Daher reichen unter Normaldruck Abdampftraten von ca. 15-16% für eine 90%-ige Verdampfung aller Aromastoffe aus (Buchli 1983, Baier 1985). Die typischen Aromastoffe des Apfelsaftes sind zudem nicht sonderlich hitzeempfindlich, wodurch hohe Verdampfungstemperaturen gewählt werden können.

Im Verlauf der Versuchsreihen werden Verdampfertemperaturen von 86-94°C erprobt. Bei konstantem Saft einlauf von 8.000 l/h und einem Vakuumdruck von 0,5 bar zeigt sich, dass bereits bei 86 °C die Aromastoffe nahezu komplett aus dem Saft ausgetrieben werden (Tabelle 3-20). Die in der Summe der Ester zusammengefassten leicht flüchtigen Ester sind bei allen dargestellten Temperaturen vollständig aus dem Apfelsaft verdampft worden. An C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen verbleiben geringe Restmengen von 160 – 190 µg/L im Saft. Eine Erhöhung der Verdampfer Temperatur verbessert nur geringfügig die Gesamtausdampfmenge aller erfassten Aromastoffe, bringt aber keine

weitere Verringerung der Restmengen an C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen. Diese Restgehalte wie auch die Gehalte einiger weiterer Aromastoffe lassen sich in der Aromaanlage wirtschaftlich nicht vollständig entfernen. Sie werden aber in den folgenden Konzentrierungsschritten ausgetrieben und sind im hochkonzentrierten Apfelsaftkonzentrat nicht mehr enthalten. Im Folgenden wird mit einer Standardverdampfungstemperatur von 90 °C gearbeitet. Mit dieser Temperatur ist sichergestellt, dass die relevanten Aromastoffe des Apfelsaftes nahezu vollständig aus dem Saft ausgetrieben sind.

**Tabelle 3-20** Verbleibende Anteile von Aromastoffen im Saft nach Erhitzung in %

	86 °C	90 °C	94 °C
Summe der Ester	0%	0%	0%
Summe der C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk.	4%	4%	4%
Aromaindex	2%	1%	1%
Summe aller Aromastoffe	8%	7%	6%

Eine Erhöhung des angelegten Vakuums auf 0,3 bar steigert bei konstanter Verdampfer-temperatur die Abdampfrate, erbringt aber keine verbesserte Abdampfung der schwerer flüchtigen Substanzen. Bei 0,3 bar und einer Verdampfer-temperatur von 90 °C wird durchschnittlich ein Anteil von 17,5 % aus dem Saft verdampft. Bei einem Vakuum von 0,5 bar liegt die Abdampfrate bei derselben Temperatur bei 15,8 % und bei einem Vakuum von 0,7 bar bei 13,0 %. Bei der Einstellung des Vakuums ist zu beachten, dass ein gewisses Vakuum sinnvoll ist, um gute Ausbeuten zu erzielen. Ein zu hohes Vakuum kann aber zu Verlusten an leicht flüchtigen Aromastoffen führen, da aufgrund des großen verdampften Volumens die Kühlleistung für eine vollständige Kondensation eventuell nicht ausreichen kann. In diesem Fall verlassen relevante Aromastoffmengen das System gemeinsam mit den nicht kondensierbaren Gasen. Große Bedeutung für die Stabilität des gesamten Systems hat die Stabilität des Vakuums. Nur bei einem konstanten Vakuum ist eine gleichmäßige, beständige Kondensation gewährleistet.

Der Aufkonzentrierungsgrad der Aromastoffe lässt sich aus dem Verhältnis der Menge des abgezogenen Aromas zum zugeführten Saftvolumen bestimmen. Die Durchflussleistung richtet sich in der Praxis zumeist nach den äußeren Gegebenheiten, wie etwa den anfallenden Saftmengen aus der Apfelsaftherstellung, die zeitnah zu Apfelsaft-

konzentrat verarbeitet werden sollen. Die Aromaabzugsmenge ist manuell justierbar. Die erzielten Konzentrierungsgrade des erzeugten Aromas liegen auf der untersuchten Anlage zwischen 1:35 und 1:160.

Im Verlauf der beobachteten Verarbeitungsjahre 2008 und 2009 werden an der Aromaanlage zahlreiche technologische Verbesserungsmaßnahmen durchgeführt, die die Ausbeute der Aromastoffe erhöhen und die Fahrweise der gesamten Anlage effizienter gestalten sollen (Tabelle 3-21). Vor allen technischen Änderungen lag die Wiederfindungsrate der Summe der Ester bei durchschnittlich 30 %, die der C<sub>6</sub>-Aldehyde und C<sub>6</sub>-Alkohole bei 53 %. Ausgedrückt als Aromaindex liegt die durchschnittliche Aroma-Wiedergewinnungsrate der Anlage bei 41%.

**Tabelle 3-21** Maßnahmen zur Verbesserung der Wirksamkeit der Aromaanlage

<b>Stufe</b>	<b>Technische Verbesserungsmaßnahmen</b>
Stufe 1	Status Quo
Stufe 2	Installation eines „Sperr-Aroma-Kreislaufes“
Stufe 3	Rückklaufführung in Rektifikationskolonne
Stufe 4	zusätzliches Kühlaggregat
Stufe 5	Einbau Aromagasventil zur Regulation des Dampf-Flüssigkeitsgemisch-Abzuges am Kolonnenkopf

Als erste Verbesserungsmaßnahme wird ein sogenannter „Sperraroma-Kreislauf“ an der Vakuumpumpe installiert. Dieser enthält gekühltes, kondensiertes Aroma und fungiert als eine Art Gaswäscher für nicht kondensierte Dämpfe. Da die Aromastoffe des Apfelsaftes zum größten Teil sehr leicht flüchtig sind, werden sie nur teilweise in den Kühlern niedergeschlagen. Insbesondere Ester kondensieren nur in geringem Umfang und werden verstärkt erst im gekühlten Aroma niedergeschlagen (Bolenz 1993). Die Installation des Sperraroma-Kreislaufes erbringt die erhoffte Verbesserung nur in sehr eingeschränktem Maße. Die durchschnittliche Wiederfindungsrate der Summe der Ester erhöht sich unwesentlich von 30 auf 35%, die der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole verringert sich sogar auf durchschnittlich 38%. Eine mögliche Erklärung für die weiterhin nur mäßigen Wiedergewinnungsraten sind die recht hohen Temperaturen des Sperraromas von 36-54 °C.

Während man ein zusätzliches Kühlaggregat im Sperraromakreislauf integriert, wird zwischenzeitlich eine weitere Verbesserungsmaßnahme durchgeführt. Um höhere Aromaaufkonzentrierungen zu erreichen, wurde bis dato ein Teil des gewonnenen Aromas in das Vorlaufgefäß zurückgeführt. Diese Form der Rückführung liefert jedoch nicht die angestrebte zusätzliche Anreicherung, sondern erbringt im Gegenteil zusätzliche Verluste an leichtflüchtigen Verbindungen. Durch eine direkte Rückführung des Aromas in die Rektifikationskolonne wird eine geringfügige Verbesserung erzielt. Die Ester (als Summe der Ester) werden zu durchschnittlich 44% zurückgewonnen, die C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole zu durchschnittlich 61%. Da die zur Verfügung stehende Kühlleistung anscheinend aber nicht ausreicht, die anfallenden Aromastoffmengen niederzuschlagen, wurde, um den Gesamtverlust an aromarelevanten Verbindungen einzuschränken, auf das Erreichen eines höheren Konzentrierungsgrades und eine Aromarückführung verzichtet. Ein „Im-Kreislauf-Fahren“ des Rücklaufes ist zudem energetisch als wenig effizient zu beurteilen, da das gekühlte Aroma in der Rektifikationskolonne erneut erhitzt wird, um anschließend wieder gekühlt zu werden (Gesprächsnotiz Prof. K. Wucherpfeffig).

Eine enorme Verbesserung der Wiederfindungsraten bewirkt ein zusätzliches Kühlaggregat (Glykol-Kühlung), das der Vakuumpumpe vorgeschaltet wird. Dadurch kann die Temperatur des kondensierten Aromas auf 5 °C herabgesetzt werden. Dementsprechend verbessern sich auch die Wiederfindungsraten: die Ester werden zu durchschnittlich 62 % wiedergewonnen, die C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole zu 82 % und die Aromastoffe des Aromaindex zu 67 %.

Als letzte Verbesserung wird am Kolonnenkopf ein Aromagasventil zur Regulation des Dampf-Flüssigkeitgemisch-Abzuges aus der Kolonne installiert. Durch diese Maßnahme steigen die Wiederfindungsraten bei unterschiedlichen Aromagasventil-Einstellungen und damit auch Konzentrierungsgraden auf durchschnittlich 70% für die Ester, 93 % für die C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole und 78% für die im Aromaindex erfassten Substanzen.

Auch nach diesen zahlreichen Verbesserungen und den optimierten Einstellungen aller möglichen Parameter wird für die leichtflüchtigen Ester lediglich eine durchschnittliche Wiedergewinnungsrate von 70 % ermittelt. Weniger leicht flüchtige Substanzen wie die C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole können zu einem höheren Grad niedergeschlagen und

wiedergewonnen werden. Die im Ausgangssaft enthaltenen Grünnoten werden hingegen nahezu vollständig zurückgewonnen.

**Tabelle 3-22** Durchschnittliche Wiedergewinnungsraten der Stufen des Verbesserungsprozesses einer Aromaanlage (in %)

	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
Summe der Ester	30	35	44	62	70
Summe der C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk.	53	38	61	82	93
Aromaindex	41	36	49	67	78
Summe aller Aromstoffe	51	33	46	67	83

Als entscheidende Faktoren bei der Optimierung der Wiederfindungsraten von Aromagewinnungsanlagen sind die Temperaturen der Kühler zu bewerten. Die Aneinanderreihung von Kondensations-, Frischwasser- und Eiskühlern ist energetisch effizient. Für optimale Wiedergewinnungsraten sollten Temperaturen von < 3 °C im Vor- und ca. 0 °C im Hauptkühler angestrebt werden. Mit einem mit flüssigem Aroma gekühlten Gaswäscher im Kreislauf der Vakuumpumpe gelingt auch eine befriedigende Rückgewinnung leicht flüchtiger Ester. Durch das eingebaute Aromagasventil kann die Belastung der Kühlgeräte und gleichzeitig auch der Konzentrationsgrad der Aromaphase gut kontrolliert werden.

### 3.5.4 Mischung, Entgasung, Abfüllung

Die industrielle Produktion von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat ist inzwischen zu einem sehr hohen Grad automatisiert. Verluste in Misch- und Abfüllprozessen können dadurch recht gut kontrolliert und minimiert werden. Hier soll auf einige Punkte hingewiesen werden, die dennoch zu Aromastoffverlusten in den einzelnen Prozessschritten führen können.

#### 3.5.4.1 Ausmischung

Die Ausmischung von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat, d.h. die Zusammenführung von Apfelsaftkonzentrat, Wasser und Aroma, erfolgt industriell häufig über so genannte Sirupansätze. Dazu wird zunächst das Apfelsaftkonzentrat, das üblicherweise auf einen

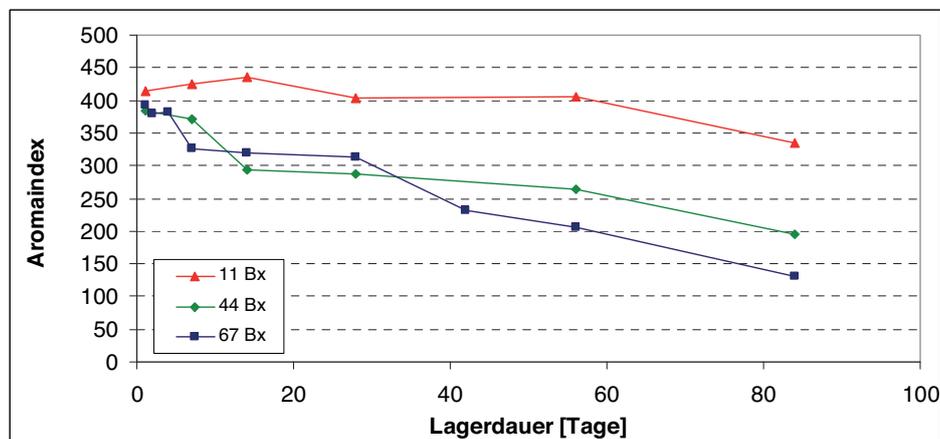
Trockensubstanzgehalt von ca. 70 °Brix konzentriert wurde, unter Zugabe geringer Wassermengen mit dem Apfelsaftrestaurationsaroma versetzt und auf ca. 40 °Brix teilverdünnt, ehe anschließend die endgültige Ausmischung auf Saftstärke (11,2 °Brix) erfolgt. Seit einiger Zeit finden in der industriellen Herstellung auch verstärkt so genannte „aromatisierte Fruchtsaftkonzentrate“ Anwendung. Diese werden von den Konzentratherstellern direkt mit dem Restaurationsaroma versetzt und als Rekombinat vertrieben. Sie ersparen dem abfüllenden Betrieb einen Mischungsschritt sowie den Zukauf der verschiedenen Komponenten.

Im Umgang mit Sirupansätzen und aromatisierten Apfelsaftkonzentraten wurde häufig beobachtet, dass in beiden, wie auch in den aus ihnen hergestellten Säften, deutlich geringere Mengen an Aromastoffen gefunden werden, als nach dem zudosierten Aroma theoretisch zu erwarten wäre. Durchschnittlich werden in den ausgemischten Ansätzen und Fertigwaren nur 66 % bzw. 75 % der nach den Konzentrationen im zudosierten Aroma zu erwartenden Gehalte an der Summe der Ester und des Aromaindex gefunden. Ebenso wird festgestellt, dass Abbaureaktionen der Aromastoffe während der Lagerung, wie sie unter 3.6 ausführlich beschrieben werden, in den Konzentraten deutlich schneller ablaufen.

Diesen Phänomenen wird mit einigen Modellversuchen näher auf den Grund gegangen: Ein handelsübliches Apfelsaftkonzentrat (69,8 °Brix, Gesamtsäure (als Weinsäure) 26,9 g/kg, pH 3,64) wird mit Apfelsaftrestaurationsaroma in der Dosierung 1:150 (bezogen auf das Fertiggetränk von 11,2 °Brix) versetzt und anschließend auf verschiedene Trockensubstanzgehaltsstufen (67 °Brix, 44 °Brix, 22 °Brix, 11 °Brix) verdünnt. Die Apfelsaftkonzentrate der verschiedenen Konzentrationen werden über 3 Monate bei 20 °C und 40 °C gelagert und die Aromastoffgehalte in regelmäßigen Abständen analysiert, um die Lagerstabilität der Aromastoffe in Abhängigkeit vom Trockensubstanz- und Säuregehalt der Matrix zu überprüfen.

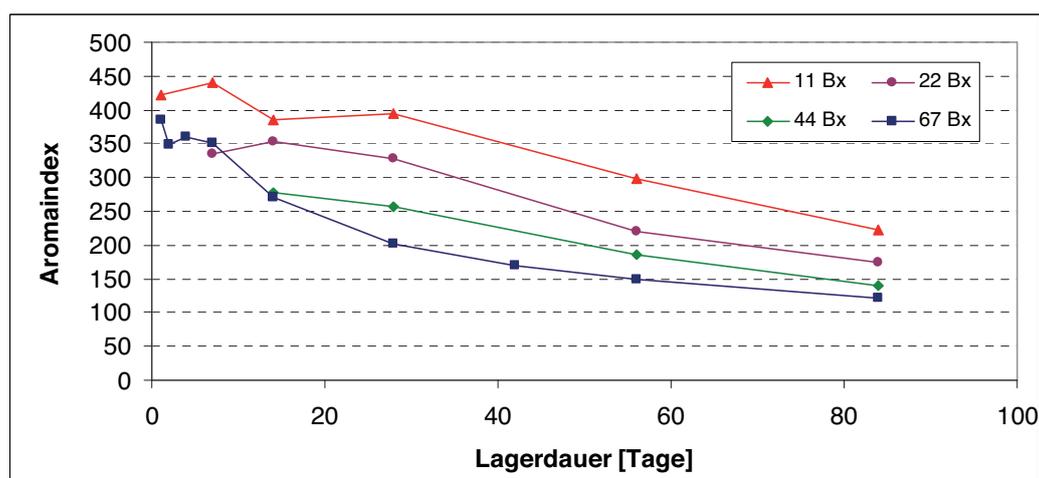
Sowohl während der Lagerung bei 20 °C (Abbildung 3-25) als auch bei der Lagerung bei 40 °C (Abbildung 3-26) nehmen die Aromastoffgehalte der aromatisierten Apfelsaftkonzentrate (ausgedrückt als Aromaindex) jeweils deutlich ab. Bei der Lagerung bei 20 °C ist für das auf Saftstärke (11,2 °Brix) verdünnte Apfelsaftkonzentrat über den Lagerzeitraum von drei Monaten ein Aromastoffverlust, ausgedrückt als Aromaindex, von 16 % erkennbar. Je höher die Trockensubstanzgehalte und damit auch die Gesamt-

säuregehalte sind, desto schneller geht der Abbau vonstatten. Nach drei Monaten bei 20 °C ist in dem 67 °Brix-Konzentrat nur noch ein Drittel der ursprünglich enthaltenen Menge an den Aromastoffen des Aromaindex nachweisbar.



**Abbildung 3-25** Veränderung des Aromaindex aromatisierter Apfelsaftkonzentrate bzw. –säfte während der Lagerung bei 20 °C.

Nach dreimonatiger Lagerung bei 40°C verringert sich der Aromaindex des 11 °Brix-Ansatzes um 48 % (Abbildung 3-26). Bei einem Trockensubstanzgehalt des Konzentrates von 67 °Brix reduziert sich der Aromastoffgehalt im gleichen Zeitraum um ca. 70 %. Nach dreimonatiger Lagerung des Konzentrates bei 40 °C weist der aus dem aromatisierten 67 °Brix-Apfelsaftkonzentrat hergestellte Apfelsaft nach Ausmischung auf Saftstärke nur noch einen Aromaindex von 121 auf.



**Abbildung 3-26** Veränderung des Aromaindex aromatisierter Apfelsaftkonzentrate bzw. –säfte während der Lagerung bei 40 °C.

Die Lagerung erfolgt jeweils in gasdicht schließenden Glasflaschen. Die Abnahme des Aromaindex resultiert vornehmlich aus deutlich sinkenden Estergehalten. Andere Aromastoffe wie die C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole zeigen erkennbar geringere Abbauraten. Im 67 Brix-Konzentrat ist der Gehalt der in der Summe der Ester erfassten Verbindungen bereits nach einem Monat bei 20 °C um 25 %, bei 40 °C um 66 % gesunken.

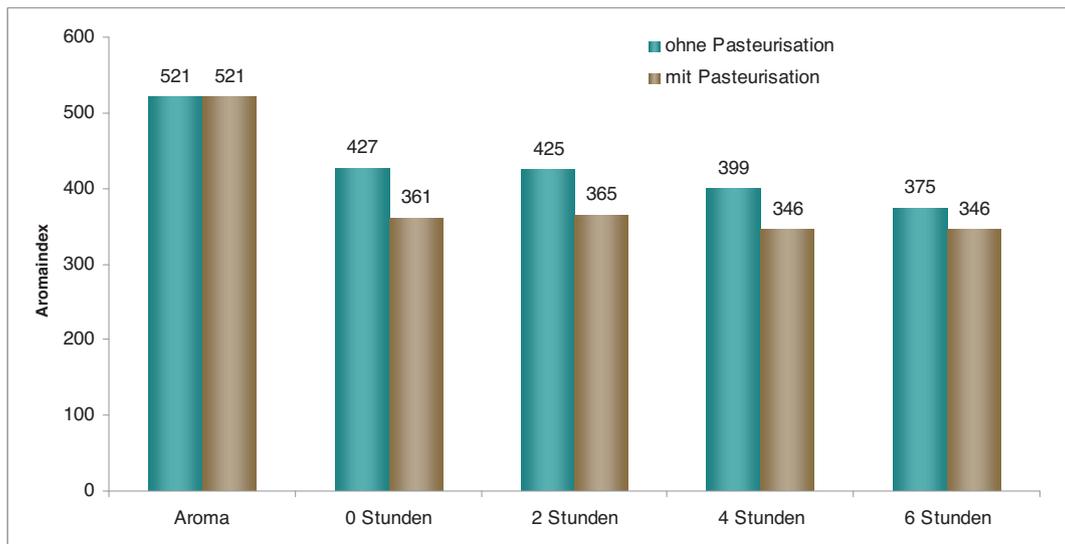
Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass in den aromatisierten Apfelsaftkonzentraten bereits zu Beginn der Untersuchungen weitaus geringere Aromastoffgehalte gefunden werden, als es nach den Aromastoffgehalten und der Dosierung der eingesetzten Aromen zu erwarten wäre. Durchschnittlich wird im aromatisierten Apfelsaftkonzentrat bei der Untersuchung wenige Stunden nach Ausmischung ein um 21 % erniedrigter Aromaindex festgestellt (Tabelle 3-23). Dabei ist keine Abhängigkeit von Trockensubstanz- bzw. Gesamtsäuregehalten erkennbar. Ein systematischer Analysenfehler aufgrund der unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden (Direktextraktion des Aromas, Simultane Destillation-Extraktion der aromatisierten Konzentrate) und Matrices kann nach zahlreichen Überprüfungen ausgeschlossen werden.

	<b>Aromaindex Restaurationsaroma (Dos. 1:150)</b>	<b>Aromaindex im aromatisierten ASK 1-6 h nach Mischung</b>	<b>prozentualer Aromastoffgehalt (Aromaindex) des aromat. ASK in Vergleich zum Aroma</b>
11 Bx	559	418	75%
22 Bx	559	492	88%
44 Bx	559	383	69%
67 Bx	559	462	83%

**Tabelle 3-23** Diskrepanz der analysierten Ausgangsgehalte der aromatisierten Apfelsaftkonzentrate im Vergleich zu den erwarteten Gehalten aus dem Restaurationsaroma (Gehaltsangaben auf Saftstärke 11,2 Bx)

Eine mögliche Erklärung für die geringeren Aromastoffgehalte der Konzentrate im Vergleich zu den theoretisch aus der Dosage des Aromas bestimmten Konzentrationen könnte die Hitzeeinwirkung bei der für die Lagerstabilität der Konzentrate nötigen Pasteurisation sein (Schreier et al. 1978). Versuche zum Einfluss der Pasteurisation

belegen einen leicht erhöhten Verlust durch die Hitzeeinwirkung bei der Pasteurisation im Labormaßstab, zeigen jedoch auch, dass diese nicht allein für die Minderfunde verantwortlich sein kann. Die Verläufe der Veränderungen des Aromaindex in den Stunden direkt nach der Pasteurisation sind sehr ähnlich zum Verlauf ohne Pasteurisation (Abbildung 3-27).

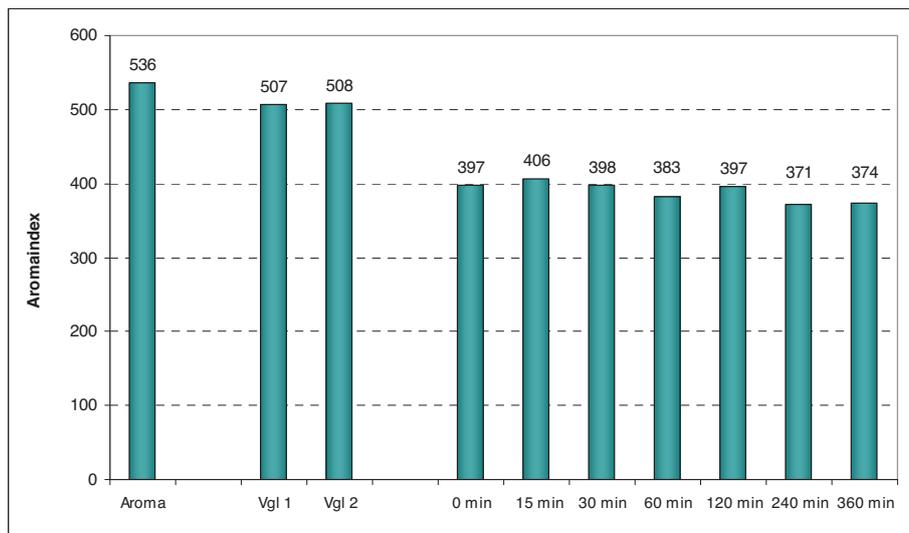


**Abbildung 3-27** Verlauf des Aromaindex eines pasteurisierten und eines nicht pasteurisierten Apfelsaftkonzentrats (67 °Brix) während der ersten Stunden der Lagerung

In beiden Fällen liegt die anfängliche Aromastoffkonzentration deutlich unter der theoretisch erwarteten. Bei sofortiger Aufarbeitung nach der Pasteurisation wird ein Aromaindex von 361 anstatt des nach Dosage des Restaurationsaromas rechnerisch erwarteten von 521 analysiert. Dies bedeutet eine Minderung von 31%. Auch ohne Pasteurisation wird im aromatisierten Apfelsaftkonzentrat nur ein deutlich niedrigerer Aromaindex von 427 (bezogen auf Saftstärke) festgestellt, was einer Minderung von 18 % entspricht.

Es ist zu vermuten, dass auch ohne Hitzeeinwirkung sofort bei Zugabe des Aromas in das Apfelsaftkonzentrat Veränderungen im Aromastoffprofil stattfinden und diese Reaktionen durch die Erhitzung nur zusätzlich verstärkt oder beschleunigt werden. Diese Annahme wird durch einen weiteren Versuch untermauert. Die Aromastoffgehalte eines rearomatisierten Apfelsaftkonzentrates von 67 °Brix, das in regelmäßigen Abständen auf

Saftstärke (11,2°Brix) verdünnt wird, werden mit demselben Apfelsaftkonzentrat verglichen, das zuerst auf Saftstärke verdünnt und anschließend bei 11,2°Brix mit Aroma versetzt wird. Dieser Versuch zeigt deutlich (Abbildung 3-28), dass die Verluste bei Dosierung des Aromas in das auf Saftstärke verdünnte Apfelsaftkonzentrat weitaus geringer sind als bei Zugabe in das 67°Brix-Konzentrat. Selbst bei schnellstmöglicher Verdünnung des aromatisierten Konzentrats auf Saftstärke sind Aromastoffverluste von ca. 25% zu beobachten.



**Abbildung 3-28** Aromaindex-Gehalte bei Aromazugabe in Saftstärke 11,2°Brix (Vgl. 1 und 2) und in 67°Brix-Konzentrat, das nach angegebenen Abständen aus Saftstärke verdünnt wird

### 3.5.4.2 Entgasung

Für viele gängige Verpackungsarten ist eine Entgasung der Säfte vor der Abfüllung sinnvoll und notwendig (Haug 2003). Die Säfte werden entgast, um gelöste Gase wie z.B. Sauerstoff zu beseitigen, die die Abfüllung stören oder Einfluss auf das Produkt nehmen und dadurch die Haltbarkeitszeit verkürzen könnten. Fruchtsäfte werden zumeist heiß entgast (Bohne 2004), wobei der Entgasungsbehälter unter leichtem Unterdruck gehalten wird. Die Entgasung findet in einem Unterdruckbehälter statt, in den der auf ca. 50 °C erwärmte Saft zugeführt wird. Für die Zufuhr gibt es verschiedene Systeme, wie Spray- oder Schirmeingabe, Tangentialeintritt oder Lochverteilung. Die Systeme sind in der Absaugleitung mit Kühlschlangen zur Aromarückgewinnung ausgerüstet, da bei der Behandlung auch Aromastoffe verdampfen. Das Kondensat läuft in den Behälter zurück.

Je nach Entgasungsbedingungen treten bei diesem Prozessschritt häufig Aromastoffverluste auf. Zehn unterschiedliche Entgasungssysteme werden hinsichtlich ihrer Verluste an leicht flüchtigen Aromastoffen untersucht (Tabelle 3-24). Die Entgaser unterscheiden sich dabei jeweils in den Parametern Temperatur, Unterdruck und Volumen. Diese Parameter wurden empirisch ermittelt und den jeweiligen Füllbedingungen angepasst. Es gilt einen Kompromiss zwischen optimaler Entgasungsqualität und bestmöglicher Aromaerhaltung zu finden. Je höher Temperatur und Vakuum sind, desto höher können die Verluste an leicht flüchtigen Aromastoffen ausfallen. Zur Vermeidung von Aromastoffverlusten sollte deutlich unterhalb der Siedepunktskurve des Saftes gearbeitet werden.

**Tabelle 3-24** Wiederfindungsraten der leicht flüchtigen Aromastoffe (ermittelt als Summe der Ester) in zehn untersuchten Entgasern

Entgaser	Mittlere Wiederfindung [%]
1	91
2	88
3	89
4	87
5	93
6	98
7	86
8	94
9	96
10	95

Die Wiederfindungen der leicht flüchtigen Ester liegen zwischen 86 und 98 %. Durchschnittlich muss bei der Entgasung mit Verlusten von knapp 10% der leicht flüchtigen Aromastoffe (ermittelt als Summe der Ester) gerechnet werden.

### 3.5.4.3 Abfüllung

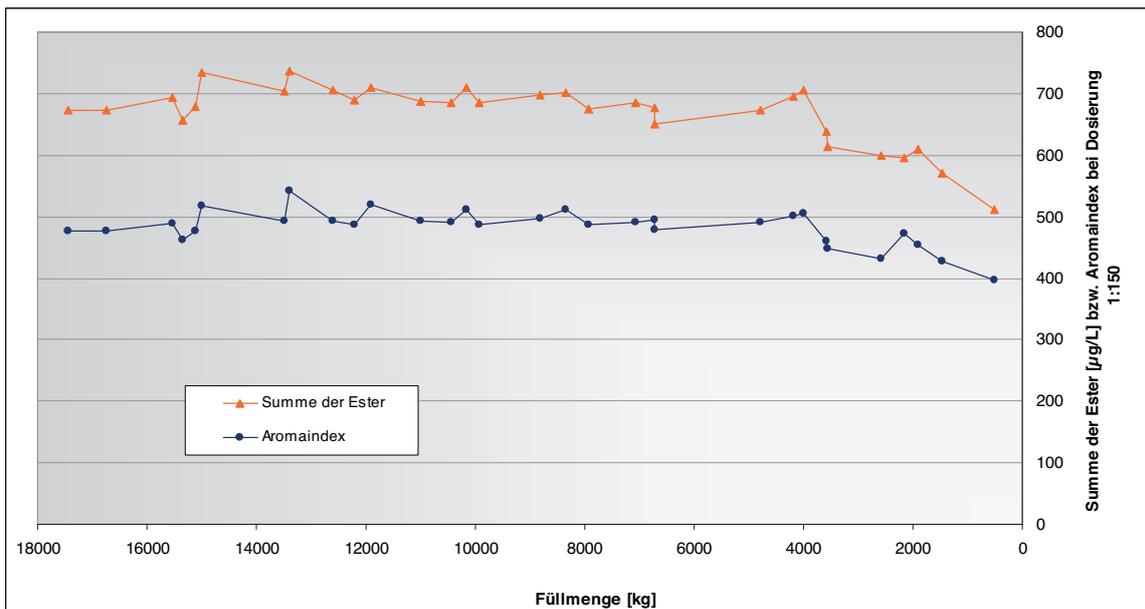
Vom entgasten Produkt zu der abgefüllten Fertigware (in PET und Weichverpackungen wie TetraPak, EloPak und CombiBloc) werden bei den unterschiedlichen Verpackungsarten nur marginale Verluste beobachtet. Bei der im Rahmen dieser Studie leider nicht näher untersuchten Heißabfüllung in Glasflaschen ist aber aufgrund der Heißhaltezeit und Ausgasungsmöglichkeiten vermutlich mit relevanten Verlusten zu rechnen.

## 3.6 Lagerversuche

### 3.6.1 Lagerung von Apfelsaftrestaurationsaromen

In Restaurationsaromawasserphasen, wie sie mit üblichen Aromaanlagen (3.5.3) gewonnen werden, sind die Aromastoffe des Saftes aufkonzentriert in wässrigem Medium enthalten. Die relativ hohen Konzentrationen begünstigen Reaktionen der Aromastoffe untereinander wie auch Abbaureaktionen. Durch angemessene Lagerung können diese Reaktionen jedoch weitestgehend unterdrückt werden. Für eine angemessene Lagerung sind Behältnisse, die die Aromakonzentrate vor äußeren Einflüssen wie Lichteinwirkung und Sauerstoff schützen, unerlässlich. Dies wird durch die heute vornehmlich verwendeten Edelstahl tanks in geeigneter Weise sichergestellt. Von großer Bedeutung für eine stabile Lagerung der Aromaphasen ist die Lagertemperatur. Dies wird bei der Betrachtung der Lagerung von Fertigwaren (3.6.2) eingehend behandelt. Restaurationsaromawasserphasen sollten kühl bei 0-5 °C gelagert werden.

Um eine gleichmäßige Durchmischung des Aromas zu erzielen und konstante Dosagen zu gewährleisten, ist angeraten, große Tankkörper mit einem Rührwerk auszustatten. Große Tankvolumina können zudem bei geringem Füllstand ein „Ausgasen“ der Aromastoffe begünstigen. Während bei großen Füllmengen die Aromastoffgehalte über einen langen Zeitraum konstant bleiben, ist bei geringem Füllstand oftmals eine verstärkte Abnahme aromarelevanter Verbindungen zu beobachten (Abbildung 3-29). Die Aromastoffgehalte des dargestellten gelagerten Aromas liegen über einen langen Zeitraum konstant bei einer Estersumme von ca. 400 µg/L und einem Aromaindex von ca. 300 bezogen auf eine Dosage von 1:150 im Fertiggetränk. Ab dem Zeitpunkt, zu dem der Tank nur noch zu ca. einem Viertel befüllt ist, nimmt der Gehalt an leicht flüchtigen Aromastoffen vergleichsweise stark ab. Der Gehalt an C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen bleibt nahezu unverändert. Die abgebildete Lagerdauer beschreibt einen Zeitraum von sechs Wochen. Da alle weiteren Parameter, wie Temperatur und Umgebung konstant bleiben, wird der beobachtete Aromastoffverlust leicht flüchtiger Verbindungen durch ein „Ausgasen“, also eine Anreicherung der leichtflüchtigen Aromastoffe im Gasraum über der Wasserphase, erklärt.



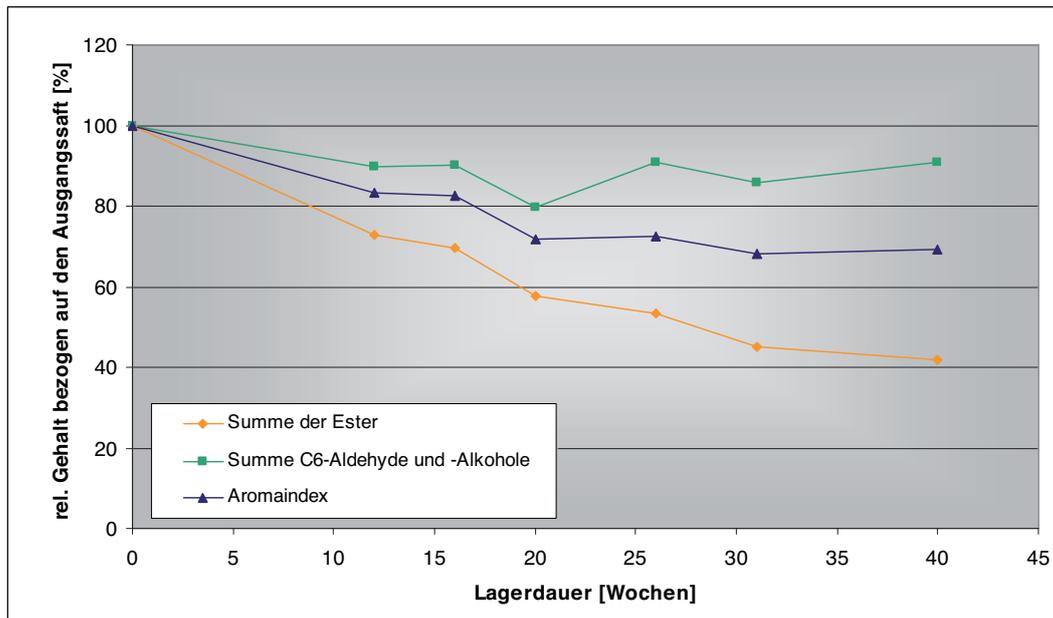
**Abbildung 3-29** Veränderungen des Aromastoffgehaltes eines Apfelsaftrestaurationsaromas während der Lagerung

### 3.6.2 Lagerung von Fertigwaren

Zur Untersuchung des Verhaltens und des Verbleibs von Aromastoffen während der Lagerung im fertig abgepackten Endprodukt werden zahlreiche Lagerversuche in verschiedenen Verpackungsarten (Glas, PET, Weichverpackungen) durchgeführt. Neben dem Einfluss der Verpackungsart wird auch der Einfluss der Lagertemperatur eingehend untersucht.

#### 3.6.2.1 Lagerversuche bei Raumtemperatur

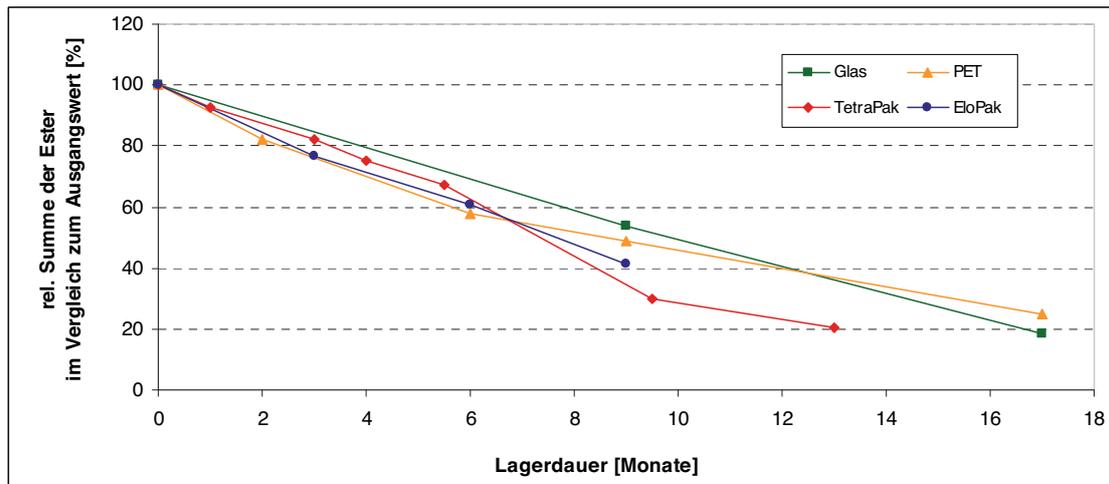
Die Aromastoffgehalte von abgefüllten Apfelsäften verändern sich während der Lagerung in Fertigpackungen und nehmen insgesamt deutlich ab. Diese Tatsache ist in allen untersuchten Verpackungsarten (Glas, PET, Kartonverpackungen) zu beobachten. Abbildung 3-30 zeigt stellvertretend für alle durchgeführten Lagerversuche die typischen Veränderungen der Aromastoffgehalte am Beispiel eines in TetraPak abgefüllten klaren Apfelsaftes während der Lagerung über 40 Wochen bei 20°C.



**Abbildung 3-30** Veränderungen der Aromastoffgehalte von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat bei Lagerung bei 20 °C in TetraPak

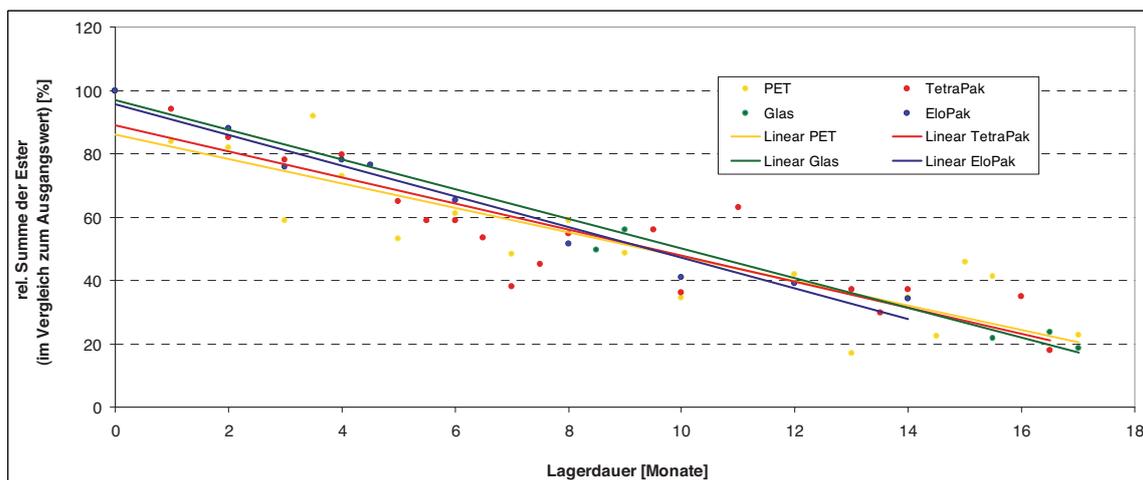
Alle dargestellten Summenparameter zeigen über die gesamte Lagerdauer eine deutliche Abnahme. Der Gehalt an den Aromastoffen der Summe der Ester unterliegt der größten Abnahme. Nach zehnmonatiger Lagerung bei 20 °C sind nur noch 42 % der ursprünglich im Saft enthaltenen Ester nachweisbar. Die C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole sind weniger anfällig gegenüber Abbaureaktionen. Nach zehnmonatiger Lagerung sind noch mehr als 80% der ursprünglich enthaltenen Mengen bestimmbar. Der Verlauf des Aromaindex liegt in der Mitte der beiden Graphen und beschreibt gut die durchschnittlichen Veränderungen der typischen Hauptaromastoffe des Apfelsaftes. Der Aromaindex zeigt eine deutliche Abnahme an Aromastoffen, was insbesondere durch die sinkenden Estergehalte zu beobachten ist. Durch die weniger stark abnehmenden Gehalte an C<sub>6</sub>-Aldehyden und -Alkoholen ist die Abnahme des Aromaindex aber insgesamt gemäßigter als die der Summe der Ester. Der Parameter scheint geeignet, die Gesamtentwicklung des Aromastoffgehaltes von Apfelsäften angemessen zu beschreiben.

In allen untersuchten Verpackungsarten sind während der Lagerung sehr ähnliche Verläufe der Aromastoffgehalte zu beobachten. In der Summe der Ester ist für alle Verpackungsarten der deutlichste Abbau erkennbar (Abbildungen 3-31 und 3-32).



**Abbildung 3-31** Relative Veränderungen der Summe der Ester im Vergleich zum ursprünglichen Aromastoffgehalt am Beispiel von vier Apfelsäften in unterschiedlichen Verpackungsarten während der Lagerung bei 20 °C

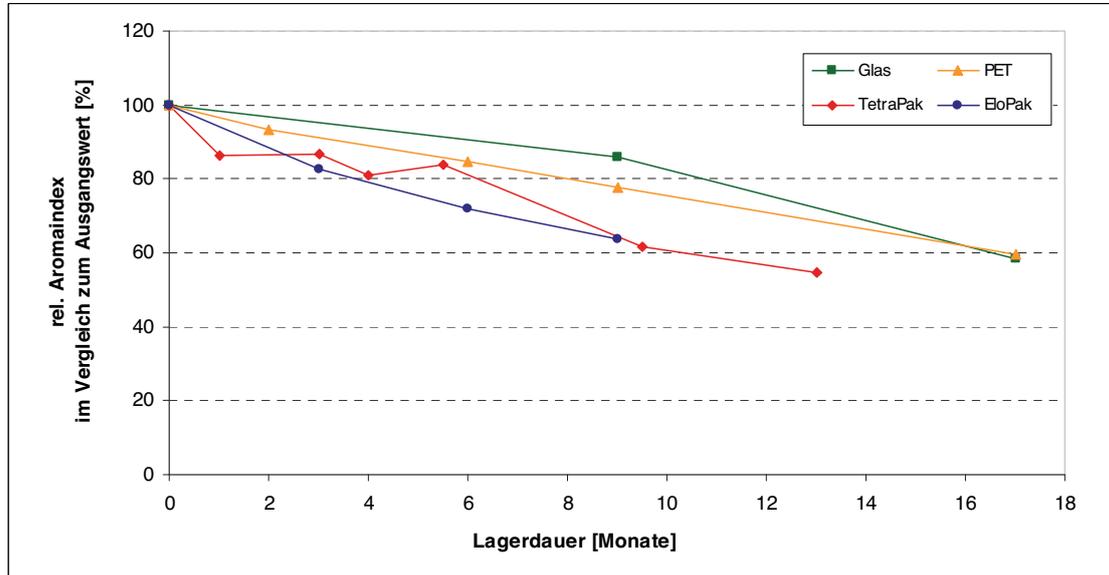
Nach neunmonatiger Lagerung bei 20 °C sind nur noch 36 bis 54 % der ursprünglich direkt nach Abfüllung vorhandenen Ester in den abgefüllten Apfelsäften enthalten. Die in Abbildung 3-31 dargestellten Lagerversuche repräsentieren beispielhaft die in den jeweiligen Verpackungsarten durchgeführten Lagerversuche und entsprechen annähernd dem mittleren Verlauf der jeweils beobachteten lagerungsbedingten Veränderungen.



**Abbildung 3-32** Veränderung der Summe der Ester in Apfelsäften während der Lagerung bei 20°C – Zusammenfassung aller durchgeführten Lagerversuche in unterschiedlichen Verpackungsarten

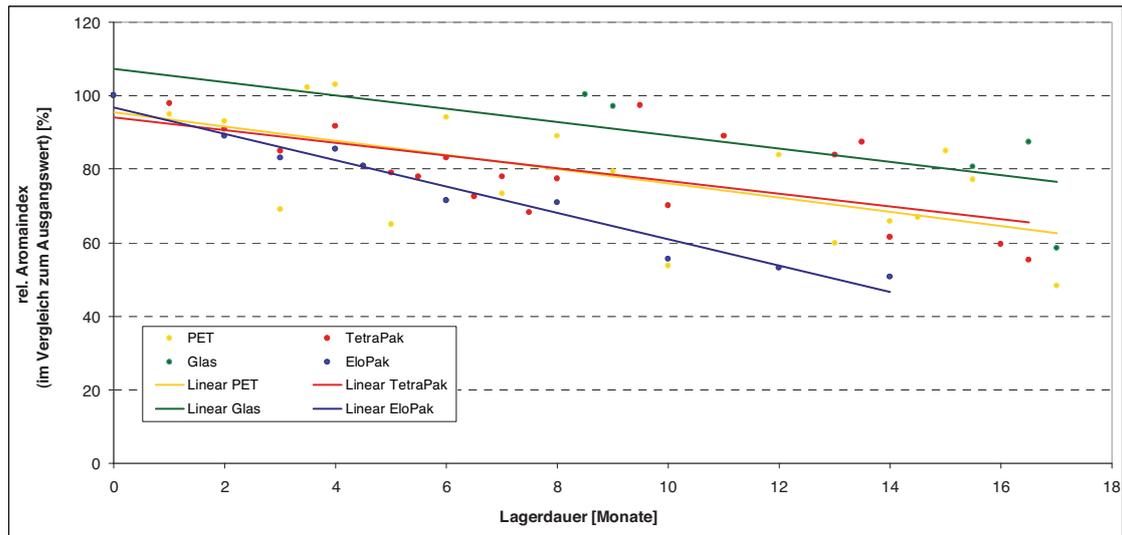
In Abbildung 3-32 sind alle durchgeführten Lagerversuche in den unterschiedlichen Verpackungsarten zusammengefasst. Lineare Regressionsgeraden verdeutlichen den durchschnittlichen Trend der Verläufe. Zwischen den unterschiedlichen Verpackungsarten sind hinsichtlich der Abnahme der Summe der Ester während der Lagerung keine signifikanten Unterschiede auszumachen. Die Verläufe der Trendlinien sind sehr ähnlich. Der Abbau der Ester tritt in allen Verpackungsarten auf und scheint in etwa gleichen Geschwindigkeiten abzulaufen.

Auch die Aromaindices zeigen über die Lagerdauer eine deutliche Abnahme (Abbildungen 3-33 und 3-34). Nach neunmonatiger Lagerung in PET ist ein ca. 20%-iger Verlust an den Aromastoffen des Aromaindex feststellbar. In Glas nimmt der Aromaindex um etwa 15 % ab. In Weichverpackungen (TetraPak, EloPak) reduziert sich der Aromaindex um 20- 40 %. Die Abbauraten in den Weichverpackungen zeigen dabei teils deutliche Streuungen und Unterschiede. Teilweise liegen die verbleibenden Aromastoffgehalte im Bereich derer, die in den PET-Flaschen verbleiben, teilweise liegen sie deutlich darunter.



**Abbildung 3-33** Relative Veränderungen des Aromaindex von vier Apfelsäften in unterschiedlichen Verpackungsarten während der Lagerung (20 °C) im Vergleich zum ursprünglichen Aromastoffgehalt

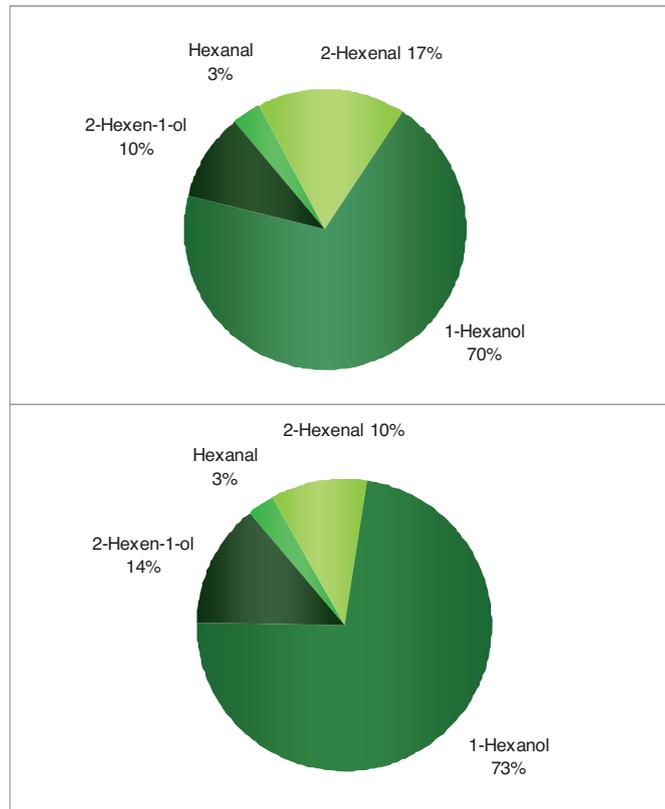
In der Zusammenfassung aller durchgeführten Lagerversuche (Abbildung 3-34) zeigt der Aromaindex von Apfelsäften in TetraPak-Verpackungen ähnliche Abnahmen wie in PET-Flaschen, in EloPak-Verpackungen sind die Verluste am Aromaindex etwas höher. In Glasflaschen werden die mit Abstand geringsten Verluste an den Aromastoffen des Aromaindex beobachtet.



**Abbildung 3-34** Relative Veränderungen des Aromaindex in Apfelsäften während der Lagerung bei 20°C – Zusammenfassung aller durchgeführten Lagerversuche in unterschiedlichen Verpackungsarten

Die Abnahmen des Aromaindex resultieren vornehmlich aus dem Abbau der Ester. Die im Aromaindex berücksichtigten  $C_6$ -Aldehyde und -Alkohole zeigen vergleichsweise nur geringe Abbauraten. Die Gehalte der Alkohole unterliegen dabei teilweise recht hohen Schwankungen. Zum Teil werden sogar ansteigende Gehalte einiger Alkohole beobachtet. Das Verhalten der Aldehyde und Alkohole scheint im Gegensatz zum Abbau der Ester verpackungsartabhängig zu sein. Da der Abbau dieser Substanzen zumeist auf oxidativem Wege erfolgt (Fischer und Grosch 1991; Meier 2002), sind die Unterschiede plausibel durch die unterschiedlich guten Sauerstoff-Barriere-Eigenschaften der Verpackungen zu begründen. Glasverpackungen sind gasdicht und schützen den Inhalt gut vor Sauerstoff und anderen Gasen. Dadurch ist die Abnahme des Aromaindex im in Glasflaschen abgefüllten Apfelsaft trotz der in allen Verpackungsarten ähnlichen Abbauraten der Ester geringer als in PET und Weichverpackungen.

Innerhalb der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole unterliegen die Aldehyde einem stärkeren Abbau als die Alkohole. Dadurch verschieben sich im Laufe der Lagerung die Anteile der einzelnen Substanzen und Stoffgruppen an dem Summenparameter. Direkt nach Abfüllung setzt sich die Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole eines in PET (0,33 l) abgefüllten Apfelsaftes zu 80 % aus den Alkoholen Hexanol und (E)-2-Hexen-1-ol und zu 20 % aus den Aldehyden Hexanal und (E)-2-Hexenal zusammen (Abbildung 3-35).



**Abbildung 3-35** Anteile von 1-Hexanol, (E)-2-Hexen-1-ol, Hexanal und (E)-2-Hexenal an der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole eines Apfelsaftes aus Konzentrat direkt nach Abfüllung (oben) und nach 9 Monaten Lagerung bei 20 °C in PET.

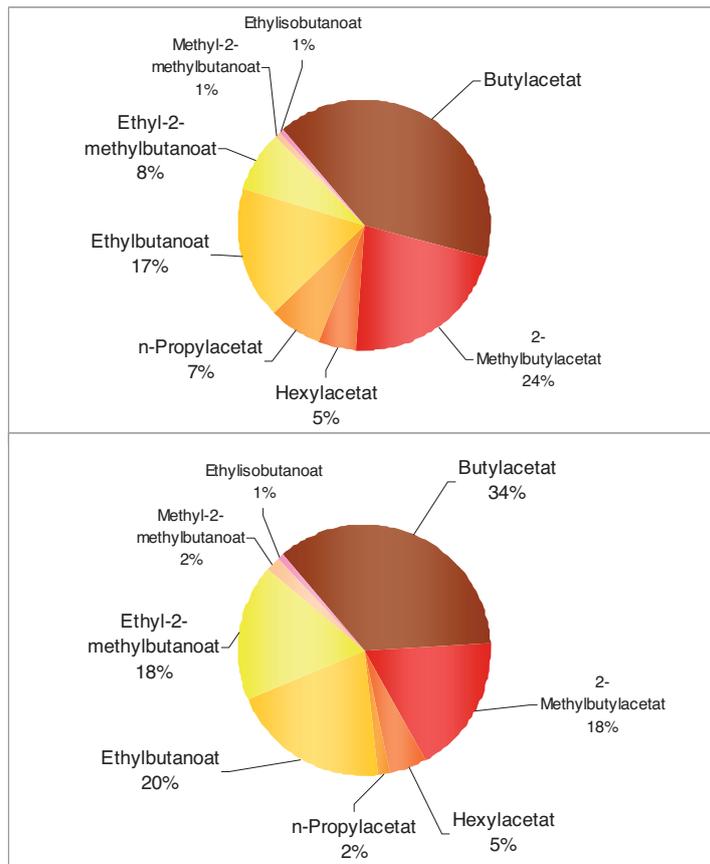
Nach neunmonatiger Lagerung bei 20 °C machen die Aldehyde quantitativ nur noch einen Anteil von 13 % an der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole aus, der Anteil der Alkohole steigt auf 87%. In anderen Säften mit höheren Ausgangsgehalten an Aldehyden sind noch deutlichere Verschiebungen der Anteile zu beobachten.

Auch die im Apfelsaft enthaltenen Ester verhalten sich nicht exakt gleich. So werden für die Ester der Essigsäure sehr viel schnellere Abbauraten ermittelt als für die Ester der Buttersäure und 2-Methylbuttersäure. Die unterschiedlichen Abbaugeschwindigkeiten führen zu einer deutlich veränderten Zusammensetzung der Gesamtester und damit auch des Summenparameters Summe der Ester (ohne Butylacetat). Direkt nach der Abfüllung machen die Ester der Essigsäure 75 % der gesamt in diesem Apfelsaft enthaltenen Ester aus. Nach neunmonatiger Lagerung ist, bedingt durch den schnelleren Abbau, der Anteil der Acetate auf 60 % gesunken (Abbildung 3-36).

Durch die Verschiebung der Anteile der einzelnen Aromastoffe an den Summenparametern verändert sich auch der vermittelte Aromaeindruck stark.

Dies ist insbesondere in der Summe der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole von Relevanz, da die Aldehyde, insbesondere Hexanal, deutlich niedrigere Geruchsschwellenwerte aufweisen als die korrespondierenden Alkohole. So kann sich trotz gleichbleibendem Gehalt des Summenparameters der vermittelte sensorische Eindruck stark verändern.

Im Fall der Summe der Ester kann der Aromaeindruck trotz eines deutlich gesunkenen Gesamtwertes noch recht intensiv sein, da sich die aromaintensivsten Verbindungen (Ethyl-2-methylbutanoat, Ethylbutanoat) am vergleichsweise langsamsten abbauen.

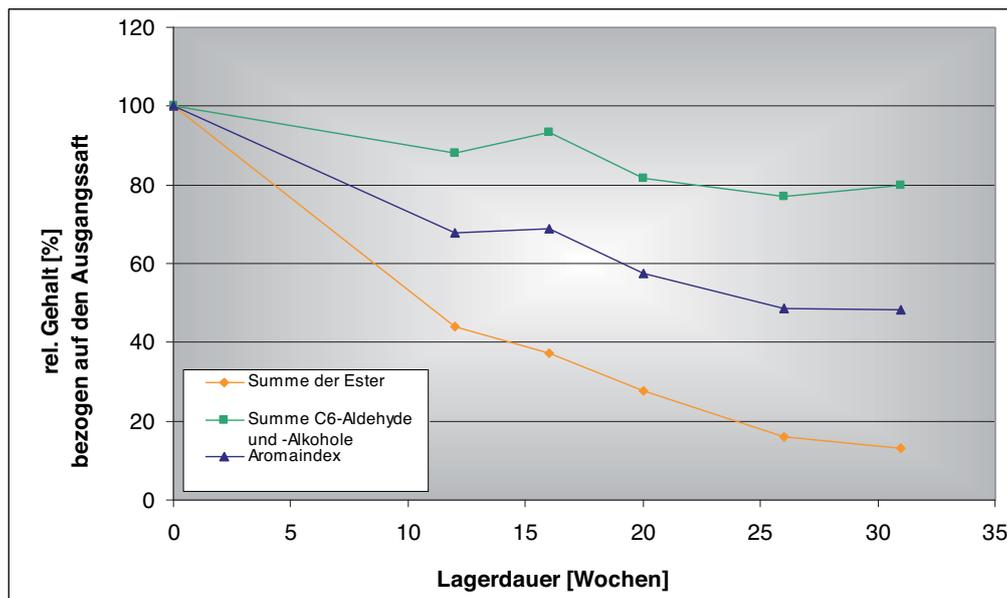


**Abbildung 3-36** Anteile der Ester Butylacetat, 2-Methylbutylacetat, Hexylacetat, n-Propylacetat, Ethylbutanoat, Ethyl-2-methylbutanoat, Methyl-2-methylbutanoat und Ethylisobutanoat am Gesamtestergehalt eines Apfelsaftes aus Konzentrat direkt nach Abfüllung (oben) und nach 9 Monaten Lagerung bei 20 °C in PET.

### 3.6.2.2 Lagerversuche bei Warmlagerung

Der Abbau der Aromastoffe während der Lagerung ist sehr stark von der Lagertemperatur abhängig. Abbildung 3-37 verdeutlicht dies am Beispiel desselben Apfelsaftes, dessen Aromastoffgehaltsveränderungen bereits bei der Lagerung bei 20 °C (Abbildung 3-30) beobachtet wurden. Bei 40 °C verläuft der Abbau der Aromastoffe mehr als doppelt so schnell wie bei 20 °C.

Nach 30-wöchiger Lagerung bei 40 °C sind nur noch 16% der ursprünglich enthaltenen Estergehalte verblieben. Durch die starke Abnahme der Gehalte an Estern sinkt der Aromaindex über den Zeitraum von sieben Monaten um 52% auf 48% des ursprünglich enthaltenen Wertes. Der Abbau der C<sub>6</sub>-Aldehyde und -Alkohole scheint weitestgehend unabhängig von der Temperatur zu sein. Der nach achtmonatiger Lagerung enthaltene Anteil entspricht in etwa dem, der auch bei einer Lagertemperatur von 20 °C ermittelt wurde.

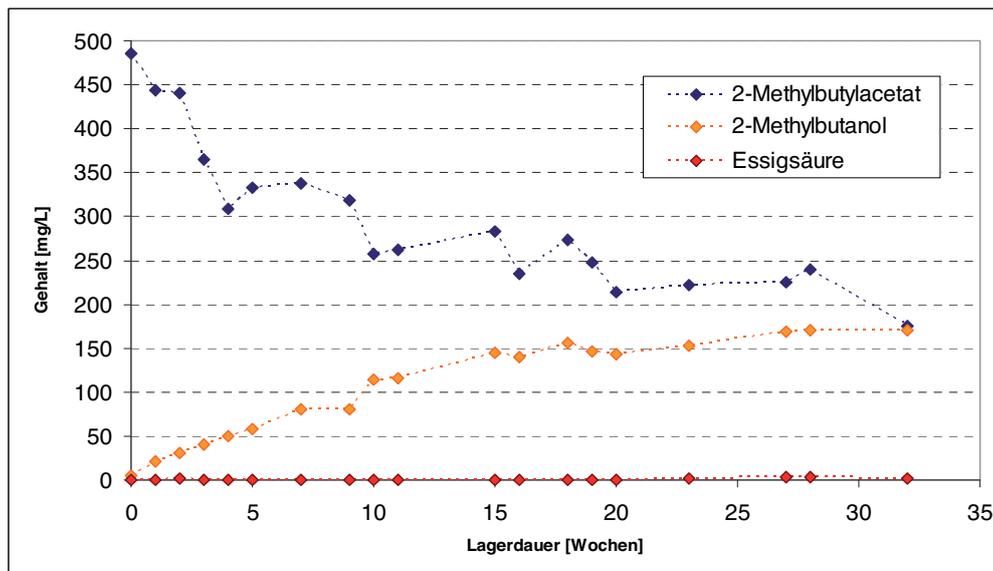


**Abbildung 3-37** Veränderungen der Aromastoffgehalte von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat bei Lagerung bei 40 °C in TetraPak

Die Temperaturabhängigkeit der Abbauraten ist von enormer Bedeutung für die betriebliche Praxis. Durch sachgerechte, möglichst kühle Lagerung können somit Abbauprozesse verlangsamt und die Qualität des Produktes erhalten werden.

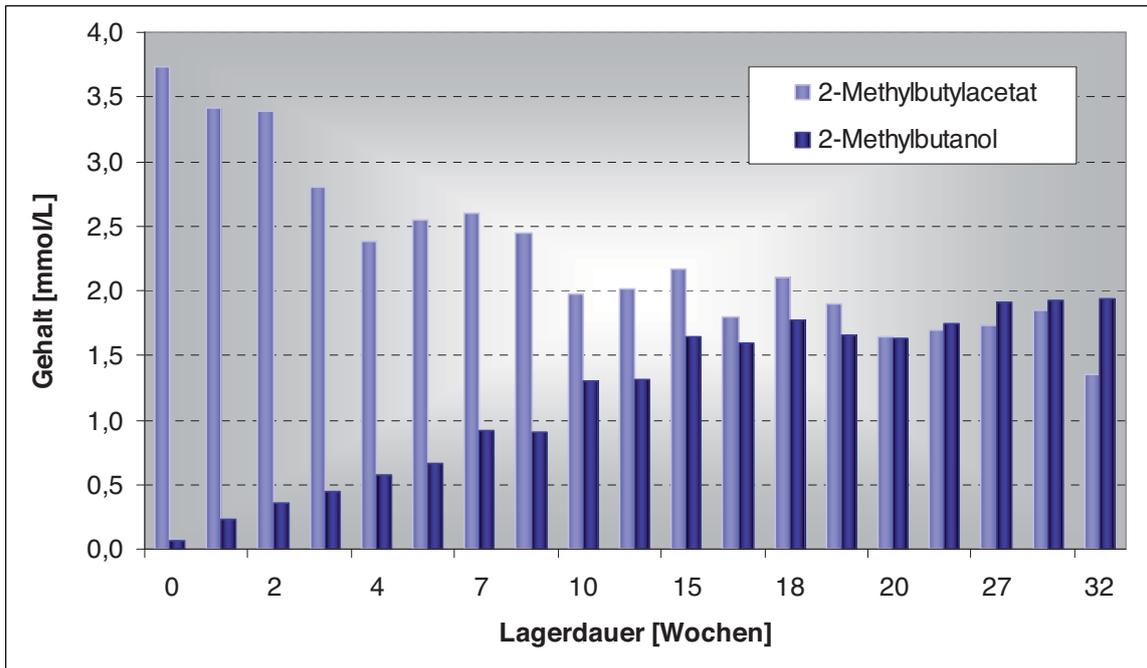
### 3.6.2.3 Untersuchungen von Abbaureaktionen anhand einer Modell-Matrix

Zur eingehenden Untersuchung, welche Abbaureaktionen für die sinkenden Estergehalte in Apfelsäften während der Lagerung in Frage kommen, werden Betrachtungen an Modell-Lösungen vorgenommen. Die Modell-Lösungen werden durch Verdünnung eines Apfelsaftkonzentrates auf Saftstärke und Versetzen mit bekannten Mengen an ausgewählten Aromastoffen hergestellt. Vorab wird sichergestellt, dass das Apfelsaftkonzentrat keinerlei Restgehalte an Aromastoffen enthält, die die Ergebnisse verfälschen könnten. In allen Modell-Lösungen korreliert der sinkende Estergehalt mit einem steigenden Gehalt des korrespondierenden Alkohols. Aus den Gehalten der korrespondierenden Säuren können keine Informationen gewonnen werden. Die ermittelten Gehalte schwanken sehr stark und können in den gebildeten Mengen nicht in ausreichender Verlässlichkeit bestimmt werden.



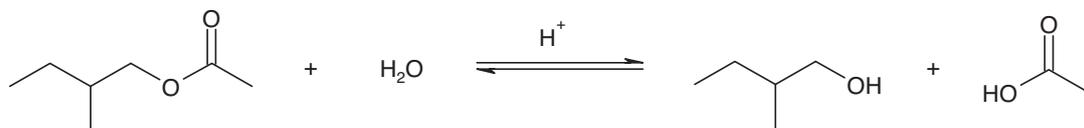
**Abbildung 3-38** Veränderungen der Gehalte an 2-Methylbutanol und 2-Methylbutylacetat in einer Modell-Lösung

In einem Apfelsaftkonzentrat, das mit einer genau bekannten Menge 2-Methylbutylacetat versetzt wurde, ist im Verlauf der Lagerung eine deutliche Abnahme des Gehaltes an 2-Methylbutylacetat auszumachen (Abbildung 3-38). Im Gegenzug steigt der Gehalt an 2-Methylbutanol stetig an.



**Abbildung 3-39** Veränderungen der Gehalte an 2-Methylbutanol und 2-Methylbutylacetat in einer Modell-Lösung

Die Auftragung der molaren Gehalte (Abbildung 3-39) belegt einen nahezu stöchiometrischen Reaktionsverlauf. Nach 16 Wochen hat sich die 2-Methylbutylacetat-konzentration um 1,9 mmol/L reduziert. Im gleichen Zeitraum wurden 1,6 mmol/L 2-Methylbutanol gebildet. Dies legt nahe, dass Ester im sauren Milieu des Apfelsaftes mit der Zeit zu Alkohol und Säure säurekatalysiert hydrolysiert werden. (Abbildung 3-40).



**Abbildung 3-40** Gleichgewichtsreaktion der sauren Esterhydrolyse von 2-Methylbutylacetat

## 4 Ausblick

Mit dem Aromaindex-Modell wurde ein aussagekräftiges Modell zur Beschreibung des Rearomatisierungsgrades von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat entwickelt. Das Modell ist in der Lage, sortenbedingte Typprägungen auszugleichen und eine Aussage über den Gehalt an typischen Aromastoffen des Apfelsaftes im Vergleich zu einem durchschnittlichen Apfelsaft zu ermöglichen. Mit der Bewertung des Apfelsaftaromas anhand dieses gewichteten Parameters ist im Zusammenspiel mit der Sensorik eine Abgrenzung von ausreichend und nicht ausreichend rearomatisierten Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat in der Mehrzahl aller Fälle möglich.

Sowohl der RSK-Werte-Ausschuss des VdF als auch eine Projektgruppe der Arbeitsgruppen „Aromastoffe“ und „Fruchtsaft und fruchtsafthaltige Getränke“ der Lebensmittelchemischen Gesellschaft in der GDCh haben den Aromaindex als zweckmäßigen Parameter zur Beurteilung der Rearomatisierung von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat anerkannt und Mindestwerte beschlossen bzw. empfohlen (Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie 2010). Demnach entspricht unter Berücksichtigung der analytischen Toleranzen ein Aromaindex von 150 den Mindestanforderungen, die an einen ausreichend rearomatisierten Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat zu stellen sind.

Die quantitative Aromenanalytik in Hinblick auf eine ausreichende Rearomatisierung ist bislang jedoch eine rein deutsche Angelegenheit. In anderen Mitgliedsstaaten der EU dient die Aromenanalytik lediglich als probates Mittel zur qualitativen Authentizitätsprüfung. Die „zumindest gleichartigen analytischen Eigenschaften“ werden anhand der Hauptinhaltsstoffe, also Zucker, Säuren und Mineralstoffe untersucht und nicht auf die Minorkomponenten ausgeweitet ausgelegt.

Mit Inkrafttreten der geplanten Änderung der EU-Richtlinie 2001/112/EG über Fruchtsäfte und bestimmte gleichartige Erzeugnisse für die menschliche Ernährung wird die bestehende Fruchtsaftrichtlinie in wichtigen Punkten grundlegende Änderungen erfahren: Zum einen wird eine Möglichkeit zur Aromatisierung von Fruchtsäften gemäß Anlage 1 Nr. 1 a) FruchtsaftV eingeräumt. Diese Aromatisierung ist zwar eingeschränkt auf Aromen, die mit geeigneten physikalischen Verfahren aus Früchten derselben Art gewonnen wurden, stellt jedoch eine deutliche Ausweitung der bisher gültigen Regelung dar, die lediglich die Rückführung von im Prozess abgetrennten Aromastoffen zu dem-

selben Saft gestattete. Ob bei Nutzung dieser Option der Aromatisierung weiterhin die Bezeichnung „Direktsaft“ möglich ist, bleibt dahingestellt. Zum anderen wird in dem Entwurf zur Änderung der Fruchtsaftrichtlinie der bisherige Passus, dass ein Fruchtsaft aus Fruchtsaftkonzentrat im Vergleich zu einem durchschnittlichen, aus Früchten derselben Art gewonnenen Direktsaft zumindest gleichartige organoleptische und analytische Eigenschaften aufweisen muss, durch die Formulierung *„Der Saft wird mit geeigneten Verfahren hergestellt, um die wesentlichen physikalischen, chemischen, organoleptischen und nährstoffbezogenen Merkmale eines durchschnittlichen, aus Früchten derselben Art hergestellten Saftes zu erhalten“* ersetzt. Aus dieser Neuformulierung ist die Forderung nach einer analytischen Gleichartigkeit hinsichtlich des Aromastoffgehaltes nicht unmittelbar abzuleiten. Der Gesetzgeber gibt zu verstehen, dass keine Standardisierung bis hin zu den Minorkomponenten, wie u.a. den Aromastoffen, gefordert wird, sondern lediglich die wesentlichen Merkmale wiederherzustellen sind. In wie weit die Aromastoffgehalte den wesentlichen Merkmalen zugezählt werden müssen und können, wird mit Sicherheit Gegenstand weiterführender Diskussionen sein. Generell wird es nach Inkrafttreten der geplanten Änderung der Fruchtsaftrichtlinie jedoch keine Verpflichtung zur Rearomatisierung mehr gegeben. Durch die Formulierung *„Aroma, Fruchtfleisch und Zellen, die mit geeigneten physikalischen Mitteln aus derselben Fruchtart gewonnen wurden, dürfen dem Saft hinzugefügt werden“* ist die Rearomatisierung von Fruchtsäften aus Fruchtsaftkonzentrat nach dem Änderungsentwurf der Fruchtsaftrichtlinie optional.

In Deutschland hat sich nicht zuletzt aufgrund der seit Jahren geführten Diskussionen um den „richtigen“ Grad der Rearomatisierung die Restauration des Aromas von Apfelsäften aus Apfelsaftkonzentrat derart etabliert, dass der Aromaindex zur Beurteilung des Gehalts an Aromastoffen auch über den Ablauf der derzeitigen Richtlinie hinaus Bestand haben wird. In wie weit sich die Forderung nach Rearomatisierung auch in anderen Nationen durchsetzen wird, bleibt abzuwarten.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Material

#### 5.1.1 Untersuchungsmaterial

##### 5.1.1.1 Früchte

Die Äpfel, die im Labormaßstab zu sortenreinen Apfeldirektsäften verarbeitet wurden, stammten zum überwiegenden Teil aus dem Mostobstanbau Schwechow in Mecklenburg. Weitere Sorten wurden aus dem Frischfruchtmarkt und dem Einzelhandel bezogen. Tabelle 7-6 im Anhang gibt einen vollständigen Überblick über die untersuchten Apfelsorten, ihre Herkunft sowie die Anzahl der zu unterschiedlichen Zeitpunkten und Bedingungen aus ihnen hergestellten Apfeldirektsäfte.

Ergänzend wurden Apfeldirektsäfte aus Streuobst bunter Sortenmischungen gepresst. Die Streuobstäpfel stammten von unterschiedlichen Anbauflächen im Weserbergland und Ostwestfalen-Lippe.

##### 5.1.1.2 Halbwaren

Alle untersuchten industriellen Halbwaren, wie Aromarestaurationswasserphasen, Apfelsaftkonzentrate, Sirupansätze und Säfte stammten aus der Produktion der Firma WeserGold Getränke GmbH & Co. KG, Rinteln, bzw. aus der Produktion der weiteren Produktionsstätten der RiHa-Getränkegruppe. Alle Halbwaren waren gesicherten Ursprungs und wurden nach Guter Herstellungspraxis erzeugt.

##### 5.1.1.3 Handelswaren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Fertigwaren verschiedener deutscher und europäischer Hersteller untersucht. Diese wurden im Einzelhandel erworben. Alle Fertigwaren wurden innerhalb des angegebenen Mindesthaltbarkeitsdatums untersucht. Die Firma WeserGold Getränke GmbH & Co. KG stellte zahlreiche Fertigwaren für Lagerversuche zur Verfügung.

### 5.1.2 Referenzmaterial

Die zur Kalibrierung verwendeten Referenzsubstanzen stammten von den Firmen SAFC Supply Solutions<sup>TM</sup>/ Sigma Aldrich (Steinheim), Fluka (Deisenhofen) und Merck (Darmstadt). Eine Standardlösung der Verbindung (Z)-3-Hexenal im Lösungsmittel Triacetin wurde von der Firma Symrise (Holzminden) zur Verfügung gestellt.

Die Reinheitsgrade der Referenzsubstanzen, so wie die jeweils zur Quantifizierung verwendeten Zielmassen sind Tabelle 7-13 im Anhang zu entnehmen. Ebenso sind dort die Retentionszeiten unter den Bedingungen der Gaschromatographie-Massenspektrometrie bei Flüssigaufgabe (s. 5.2.1.1) angegeben.

### 5.1.3 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Merck (Darmstadt), Sigma Aldrich (Steinheim) und Roth (Karlsruhe) bezogen. Alle eingesetzten Lösungsmittel waren von p.A.-Qualität.

Die Reinstgase wurden von der Firma Linde (Unterschleißheim) bezogen.

## 5.2 Geräte

### 5.2.1 Gaschromatographie

Gaschromatograph:	Agilent Technologies 6890 N
Autosampler:	Gerstel MPS 2XL-Twister
Kapillarsäule:	BGB 174 (50% 2,3-diacetyl-6- <i>tert.</i> -butyldimethylsilyl- $\beta$ -cyclodextrin dissolved BGB-1701 (14% cyanopropylphenyl-, 86% Methylpolysiloxan) 30m x 0,25 mm ID, Filmdicke 0,25 $\mu$ m Fa. BGB Analytik, Rothenburg, Schweiz
Trägergas:	Helium 5.0; Fluss 1 mL/ min (constant flow)

**5.2.1.1 Flüssigaufgabe**

Injektor:	Split/Splitless- Injektor; Split 1:10, Temperatur 240 °C, Druck 0,48 bar
Injektionsvolumen:	1 µL
Temperaturprogramm:	Starttemperatur 40 °C, 5 min isotherm, 2 °C/min auf 80 °C, 2,5 °C/min auf 160 °C, 3 °C/min auf 200 °C, 8 °C/min auf 220 °C, 220 °C 7,17 min isotherm (Gesamtlaufzeit 80.00 min)
Lösungsmittelausblendung:	8 Minuten

**5.2.1.2 Headspace**

Injektor:	Split/Splitless- Injektor; Split 1:10, Temperatur 240 °C, Druck 0,48 bar
Injektionsvolumen:	2 mL
Headspaceparameter:	Inkubationstemperatur 60 °C, Inkubationszeit 10 min, Spritzentemperatur 70 °C
Temperaturprogramm:	Starttemperatur 30 °C, 2 °C/min auf 90 °C, 8 °C/min auf 220 °C, 220 °C 8,75 min isotherm (Gesamtlaufzeit 55.00 min)
Lösungsmittelausblendung:	2 Minuten

**5.2.1.3 Stir-Bar Sorptive Extraction**

Injektor:	Thermodesorptionseinheit (TDU) (Fa. Gerstel)
Modus:	Solvent Vent; Vent flow 50 mL/min, Purge flow 10 mL/min
Kryofokussierung:	KAS4 (Fa. Gerstel) Equilibration time: 0,5 min Initial time: 0,1 min Temperaturprogramm: -36 °C// 12 °C/min// 250 °C 3 min
Thermodesorption:	Temperaturprogramm: 30 °C// 720 °C/min// 240 °C 5 min Transfertemperatur: 250 °C
Temperaturprogramm:	s. 5.2.1.1

### 5.2.2 Massenspektrometrie

Massenspektrometer:	Agilent Technologies 5975B inert XL MSD
MS-Modus:	Scan/ SIM
Ionisationsmodus:	Elektronenstoßionisation (EI)
MS-Quad-Temperatur:	150 °C
MS-Source-Temperatur:	230 °C
Transferline-Temperatur:	250 °C
Massenbereich:	30 – 350 <i>m/z</i>

Die GC-MS-Datenaufnahme erfolgte mittels der Software Gerstel Maestro Chem Station. Die Auswertung wurde mit der Software Enhanced Chem Station Data Analysis von der Firma Agilent Technologies durchgeführt.

### 5.2.3 Sonstige Geräte

Waagen:	Mettler AE 200 Analysenwaage Mettler PE 3600
Mühle:	Stephan UM 5 universal
Hydraulische Membranpresse	
Kryostat:	VWR Modell 1182 A; Kühlmittel Diethylenglykol
Wasserbad	
Magnetrührer	
Heizpilze	
Temperaturleistungsregler:	Fa. Barnstead Electrothermal
Gerstel Tube Conditioner TC 2	
Gerstel Cryostatic Cooling Device	
Kryostat:	Haake EK 90/ GE
Gerstel Controller 505	
Refraktometer	ATAGO RX 5000
Titratoren	Mettler Toledo T70 mit Rondo 60

diverse Pipetten, Multipetten und Eppendorf-Hubpipetten

## 5.3 Methoden

### 5.3.1 Safftherstellung im Labormaßstab

Für die Herstellung der Apfelsäfte im Labormaßstab werden die Äpfel geviertelt und anschließend mit der Mühle Stephan UM 5 universal zu einer Maische mit einer Korngröße von 3 bis 5 mm verarbeitet. Nach einer Maischestandzeit von 15 Minuten wird der Saft mittels einer hydraulischen Membranpresse bei einem Pressdruck von 4-5 bar abgepresst. Der Saft wird in dicht schließende 250 mL-Gewindeflaschen aus Glas gefüllt und zur Enzyminaktivierung schonend pasteurisiert. Dazu wird der Saft ca. 10 min bei 96 °C in ein Wasserbad gestellt, bis eine Innentemperatur von > 85 °C erreicht ist. Nach einer Minute Haltezeit wird der Saft mit kaltem Wasser schnell heruntergekühlt. Durch dieses optimierte Verfahren können Verluste an flüchtigen Inhaltsstoffen während der Herstellung der Saftproben minimiert bzw. ausgeschlossen werden.

### 5.3.2 Probenaufarbeitung

#### 5.3.2.1 Direkte Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die direkte Flüssig-Flüssig-Extraktion der Apfelsaftrestaurationsaromen mit organischem Lösungsmittel erfolgt im Spitzkolben oder alternativ im Scheidetrichter.

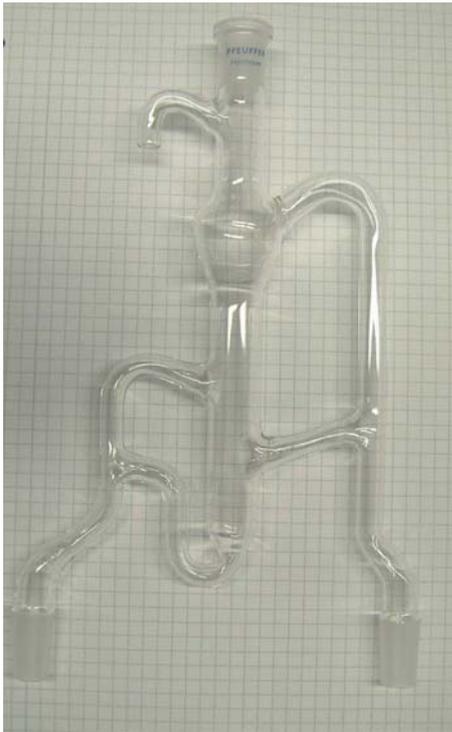
2 mL des wässrigen Apfelsaftrestaurationsaromas werden in einen 25 mL-Spitzkolben pipettiert. Dazu gibt man 100 µL einer methanolischen Nonansäuremethylester-Lösung ( $c = 200 \text{ mg/L}$ ) und 100 µL einer methanolischen Ethyl-3-methylbutanoat-Lösung ( $c = 200 \text{ mg/L}$ ) als interne Standards. Nach intensiver Vermischung von Probe und Standards werden 10 mL eines Pentan-Diethylether-Gemisches (1:1, v:v) als Extraktionsmittel zugefügt.

Der Spitzkolben wird fest verschlossen und 20 Sekunden kräftig geschüttelt. Nach Ausbildung einer deutlichen Phasentrennung wird die obere Phase in einen 25 mL-Rundkolben dekantiert und über Natriumsulfat getrocknet. Über einen Glastrichter wird die getrocknete Extraktionsmittelphase in einen 10 mL-Spitzkolben mit Marke bei 1 mL dekantiert und an einer Vigreuxkolonne bei 50 °C im Wasserbad auf 1 mL eingengt. Der Extrakt wird in ein GC-Schraubvial überführt und 1 µL davon zur gaschromatographischen Bestimmung eingesetzt.

### 5.3.2.2 Simultane Destillation-Extraktion (SDE)

Die Simultane Destillation-Extraktion wird in einer modifizierten Mikro-Apparatur nach Likens und Nickerson (Gesamthöhe ca. 23 cm, Abbildung 5-1) durchgeführt.

Nach Justierung der Apparatur im Stativ wird in den mit ca. 5 mL demineralisiertem Wasser befüllten Lösungsmittelabscheider ein mit Diethylenglykol gekühlter Kühlfinger (-8°C) eingesetzt. Auf der Seite des höheren Überlaufes (Abbildung 5-1 rechts) befestigt man einen mit 15 mL Extraktionsmittel (Pentan-Diethylether, 1:1, v:v) befüllten 25 mL-Rundkolben. Auf der Seite des niedrigeren Überlaufes wird die Probenlösung angesetzt. Zur Extraktion werden je nach Beschaffenheit und Aromastoffgehalt der Probe 100 bis 150 mL Saft oder Aromaverdünnung eingesetzt. Das Probenvolumen wird mit je 100 µL einer methanolischen Nonansäuremethylester-Lösung ( $c = 200 \text{ mg/L}$ ) und 100 µL einer methanolischen Ethyl-3-methylbutanoat-Lösung ( $c = 200 \text{ mg/L}$ ) als internen Standards



**Abbildung 5-1** Mikro-SDE-Apparatur

versetzt. Die Apparatur sollte leicht geneigt in Richtung der Extraktionsmittel-Seite justiert werden, um eine klare Phasentrennung und einen kontinuierlichen Kreislauf des Extraktionsmittels zu gewährleisten. Der Lösungsmittelkolben wird mit einem Wasserbad (48 °C) erwärmt, die Probenkolben werden durch über Leistungsregler kontrollierbare Heizpilze bis zum Sieden erhitzt.

Ab Siedebeginn des Saftes wird die Destillation über 1:45 h geführt. Nach Ende der Destillation wird die gesamte organische Phase in den 25 mL-Kolben dekantiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösungsmittelphase wird in einen 10 mL-Spitzkolben mit Marke bei 1 mL dekantiert und bei 50 °C im Wasserbad auf 1 mL eingengt. Der Extrakt wird in ein GC-Schraubvial überführt und 1 µL davon zur gaschromatographischen Bestimmung eingesetzt.

### 5.3.2.3 Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE)

Die SAFE-Destillationsapparatur wird durch Anlegen eines Unterdrucks evakuiert. Der Probenkolben wird mittels Wasserbad auf 30 °C temperiert, der Kolben, in dem das Destillat aufgefangen werden soll, wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Durch ein Ventil (Tropftrichter) wird die Probe, die zuvor mit 100 µL einer methanolischen Nonansäuremethylester-Lösung (c = 200 mg/L) und 100 µL einer methanolischen Ethyl-3-methylbutanoat-Lösung (c = 200 mg/L) als internen Standards versetzt wurde, vorsichtig portionsweise in den temperierten Kolben eingelassen. Nach Beendigung der Probenzugabe wird die Destillation noch über 20 Minuten weitergeführt.

Das wässrige Destillat wird anschließend dreimal mit einem Pentan-Diethylether-(1:1, v:v)-Gemisch als Extraktionsmittel im Scheidetrichter ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und auf 1 mL eingengt. Der Extrakt wird in ein GC-Schraubvial überführt und 1 µL davon zur gaschromatographischen Bestimmung eingesetzt.

### 5.3.2.4 Headspace

Ohne vorhergehende Aufarbeitung werden 10 mL Saft oder Aromaverdünnung in ein 20 mL-Headspace-Vial pipettiert und mit 50 µL einer methanolischen Ethyl-3-methylbutanoat-Lösung (c = 200 mg/L) als internem Standard versetzt. Probe und Standard werden gründlich vermischt und in das Proben tray zur Headspace-Aufgabe gestellt.

### 5.3.2.5 Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE; Gerstel-Twister™) mit anschließender Thermodesorption

Ohne vorhergehende Aufarbeitung werden 10 mL Saft oder Aromaverdünnung in ein 20 mL-Headspace-Vial pipettiert und mit exakt 50 µL einer methanolischen Nonansäuremethylester-Lösung (c = 200 mg/L) und 50 µL einer methanolischen Ethyl-3-methylbutanoat-Lösung (c = 200 mg/L) als internen Standards versetzt. Dazu wird ein konditionierter Twister™ gegeben und das Vial fest verschlossen. Anschließend wird eine Stunde bei 720 rpm auf der Rührplatte gerührt. Nach dem Rühren wird der Twister mit einem Magnetrührfisch und einer Pinzette aus der Probe genommen, mit deminerali-

siertem Wasser abgespült und mit einem fusselfreien Papiertuch trocken getupft. Der Twister wird in ein TDU-Desorptionsröhrchen gegeben, dieses fest verschlossen und in das Proben tray für die Twister-Desorption gestellt.

### 5.3.3 Identifizierung und Quantifizierung

Die **Identifizierung** der enthaltenen Aromastoffe erfolgt gaschromatographisch-massenspektrometrisch mit Hilfe authentischer Referenzsubstanzen (s. 5.1.2) durch Abgleich von Retentionszeiten und Massenspektren. Zur Identifizierung nicht kalibrierter Substanzen stand die Spektren-Bibliothek NIST MS Search 2.0 zur Verfügung.

Die **Quantifizierung** wird über substanzspezifisch ermittelte Responsefaktoren vorgenommen, bzw. über im Auswertungsprogramm hinterlegte Kalibriergeraden, die die Response-Ratio über die Amount-Ratio auftragen. So wird anhand der Peakfläche des internen Standards in Bezug auf die Peakfläche des Analyten die Konzentration des Analyten ermittelt.

### 5.3.4 Weitere Methoden

Die Bestimmung der (gelösten) Trockensubstanz erfolgt refraktometrisch gemäß IFU-Analysenmethode Nr. 8.

Die titrierbaren Säuren (Gesamtsäure) wurden nach IFU-Methode Nr. 3 potentiometrisch mittels 0,1N Natronlauge bestimmt.

## 6 Literatur

Aendekerk, Raymond, Betriebswirtschaftliche Aspekte des Hochstammobstbaus, INTEREG II – Grenzüberschreitende Förderung 2003, [http://www.nabu-saar.de/sot/SOBetriebswirtschaftRaymond\\_Aendekerk.pdf](http://www.nabu-saar.de/sot/SOBetriebswirtschaftRaymond_Aendekerk.pdf), zuletzt besucht am 13.02.2011.

AIJN-Guideline: Restoration Aroma for Fruit Juices and Certain Similar Products as defined in Directive 2001/112.

AIJN-Reference Guidelines, verfügbar unter [www.aijn.org](http://www.aijn.org), zuletzt besucht am 23.06.2010.

Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB L 00.00 -106, Bestimmung der Konzentrationen und Enantiomerenverhältnisse chiraler Aromastoffe in Lebensmitteln, Stand 2006.

Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute, AGÖF-Orientierungswerte für flüchtige organische Verbindungen in der Raumluft, [http://agoef.de/oewerte/photoarchiv/pdfs/AGOEF\\_Orientwerte](http://agoef.de/oewerte/photoarchiv/pdfs/AGOEF_Orientwerte), Fassung 10.10.2008

Arbeitsgruppe "Fruchtsäfte und fruchthaltige Getränke" der GDCh, Beurteilung des Saftgehaltes niedersafthaltiger Getränke, *Der Mineralbrunnen* **1979**, 29, 126-132.

Arthur, C.L.; Pawliszyn, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.* **1990**, 62 (19), 2145-2148.

Baier, H.; Toran, J. Teil 1. Aromagewinnung und Eindampfung mit konventionellen ein- und mehrstufigen Anlageschaltungen, *Getränkeindustrie* 39 (2), **1985**, 101- 108.

Baltes, W. *Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag Berlin, 5. Auflage, **2000**.

Bartsch, A.; Hammerschmidt, F.-J. Separation of fragrance materials from perfumed consumer products, *Perfum. & Flavor.* **1993**, 18 (3), 41-48.

Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag, Berlin, 6. Auflage, 2008.

- Bohne, G. Da geht dem Sauerstoff die Puste aus. Entgasungssysteme und Karbonisieranlagen, *Getränkeindustrie*, 58 (10), **2004**, 62-64.
- Bolenz, S. *Bewertung und Optimierung der Aromagewinnung aus Fruchtsäften durch Verdampfung*; Verlag Ulrich E. Grauer: Wendlingen, 1993.
- Boulanger, R.; Crouzet, J. Changes of volatile compounds during heating of Bacuri pulp, *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49, 5911- 5915.
- Brodesser, J.; Schöler, H.F. Die Analyse von polychlorierten Biphenylen in Wasser im ng/L -Bereich, *Vom Wasser* **1989**, 72, 145-150.
- Bucher; Bucher HPX 5005 iP; [http://www.bucherunipektin.com/download/test/FL-PRO-Bucher\\_HPX\\_5005\\_iP-DE-BGN200802.pdf](http://www.bucherunipektin.com/download/test/FL-PRO-Bucher_HPX_5005_iP-DE-BGN200802.pdf), zuletzt besucht am 25.11.2010
- Buchli, J. *Die Aromagewinnung aus Fruchtsäften durch Strippen mit Brühdampf*, Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich Nr. 7306, 1983.
- Buttery, R.G.; Seifert, R.M.; Guadagni, D.G.; Ling, L.C. Characterization of additional volatile components of tomato, *J. Agric. Food Chem.* **1971**, 19, 524-529.
- Buttery, R.G.; Teranishi, R.; Flath, R.A.; Ling, L.C. Identification of additional tomato paste volatiles, *J. Agric. Food Chem.* **1990**, 38, 792-795.
- Christmann, M. Die „Spinning cone column“ – Segen oder Fluch? *Schweiz. Z. Obst-Weinbau* **2006**, 142(5), 6-9.
- Codex General Standard for Fruit Juices and Nectars (CODEX STAN 247-**2005**).
- Daniel, M.A.; Puglisi, C.J.; Capone, D.L.; Elsey, G.M.; Sefton, M.A. Rationalizing the formation of damascenone: synthesis and hydrolysis of damascenone precursors and their analogues, in both aglycone and glycoconjugate forms, *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 9183-9189.
- Degenbeck, M. Maschinelle Streuobsternte – Was gibt es Neues auf dem Markt?, *Veitshöchheimer Berichte aus der Landespflege*, **2006**, 98, 63-65. [http://www.lwg.bayern.de/landespflege/landschaftspflege/22227/masch\\_neu.pdf](http://www.lwg.bayern.de/landespflege/landschaftspflege/22227/masch_neu.pdf), zuletzt besucht am 20.02.2011.

- Deutscher Wetterdienst, Klimadaten Monatswerte Station Schwerin; [http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwwwDesktop?nfpb=true&windowLabel=T82002&urlType=action&pageLabel=dwdwww\\_klima\\_umwelt\\_klimadaten\\_deutschland](http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwwwDesktop?nfpb=true&windowLabel=T82002&urlType=action&pageLabel=dwdwww_klima_umwelt_klimadaten_deutschland), zuletzt besucht am 20.10.2010
- Di Cesare, L.F.; Polesello, A. Anwendung apolarer Sorptionsmittel für die Gewinnung von Fruchtsaftaroma, Teil 1: Bewertung der Materialien mit Hilfe von Modell-Lösungen, *Fluess. Obst* **1987**, 54, 204-210.
- Dietrich, A.; Maas, B.; Karl, V.; Kreis, P.; Lehmann, D.; Weber, B.; Mosandl, A. Stereoisomeric Flavor Compounds Part LV: Stereodifferentiation of some chiral volatiles on Heptakis(2,3-di-O-acetyl-6-O-tert-butylidimethylsilyl)- $\beta$ -cyclodextrin, *J. High Res. Chrom.* **1992**, 15, 176-179.
- Dietrich, H.; Gierschner, K.; Pecoroni, S.; Zimmer, E.; Will, F. Neue Erkenntnisse zu dem Phänomen der Trübungsstabilität – Erste Ergebnisse aus einem laufenden Forschungsprogramm, *Fluess. Obst* **1996**, 63, 7-10.
- Dimick, P.S.; Hoskin, Review of apple flavor – State of the art, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1983**, 18, 387-409.
- Dittrich, H.H. Mikroorganismen als Schädlinge in Frucht- und Beerensäften, *Fluess. Obst* **1978**, 32, 526-534.
- Dixon, J., Hewett, E. Factors affecting apple aroma - flavour volatile concentration: a review, *N Z J. of Crop and Hortic. Sci.*, **2000**, 28, 155-173.
- Drawert, F.; Heimann, W.; Emberger, R.; Tressl, R. Über die Biogenese von Aromastoffen bei Pflanzen und Früchten. IV. Mitteilung: Bildung der Aromastoffe des Apfels im Verlauf des Wachstums und bei der Lagerung. *Z. Lebensmittel-Untersuch. u. -Forsch.* **1969**, 140, 65-88.
- Ebeler, S.E. Enantiomeric analysis as a tool for authentication of food and beverages, in *Authentication of Food and Wine*; Ebeler, S.E.; Takeoka, G.R.; Winterhalter, P. (Eds.), ACS Symp. Ser. 952, American Chemical Society: Washington, DC, 2007, 39-49.

- Eisenbrand, G., Schreier, P. (Hrsg.) *Römpp Lexikon Lebensmittelchemie*, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1995, 9. Auflage.
- Eiß, S. *Studien über technologiebedingte Veränderungen der Aromaprofile von Fruchtsäften*, Dissertation, Universität Würzburg, 2007.
- Engel, K.H.; Tressl, R. Formation of aroma compounds from nonvolatile precursors in passion fruit *J. Agric. Food Chem.* **1983**, 31, 998-1002.
- 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.* **1999**, 209, 237-241.
- Entwurf für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 2001/112/EG des Rates über Fruchtsäfte und bestimmte gleichartige Erzeugnisse für die menschliche Ernährung, 2010/0254 (COD); [http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga\\_doc?smartapi!celexplus!prod!DocNumber&lg=EN&type\\_doc=COMfinal&an\\_doc=2010&nu\\_doc=0490](http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexplus!prod!DocNumber&lg=EN&type_doc=COMfinal&an_doc=2010&nu_doc=0490)
- EU-Richtlinie 2001/112/EG vom 20. Dezember 2001 über Fruchtsäfte und bestimmte gleichartige Erzeugnisse für die menschliche Ernährung, zuletzt geändert am 14.08.2009 ABI. EG Nr. L212 S.42
- Fellman, J.K.; Miller, T.W.; Mattinson, D.S. Factors that influence biosynthesis of volatile flavor compounds in apple fruits, *HortScience*, **2000**, 35, 1026-1033.
- Feußner, I. *Oxidation von Polyenfettsäuren durch Lipoxygenasen*, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- Fischer, U.; Grosch, W. Breakdown of the flavour compound 2(E)-hexenal in different solvents, *Food Chem.* **1991**, 39, 59-72.
- Forschungsanstalt Geisenheim, Geisenheimer Standpunkt zur Aromadiskussion, *Fluess. Obst* **2008**, 75, 32-33.
- Frede, W. (Hrsg.) *Taschenbuch für Lebensmittelchemiker*, Springer-Verlag, Berlin, 2006.

Fruchtportal.de, Jeder Bundesbürger konsumiert 68,7 kg frisches Obst und Gemüse, <http://www.fruchtportal.de/aktuelles/lesen/23612/Jeder-Bundesbuerger-konsumiert-68-7-Kg-frisches-Obst-und-Gemuese>, zuletzt besucht am 14.11.2010.

Guadagni, D.G.; Bomben, J.L.; Hudson, J.S. Factors influencing the development of aroma in apple peels *J. Sci. Food Agric.* **1971**, 22, 110-115.

Gesellschaft für Lebensmittelforschung mgH, GfL-Standpunkt zur Aromadiskussion *Fluess. Obst* **2007**, 74, 550.

Hanrieder, D. Schnellextraktion qualitätsrelevanter Inhaltsstoffe als Basis für eine Schnellbeurteilung der Qualität von Obst und Gemüse, *Schlussbericht zur Forschungsprojektförderung*, BMBF 1701702 2004.

Hardebusch, B. *Terpenbiotransformation durch Enzyme aus Basidio- und Ascomyceten*, Dissertation, Universität Hannover, 2006.

Hatanaka, A.; Kajiwara, T.; Matsui, K. The biogeneration of green odour by green leaves and it's physiological functions – past, present and future *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 C, 467-472.

Hatanaka, A. The fresh green odor emitted by plants, *Food Rev. Int.* **1996**, 12, 303-350.

Haug, M.E. Die sensorische Haltbarkeit von Zitrus- und anderen safthaltigen Getränken, *Fluess. Obst* **2003**, 70(2), 72-77.

Heil, M., Ara, V. Fruchtsaftaromen II. Über die Zusammensetzung und Bewertung von Apfelsaftaroma, *Fluess. Obst* **2007**, 74, 444-452, englische Version: Fruit Process. **2008**, 18, 126-134.

Heil, M. Wie kommt der Apfelsaft zu seinem Aroma? *Aktuelle Wochenschau der GDCh* **2009**, online verfügbar: <http://www.aktuelle-wochenschau.de/2009/w14/w14.html>, zuletzt besucht am 25.02.2011.

Heiss, R.; Eichner, K. *Haltbarmachen von Lebensmitteln – Chemische, physikalische und mikrobiologische Grundlagen der Qualitätserhaltung*, Springer-Verlag, Berlin, 2002, 4. Auflage.

- Herrmann, K. *Inhaltsstoffe von Obst und Gemüse*; Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart, 2001, 14-18.
- Hey, M.; Kürbel, P.; Hopf, I.; Dietrich, H. Untersuchung sortenreiner Apfelsaftaromen *Fluess. Obst* **2007**, 74, 62-67.
- Hilbrand, C.; Baumgartner, A. Wer den Apfel versteht, versteht die Welt, *Tabula*, **2000**, 3, 16-19.
- Höhn, E.; Dätwyler, D.; Gasser, F.; Jampen, M. Streifindex und optimaler Pflückzeitpunkt von Tafelkernobst, *Schweiz. Z. Obst-Weinbau* **1999**, 135, 443-446.
- Internationale Fruchtsaft-Union (Hrsg.), Sammlung Analysenmethoden und mikrobiologische Methoden 1996.
- Jennings, W.G.; Filsoof, M. Comparison of sample preparation techniques for gaschromatographic analysis, *J. Agric. Food Chem.* 25, **1977**, 440-445.
- Kataoka, H.; Lord, H.L.; Pawliszyn, J. Review: Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J. Chromatogr. A* **2000**, 880, 35-62.
- Kessler, H.G. *Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik – Molkereitechnologie*, Verlag A. Kessler, München, 1996, 4. Auflage.
- Koch, J. Zur Beurteilung von natuerlichem Fruchtsaftaroma, Kongressbericht XIV Internationaler Fruchtsaft-Kongress, Meran 18.-21.05.1976, 219.
- König, T. *Anwendung der Aromastoffanalytik zur Qualitätskontrolle von Lebensmitteln*, Dissertation, Würzburg, 1998.
- Krammer, G.; Winterhalter, P.; Schwab, M.; Schreier, P. Glycosidically bound aroma compounds in the fruits of Prunus Species : apricot (*P. armeniaca*, L.), peach (*P. persica*, L.), yellow plum (*P. domestica*, L.ssp. *Syriaca*), *J. Agric. Food Chem.* **1991**, 39, 778-781.
- Kromidas, S. *Validierung in der Analytik*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

- Likens, S.T.; Nickerson; G.B. Detection of certain hop oil constituents in brewing products, *Am. Soc. Brew. Chem. Proc.*, **1964**, 5, 5-13.
- Maier, H.G. *Lebensmittel- und Umweltanalytik – Methoden und Anwendungen*, Steinkopff-Verlag Darmstadt, 1990.
- Meier, R. *Verfahrenstechnisch induzierte Veränderungen in wertgebenden Aromastoffen von Orangensaft und Orangensaftfraktionen*, Dissertation, Technische Universität München, 2002.
- Menzi, H. *Eine Drehtellerkolonne zur schonenden Gewinnung von Aromastoffen aus flüssigen Lebensmitteln*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 1988.
- Menzi, H.; Emch, F. The spinning cone column – an efficient separator of aroma volatiles from a liquid, *Lebensm.- Wiss. u. Technol.*, **1989**, 22, 324-328.
- Mosandl, A. Echtheitsbewertung von Fruchtaromen mittels enantioselektiver Kapillargaschromatographie, *Fluess. Obst* **1996**, 63, 386- 390.
- Mosandl, A. Authenticity assessment: A permanent challenge in food flavor and essential oil analysis, *J. Chromatogr. Sci.* **2004**, 42, 440- 449.
- Neufassung der Leitsätze für Fruchtsäfte des Deutschen Lebensmittelbuches vom 27. November 2002 (BAnz Nr. 46b vom 07.03.2003, S.5)
- Nickerson, G.B.; Likens, S.T. Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer, *J. Chromatogr.*, **1966**, 21, 1-5.
- Ochiai, N.; Nakamura, S. Application of Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) coupled to thermal desorption GC-MS for determination of ultra-trace level compounds in aqueous samples, *Gerstel Application Note 5/2005*.
- Periadnadi, N. *Das Vorkommen der die Alterung auslösenden Precursoren und der Einfluss von Mikroorganismen auf die TDN-Bildung in Wein*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt am Main, 2003.

- Paillard, N.M.M. The Flavour of apples, pears and quinces, in Morton, I.D.; MacLeod, A.J. (Hrsg.) *Food Flavours, Part C. The Flavour of Fruits*, Elsevier Amsterdam 1990, 1-41.
- Panasuik, O.; Talley, F.B.; Sapers, G.M. Correlation between aroma and volatile composition of McIntosh apples, *J. Food Sci.*, **1980**, 45, 989-991.
- Pfannkoch, E.; Whitecavage J. Stir Bar Sorptive Extraction from Food – simulating solvents, preliminary studies, *Gerstel AppNote 3/ 2002*.
- Pickenhagen, W.; Velluz, A.; Passerat, J.-P.; Ohloff, G. Estimation of 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone (FURANEOL<sup>®</sup>) in cultivated and wild strawberries, pineapples and mangoes, *J. Sci. Food Agric.* **1981**, 32, 1132-1134.
- Poll, L. The effect of pulp holding time on the volatile components in apple juice (with and without pectolytic enzyme treatment) *Lebensm. Wiss. Technol.* **1988**, 21, 87-91.
- Pollien, P.; Chaintreau, A. Simultaneous Distillation-Extraction: Theoretical model and development of a preparative unit, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 3285-3292.
- Pour Nikfardjam, M.; Maier, D. Summenparameter zur Bewertung der Qualität von Apfelsäften mittels Headspace-Trap-Technologie, *Dt. Lebensm-Rdschau* **2010**, 106, 92-96.
- Preuß, A. Der wahre Wert, *Dt. Lebensm-Rdschau* **2008**, 104, 7, 313- 319.
- Puglisi, C.J.; Daniel, M.A.; Capone, D.L.; Elsey, G.M.; Prager, R.H.; Sefton, M.A. Precursors to damascenone: synthesis and hydrolysis of isomeric 3,9-dihydroxymegastigma-4,6,7-trienes, *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53, 4895-4900.
- Quadt, A.; Jülich, E.; Tretzel, J. Sensorische und analytische Beurteilung von Apfelsaftaromen, *Fluess. Obst* **2008**, 75, 448-457.
- Reinhard, E. *Pharmazeutische Biologie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1990, 4. Auflage.

- Roßmann, A.; Christoph, N. „Stabile Isotope – Fingerabdrücke zur Prüfung der Echtheit von Wein, Bier, Spirituosen und Fruchtsaft“, <http://www.aktuelle-wochenschau.de/2009/w43/woche43.html>, zuletzt besucht am 07.02.2011.
- Rowan, D.D.; Allen, J.M.; Fiedler, S.; Hunt, M.B. Biosynthesis of straight-chain ester volatiles in Red Delicious and Granny Smith apples using deuterium labeled precursors, *J. Agric. Food Chem.* **1999**, 47, 2553-2562.
- SAFC Supply Solutions Flavors & Fragrances, Katalog **2008**.
- Schieberle, P. Abschlussbericht AiF-FV 13834N, Einfluss von Sorte und Herstellungsverfahren auf Veränderungen in wertgebenden Aromastoffen von Apfelsäften, 2006.
- Schmitt, U. *Cyclodextrine als chirale Selektoren in der kapillarelektrophoretischen Enantiomerentrennung*, Dissertation, Würzburg, 2004.
- Schobinger, U.; Dürr, P. Oxidationserscheinungen bei der Enzymatisierung von Apfelmaische, *Fluess. Obst* **1974**, 41, 454- 459.
- Schobinger, U. *Handbuch der Lebensmitteltechnologie - Frucht- und Gemüsesäfte*, Ulmer Verlag Stuttgart, 2001, 3. Auflage.
- Schomburg, G. *Gaschromatographie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
- Schreier, P.; Drawert, F.; Mick, W. Über die quantitative Zusammensetzung natürlicher und technologisch veränderter pflanzlicher Aromen - V. Über den Einfluss der Maische-Hochkurzweizerhitzung auf die Inhaltsstoffe von Apfelsaft, *Lebensm.-Wiss. u. Technol.* **1978**, 11, 116-121.
- Schreier, P.; Drawert, F.; Heindze, I. Über die quantitative Zusammensetzung natürlicher und technologisch veränderter pflanzlicher Aromen - IX. Gefrierkonzentrierung eines Dillkraut-Extraktes, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **1981**, 172, 257-263.
- Schultz, T.H.; Flath, R.A.; Black, D.R.; Guadagni, D.G.; Schultz, W.G.; Teranishi, R. Volatiles from delicious apple essence – Extraction methods, *J. Food Sci.* **1967**, 32, 279- 283.

- Schultz, T.H.; Flath, R.A.; Mon, T.R.; Egging, S.B.; Teranishi, R. Isolation of volatile components from a model system, *J. Agric. Food Chem.*, **1977**, 25, 446- 449.
- Schumacher, K.; Asche, S.; Heil, M.; Mittelstädt, F.; Dietrich, H.; Mosandl, A: Methyl-branched flavor compounds in fresh and processed apples, *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 4496-4500.
- Schurig, V.; Nowotny, H.-P. Gaschromatographische Enantiomerentrennung an Cyclodextrinderivaten, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 969-986.
- Schwedt, G. *Chromatographische Trennmethoden – Theoretische Grundlagen, Techniken und analytische Anwendungen*, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1994, 3. Auflage.
- Sherma, J. Planar Chromatography, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 3251- 3262.
- Skouroumounis, G.K.; Sefton, M.A. Acid-catalyzed hydrolysis of alcohols and their  $\beta$ -D-glucopyranosides, *J. Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 2033-2039.
- Steinhaus, M.; Bogen, J.; Schieberle, P. Schlüsselaromastoffe in Apfelsaft – *Malus domestica* Borkh cv. Golden delicious, *Lebensmittelchemie* **2005**, 59, 91.
- Steinhaus, M.; Bogen, J.; Schieberle, P. From apple to juice - changes in key aroma compounds during processing, in *Recent Highlights in Flavour Chemistry & Biology*; Hofmann, T.; Meyerhof, W.; Schieberle, P. (Hrsg.), Proceeding of the 8<sup>th</sup> Wartburg Symposium on Flavor Chemistry and Biology, Eisenach, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2008, 123-128.
- Stiftung Warentest, Testbericht Apfelfruchtsaftgetränke – Billig und schlecht, 05/**2007**, 18-23.
- Stiftung Warentest, Testbericht Apfelsaft – Drei sind durchgefallen, 09/**2009**, 20-26.
- Stiftung Warentest, Testbericht Orangensaft – Fast jeder zweite ist mangelhaft, 07/**2006**, S. 20-25.
- Vas, G.; Vékey, K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis, *J. Mass Spectrom.* **2004**, 39, 233-254.

- Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie (Hrsg.) *RSK-Werte: Die Gesamtdarstellung; Richtwerte und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen für Fruchtsäfte und Nektare einschl. überarb. Analysenmethoden*, Verlag Flüssiges Obst 1987.
- Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie, VdF-Geschäftsbericht 2009/2010, Anlage 12-03/10, Bericht über die Tätigkeit des Ausschusses für „Recht, Wettbewerb, Lebensmittelkunde und Wissenschaft, Unterausschuss „RSK-Werte“, 2010.
- Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie, Branche – Daten und Fakten; [http://www.fruchtsaft.net/index.php?menu\\_sel=13&menu\\_sel2=3](http://www.fruchtsaft.net/index.php?menu_sel=13&menu_sel2=3), zuletzt besucht am 29.10.2010.
- Verordnung über Fruchtsaft, einige ähnliche Erzeugnisse und Fruchtnektar (Fruchtsaftverordnung) vom 24. Mai 2004 (BGBl. I S. 1016), zuletzt geändert am 21.05.2010, BGBl. I S. 674.
- Weurman, C.; Groenen, P.J.; van Gemert, L.J. Experiments on „high-vacuum transfer“ in food odour research, *Die Nahrung*, **1970**, 14, 7, 607-616.
- Wiley, R.C. Beurteilung der Rohwarenqualität für die Apfelverarbeitung, *Confructa-Studien*, **1985**, 29, 112-118.
- Williams, A.A.; Knee, M. The flavour of Cox's Orange Pippin apples and its variation with storage, *Proc. Assoc. Appl. Biol.* **1977**, 87, 127-131.
- Winterhalter, P.; Lander, V.; Schreier, P. Influence of sample preparation on the composition of quince (*Cydonia oblonga*, Mill.) flavor, *J. Agric. Food Chem.* **1987**, 35, 335-337.
- Winterhalter, P.; Skouroumounis, G.K. Glycoconjugated aroma compounds: occurrence, role and biotechnological transformation. *Adv. Biochem. Eng./ Biotechnol.* **1996**, 55, 73-105.
- Witte, J.C. *Einfluss von glykosidischen Aromavorstufen auf das Aroma in Sekt*, Dissertation TU Braunschweig, 2008. Göttingen: Cuvillier 2009.

Wrolstad, R.E.; Durst, R.W. Fruit Juice Authentication: What have we learned? in *Authentication of Food and Wine*; Ebeler, S.E.; Takeoka, G.R.; Winterhalter, P. (Eds.), ACS Symp. Ser. 952, American Chemical Society: Washington, DC, 2007, 147-163.

Würth, K. *Untersuchung von Alterungsvorgängen phenolischer Inhaltsstoffe im Hinblick auf die Saftqualität und Festlegung des Mindesthaltbarkeitsdatums von roten Traubensäften (Vitis Vinifera) sowie Saft und Konzentrat der schwarzen Johannisbeere (Ribes nigrum L.) und der Aroniabeere (Aronia melanocarpa)*, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2007.

Ziegler, E. *Die natürlichen und künstlichen Aromen*, Hüthig Verlag Heidelberg, 1982.

Zimmer, E.; Pecoroni, S.; Dietrich, H.; Gierschner, K. Bewertung der Trübungsstabilität naturtrüber Säfte, *Fluess. Obst* **1996**, 63, 16-20.

## 7 Anhang

**Tabelle 7-1** Charakterisierende Parameter der Aufarbeitungsmethode Direktextraktion anhand einer Standardlösung und eines Apfelrestaurationsaromas

n = 6	Standardlösung			Apfelaroma *		
	Mittelwert	s	VK	Mittelwert	s	VK
	µg/L	µg/L	%	µg/L	µg/L	%
Ethylisobutanoat	19389	863	4,5	-	-	-
R-Methyl-2-methylbutanoat	19933	787	3,9	-	-	-
S-Methyl-2-methylbutanoat	20099	650	3,2	1,7	0,1	5,8
R-Ethyl-2-methylbutanoat	20376	614	3,0	-	-	-
S-Ethyl-2-methylbutanoat	19933	264	1,3	14	0,4	2,6
Ethylbutanoat	19672	444	2,3	47	1,3	2,7
Ethyl-3-methylbutanoat	20058	283	1,4	-	-	-
Butylacetat	19412	366	1,9	356	7,1	2,0
R-2-Methylbutylacetat	19422	710	3,7	-	-	-
S-2-Methylbutylacetat	20761	1092	5,3	236	7,7	3,3
3-Methylbutylacetat	19779	674	3,4	-	-	-
Hexylacetat	19982	695	3,5	132	2,8	2,1
Hexyl-2-methylbutanoat	36955	619	1,7	2,8	0,2	7,0
1-Butanol	20140	605	3,0	1733	100	5,8
R-2-Methyl-1-butanol	19418	503	2,6	-	-	-
S-2-Methyl-1-butanol	19616	458	2,3	531	19	3,5
3-Methylbutanol	20197	560	2,8	195	7,6	3,9
1-Pentanol	-	-	-	28	1,8	6,4
2-Penten-1-ol	19927	620	3,1	-	-	-
1-Hexanol	19015	587	3,1	1018	15	1,5
(E)-2-Hexen-1-ol	-	-	-	214	4,5	2,1
(Z)-3-Hexen-1-ol	-	-	-	18	0,8	4,4
1-Octanol	18821	648	3,4	-	-	-
Hexanal	20700	800	3,9	113	4,7	4,1
(E)-2-Hexenal	11594	692	6,0	802	13	1,7
(Z)-3-Hexenal	11399	437	3,8	-	-	-
6-Methyl-5-hepten-2-on	19697	635	3,2	-	-	-
Benzaldehyd	25015	495	2,0	8,0	0,2	2,2
β-Damascenon	1700	67	4,0	0,9	0,1	14,0

\* Angaben der Gehalte bezogen auf Apfelsaft bei angenommener Dosierung des Aromas von 1:150

**Tabelle 7-2** Charakterisierende Parameter der Aufarbeitungsmethode Simultane Destillation-Extraktion (SDE) anhand einer Standardlösung, eines Apfelrestaurationsaromas und eines Apfelsafts

n = 6	Standard			Apfelaroma *			Apfelsaft (trüb)		
	Mittelwert	s	VK	Mittelwert	s	VK	Mittelwert	s	VK
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%
Ethylisobutanoat	18583	1637	8,8	-	-	-	-	-	-
R-Methyl-2-methylbutanoat	19216	1439	7,5	-	-	-	-	-	-
S-Methyl-2-methylbutanoat	19865	1550	7,8	1,8	0,1	5,2	2,1	0,2	11,0
R-Ethyl-2-methylbutanoat	19907	1117	5,6	-	-	-	-	-	-
S-Ethyl-2-methylbutanoat	19222	776	4,0	13	0,9	7,2	11	1,9	15,9
Ethylbutanoat	18957	1025	5,4	45	1,9	4,3	48	6,9	14,2
Ethyl-3-methylbutanoat	19086	1015	5,3	-	-	-	-	-	-
Butylacetat	20149	868	4,3	342	6,7	2,0	1.338	184	13,6
R-2-Methylbutylacetat	18613	430	2,3	-	-	-	-	-	-
S-2-Methylbutylacetat	21695	501	2,3	224	15	6,9	228	27	12,0
3-Methylbutylacetat	19686	642	3,3	-	-	-	-	-	-
Hexylacetat	20005	210	1,0	121	4,9	4,0	344	27	8,7
(E)-2-Hexenylacetat	19312	219	1,1	-	-	-	-	-	-
Methylhexanoat	19896	376	1,9	-	-	-	-	-	-
Ethylhexanoat	20250	261	1,3	-	-	-	-	-	-
R/S-Hexyl-2-methylbutanoat	18964	513	2,7	2,5	0,1	3,3	2,5	0,2	9,2
1-Butanol	22333	637	2,9	1.896	165	8,7	6.003	811	12,0
2-Methylpropanol	16690	819	4,9	-	-	-	334	44	14,4
R-2-Methyl-1-butanol	21061	482	2,3	-	-	-	-	-	-
S-2-Methyl-1-butanol	21854	568	2,6	567	31	5,5	952	106	10,9
3-Methylbutanol	22054	710	3,2	211	13	6,0	127	13	11,4
2-Penten-1-ol	19949	507	2,5	-	-	-	12	0,6	6,4
1-Hexanol	21864	662	3,0	1.020	69	6,8	3.755	296	7,8
(E)-2-Hexen-1-ol	19098	819	4,3	220	15	6,6	1.394	95	6,9
(Z)-3-Hexen-1-ol	23327	817	3,5	18	2,2	12,3	105	7,4	7,8
1-Octanol	18052	788	4,4	-	-	-	10	2,2	36,0
Hexanal	20082	917	4,6	115	5,5	4,8	320	43	12,1
(E)-2-Hexenal	18622	606	3,3	894	40	4,5	1.079	130	10,6
(Z)-3-Hexenal	12510	974	7,8	-	-	-	-	-	-
6-Methyl-5-hepten-2-on	18165	584	3,2	-	-	-	-	-	-
Benzaldehyd	20375	601	2,9	8,0	0,6	7,4	10	1,3	10,5
$\beta$ -Damascenon	1580	106	6,7	0,8	0,0	6,3	23	2,2	10,6

\* Angaben der Gehalte bezogen auf Apfelsaft bei angenommener Dosierung des Aromas von 1:150

**Tabelle 7-3** Charakterisierende Parameter der Aufarbeitungsmethode Headspace anhand eines Apfelrestaurationsaromas, eines klaren und eines trüben Apfelsafts

n = 6	Apfelaroma *			Apfelsaft (klar)			Apfelsaft (naturtrüb)		
	Mittel-			Mittel-			Mittel-		
	wert $\mu\text{g/L}$	s $\mu\text{g/L}$	VK %	wert $\mu\text{g/L}$	s $\mu\text{g/L}$	VK %	wert $\mu\text{g/L}$	s $\mu\text{g/L}$	VK %
Ethylisobutanoat	-	-	-	2,6	0,4	13,5	1,7	0,2	9,3
S-Methyl-2-methylbutanoat	1,9	0,1	5,1	3,3	0,1	4,2	1,7	0,0	1,9
S-Ethyl-2-methylbutanoat	13	0,5	3,7	24	0,6	2,6	13	0,1	1,1
Ethylbutanoat	43	1,2	2,8	52	0,9	1,8	52	1,3	2,5
Butylacetat	339	2,6	0,8	144	2,1	1,5	545	9	1,7
S-2-Methylbutylacetat	228	1,5	0,7	77	2,7	3,5	106	3	2,9
Hexylacetat	121	5,1	4,3	30	1,2	4,1	148	6	3,7
(E)-2-Hexenylacetat	-	-	-	15	1,6	10,7	27	4,5	16,6
Ethylhexanoat	-	-	-	2,1	0,2	9,5	2,7	0,2	6,7
Hexyl-2-methylbutanoat	7,1	0,3	3,6	1,6	0,2	12,9	1,5	0,2	12,8
1-Butanol	1419	82	5,8	1.783	47	2,6	3.297	206	6,3
S-2-Methyl-1-butanol	543	17	3,1	630	13	2,1	693	24	3,4
3-Methylbutanol	177	17	9,5	180	9,4	5,2	36	2	4,9
1-Hexanol	901	70	7,8	1.395	82	5,9	745	31	4,2
(E)-2-Hexen-1-ol	131	17	12,8	313	20	6,4	83	4,4	5,3
Hexanal	71	19	26,6	65	3,7	5,7	110	7,7	7,0
(E)-2-Hexenal	450	34	7,5	277	15	5,3	157	16	9,9
Benzaldehyd	5,3	0,5	9,0	15,2	0,9	5,6	7,5	0,4	5,6
$\beta$ -Damascenon	-	-	-	8,9	2,8	31,7	5,0	1,0	19,3

\* Angaben der Gehalte bezogen auf Apfelsaft bei angenommener Dosierung des Aromas von 1:150

**Tabelle 7-4** Charakterisierende Parameter der Aufarbeitungsmethode Stir-Bar Sorptive Extraction (SBSE) anhand einer Standardlösung, eines Apfelrestaurationsaromas und eines Apfelsafts

n = 6	Standard			Apfelaroma *			Apfelsaft		
	Mittel-			Mittel-			Mittel-		
	wert	s	VK	wert	s	VK	wert	s	VK
	µg/L	µg/L	%	µg/L	µg/L	%	µg/L	µg/L	%
Ethylisobutanoat	1577	474	30,0	4	0,3	8,8	1,5	0,2	15,3
R-Methyl-2-methylbutanoat	1567	364	23,3	-	-	-	-	-	-
S-Methyl-2-methylbutanoat	1580	347	21,9	4	0,3	7,7	1,6	0,2	12,4
R-Ethyl-2-methylbutanoat	1787	187	10,5	-	-	-	-	-	-
S-Ethyl-2-methylbutanoat	1762	198	11,2	28	1,4	4,8	13	1,3	10,6
Ethylbutanoat	1665	258	15,5	112	8,3	7,4	26	4,2	16,4
Ethyl-3-methylbutanoat	1765	191	10,8	-	-	-	-	-	-
Butylacetat	1750	213	12,1	811	58	7,1	235	44	18,7
R-2-Methylbutylacetat	1728	134	7,8	-	-	-	-	-	-
S-2-Methylbutylacetat	2115	159	7,5	467	22	4,6	148	18	12,2
3-Methylbutylacetat	1793	132	7,4	3	0,1	4,9	0,8	0,1	12,4
Hexylacetat	1906	73	3,8	99	7	6,8	79	7,4	9,5
(E)-2-Hexenylacetat	1904	70	3,7	22	1,8	8,2	4,9	0,8	16,4
Methylhexanoat	1954	96	4,9	-	-	-	-	-	-
Ethylhexanoat	1953	78	4,0	3	0,1	3,2	1,7	0,1	8,7
R/S-Hexyl-2-methylbutanoat	1909	58	3,0	5	0,1	2,2	4,7	0,2	4,5
1-Butanol	2098	170	8,1	180	26	14,2	1656	388	23,4
R-2-Methyl-1-butanol	1720	338	19,7	-	-	-	-	-	-
S-2-Methyl-1-butanol	2141	237	11,1	642	53	8,3	221	60	27,0
3-Methylbutanol	1951	293	15,0	539	50	9,2	98	28	28,5
2-Penten-1-ol	1608	346	21,5	-	-	-	-	-	-
1-Hexanol	2075	63	3,0	716	101	14,1	337	70	20,7
(E)-2-Hexen-1-ol	1853	143	7,7	246	15	6,2	136	48	35,3
(Z)-3-Hexen-1-ol	2206	257	11,6	-	-	-	-	-	-
1-Octanol	1865	28	1,5	13	0,2	2,0			
Hexanal	1665	397	23,8	28	1,8	6,5	25	3,4	13,9
(E)-2-Hexenal	1515	242	15,9	368	25	6,9	103	17	16,2
(Z)-3-Hexenal	1757	214	12,2	-	-	-	-	-	-
6-Methyl-5-hepten-2-on	1716	69	4,0	-	-	-	-	-	-
Benzaldehyd	1889	122	6,4	15	0,7	5,0	4,8	0,5	11,2
β-Damascenon	161	4	2,2	2	0,0	3,0	1,5	0,1	6,9

\* Angaben der Gehalte bezogen auf Apfelsaft bei angenommener Dosierung des Aromas von 1:150

**Tabelle 7-5** Mit unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden ermittelte Mittelwerte, Standardabweichungen und relative Standardabweichungen verschiedener Orangensäfte

	SDE		SAFE		Headspace		Twister	
	Mittelwert µg/L	s VK %	Mittelwert µg/L	s VK %	Mittelwert µg/L	s VK %	Mittelwert µg/L	s VK %
Ethylbutanoat	266	29 10,8	904	27 3,0	237	7,7 3,2	335	38 11,3
Ethylhexanoat	7,4	0,2 3,3	9,0	0,8 8,7	3,8	0,3 7,8	9	0,7 7,8
Octanal	306	41 13,3	631	148 23,4	69	5,3 7,7	340	24 7,1
Nonanal	69	5,1 7,4	-	-	7,1	0,5 7,7	53	3,1 6,0
Decanal	470	46 9,8	847	34 4,0	21	1,4 6,6	165	7,3 4,4
Undecanal	47	3,2 6,8	-	-	-	-	-	-
Dodecanal	124	13 10,6	-	-	-	-	-	-
α-Pinen R+S	235	30 12,8	55	4,6 8,5	89	3,8 4,3	64	4,2 6,7
β-Pinen R+S	7,2	1,8 25,0	0,0	0,0	2,9	0,2 8,2	3	0,2 7,4
β-Myrcen	1.172	185 15,7	292	15 5,2	559	26 4,7	-	-
Limonen R/S	36.236	4.510 12,4	9.191	549 6,0	9.140	471 5,2	30222	2412 8,0
γ-Terpinen	61	7,2 11,8	21	6,1 28,3	17	1,0 6,3	13	0,6 4,9
p-Cyren	10	1,4 13,8	18	4,0 22,3	3,0	0,2 5,9	-	-
S-Linalool	719	68 9,4	1.682	159 9,5	235	5,7 2,4	502	102 20,4
R-Linalool	229	9,2 4,0	368	28 7,5	70	5,6 7,9	130	30 22,6
R-Terpinen-4-ol	110	1,1 1,0	364	20 5,6	53	4,9 9,2	108	20 19,0
S-Terpinen-4-ol	388	11 2,9	1.461	160 10,9	178	10 5,8	348	60 17,1
R-α-Terpineol	795	83 10,5	2.583	238 9,2	357	23 6,4	848	149 17,6
S-α-Terpineol	336	20 5,9	905	98 10,8	139	20 14,4	262	47 18,1
R/S-Carvon	89	5,1 5,7	283	16 5,8	72	16 21,8	59	5,7 9,5
Valencen	601	72 12,0	49	4,7 9,4	208	21 10,3	506	29 5,8
Nootkaton	138	9,8 7,1	-	-	-	-	78	4,4 5,6
Citral	6,2	1,1 17,8	-	-	-	-	-	-

**Tabelle 7-6** Überblick über die zu sortenreinen Apfeldirektsäften verarbeiteten Apfelsorten mit Herkunft und Anzahl der erzeugten Säfte

<b>Sorte</b>	<b>Herkunft</b>	<b>Anzahl erzeugte Säfte</b>
Ariane	k.A.	1
Auralia	Mecklenburg/ Schwechow	5
Aurin	Mecklenburg/ Schwechow	10
Boskoop	Altes Land	1
	Deutschland	1
	Italien	1
Braeburn	Italien	2
Bramley	Mecklenburg/ Schwechow	1
Carola	Mecklenburg/ Schwechow	1
Cox	Mecklenburg/ Schwechow	1
Cox Karmijn	Deutschland	1
Elstar	Altes Land	2
	Mecklenburg/ Schwechow	6
Flutter	Mecklenburg/ Schwechow	1
Florina	Mecklenburg/ Schwechow	8
Gehrsers Rambour	Mecklenburg/ Schwechow	10
Geisenheimer	Mecklenburg/ Schwechow	4
Glockenapfel	Altes Land	1
	Mecklenburg/ Schwechow	4
	Deutschland	1
	Frankreich	2
Granny Smith	Italien	1
	Mecklenburg/ Schwechow	11
	Frankreich	1
Greenstar	Italien	1
	Mecklenburg/Schwechow	2
Haux	Mecklenburg/ Schwechow	2
Helios	Mecklenburg/ Schwechow	1
Hilde	Mecklenburg/ Schwechow	6



Holsteiner Cox	Mecklenburg/ Schwechow	1
Idared	Mecklenburg/ Schwechow	7
Ingol	Mecklenburg/ Schwechow	3
James Grieve	Mecklenburg/ Schwechow	3
Jonagold	Altes Land	1
	Deutschland	1
	Mecklenburg/ Schwechow	6
Jonagored	Deutschland	1
	Mecklenburg/ Schwechow	3
Kardinal	Mecklenburg/ Schwechow	5
Oldenburg	Mecklenburg/ Schwechow	5
Pilot	Mecklenburg/ Schwechow	2
Pink Lady	Italien	2
Pinova	Deutschland	1
	Mecklenburg/ Schwechow	2
Prima	Mecklenburg/ Schwechow	4
Red Chief	Italien	1
Red Fuji	China	1
Red Prince	Altes Land	1
Reglindis	Mecklenburg/ Schwechow	4
Releika	Mecklenburg/ Schwechow	9
Remo	Mecklenburg/ Schwechow	16
Rene	Mecklenburg/ Schwechow	5
Rewena	Mecklenburg/ Schwechow	7
Royal Gala	k.A.	1
	Brasilien	1
Rubens	Mecklenburg/ Schwechow	2
Rubinstar	Mecklenburg/ Schwechow	1
Seestermüher	Mecklenburg/ Schwechow	7
Shampion	Mecklenburg/ Schwechow	12
Topas	Deutschland	1
Wellant	Deutschland	2

---

**Tabelle 7-7** Statistische Zusammenfassung der Untersuchungen der im Jahr 2007 erzeugten sortenreinen Apfeldirektsäfte

<b>Statistik sortenreine Apfelsäfte 2007</b>							
122 Proben							
	<b>Mittelwert</b>	<b>Median</b>	<b>10%-Quantil</b>	<b>25%-Quantil</b>	<b>90%-Quantil</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
Ethylisobutanoat	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	14
Methyl-2-methylbutanoat	2	< BG	< BG	< BG	6	< BG	20
Ethyl-2-methylbutanoat	6	< BG	< BG	< BG	5	< BG	221
Ethylbutanoat	17	< BG	< BG	< BG	48	< BG	327
2-Methylbutylacetat	272	104	< BG	13	761	< BG	1982
Hexylacetat	345	118	< BG	12	1009	< BG	2890
(E)-2-Hexenylacetat	26	< BG	< BG	< BG	60	< BG	1279
Hexyl-2-methylbutanoat	20	2	< BG	< BG	58	< BG	238
Ethylhexanoat	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	15
Butylacetat	773	199	< BG	11	2415	< BG	7316
1-Propanol	589	589	589	589	589	589	589
1-Butanol	4175	3197	443	1018	8420	32	39740
2-Methyl-1-propanol	266	209	51	96	538	< BG	1637
2-Methyl-1-butanol	1351	641	105	237	3364	< BG	11003
3-Methyl-1-butanol	3	< BG	< BG	< BG	11	< BG	60
1-Pentanol	93	59	19	33	195	< BG	775
1-Hexanol	1941	1676	589	926	3332	32	9168
(E)-2-Hexen-1-ol	731	700	62	394	1286	< BG	2513
(Z)-3-Hexen-1-ol	259	70	9	25	898	< BG	1769
1-Octanol	10	< BG	< BG	< BG	31	< BG	130
Hexanal	1063	790	177	450	2156	< BG	4116
(E)-2-Hexenal	3459	3290	1128	2189	5719	378	9228
(Z)-3-Hexenal	29	17	< BG	< BG	61	< BG	373
Benzaldehyd	6	4	1	2	13	< BG	62
$\beta$ -Damascenon	36	36	15	23	56	< BG	98
$\alpha$ -Farnesen	10554	498	< BG	28	33208	< BG	103556
Brix korr.	12,4	12,3	11,0	11,5	13,9	10,0	16,2
Säure als Weinsäure [g/L]	7,9	7,5	4,7	5,8	12,0	2,3	20,6
Kalium [mg/L]	1081	1063	916	986	1259	608	1678

**Tabelle 7-8** Statistische Zusammenfassung der im Jahr 2008 erzeugten sortenreinen Apfeldirektsäfte

<b>Statistik sortenreine Apfelsäfte 2008</b>							
85 Proben							
	<b>Mittelwert</b>	<b>Median</b>	<b>10%-Quantil</b>	<b>25%-Quantil</b>	<b>90%-Quantil</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
n-Propylacetat	232	3	< BG	< BG	1101	< BG	2921
Ethylisobutanoat	2	< BG	< BG	< BG	3	< BG	53
Methyl-2-methylbutanoat	6	1	< BG	< BG	18	< BG	65
Ethyl-2-methylbutanoat	29	3	< BG	< BG	30	< BG	447
Ethylbutanoat	133	14	< BG	1	430	< BG	2335
2-Methylbutylacetat	446	38	1	8	1918	< BG	4637
Hexylacetat	335	78	< BG	9	1225	< BG	3392
(E)-2-Hexenylacetat	8	< BG	< BG	< BG	28	< BG	90
Hexyl-2-methylbutanoat	28	13	< BG	3	81	< BG	206
Ethylhexanoat	7	< BG	< BG	< BG	6	< BG	108
Butylacetat	646	126	< BG	< BG	1935	< BG	7445
Butylbutanoat	15	10	< BG	5	38	< BG	81
1-Propanol	3058	893	72	215	11629	11	25169
1-Butanol	8107	6155	1604	3526	17284	257	36302
2-Methyl-1-propanol	581	390	143	227	1258	39	2884
2-Methylbutanol	2879	1390	196	696	7622	56	22515
3-Methylbutanol	17	7	1	3	42	< BG	184
1-Pentanol	156	107	54	68	317	15	877
1-Hexanol	1959	1451	664	1025	4111	239	8448
(E)-2-Hexen-1-ol	475	423	119	198	929	30	1670
(Z)-3-Hexen-1-ol	43	16	3	8	67	< BG	834
1-Octanol	12	< BG	< BG	< BG	21	< BG	249
Hexanal	1218	960	355	705	2436	165	4264
(E)-2-Hexenal	4053	3961	1744	2848	6653	1210	10165
(Z)-3-Hexenal	25	25	< BG	12	46	< BG	68
Benzaldehyd	7	5	2	3	9	< BG	49
β-Damascenon	32	27	17	22	56	11	121
α-Farnesen	11560	3787	26	444	39250	< BG	80046
Brix korr.	12,9	12,7	11,2	12,1	14,7	10,6	18,1
Säure als Weinsäure [g/L]	7,0	7,1	3,7	5,4	9,5	2,7	13,9
Kalium [mg/L]	1056	1040	789	924	1294	664	1514

**Tabelle 7-9** Veränderungen der Aromastoffgehalte der Sorten Golden Delicious, Releika, Pilot und Gloster bei Lagerung bei 4°C und 20°C

Sorte	Golden Delicious			Releika			Pilot			Gloster		
	08.10. -	08.10. 4°C 28 Tage	08.10. 20°C 28 Tage	08.10. -	08.10. 4°C 28 Tage	08.10. 20°C 28 Tage	08.10. -	08.10. 4°C 28 Tage	08.10. 20°C 28 Tage	08.10. -	08.10. 4°C 28 Tage	08.10. 20°C 28 Tage
Ethylisobutanoat	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14
Methyl-2-methylbutanoat	0	0	0	8	2	20	0	0	0	0	2	76
Ethyl-2-methylbutanoat	0	0	0	0	4	48	0	0	0	0	3	655
Ethylbutanoat	0	0	0	11	47	67	0	0	0	3	14	1115
2-Methylbutylacetat	136	797	992	0	0	0	0	23	14	209	1258	336
Hexylacetat	83	570	523	0	0	0	0	27	13	36	206	119
Hexyl-2-methylbutanoat	5	27	46	35	83	46	0	56	120	2	26	22
Ethylhexanoat	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	313
Butylacetat	143	2481	1910	0	0	0	0	69	43	50	515	330
1-Butanol	1185	7286	19424	8919	20194	9152	2317	10285	14676	555	3345	7570
2-Methyl-1-propanol	96	301	470	1637	1636	1199	310	434	791	143	344	601
2-Methylbutanol	401	809	4692	9135	14860	9922	1485	2183	3666	1060	2716	4612
3-Methylbutanol	0	0	0	0	0	67	0	0	0	0	0	68
1-Pentanol	59	80	331	740	1665	805	78	157	307	38	92	317
1-Hexanol	1055	1412	4245	5090	13541	4142	1560	3580	5450	711	1193	3848
(E)-2-Hexen-1-ol	649	210	385	864	290	353	2374	913	786	651	198	426
(Z)-3-Hexen-1-ol	141	26	0	0	19	4	382	160	15	896	219	0
1-Octanol	0	0	0	56	47	46	6	12	24	0	0	0
Hexanal	1517	1550	1596	945	1006	601	487	435	638	808	683	826
(E)-2-Hexenal	3803	2950	1129	2645	2428	641	3705	3302	2264	3904	3719	1370
(Z)-3-Hexenal	0	39	0	0	0	0	0	39	25	63	36	22
Benzaldehyd	5	2	4	2	2	6	9	8	5	2	2	0
β-Damascenon	39	25	15	61	36	45	52	48	40	37	32	24
Summe Ester	224	1393	1561	54	139	181	0	106	146	250	1508	2650
Summe C <sub>6</sub> -Ald. u. -Alk.	7025	6122	7355	9544	17265	5738	8127	8230	9138	6073	5793	6470
Brix kor.	13,7	12,0	12,8	13,1	13,1	12,3	14,5	14,2	14,2	12,2	12,6	13,1
Säure als Weinsäure [g/L]	6,5	4,7	2,9	5,6	5,2	2,1	10,8	8,4	4,7	5,2	5,4	3,3

**Tabelle 7-10** Deskriptive Statistik Apfeldirektsäfte Marktübersicht

<b>Statistik Apfeldirektsaft Marktübersicht</b>							
150 Proben							
	<b>Mittel-</b>	<b>Median</b>	<b>10%-</b>	<b>25%-</b>	<b>90%-</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
	<b>wert</b>		<b>Quantil</b>	<b>Quantil</b>	<b>Quantil</b>		
n-Propylacetat	57	45	8	28	107	0	225
Methylbutanoat	8	7	0	3	15	0	16
2-Methylpropylacetat	20	19	4	11	35	0	46
Ethylisobutanoat	2	2	0	1	5	0	12
Methyl-2-methylbutanoat	2	2	0	1	4	0	12
Ethyl-2-methylbutanoat	31	25	8	13	52	0	194
Ethylbutanoat	91	85	22	43	164	1	297
2-Methylbutylacetat	192	142	14	59	420	0	746
3-Methylbutylacetat	2	0	0	0	4	0	20
Hexylacetat	134	108	13	31	284	0	630
Hexyl-2-methylbutanoat	2	1	0	0	3	0	24
Ethylhexanoat	3	2	0	0	6	0	15
Butylacetat	518	364	50	140	1136	0	2865
Pentylacetat	18	18	7	11	28	0	44
Propylbutanoat	5	4	2	2	11	0	13
Butylbutanoat	7	6	3	4	13	0	27
1-Propanol	758	696	277	450	1233	14	2762
1-Butanol	5434	5172	2481	3836	8255	1040	16912
2-Methyl-1-propanol	538	417	231	306	772	139	6732
2-Methyl-1-butanol	1484	1401	629	948	2425	54	5449
3-Methyl-1-butanol	257	105	27	58	642	12	3347
1-Pentanol	99	82	46	63	148	24	1100
1-Hexanol	2510	2174	876	1559	4137	276	8380
(E)-2-Hexen-1-ol	515	447	63	159	1082	4	2160
(Z)-3-Hexen-1-ol	67	49	13	27	144	0	254
1-Octanol	5	4	0	0	12	0	18
Hexanal	202	180	55	96	342	4	732
(E)-2-Hexenal	712	561	159	373	1247	10	3095
(Z)-3-Hexenal	4	0	0	0	12	0	33
Benzaldehyd	12	9	2	5	21	0	111
Benzylalkohol	12	7	0	4	30	0	87
Phenylethylalkohol	28	23	6	11	54	0	122
$\beta$ -Damascenon	17	15	11	12	23	0	63
$\alpha$ -Farnesen	543	100	0	0	1644	0	6030
Essigsäure	406	169	52	74	1033	0	1812
2-Methylbuttersäure	474	286	0	149	1115	0	2860
Hexansäure	165	14	0	0	292	0	1111
Summe Ester	446	405	62	79	833	7	1635
Summe C <sub>6</sub> - Ald. u. -Alk.	3893	3653	993	1603	6138	309	10998

**Tabelle 7-11** Deskriptive Statistik Apfelsäfte aus Apfelsaftkonzentrat Marktübersicht

<b>Statistik Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat - Marktübersicht</b>								
233 Proben								
	<b>Mittelwert</b>	<b>Median</b>	<b>10%-Quantil</b>	<b>25%-Quantil</b>	<b>75%-Quantil</b>	<b>90%-Quantil</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
n-Propylacetat	28	23	8	14	36	56	0	90
Ethylisobutanoat	1	1	0	0	1	2	0	9
Methyl-2-methylbutanoat	2	2	0	0	3	4	0	9
Ethyl-2-methylbutanoat	20	15	6	9	28	38	0	141
Ethylbutanoat	49	42	13	26	62	87	1	330
2-Methylbutylacetat	106	87	30	53	134	210	0	527
3-Methylbutylacetat	1	0	0	0	2	3	0	31
Hexylacetat	54	39	12	22	67	108	0	400
Hexyl-2-methylbutanoat	0	0	0	0	0	1	0	9
Ethylhexanoat	1	0	0	0	2	3	0	9
Butylacetat	241	199	64	105	289	504	1	1108
Pentylacetat	8	7	1	4	9	16	0	18
(E)-2-Hexenylacetat	15	8	0	0	20	38	0	107
1-Propanol	508	394	145	274	624	1028	0	3200
1-Butanol	2634	2295	906	1495	3148	4801	102	14203
2-Methyl-1-propanol	413	339	157	222	484	752	36	2589
2-Methyl-1-butanol	914	846	351	591	1108	1468	158	4591
3-Methyl-1-butanol	325	266	105	182	410	610	30	1545
1-Pentanol	54	46	16	31	67	104	0	421
1-Hexanol	2099	1900	751	1263	2820	3528	137	9374
(E)-2-Hexen-1-ol	530	455	152	256	678	963	5	2827
(Z)-3-Hexen-1-ol	55	41	13	19	68	121	0	263
Hexanal	158	118	38	74	203	310	2	1261
(E)-2-Hexenal	816	653	237	433	1115	1697	0	2995
(Z)-3-Hexenal	4	2	0	0	6	9	0	29
Benzaldehyd	26	18	8	11	37	47	0	164
Benzylalkohol	3	2	0	0	3	5	0	79
Phenylethylalkohol	9	5	2	3	8	13	0	236
β-Damascenon	9	8	5	6	11	14	0	67
α-Farnesen	4	0	0	0	0	0	0	189
Essigsäure	272	183	0	81	348	481	0	5493
2-Methylbuttersäure	588	455	136	262	795	1185	0	2952
Hexansäure	49	0	0	0	84	143	0	463
Summe der Ester	228	199	81	122	278	414	7	1119
Summe der C <sub>6</sub> -Ald.u. -Alk.	3602	3244	1430	2090	4852	6046	423	14673

**Tabelle 7-12** Deskriptive Statistik Apfelsaftrestaurationsaromen

<b>Statistik Apfelsaftrestaurationsaromen</b> (in $\mu\text{g/L}$ auf Saftstärke) angenommener Konzentrierungsgrad 1:150 220 Proben								
	<b>Mittelwert</b>	<b>Median</b>	<b>10%-Quantil</b>	<b>25%-Quantil</b>	<b>75%-Quantil</b>	<b>90%-Quantil</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
n-Propylacetat	36	26	6	12	46	67	0	243
Methylbutanoat	8	8	2	4	11	15	0	22
2-Methylpropylacetat	8	6	2	3	11	17	0	28
Ethylisobutanoat	2	1	0	0	3	5	0	13
Methyl-2-methylbutanoat	2	2	0	1	3	5	0	15
Ethyl-2-methylbutanoat	18	13	4	7	25	38	0	81
Ethylbutanoat	53	47	14	23	63	100	0	398
2-Methylbutylacetat	141	116	15	38	197	291	0	715
3-Methylbutylacetat	1	0	0	0	1	4	0	8
Hexylacetat	78	52	7	18	113	181	0	380
Hexyl-2-methylbutanoat	1	0	0	0	2	4	0	20
Ethylhexanoat	1	0	0	0	1	3	0	9
Butylacetat	302	249	36	96	448	581	3	1302
Butylbutanoat	18	2	0	1	6	10	0	664
Pentylacetat	3	2	0	0	6	8	0	10
(E)-2-Hexenylacetat	20	9	0	0	33	52	0	395
1-Propanol	348	282	84	140	410	750	0	1528
1-Butanol	2319	2065	607	1023	2989	4467	47	10035
2-Methyl-1-propanol	323	233	65	148	367	702	0	2174
2-Methyl-1-butanol	723	631	254	376	922	1246	20	3334
3-Methyl-1-butanol	304	178	22	100	355	671	0	2068
1-Pentanol	37	31	12	20	49	68	0	160
1-Hexanol	2023	1921	288	1103	2654	3461	131	8338
(E)-2-Hexen-1-ol	541	460	53	245	764	1047	11	2648
(Z)-3-Hexen-1-ol	56	40	7	21	72	117	0	449
1-Octanol	3	2	0	0	4	7	0	34
Hexanal	156	109	29	56	223	331	0	882
(E)-2-Hexenal	850	783	283	465	1133	1473	0	5516
(Z)-3-Hexenal	4	0	0	0	3	6	0	126
Benzaldehyd	11	7	1	3	14	24	0	106
$\beta$ -Damascenon	1	0	0	0	1	2	0	6
Benzylalkohol	1	1	0	0	1	2	0	7
Phenylethylalkohol	2	2	0	1	3	6	0	16
2,3-Butandion	26	22	10	15	30	40	0	145
Essigsäure	64	0	0	0	0	132	0	2240
2-Methylbuttersäure	16	0	0	0	14	36	0	427
Hexansäure	30	0	0	0	58	75	0	253
Summe der Ester	289	253	64	133	416	535	0	1234
Summe C <sub>6</sub> - Ald. u. -Alk.	3570	3175	1180	2147	4785	5692	463	17384

**Tabelle 7-13** Referenzsubstanzen zur Kalibration

Referenzsubstanz	CAS-Nr.	RT	Target-Ion	Hersteller	Gehalt
Ethylisobutanoat	97-62-1	11,9	88	Aldrich	99%
n-Propylacetat	109-60-4	12,1	43	SAFC	>98%
Methylbutanoat	623-42-7	12,4	74	SAFC	>98%
2-Methylpropylacetat	110-19-0	12,5	56	SAFC	>97%
R/S-Methyl-2-methylbutanoat	868-57-5	13,6/14,1	88	Aldrich	99%
R/S-Ethyl-2-methylbutanoat	7452-79-1	15,3/15,7	102	Aldrich	99%
Ethylbutanoat	105-54-4	15,9	88	Aldrich	99%
Ethyl-3-methylbutanoat	108-64-5	16,1	88	Aldrich	98%
Butylacetat	123-86-4	16,6	73	Aldrich	>99%
1-Propanol	71-23-8	16,8	59	SAFC	>99%
R/S-2-Methylbutylacetat	624-41-9	17,5/17,7	73	SAFC	99%
Isobutylisobutanoat	97-85-8	18,7	71	SAFC	>97%
1-Butanol	71-36-3	18,6	56	Aldrich	99,8%
3-Methylbutylacetat	123-92-2	18,9	61	Aldrich	98%
2-Methyl-1-propanol	78-83-1	19,6	43	Fluka	99,8%
Propylbutanoat	105-66-8	20,4	71	SAFC	>95%
3-Methyl-1-butanol	123-51-3	20,7	57	Aldrich	98%
R/S-2-Methyl-1-butanol	137-32-6	21,9/22,2	42	Aldrich	>99%
Isobutylbutanoat	539-90-2	22,0	71	SAFC	>98%
Pentylacetat	628-63-7	22,6	70	SAFC	>99%
1-Pentanol	71-41-0	22,8	55	Aldrich	>99%
Methylhexanoat	106-70-7	23,0	87	Aldrich	99%
2-Pentanon	107-87-9	23,5	43	SAFC	>98%
Hexanal	66-25-1	24,4	82	Aldrich	95%
(Z)-3-Hexenal	4440-65-7	24,6	41	Symrise	50%
Butylbutanoat	109-21-7	26,2	71	SAFC	>98%
2-Penten-1-ol	1576-95-0	26,3	68	SAFC	>96%
Diacetyl	431-03-8	26,9	43	SAFC	>95%
(Z)-3-Hexen-1ol	928-96-1	27,2	67	SAFC	>98%
Ethylhexanoat	123-66-0	27,4	88	Aldrich	>99%
1-Hexanol	111-27-3	27,5	56	Aldrich	98%
(E)-2-Hexen-1-ol	928-95-0	28,0	57	SAFC	>95%
(E)-2-Hexenylacetat	2497-18-9	28,8	67	SAFC	>98%
Hexylacetat	142-92-7	29,0	56	Aldrich	99%
6-Methyl-5-hepten-2-on	110-93-0	31,9	108	Aldrich	99%
(E)-2-Hexenal	6728-26-3	33,8	83	Aldrich	98%
Essigsäure	64-19-7	34,0	43	Merck	100%



Benzaldehyd	100-52-7	34,8	106	Aldrich	>99%
1-Octanol	111-87-5	37,4	69	Aldrich	>98%
R/S-Hexyl-2-methylbutanoat	10032-15-2	38,3	103	SAFC	>95%
2-Methylbuttersäure	116-53-0	38,5	87	Aldrich	98%
Octylacetat	112-14-1	39,1	70	SAFC	>98%
Nonansäuremethylester	1731-84-6	39,6	74	Fluka	>99,8%
R/S-Ethyl-3-hydroxyhexanoat	2305-25-1	41,6/41,9	71	SAFC	>98%
Benzylalkohol	100-51-6	42,4	108	SAFC	>99%
Hexansäure	142-62-1	42,8	60	Aldrich	>99,5%
Ethylbenzoat	93-89-0	44,1	105	SAFC	>99%
2-Phenylethanol	60-12-8	45,2	91	Aldrich	>99%
Hexylhexanoat	6378-65-0	46,5	117	SAFC	>97%
$\beta$ -Damascenon	23696-85-7	46,8	121	SAFC	1%
Eugenol	97-53-0	50,8	164	SAFC	>98%
4-Vinylguajacol	7786-61-0	51,0	150	SAFC	>98%

---





# Lebenslauf

## **Persönliche Daten**

---

Name: Carolin Wolter  
Geburtsdatum: 08.09.1981  
Geburtsort: Rinteln  
Familienstand: ledig

## **Bildungsweg**

---

### Schulbildung:

1988 – 1992                      Grundschule Krankenhagen  
1992 – 1994                      Orientierungsstufe I Rinteln  
1994 – 2001                      Gymnasium Ernestinum in Rinteln  
Abschluss: Abitur

### Werdegang:

10/2001 – 06/2006              Studium der Lebensmittelchemie an der Technischen  
Universität Braunschweig  
Abschluss: 1. Staatsexamen/ Diplom

11/2005 – 06/2006              Diplomarbeit im Fach Lebensmittelchemie an der TU  
Braunschweig, Arbeitskreis Prof. Dr. Petra Mischnick  
Thema: „Kationische ringöffnende Co-Polymerisation von  
Cyclodextrin-Derivaten“

07/2006 – 09/2006              Praktikum bei der Volkswagen Service Unit AG/ Wolfsburg,  
Bereich Qualitätsmanagement  
Thema: „Entwicklung eines Fettpflegesystems für Friteusen in  
Großküchen“

11/2006 – 12/2007              Berufspraktisches Jahr am niedersächsischen Landesamt für  
Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (LAVES)  
Abschluss: 2. Staatsexamen

01/2008 – 12/2010              Promotionsstudium an der Technischen Universität  
Braunschweig in Kooperation mit der Firma Wesergold  
Getränkeindustrie GmbH & Co. KG, Rinteln

seit 01/2011                      Qualitätsmanagerin im Bereich Rohwarenprüfung/  
Wareneingangsanalytik bei der Firma Wesergold  
Getränkeindustrie GmbH & Co. KG, Rinteln





