

DIE AROMATISIERUNG VON PROTEINEN

W. Grab, H. Gremli, W. Schlegel
GIVAUDAN DUEBENDORF AG, 8600 Dübendorf Schweiz

Die weltweite Ernährungslage ist gekennzeichnet durch einen markanten Mangel an Proteinen, insbesondere an Proteinen mit animalischer Aminosäurezusammensetzung. Da die Erzeugung animalischen Proteins nicht beliebig vergrössert werden kann, ergibt sich zwingend, dass andere Proteine durch Aufwertung der Aminosäuren-Zusammensetzung an ihre Stelle treten müssen.

Um die zur Verfügung stehenden vegetabilischen Proteine konsumfähig zu machen, bedürfen sie gleichzeitig aber auch einer ansprechenden Form- und Geschmacksgebung. Die bis jetzt bekannten Texturierungsverfahren werden kurz erläutert. Für die Geschmacksgebung solcher texturierten vegetabilischen Proteine stellen sich der Forschung äusserst schwierige analytische und technologische Probleme.

Die Rekonstitution von Fleischaromen auf traditionelle Weise, d.h. durch Mischen von natürlicherweise im verarbeiteten Fleisch enthaltenen Aromastoffen gibt noch keine befriedigenden Resultate. Hingegen sind durch Hitzebehandlung von natürlicherweise im rohen Fleisch enthaltenen Prekursoren schon recht ansprechende Aromen zugänglich. Die Geschmacksgebung von vegetabilischen Proteinen ist nicht einfach und erfordert sehr viel Erfahrung, da insbesondere das Extrudieren von pflanzlichen Proteinen recht drastische Anforderungen an die Aromastoffe stellt.

Einige möglichen Anwendungen von texturierten und aromatisierten pflanzlichen Proteinen sowie die entsprechenden legislativen Grundlagen werden besprochen.

THE FLAVOURING OF PROTEINS

W. Grab, H. Gremli, W. Schlegel
GIVAUDAN DUBENDORF LTD., 8600 Dübendorf Switzerland

There is a worldwide shortage in the supply of proteins for human food, mainly of proteins with animal amino acid pattern. Since the production of animal protein cannot be increased ad libitum, it is evident that vegetable or other proteins have to be made available for human consumption. The different amino acid pattern must be adjusted accordingly.

Vegetable protein has to be properly textured and flavoured in order to make it palatable for humans. The common procedures of protein texturisation are discussed. The flavouring of textured vegetable proteins puts research in front of very difficult analytical and technological problems.

The reconstitution of meat flavours in the traditional way, i.e. by mixing of those synthetic substances which are responsible for the characteristic flavour in the natural food, does not yet yield satisfactory results. But quite attractive meat flavours are accessible by heat treatment of precursors, - substances which occur naturally in raw meat. The flavouring of vegetable protein is not easy and requires skill and experience, because the technological procedures involved in the texturisation step demand high standards with respect to the stability of the flavour part.

Some possible uses of textured and flavoured vegetable protein as well as the legislative aspects are discussed.

L'AROMATISATION DES PROTEINES

W. Grab, H. Gremli, W. Schlegel
GIVAUDAN DUBENDORF SA, 8600 Dübendorf Suisse

La situation alimentaire mondiale est caractérisée par un manque prononcé de protéines, en particulier de celles composées d'acides-amino animaux. Etant donné que la production de protéines animales ne peut être augmentée à volonté, il devient indispensable de les remplacer par d'autres protéines après revalorisation de leur composition en acides-amino.

Pour qu'elles puissent être consommées, il convient de donner en même temps aux protéines végétales à disposition une forme et un arôme qui les rendent appétissantes. Brève explication des procédés de texturation connus jusqu'ici. La recherche rencontre des problèmes analytiques et technologiques très difficiles pour l'aromatisation de telles protéines végétales texturées.

La reconstitution d'arômes viande de façon traditionnelle, c'est-à-dire en mélangeant les substances aromatiques contenues naturellement dans la viande cuite ne donne pas encore des résultats satisfaisants. Par contre, des arômes assez prometteurs ont été obtenus par traitement à la chaleur des précurseurs contenus naturellement dans la viande crue. L'aromatisation de protéines végétales n'est pas simple et requiert beaucoup d'expérience, vu qu'en particulier l'extrusion de ces protéines exige énormément des ingrédients aromatiques.

Discussion de quelques applications possibles de protéines texturées et aromatisées ainsi que de leur côté législatif.

АРОМАТИЗАЦИЯ БЕЛКОВ

В. Граб, Х. Гремли, В. Шлегель
ЖИВОДАН ДЮБЕНДОРФ А.О., 8600 Дюбендорф/Швейцария

Положение с продуктами питания во всем мире характеризуется заметным недостатком белков, особенно белков животного происхождения. Так как производство животного белка не может быть увеличено любым способом, то появилась настоятельная необходимость замены белков животного происхождения другими белками с повышенным составом аминокислот.

Однако, для того чтобы имеющиеся растительные белки сделать пригодными к потреблению, им нужно одновременно придать также соответствующую форму и вкус. Известные до сих пор методы текстурирования будут коротко рассмотрены. Для придания вкуса таким текстурированным растительным белкам перед исследователями ставятся крайне трудные аналитические и технологические проблемы.

Придание мясного вкуса традиционным способом, то есть смешиванием с содержащимися в животном мясе веществами, придающими мясу вкус и запах, до сих пор не дает удовлетворительных результатов. В противоположность этому применение содержащихся в сыром мясе веществ, придающих мясу аромат лишь после обработки нагревом, дает положительные результаты. Придание мясного вкуса растительным белкам является весьма сложным процессом, требующим большого опыта, так как в частности экструдирование растительных белков предъявляет чрезвычайно жесткие требования к вкусовым веществам.

В данной работе будут обсуждены некоторые возможности применения текстурированных и ароматизированных растительных белков, а также соответствующие законодательные основания.

DIE AROMATISIERUNG VON PROTEINEN

W. Grab, H. Gremli, W. Schlegel

GIVAUDAN DUEBENDORF AG, 8600 Dübendorf Schweiz

Die Versorgung der Weltbevölkerung mit Proteinen ist durch einen ausgeprägten Nachfrageüberhang gekennzeichnet. Nach einigermaßen verlässlichen Schätzungen der FAO werden gegenwärtig etwa 25 Millionen Tonnen animalische Proteine erzeugt, die gleichmässig auf 4 Milliarden Menschen verteilt nur einem Angebot von 17 g pro Kopf pro Tag entsprechen. Ernährungsphysiologen rechnen dagegen mit einem mittleren Tagesbedarf von 30 g entsprechend einer Weltverzehrung von 44 Millionen Tonnen. Das ergibt ein bereits jetzt bestehendes Defizit von 20 Millionen Tonnen.

Nach Schätzung der FAO sind 10 bis 15 % der Weltbevölkerung unterernährt, während etwa 50 % unter leichten bis schwerwiegenden Mangelerscheinungen leiden. In den Entwicklungsländern liegen die entsprechenden Zahlen bei 20 bzw. 60 %.

Diese Zahlen sind an sich schon alarmierend genug, sie müssen jedoch als geradezu fatal angesehen werden, wenn man bedenkt, dass beim gegenwärtigen Wachstum der Bevölkerung eine Steigerung unserer Proteinerzeugung um etwa 50 % bis zum Jahre 2000 nötig wird, nur um den jetzigen äusserst unbefriedigenden Zustand aufrecht zu erhalten. Auf einer Hektare Land können in 3 - 4 Monaten 20 Tonnen Spinat geerntet werden, was einer Proteinausbeute von 400 kg entspricht. Als Weideland verwendet, können jedoch primär "nur" 2000 Liter Milch mit einem Eiweissgehalt von ca. 100 kg erzeugt werden. Aus diesen Zahlen ergibt sich zwingend, dass wir jetzt schon zu wenig Proteine erzeugen, - dass die Herstellung vegetabilischer Proteine ökonomischer ist als die von animalischen Proteinen - und dass wir aus diesen Gründen langfristig unseren Proteinbedarf vermehrt aus pflanzlichen Quellen decken müssen. Die Sojabohne ist eine der bis jetzt am besten untersuchten Quellen für Pflanzenproteine. Es ist zwar bekannt, dass eine ganze Reihe anderer Quellen für Proteine erforscht werden, doch soll ausschliesslich über die Probleme berichtet werden, die sich bei der Verwertung dieser Frucht für die menschliche Ernährung stellen.

Jedes Nahrungsmittel zeichnet sich durch drei wesentliche Merkmale aus, nämlich durch Nährwert, durch eine spezifische Textur und durch ein spezifisches Aroma. Da offensichtlich tierische Proteine in Form von Fleisch, Würsten und anderen Sekundärprodukten Mangelware werden, liegt es auf der Hand, dass man aus Pflanzenproteinen Lebensmittel herzustellen sucht, die dem Original, also dem Fleisch in allen drei erwähnten Aspekten nahe kommen. Wir müssen also aus Sojaprotein ein Lebensmittel mit dem Nährwert, mit der Textur und mit dem Aroma von Fleisch entwickeln.

./.

- 3 -

lastung tritt am Ende des Prozesses, nämlich beim Erhitzen des Produktes ein. Zugefügte Aromen müssen dabei Temperaturen von über 100° C unverändert aushalten. Das Extrudieren ist die zweifelloste ökonomischere Methode zur Texturierung von Sojaprotein. Dabei wird es unter sehr hohem Druck und bei Temperaturen zwischen 130 und 200° C mit Hilfe einer Schnecke durch kleine Düsen gedrückt. Der geringe Feuchtigkeitsgehalt, der hohe Druck und die hohen Temperaturen bewirken eine Veränderung der Molekularstruktur, die Masse wird plastisch und expandiert unmittelbar nach dem Austritt aus der Düse infolge spontaner Wasserverdampfung. Die extrudierten Stränge können durch geeignete Verfahren geformt und geschnitten werden, so dass mehr oder weniger regelmässig Stücke entstehen, die sich durch eine blasig-schwammige Textur auszeichnen. Nach Trocknung kann ein Extrudat durch Rehydratisierung und anschliessende normale Zubereitungsverfahren wie Braten oder Grillieren in eine recht akzeptable Konsumform übergeführt werden. Die Zugabe von geschmacksgebenden Komponenten kann vor dem Extrudieren oder vorzugsweise beim Hydratisieren erfolgen. Die Aromatisierung vor dem Extrudieren führt wegen der hohen Druck- und Temperaturbelastung meistens zu weniger ansprechenden Resultaten, da bis jetzt nur wenige Aromen bekannt sind, die einen solchen Stress zu widerstehen vermögen³⁾. Es steht ausser Zweifel, dass die Technologien der Strukturierung von Proteinen noch stark verbessert werden können und müssen. Die vielen noch ungelösten Probleme sowie andere, neue Verfahren der Formgebung können in diesem Rahmen leider nicht näher besprochen werden.

GESCHMACKSGEBUNG:

Fleisch hat im unverarbeiteten Zustand nur sehr unbedeutende aromatische Eigenschaften. Erst die Zubereitung, vor allem das Braten oder Grillieren verleiht dem Fleisch ein starkes Aroma. Natürlich müssen in diesem Zusammenhang auch die geschmacksgebenden Zutaten wie die Gewürze und vor allem das Räuchern erwähnt werden, wodurch charakteristische Aromen erzielt werden. Uns interessiert hier in erster Linie das vom Fleisch tel quel durch Rösten oder Braten generierte Aroma.

./.

NAEHRWERT:

Der Nährwert von Proteinen kann in erster Näherung mit dem Gehalt an Aminosäuren pro 100 g Protein gleichgesetzt werden. Eine Gegenüberstellung der Daten für Fleischprotein und Sojaprotein gibt folgendes Bild:

Aminosäure	g/100 g Rindfleischprotein	g/100 g Sojaprotein
SERIN	8,8	6,4
THREONIN	4,6	4,3
VALIN	5,2	5,2
ISOLEUCIN	4,8	4,9
LEUCIN	8,2	8,1
PHENYLALANIN	4,0	5,2
TRYPTOPHAN	1,2	1,3
METHIONIN	2,7	1,2
CYSTIN/CYSTEIN	1,3	0,8

Mit Ausnahme von Methionin werden im Sojaprotein praktisch alle in Fleischprotein gebotenen Aminosäurekonzentrationen erreicht. 1) Eine andere Frage ist natürlich die Verwertbarkeit der Aminosäuren im Sojaprotein. Man konnte jedoch zeigen, dass sie vom menschlichen Organismus unter gewissen Bedingungen, d.h. durch Zugabe gewisser Schlüsselstoffe in gleich guter Masse wie aus dem Fleisch verwertet werden können. 2) Uns steht also im Sojaprotein ein fast vollwertiger Ersatz für tierisches Eiweiss zur Verfügung.

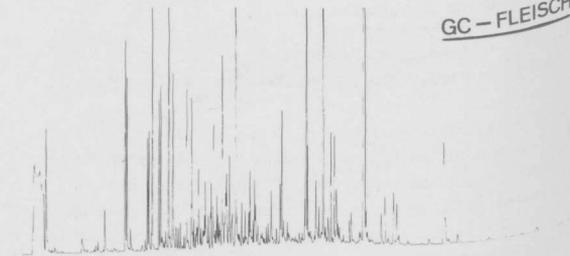
TEXTUR:

Bis jetzt haben sich zwei Verfahren zur Formgebung von Sojaprotein durchsetzen können, nämlich das Verspinnen und das Extrudieren. Das Verspinnen von Sojaprotein beruht auf dessen Eigenschaft, in alkalischen Medien lösliche Sole zu geben, die mit Säuren wieder koaguliert werden können. Wird das Protein-Sol durch geeignete Düsen gepumpt und in ein saures Füllbad geleitet, so kann im Prinzip eine Vielzahl von Fäden gesponnen werden, die anschliessend gewaschen, mit einem Bindemittel versehen, und getrocknet werden. Auf diese Weise können Produkte hergestellt werden, die sich durch eine Fadenstruktur auszeichnen und bei geeigneter Zubereitung ein recht ansprechendes Produkt ergeben. Die Zugabe von geschmacksgebenden Präparaten ist an verschiedenen Stellen des Verfahrens möglich. Die gravierendste physikalisch chemische Be-

./.

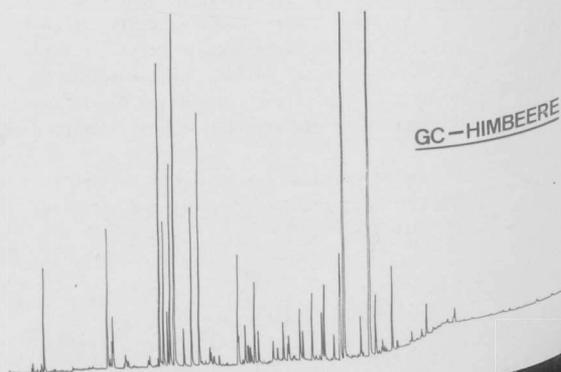
- 4 -

GC - FLEISCH



In der Reproduktion eines Gaschromatogrammes der Aromafraktion von geröstetem Rindfleisch erkennt man etwa 180 verschiedene "Peaks" von flüchtigen Aromastoffen. Da unsere instrumentelle Erfassungsgrenze immer noch um etwa eine Zehnerpotenz grösser ist als das Empfindungsvermögen unserer Sinne, insbesondere von Nase und Gaumen, dürfen wir mit Sicherheit mit über 200 Komponenten des Aromas von Fleisch rechnen. Das oben reproduzierte Gaschromatogramm wurde mit einer aus gebratenem Rindfleisch gewonnenen Aromafraktion erhalten. Zu deren Isolierung wurden die Aromastoffe nach einer vor einiger Zeit publizierten Methode⁴⁾ auf Aktivkohle angereichert und mit Schwefelkohlenstoff desorbiert. Eines der schwierigsten je bearbeiteten Projekte der Aromenforschung ist die Identifizierung dieser Komponenten. Um den Schwierigkeitsgrad zu charakterisieren sei zum Vergleich das Aroma einer Frucht, z.B. der Himbeere erwähnt.

GC - HIMBEERE



Es bestehen neben den quantitativen Unterschieden auch sehr grosse qualitativ chemische Unterschiede. Während sich das Aroma von Früchten normalerweise aus chemisch recht einfach aufgebauten Strukturen zusammensetzt, nämlich aus Alkoholen, Säuren, Estern, Ketonen und Aldehyden, alle meistens aliphatischen Charakters, finden wir im Fleisch eine grosse Zahl von Heterozyklen, d.h. Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel enthaltende ringförmige Strukturen. Diese Unterschiede lassen sich zweifellos auf die völlig andersartige Entstehung des Aromas zurückführen. Während das Aroma von Früchten durch biochemische Prozesse in intakten Zellen, also unter genau regulierten Bedingungen während des Wachstums langsam gebildet wird, ist ein typisches Fleischaroma das Produkt von sehr schnell und unter drastischen Bedingungen ablaufenden chemischen Reaktionen. Diese ausserordentlich komplexen Vorgänge lassen sich unter dem Begriff "nicht-enzymatische Bräunung" zusammenfassen. Die Reaktionspartner für diese Reaktionen, im wesentlichen reduzierende Zucker, Aminosäuren, Amine und Carbonylverbindungen werden aus dem Fleisch zum Teil post mortem, bei der Lagerung, aus dem Protein, den Fetten und den Kohlenhydraten gebildet. Diese Komponenten sind also Aroma-Präkursoren, die dann unter Hitzeeinwirkung zum eigentlichen Fleischaroma reagieren. Das resultierende Aroma wird also durch die Art des Präkursorengemisches sowie durch die thermischen Bedingungen wesentlich beeinflusst.

Bei der Maillard Reaktion lassen sich folgende Stufen unterscheiden: Anfänglich wird ein Glycerylamin gebildet, das dann zu einem Aldos- oder Ketosamin umgelagert wird. Hernach bildet sich ein Diketosamin oder ein Diaminozucker, diese Intermediärprodukte zerfallen dann unter Wasserabspaltung zu stickstoffhaltigen und stickstofffreien Verbindungen, die ihrerseits wiederum Folgereaktionen eingehen. Eine wesentliche Rolle für die Aromenbildung spielt auch das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff, der beispielsweise aus Cystein gebildet wird, und von freiem Ammoniak. Diese beiden hochreaktiven Verbindungen treten ihrerseits in Reaktion mit den aus der Maillard Reaktion gebildeten Bruchstücken. Dieses simultane Vorhandensein von ganz verschiedenen sehr reaktionsfreudigen Verbindungen, es sei auch noch an Produkte aus der Autoxidation der Fette erinnert, macht es verständlich, warum das Aroma von Fleisch so unwahrscheinlich komplex ist. Zu den auch in Früchten verbreiteten Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Lactonen und Estern treten Dutzende von Schwefelverbindungen, wie Merkaptane, Sulfide, Thiophene und Dutzende von Stickstoffverbindungen, wie Amine, Pyridine, Pyrole und Pyrazine.

./.

./.

Durch Wahl geeigneter im Rohfleisch vorhandener Präkursoren gelingt es nun, diesen komplizierten Vorgang mit den Reinstoffen, d.h. unabhängig vom Fleisch nachzumachen. Auf diese Weise werden recht ansprechende komplexe Gemische von Aromastoffen erhalten, die den aus Fleisch erhaltenen sowohl chemisch analytisch, wie geschmacklich sehr nahe kommen. Die Forschungslaboratorien der Aromenindustrie versuchen also auf zwei Wegen, die typischen Fleischaromen naturgetreu nachzubilden, nämlich durch analytische Untersuchungen, mit Hilfe derer wir in die Lage versetzt werden, Fleischaromen aus den einzelnen Bestandteilen zu rekonstruieren, und durch Nachahmung des Röstprozesses, indem naturgetreue Präkursoren ähnlichen Bedingungen unterworfen werden wie sie beim Verarbeiten von Fleisch auftreten.

ANWENDUNG VON FLEISCHAROMEN

Die Erforschung des Fleischaromas hat den Aromenchemiker mit völlig neuen Problemstellungen konfrontiert, die sich aus der komplexen chemischen Natur dieser Stoffe ergeben. Das gleiche gilt aber auch für die Anwendung solcher Fleischaromen. Zunächst gilt es, den typischen Eigengeschmack des Sojaproteins zu kompensieren, dann muss dem Produkt ein möglichst "Fleisch-nahes" Aroma verliehen werden, das sich beim Verarbeitungsprozess als stabil erweist. Insbesondere die Reaktivität der Proteine und der relativ instabile Charakter der Fleischaromen - auch rein natürliche Fleischaromen sind sehr labile Stoffgemische - haben dazu geführt, dass die Aromen den spezifischen Technologien der einzelnen Produkte angepasst werden müssen.

Wie vorhin erwähnt wurde, kann man Fleischaromen durch einen Röstprozess aus geeigneten Präkursoren bilden. Die zur Strukturierung von Sojaprotein angewandte Erhitzung kann nun gerade für einen solchen Röstprozess ausgenützt werden. Die Präkursoren werden dem Sojamehl z.B. vor der Heiss-Extrusion beigemischt und werden dann während der Extrusion zu Aromastoffen umgesetzt. Das Präkursorengemisch muss dabei genau auf das Strukturierverfahren abgestimmt werden. Der Vorteil dieser Art von Aromatisierung liegt darin, dass die Aromen sehr gut im Protein integriert sind und damit ihre Wirkung während des ganzen Kauvorganges entfalten können. Solche Aromen sind natürlich ausschliesslich für texturierte Sojaprodukte verwendbar. Die Aromenindustrie hat deshalb auch ganz allgemein verwendbare Fleischaromen entwickelt, welche sich durch eine sehr hohe Hitzestabilität auszeichnen, und sowohl in texturierten Sojaprodukten als auch in traditionellen Fleischprodukten (z.B. Konserven) verwendet werden können.

Aus verschiedenen Gründen konzentriert sich die Anwendung von texturiertem und aromatisiertem Sojaprotein vorläufig auf solche Lebensmittel, in denen die ursprüngliche Fleischstruktur nur eine untergeordnete Rolle spielt, also zum Beispiel auf Würste, Hamburger, Konservengerichte, Brotaufstriche und diverse Snacks. Eine ganze Reihe von Produkten haben sich bereits einen festen Platz in der Nahrungsmittelpalette erobert und es steht ausser Zweifel, dass mit Hilfe der Texturierung und der Aromatisierung von Sojaprotein ein beachtlicher Beitrag zur Verbesserung der Proteinversorgung geleistet werden kann. In diesem Zusammenhang dürfen jedoch die gesetzlichen Grundlagen betreffend den Handel mit diesen neuen Lebensmitteln nicht unerwähnt bleiben.

Unglücklicherweise haben wir in jedem Land andere Bestimmungen, eine Tatsache, die auch andere Lebensmittel betrifft und die nur durch internationale Zusammenarbeit zum Beispiel im Codex Alimentarius gelöst werden können. Es versteht sich von selbst, dass die Produkte, Proteine, Hilfsstoffe und Aromen keine gesundheitsschädigende Wirkungen haben dürfen. Viel schwieriger lösbar scheint die Warendeklaration zu sein, die so gestaltet werden muss, dass der Konsument über die Herkunft des Produktes nicht getäuscht wird. Insbesondere muss eine Verwechslung mit traditionellen Fleischwaren ausgeschlossen werden. Es darf aber wohl angenommen werden, dass die nötigen gesetzlichen Regelungen gefunden werden, damit wenigstens ein gewisser Teil der Protein-Versorgungs-lücke durch ansprechende neue Lebensmittel geschlossen werden kann.

1. W.J. Wolf, J.C. Cowan Soy Beans as a Food Source Butterworths London 1971
M.M. Handy J. Am Oil Chem. Soc. 51 85A-90A (1974)
C. Kies, H.M. Fox, J. Food Science 36 841-845 (1971)
2. M.M. Handy J. Am. Oil Chem. Soc. 85A-90A (1974)
3. H.A. Gremli, J. Wild
J. Am Oil Chemist's Soc. 51 95A-97A (1974)
B.A. Gubler, H. Gremli, C. Verde, J. Wild
Proceedings of the 4th International Congress of Food Science and Technology, Madrid 1974 (in print)
4. K. Grob G. Grob
J. Chromatogr. 62 1-13 (1971)