

## Geschmacksverstärkende Verbindungen in Nahrungsmitteln\*

Von J. SOLMS

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

### Summary

“Flavour potentiators” or “flavour enhancers”, are substances which have very little taste or odour of their own, but which greatly accentuate the natural flavour of food, probably by stimulating taste receptors. They occur naturally in many foods, but may also be used as additives. Typical enhancers of salty flavours are sodium glutamate, ibotenic acid, tricholomic acid, cysteine-S-sulphonate, 4-amino-5-carbox-amido-imidazole-ribose, inosine-5'-phosphate, guanosine-5'-phosphate, xanthosine-5'-phosphate, and related purine-5'-nucleotides. Sweet flavours are effectively enhanced by maltol and ethyl-maltol. The occurrence of these substances and the problems associated with their use are discussed. Two “flavour modifiers” are also mentioned, namely, the extract of *Synsepalum dulcificum*, which imparts a sweet flavour to food subsequently taken, and gymnemic acid, which blocks the perception of sweetness.

### Einleitung

Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Geruchs- und Geschmacksstoffe von Lebensmitteln haben gezeigt, daß zur vollständigen Rekonstitution vieler Lebensmittelaromen nicht nur flüchtige Geruchskomponenten und einfache Geschmacksträger gehören, sondern daß auch noch bisher unbekannte Geschmackseffekte vorkommen, die wohl vor allem mit der Zunge erfaßt werden. Diese Effekte werden durch sogenannte Geschmacksverstärker bedingt.

Geschmacksverstärker (*flavour potentiators*) sind Verbindungen, die keinen oder nur einen sehr geringen Eigengeschmack besitzen, die aber als Nahrungsmittelzusätze oder dort, wo sie natürlich vorkommen, das Gesamtaroma des Nahrungsmittels stark erhöhen oder überhaupt erst prägen. Es handelt sich meistens um nichtflüchtige oder schwerflüchtige Verbindungen<sup>1</sup>.

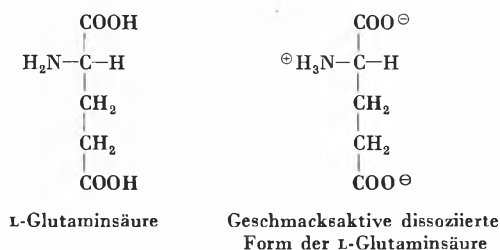
Zudem wurde erkannt, daß viele normale Geschmacksträger, wie z. B. Rohrzucker, Kochsalz, Maleinsäure, Bernsteinsäure, geschmacksverstärkende Wirkung besitzen können, wenn sie in richtiger Konzentration und Mischung angewendet werden. Sie erzeugen dann spezifische Effekte<sup>2</sup>; doch soll auf diese hier nicht näher eingegangen werden.

Im folgenden sollen die wichtigsten heute bekannten Geschmacksverstärker und ihre Wirkungen besprochen werden.

### Natriumglutamat

Die bekannteste Verbindung unter den Geschmacksverstärkern ist das Mononatriumsalz der L-Glutaminsäure<sup>3</sup>. K. IKEDA erforschte 1908 den geschmacksverbessernden Effekt der Meeresalge *Laminaria japonica* und stieß dabei auf die Wirkung des Glutamates. Seine Arbeiten ergaben die Grundlage für die sofort einsetzende Verwendung dieser Verbindung auf dem Nahrungsmittelgebiet.

Die L-Glutaminsäure ist eine Aminocarbonsäure und kommt in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH in vier verschiedenen dissoziierten Formen vor. Einzig die im folgenden dargestellte vollständig dissoziierte Form, die auch im Bereich der stärksten Geschmackswirkung von pH 5,0 bis 6,5 bevorzugt vorliegt, ist geschmacksaktiv<sup>4</sup>. Sie entspricht weitgehend dem Mononatriumsalz der Glutaminsäure in wässriger Lösung.



Mehrere Übersichtsarbeiten behandeln die Geschmackswirkung des Glutamates<sup>5</sup>. Reines L-Glutamat hat keinen Geruch, und in verdünnter wässriger Lösung besitzt es einen schwachen süß-salzigen Geschmack. Die Geschmacksschwelle liegt bei 0,012 bis 0,025%. Zahlreiche

\* Einführungsvorlesung vom 21. November 1966 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

<sup>1</sup> A. D. LITTLE, Inc., *Symposium on Flavor Potentiation*, Cambridge (Mass.) 1964; ANONYM, *Food Eng.* 38 [1] (1966) 102.

<sup>2</sup> L. B. SJOESTROEM und S. E. CAIRNCROSS, *Adv. Chem. Series* 12 (1955) 108; H. STONE, *J. Food Sci.* 30 (1965) 1068; D. A. KENDALL und A. J. NEILSON, *J. Food Sci.* 31 (1966) 268.

<sup>3</sup> H. NEUKOM, *Chimia* 10 (1956) 203; H. OEDA, *Monosodium Glutamate*, in KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology* 2 (1963) 198.

<sup>4</sup> I. S. FAGERSON, *J. Agric. Food Chem.* 2 (1954) 474; K. HEINTZE und F. BRAUN, *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.* 54 (1958) 25.

<sup>5</sup> Quartermaster Food and Container Institute, *Flavor and Acceptability of Monosodium Glutamate*, Chicago 1948; R. W. WALTERS und R. A. ISKER, *Monosodium Glutamate*, Food and Container Institute Chicago 1955; M. A. AMERINE, R. M. PANGBORN und F. B. ROESSLER, *Principles of Sensory Evaluation of Food*, New York 1965.

Untersuchungen beschäftigen sich mit der Geschmackswirkung in Gegenwart von einzelnen Geschmacksstoffen, wie Zucker, Kochsalz usw., ohne jedoch zu einer eindeutigen Charakterisierung zu gelangen<sup>6</sup>. Zugemischt zu Speisen hat das Glutamat die eindeutige Fähigkeit, deren Eigengeschmack zu verstärken. Die Wirkung tritt vor allem in salzhaltigen Speisen, wie Fleisch, Eierspeisen, Gemüse und Fischprodukten auf. In Früchten und Süßspeisen hat Glutamat keine Wirkung oder sogar einen geschmacksverschlechternden Effekt<sup>7</sup>.

Man nimmt an, daß die Geschmackswirkung des Glutamates auf einer Stimulierung der Geschmacksrezeptoren beruht, ein Effekt, der an Tieren auch elektrophysiologisch direkt gemessen wurde<sup>8</sup>.

Doch zeigt nur L-Glutamat eine Geschmackswirkung. D-Glutamat wirkt nicht verstärkend. Analog finden sich übrigens bei anderen Aminosäuren mit normaler Geschmacksqualität starke Unterschiede zwischen den optischen Antipoden<sup>9</sup>.

Die oft widersprechenden Resultate beim Zusatz von Glutamat zu Lebensmitteln müssen wohl darauf zurückgeführt werden, daß der bereits natürlich vorhandene Gehalt an Glutamat nicht immer berücksichtigt wurde. Freie L-Glutaminsäure ist aber ein wichtiger Bestandteil von Nahrungsmitteln. Sie kommt in vielen Gemüse vor; so enthalten Erbsen bis zu 0,19%<sup>10</sup>, Tomatensaft bis zu 0,24%<sup>11</sup>, Kohl bis zu 0,34%<sup>12</sup>. Fleischextrakt und Käse können über 0,5% enthalten<sup>13</sup>. Da die Glutaminsäure am Stoffwechsel sehr aktiv beteiligt ist, variiert der natürliche Gehalt der Gewebe stark. Ihre Bedeutung für Biochemie und Physiologie findet sich übrigens in mehreren Arbeiten zusammengefaßt<sup>14</sup>.

Neue Forschungen haben zudem gezeigt, daß Glutamat zusammen mit 5'-Purin-Ribonukleotiden eine gesteigerte Geschmackswirkung entfaltet, die etwa um das 10fache erhöht ist<sup>15</sup>. Viele Naturprodukte enthalten aber solche Synergisten, eine Tatsache, die bei den früheren Untersuchungen nicht bekannt war. In Tabelle 1 ist dieser Effekt dargestellt.

Tabelle 1. Vergleich der Geschmackintensität von 1,2prozentigen Kochsalzlösungen mit verschiedenen Zusätzen an Glutamat und Purin-5'-ribonukleotiden

Zusammensetzung der Zusätze Glutamat : Nukleotide	Konzentration der Zusätze in % für gleiche Geschmacksintensitäten
1 : 0	0,3
1 : 1	0,04
10 : 1	0,06
50 : 1	0,12
100 : 1	0,15

Diese Daten zeigen, daß eine Neubeurteilung der Glutamatwirkung in allen nukleotidhaltigen Lebensmitteln nötig ist.

Die Glutaminsäure ist recht stabil und wird durch die üblichen Verarbeitungsprozesse der Lebensmittel nicht verändert<sup>16</sup>. Dagegen lagert sich das in Lebensmitteln häufig vorkommende Halbamid der Glutaminsäure, das Glutamin, welches übrigens nicht geschmacksaktiv ist, außerordentlich leicht schon bei einem gewöhnlichen Kochprozeß zur Pyrrolidoncarbonsäure um. Diese besitzt aber eine unangenehme Geschmacksnote, die in verarbeiteten Lebensmitteln, z.B. in Konserven, auftreten kann<sup>16, 17</sup>. Dieser unangenehme Geschmackseffekt wird nie durch die freie Glutaminsäure hervorgerufen, die zwar auch zur Pyrrolidoncarbonsäure zyklisieren kann, aber nur unter wesentlich energischeren Bedingungen<sup>18</sup>.

Wichtigste Verwendung findet die Glutaminsäure in Form des Mononatrium-Glutamates mit 1 Mol Kristallwasser als Zusatz zu Trockensuppen und flüssigen Suppenkonserven. In steigendem Maße werden auch Konserven und tiefgefrorene Produkte mit Glutamat versetzt. Dabei werden Mengen von 0,1 bis 0,4% zugesetzt<sup>5, 19</sup>. Neuerdings wird Glutamat auch als Zusatz zum Brotteig empfohlen. Hier hat es aber keinen eigentlichen Einfluß auf den Geschmack, sondern verstärkt die Fermentation und erhöht somit das Brotvolumen<sup>20</sup>.

Über die Isolierung von L-Glutaminsäure aus Naturprodukten und deren Analyse liegt eine umfangreiche Literatur vor<sup>21</sup>.

<sup>6</sup> J. N. MOSEL und G. KANTROWITZ, *Amer. J. Psychol.* 65 (1952) 573; E. E. LOCKHART und J. M. GAINER, *Food Res.* 15 (1950) 459; F. J. PILGRIM, H. G. SCHULTZ und D. R. PERYAM, *Food Res.* 20 (1955) 310; D. KNOWLES und P. E. JOHNSON, *Food Res.* 6 (1941) 207.

<sup>7</sup> S. E. CAIRNCROSS und L. B. SJOESTROEM, *Food Ind.* 20 (1948) 982.

<sup>8</sup> M. SATO und N. AKAIKE, *Jap. J. Physiol.* 15 (1965) 53; M. SATO und S. YAMASHITA, *Jap. J. Physiol.* 15 (1965) 570, Ref. Chem. Abstr. 64 (1966) 4029a.

<sup>9</sup> J. SOLMS, L. VUATAZ und R. H. EGLI, *Experientia* 21 (1965) 692.

<sup>10</sup> L. R. HAC, M. L. LONG und M. J. BLISH, *Food Technol.* 3 (1949) 351.

<sup>11</sup> G. SARAVACOS, B. S. LUH und S. J. LEONHARD, *Food Res.* 23 (1958) 329.

<sup>12</sup> R. M. ZACHARIUS, E. G. KELLEY und J. J. MCGUIRE, *Food Res.* 25 (1960) 414.

<sup>13</sup> T. WOOD, *J. Sci. Food Agric.* 7 (1956) 196; P. C. HINTZ, W. L. SEATTE und W. I. HARPER, *J. Dairy Sci.* 39 (1956) 235; F. V. KOSIKOWSKY und A. C. DAHLBERG, *J. Dairy Sci.* 37 (1954) 167.

<sup>14</sup> E. KERCL, K. KOEBKE und H. HAURY, *Glutaminsäure*, Stuttgart 1954; V. KLINGMÜLLER, *Biochemie, Physiologie und Klinik der Glutaminsäure*, Aulendorf (Württemberg) 1955.

<sup>15</sup> A. KUNINAKA, M. KIBI und K. SAKAGUCHI, *Food Technol.* 18 (1964) 287.

<sup>16</sup> A. A. MAHDI, A. C. RICE und K. G. WECKEL, *J. Agric. Food Chem.* 7 (1959) 712; H. L. HANSON, M. BRUSHWAY und H. LINEWEAVER, *Food Technol.* 14 (1960) 328.

<sup>17</sup> A. A. MAHDI, A. C. RICE und K. G. WECKEL, *J. Agric. Food Chem.* 9 (1961) 143; R. S. SHALLENBERGER und J. C. MOYER, *J. Agric. Food Chem.* 6 (1958) 604; R. S. SHALLENBERGER, H. R. PALLESON und J. C. MOYER, *Food Technol.* 13 (1959) 92.

<sup>18</sup> H. WILSON und R. K. CANNAN, *J. Biol. Chem.* 119 (1937) 309.

<sup>19</sup> F. O. VAN DUYN, V. R. CHARLES, M. C. TITUS und E. H. WHEELER, *Food Technol.* 11 (1957) 250; K. B. NORTON, D. K. TRESSLER und L. D. FARKAS, *Food Technol.* 6 (1952) 405; N. F. GIRARDOT und D. R. PERYAM, *Food Eng.* 26 (1954) 71; J. D. KEMP, *Food Technol.* 9 (1955) 340; L. A. SATHER, L. A. PETTITT und R. W. HIRZEL, *Food Technol.* 7 (1958) 372; H. L. HANSON, M. BRUSHWAY und H. LINEWEAVER, *Food Technol.* 14 (1960) 320.

<sup>20</sup> G. L. RUBENTHALER, Y. POMERANZ und K. F. FINNEY, *Food Technol.* 19 (1965) 1703.

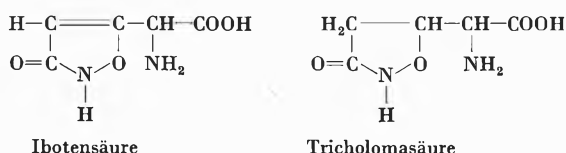
<sup>21</sup> S. P. COLOWICK und N. O. KAPLAN, *Methods in Enzymology*, New York 1955/1966; J. P. GREENSTEIN und M. WINITZ, *Chemistry of the Amino Acids*, New York 1961.

Die industriellen Herstellungsmethoden für Glutamat haben in den vergangenen Jahren manche Wandlung erfahren. Zu Anfang wurde Glutamat vor allem durch saure Hydrolyse und anschließende Isolierung aus Weizenkleber und anderen glutaminsäurereichen Proteinen gewonnen. Eine andere natürliche Quelle war die Zuckerrübenschlempe, die reich an Pyrrolidoncarbonsäure ist. Die wichtigste Herstellungsart ist gegenwärtig die fermentative Gewinnung mit Mikroorganismen der Gattungen *Micrococcus*, *Brevibacterium*, *Microbacterium* und *Corynebacterium*. Neuerdings wird auch eine rein chemische Synthese angewendet, ausgehend von Acrylonitril. Dabei wird zuerst die racemische Säure erhalten, die durch selektive Kristallisation in die optischen Antipoden aufgespalten wird. Diese Verfahren sind in einigen Übersichtsreferaten zusammengestellt<sup>3, 22</sup>. Details finden sich in der umfangreichen Patentliteratur.

Die Weltproduktion an Glutamat hat in den letzten Jahren einen großen Aufschwung erlebt. 1956 betrug die Jahresproduktion 20000 Tonnen. 1965 wurden 110000 Tonnen hergestellt, davon über die Hälfte in Japan<sup>23</sup>.

#### Ibotensäure, Tricholomasäure und andere Aminosäuren

Kürzlich sind zwei neue Verbindungen mit Aminosäurestruktur beschrieben worden, denen T. TAKEMOTO eine dem Glutamat ähnliche Geschmackswirkung zuschreibt. Doch sei die Wirksamkeit dieser Verbindungen fünfmal stärker als diejenige des Glutamates. Es handelt sich um Ibotensäure und Tricholomasäure<sup>24</sup>.



Beide Verbindungen sollen auch die typische synergistische Wirkung mit den Purin-5'-Ribonukleotiden zeigen, wie sie vom Glutamat her bekannt ist.

Ibotensäure ist ein Inhaltsstoff des Pilzes *Amanita strobiliformis*; dieser gleicht unserem Fliegenpilz und ist nicht genießbar. Die Verbindung ist toxisch und zeigt eine starke sedative Wirkung.

Tricholomasäure ist ein Inhaltsstoff des Pilzes *Tricholoma muscarium*. Dieser ist ein genießbarer Pilz von sehr angenehmem Geschmack, der in Japan gedeiht. Nach den bisherigen Untersuchungen scheint Tricholoma-

säure pharmakodynamisch inaktiv und auch nicht toxisch zu sein<sup>25</sup>.

Interessanterweise besitzen beide Säuren eine sehr starke fliegenötönde Wirkung.

Kürzlich sind beide Verbindungen auch durch chemische Synthese hergestellt worden<sup>26</sup>.

Die Geschmacksschwellen für beide Säuren im Vergleich zu Glutamat sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zeigen die starke Geschmackswirkung.

Tabelle 2. Geschmacksschwellenwerte von Tricholoma- und Ibotensäure im Vergleich zu Glutamat

Verbindung	Konzentration der Lösung in %
Tricholomasäure	0,001 bis 0,003
Ibotensäure	0,001 bis 0,003
Glutamat	etwa 0,02

In Verbindung mit Purin-5'-Ribonukleotiden sollen beide Säuren eine 10- bis 30mal stärkere Geschmackswirkung entfalten als Glutamat<sup>27</sup>.

Die Anwendung in Nahrungsmitteln wird gegenwärtig geprüft<sup>27</sup>. Ibotensäure dürfte als Zusatz zu Lebensmitteln nicht in Frage kommen. Für Tricholomasäure müssen weitere Resultate abgewartet werden, bevor ein abschließendes Urteil möglich ist.

Schließlich wurde kürzlich in der Patentliteratur die geschmacksverstärkende Wirkung eines Cysteinderivates, der Cystein-S-Sulfonsäure, beschrieben<sup>28</sup>. Diese Verbindung zeigt in Art, Anzahl und Anordnung der dissoziationsfähigen Gruppen manche Ähnlichkeit mit der Glutaminsäure. Doch fehlen noch Unterlagen über die genaue Wirkung und die Anwendung dieses Cystein-Derivates.

#### Purin-5'-Ribonukleotide und verwandte Verbindungen

Im Jahre 1847 beschrieb J. LIEBIG die Isolierung der Inosinsäure aus Fleisch, ohne deren Konstitution genau erkannt zu haben, und erwähnte den angenehmen fleischbrühartigen Geschmack der Verbindung<sup>29</sup>. 1913 identifizierte J. KODAMA den geschmacksaktiven Stoff von getrocknetem Fisch als das Histidinsalz der Inosinsäure<sup>30</sup>. Beide Arbeiten gerieten in Vergessenheit, bis A. KUNINAKA in den fünfziger Jahren anlässlich seiner Studien über den enzymatischen Abbau von Ribo-

<sup>22</sup> S. KINOSHITA, K. TANAKA, S. UDAKA und S. AKITA, *Proceedings of the International Symposium of Enzyme Chemistry, Tokyo 1957*, S. 464; K. AIDA, *Jap. Med. Gaz.* 3 [5] (1966) 3.

<sup>23</sup> J. ALTPETER, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* 18 (1966) 330.

<sup>24</sup> T. TAKEMOTO und Mitarbeiter, *Yakugaku Zasshi* 84 (1964) 1183, 1186, 1230, 1232, 1233; R. GOOD, G. F. R. MÜLLER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 927; C. H. EUGSTER, G. F. R. MÜLLER und R. GOOD, *Tetrahedron Letters* (1965) 1813; K. BOWDEN, A. C. DRYSDALE und G. A. MOGEY, *Nature* 206 (1965) 1359; T. TAKEMOTO, *Jap. Med. Gaz.* 5 [3] (1966) 5; C. H. EUGSTER, *Vjschr. Naturf. Ges. Zürich, Neujahrsbl. Nr. 169* (1967).

<sup>25</sup> Persönliche Mitteilung von Professor Dr. T. TAKEMOTO, Kitayom-bancho (Japan).

<sup>26</sup> A. R. GAGNEUX, F. HÄFLIGER, R. MEIER und C. H. EUGSTER, *Tetrahedron Letters* (1965) 2081; H. IWASAKI, T. KAMIYA, O. OKA und J. UEYANAGI, *Chem. Pharm. Bull.* 13 (1965) 753; K. SRAKAWA, O. AKI, S. TSUSHIMA und K. KONISHI, *Chem. Pharm. Bull.* 14 (1966) 89; Y. KISHIDA, T. HIRAOKA, J. IDE, A. TERADA und N. NAKAMURA, *Chem. Pharm. Bull.* 14 (1966) 92.

<sup>27</sup> M. TERASAKI, E. FUJITA, S. WADA, T. TAKEMOTO, T. NAKAJIMA und T. YOKOBE, *J. Jap. Soc. Food Nutrition* 18 (1965) 172, 222.

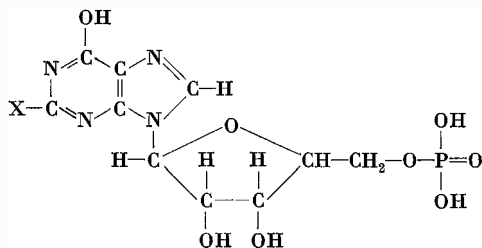
<sup>28</sup> E. SAKAKIBARA und F. HAGIHARA, *U. S. Pat.* 3214276 (1965).

<sup>29</sup> J. LIEBIG, *Ann. Chem. Pharm.* 61 (1847) 317.

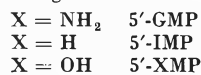
<sup>30</sup> J. KODAMA, *J. Tokyo Chem. Soc.* 34 (1913) 751, zitiert nach<sup>31</sup>.

nukleinsäuren die geschmacksverbessernde Wirkung von Inosinsäure oder 5'-Inosin-monophosphat (5'-IMP) erneut entdeckte<sup>15,31</sup>. Er hat gleichzeitig auch die geschmacksaktive Wirkung von 5'-Xanthosinmonophosphat (5'-XMP) und von 5'-Guanosinmonophosphat (5'-GMP) beschrieben. 5'-GMP wurde als wichtiger Bestandteil von *Cortinellus shiitake* erkannt, einem Eßpilz, der in Japan auf Eichen- und Kastanienblöcke gezogen wird und getrocknet als Würzepulver in den Handel kommt<sup>32</sup>.

Für die geschmacksverstärkende Wirkung ist eine ganz bestimmte Molekülstruktur nötig, wie sie nur die 6-Hydroxypurin-5'-mononukleotide besitzen. Bereits 5'-Adenosin-monophosphat (5'-AMP), ein 6-Aminopurin-5'-mononukleotid, hat einen stark verminderten Effekt. 2'- und 3'-Phosphorsäureester haben gar keine Geschmackswirkung. Die freien Hydroxylgruppen an C 2' und C 3' des Zuckers scheinen hingegen nicht von Bedeutung zu sein. Die entsprechenden Desoxyribonukleotide zeigen denn auch eine ähnliche Geschmackswirkung wie die Ribonukleotide. Doch haben sie bis heute keine praktische Bedeutung erlangt.



Formel für geschmacksaktive Nucleotide



Über die geschmacksaktive Wirkung von substituierten Nucleotiden wurde kürzlich eine detaillierte Arbeit veröffentlicht<sup>33</sup>.

Die geschmacksverstärkenden Nucleotide verleihen Speisen das volle und andauernde warme Mundgefühl, das charakteristisch ist für Fleischgerichte. Sie besitzen diese Wirkung in Suppen und Bouillons, in Fleisch- und Fischspeisen, aber auch in vielen Gemüsen. Dagegen haben sie keinen Effekt in Zerealien, Eierspeisen, Schokolade, Kaffee, Tee, in Früchten usw.<sup>34</sup>

Die Nucleotide werden vor allem zusammen mit Glutamat verwendet, welches eine außerordentlich starke synergistische Wirkung entfaltet. Wie in Tabelle 3 anhand der Geschmacksschwellenwerte dargestellt ist, vermag Glutamat die Wirkung der Nucleotide um mehr als das 100fache zu steigern<sup>35</sup>. Ferner ist aus der Tabelle

ersichtlich, daß das 5'-GMP wesentlich stärker ist als 5'-IMP.

Tabelle 3. Geschmacksschwelle von Nucleotiden in Lösungen mit und ohne Zusatz von Glutamat

	Konzentrationen an der Geschmacksschwelle in %	
	5'-IMP-Na <sub>2</sub>	5'-GMP-Na <sub>2</sub>
Wässrige Lösung	0,012	0,0035
0,1% Glutamat-Lösung	0,00010	0,000030

In elektrophysiologischen Studien an Ratten konnte gezeigt werden, daß diese Nucleotide ausgeprägte Reize an den Geschmacksnerven ergeben. Diese Reize sind bei gleichzeitiger Verwendung von Glutamat besonders erhöht. Und zwar ist diese Verstärkung nicht einfach additiv, sondern kumulativ. Dabei zeigt L-Glutamat eine stärkere Wirkung als D-Glutamat<sup>8</sup>. Diese Untersuchungen bestätigen die Annahme, daß die Nucleotide die Geschmacksrezeptoren anregen und in Gegenwart von Glutamat eine besonders starke Wirkung entfalten.

Freie Nucleotide finden sich weit verbreitet in tierischen und pflanzlichen Geweben und in Nahrungsmitteln. Über die Eigenschaften der 5'-Nucleotide und ihre Bedeutung in Biochemie und Physiologie soll auf die umfangreiche Literatur verwiesen werden<sup>36</sup>.

In Fleisch und Fisch, ganz besonders aber in Fleischextrakt, ist 5'-IMP eine wichtige Komponente<sup>32,37</sup>. Pflanzliche Gewebe sind arm an eigentlichen geschmacksverstärkenden Nucleotiden<sup>38</sup>. Doch sind hier die Geschmackswirkungen noch wenig erforscht. Der Shiitakepilz ist reich an 5'-GMP<sup>32</sup>. In Milch von Tier und Mensch finden sich erstaunliche Unterschiede im Nucleotidgehalt, deren Wirkung noch nicht voll abgeklärt worden ist<sup>39</sup>. Es wird die Ansicht vertreten, daß der Nucleotidgehalt der Milch für den Säugling nicht nur geschmacklich, sondern auch ernährungsphysiologisch von Bedeutung ist<sup>40</sup>. Einige Zahlenangaben sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Es ist besonders interessant, das Reaktionsverhalten der geschmacksaktiven Nucleotide zu verfolgen. Sie werden in den Ausgangsstoffen – z. B. während Reifung oder Lagerung – und bei der Zubereitung des Nahrungs-

<sup>31</sup> A. KUNINAKA, *J. Agric. Chem. Soc. Japan* 34 (1960) 489.

<sup>32</sup> H. SHIMAZONO, *Food Technol.* 18 (1964) 294.

<sup>33</sup> M. HONJO, K. IMAI, Y. FURUKAWA, H. MORIYAMA, K. YAMATSU und A. IMADA, *Annu. Rep. Takeda Res. Lab.* 22 (1963) 47.

<sup>34</sup> C. H. KURTZMAN und L. B. SJOESTROEM, *Food Technol.* 18 (1964) 1467; J. F. CAUL und S. A. RAYMOND, *Food Technol.* 18 (1964) 353.

<sup>35</sup> A. KUNINAKA, in A. D. Little Inc., *Symposium on Flavor Potentiation*, Cambridge, (Mass.) 1964.

<sup>36</sup> P. STEINER, *Physiologische Wirkung und therapeutischer Wert des Fleischextraktes*, Basel 1943; K. BOETTGE, K. H. JAEGER und H. MITTENZWEI, *Arzneimittel-Forsch.* 7 (1957) 24; E. KLENK und K. FELIX, *Zur Bedeutung der freien Nucleotide*, Berlin 1961; E. HARBERS, G. F. DOMAGK und W. MÜLLER, *Die Nucleinsäuren*, Stuttgart 1964; P. MANDEL, *Progress Nucleic Acid Res. & Mol. Biol.* 3 (1964) 299.

<sup>37</sup> N. NAKAJIMA, K. ICHIKAWA, M. KAMADA und E. FUJITA, *J. Agric. Chem. Soc. Japan* 35 (1961) 797, 803; *Agric. Biol. Chem. Japan* 25 (1961) A 66; F. KIEFFER und R. H. EGLI, *Z. anal. Chem.* 221 (1966) 416.

<sup>38</sup> W. HASHIDA, T. MOURI, I. SHIGA, S. NISHIKAWA und S. TERAMOTO, *J. Ferment. Technol. Japan* 41 (1963) 420.

<sup>39</sup> F. KIEFFER, J. SOLMS und R. H. EGLI, *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.* 125 (1964) 346.

<sup>40</sup> A. KOBATA, S. ZIRO und M. KIDA, *J. Biochem.* 51 (1962) 277.

Tabelle 4. Nukleotidgehalt einiger Nahrungsmittel in mg per 100 g

	Inosin-phosphat und deren Derivate	Adenosin-phosphat	Guanosin-phosphat	Cytidin-phosphat	Uridin-phosphat
Rindfleisch	107	24	2	1	2
Fleischextrakt	900	400	—	—	—
Sardinen	193	22	—	—	—
Spargel	—	4	—	2	2
Bohnen	—	2	—	1	2,5
Tomaten	—	10	—	0,5	2
Shiitake	—	30	45	14	25
Humanmilch	—	1	0,5	2	0,5
Ziegenmilch	—	6	14	—	49
Kuhmilch	—	—	—	0,5	—

mittels aus inaktiven Vorstufen («Precursors») enzymatisch gebildet und sofort weiter umgesetzt, falls das Reaktionsgeschehen nicht im geeigneten Moment unterbrochen wird. Schematisch ist dies in Abb. 1 dargestellt.

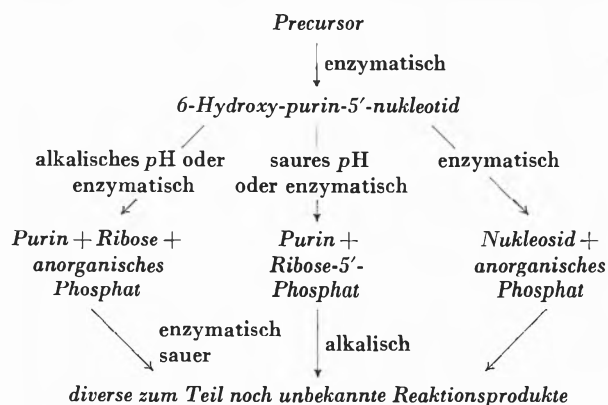


Abb. 1. Reaktionsverhalten der Purinnukleotide (schematisch)

Eingehende Kenntnisse sind erst für Fisch und Fleisch bekannt. Precursor ist hier das Adenosin-triphosphat. Geschmacksaktive Substanz ist das 5'-IMP. Zersetzungsprodukte sind Inosin, Hypoxanthin, Ribose-5'-phosphat, Ribose und anorganisches Phosphat. 5'-IMP ist im lebenden Tier im Muskel nur in kleinsten Mengen vorhanden<sup>41</sup>. Es wird aber im Fleischstück während der Lagerung und bei der Zubereitung, besonders in den ersten Stadien des Kochprozesses, in optimalen Mengen enzymatisch freigesetzt. Bei ungeeigneter Lagerung und Zubereitung kann ein fast vollständiger Verlust an 5'-IMP durch enzymatische Zersetzung erfolgen<sup>42</sup>. Es ist seit langem bekannt, daß Fleischaroma und -geschmack je nach Lagerung und Zubereitung verschieden sein können. Hier bieten sich Möglichkeiten, die Verhältnisse genauer zu untersuchen.

Während der Verarbeitung von Lebensmitteln können die Geschmacksnukleotide aber auch chemische

Veränderungen erleiden, wie dies ebenfalls schematisch in Abb. 1 dargestellt ist. Bei thermischer Behandlung in schwach saurem oder neutralem Milieu wird die Nucleosidbindung angegriffen unter Bildung von Ribose-5'-phosphat<sup>43</sup>. Diese Verbindung ist bekanntlich bedeutend reaktionsfähiger als Ribose, nimmt intensiv an Bräunungsreaktionen teil und dürfte bei der Bildung von flüchtigen Fleischaromastoffen von Bedeutung sein<sup>44</sup>.

Die geschmacksaktiven Nucleotide werden in steigendem Maße, meistens zusammen mit Glutamat, in Nahrungsmitteln zur Geschmacksverbesserung eingesetzt. Dabei gelangen vor allem 5'-IMP und 5'-GMP in Form ihrer kristallinen Dinatrium-Salze mit 7,5 bzw. 7,0 Mol Kristallwasser einzeln oder in Mischung zur Anwendung. Einer Bouillon, die etwa 3–5 g Glutamat pro Liter enthält, werden etwa 40–200 mg Geschmacksnucleotide zugesetzt. In anderen Nahrungsmitteln erfolgt eine analoge Verwendung.

Es besteht eine umfangreiche Literatur über die Abtrennung und den Nachweis von Nucleotiden. Meistens werden diese Verbindungen mit Perchlorsäure extrahiert und sodann durch Chromatographie an Ionenaustauschern, durch Gelfiltration oder durch Papier- und Dünnschichtchromatographie getrennt und mit den üblichen Methoden nachgewiesen<sup>45</sup>.

Einige zusätzliche spezifische Nachweise beruhen auf enzymatischen oder chemischen Reaktionen<sup>46</sup>.

Die technische Herstellung von Nucleotiden hat sich bis vor kurzem noch auf die Gewinnung von Extrakten aus natürlichen Rohstoffen, wie Fleischextrakt, Fischextrakt und getrockneten Pilzen, beschränkt. Anschließend wurde die großtechnische Herstellung durch enzymatische Hydrolyse von Heferibonucleinsäuren in Angriff genommen, mit Hilfe von Phosphodiesterasen, die aus Mikroorganismen oder aus höheren Pflanzen gewonnen wurden. Seit kurzem erfolgt die Herstellung auch durch Fermentation sowie durch eine kombinierte Fermentation mit chemischer Partialsynthese. Für alle Details muß auf die umfangreiche Patentliteratur verwiesen werden. Die gegenwärtige Jahresproduktion dieser Verbindungen beträgt bereits 300 Tonnen, wobei ein Großteil in Japan hergestellt wird<sup>47</sup>. Die Preise für Nucleotide sind auf einen Bruchteil der früheren Ansätze gesunken und gestatten heute eine Anwendung in allen Lebensmitteln.

<sup>43</sup> J. MARMUR, F. SCHLENK und R. N. OVERLAND, *Arch. Biochem. Biophysics* 34 (1951) 209; H. WITTMANN, *Alimenta* 4 (1965) 50.

<sup>44</sup> T. WOOD, *J. Sci. Food Agric.* 12 (1961) 61.

<sup>45</sup> S. COLOWICK und P. KAPLAN, *Methods in Enzymology*, New York 1955/1966; F. G. FISCHER und H. DOERFEL, in HOPPE/SEYLER/THIERFELDER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, Berlin 1960, Band 4/2, S. 1065.

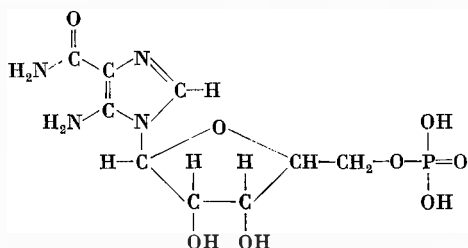
<sup>46</sup> N. NAKAJIMA, K. ICHIKAWA, I. YOSHIMURA, C. KURIYAMA, M. KAMADA und E. FUJITA, *J. Agric. Chem. Soc. (Japan)* 37 (1963) 558; K. OGATA, Y. NAKAO, S. IGARASI, E. OMURA, Y. SUGINO, M. YONEDA und I. SUHARA, *Agric. Biol. Chem. Japan* 27 (1963) 110; H. G. LENTO, J. A. FORD und A. E. DENTON, *J. Food Sci.* 29 (1964) 435; J. SOLMS, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* 55 (1964) 77; J. SPINELLI und B. KEMP, *J. Agric. Food Chem.* 14 (1966) 176.

<sup>47</sup> J. E. CONNELL, *Takeda Sci. Inf. Bull.* 23.

<sup>41</sup> J. WAJZER, R. WEBER, J. LERIQUE und J. NEKHOROCHEFF, *Nature* 178 (1956) 1287.

<sup>42</sup> R. H. EGLI, in *Wärmebehandlung von Lebensmitteln*, Dechema-Monographie 56 (1965) 131; J. SOLMS, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 56 (1965) 536.

Auch auf diesem Gebiete ist die Entwicklung nicht abgeschlossen. Kürzlich wurde in der Patentliteratur eine Verbindung beschrieben, die ebenfalls zu den geschmacksverstärkenden Nucleotiden gerechnet werden kann, nämlich das 4-Amino-5-carboxamid-imidazol-ribotid, die Vorstufe der Inosinsäure im Biosyntheseweg. Es handelt sich um das erste geschmacksaktive Ribotid ohne Purinskelett. Es soll eine dem 5'-IMP gleichwertige Wirksamkeit besitzen<sup>48</sup>.

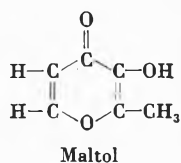


4-Amino-5-carboxamid-imidazol-ribotid

Es wird zweifellos interessant sein, ausführlichere Informationen über diese Verbindung zu erhalten, die als wichtiges Stoffwechselzwischenprodukt in vielen Geweben vorkommt.

#### Maltol und verwandte Verbindungen

Viele süße, kohlenhydrathaltige Nahrungsmittel werden einem Röst- oder Backprozeß unterworfen, z. B. Backwaren, Kakao, Kaffee, Karamel, Malzprodukte, und gewinnen dadurch eine typische Geschmacksnote, für die ein natürliches Bedürfnis beim Konsumenten vorzuliegen scheint. So wurde z. B. Malzkaffee ursprünglich als reines Ersatzprodukt eingeführt; er hat sich aber bis heute auf dem Markt gut halten können. Alle diese Produkte enthalten Maltol, das als eine wichtige Komponente von Röst- und Backaromen betrachtet werden muß.



Maltol

Maltol oder 2-Methyl-3-hydroxypyron ist in reiner Form ein kristallines Pulver mit schwach karamelartigem Geruch und mit leicht malzartigem Geschmack. Es ist gut löslich in Wasser und in einer Reihe von Lösungsmitteln.

Zugesetzt zu süßen, kohlenhydratreichen Nahrungsmitteln oder Getränken entwickelt und verstärkt es die schon vorhandenen Geruchs- und Geschmacksnoten. Es wurde im Jahre 1942 von der Dow Chemical Co. als Zusatzstoff eingeführt<sup>49</sup>.

<sup>48</sup> Chas. Pfizer & Co., Inc., Brit. Pat. 1011346 (1965).

<sup>49</sup> H. J. SANDERS, *Chem. Eng. News* 44 (1966) 109.

Maltol wurde 1893/94 von J. BRAND zum ersten Male aus Lebensmitteln isoliert, und zwar aus Malz-Röstprodukten; dabei wurde bereits seine Bedeutung als Röstkomponente erkannt<sup>50</sup>.

Maltol findet sich vor allem in Malz<sup>50, 51</sup>, Kakao<sup>52</sup>, Kaffee und Kaffee-Ersatz<sup>53, 54</sup>, Brot- und Backwaren, Zerealien und anderen Getreideprodukten<sup>55</sup>, ferner in erhitzter Milch, Kondensmilch und in Trockenmilchprodukten<sup>56, 57</sup>. Einige Gehaltsangaben sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Gehalt an Maltol in einigen Nahrungs- und Genußmitteln in mg/kg

Malzkaffee	292
Kaffeezusatz (auf Zerialienbasis)	108
Biskuits	19,7
Schokolade	3,3
Bier	0 bis 3,4

Zahlreiche Zusammenfassungen beschreiben die Verwendung von Maltol in Lebensmitteln<sup>58, 59</sup>. Es wird in Mengen von 0,0050 bis 0,0250% schokoladehaltigen Lebensmitteln, Backwaren, Süßwaren und Getränken zugesetzt. In zuckerhaltigen Nahrungsmitteln kann durch Maltolzusatz 5–15% des Zuckers eingespart werden, ohne daß dies geschmacklich bemerkbar ist. Ferner soll Maltol auch eine antioxidative Wirkung besitzen<sup>54, 60</sup>.

Maltol entsteht bei höheren Temperaturen bei Bräunungsreaktionen aus Kohlenhydraten, wobei formal die Bildung durch Abtrennung von drei Molekülen Wasser aus Glucose dargestellt werden kann<sup>54, 61</sup>. Neben Maltol wird meistens auch noch die Bildung einer isomeren Verbindung, des Isomaltols beobachtet. Isomaltol, ein Furanderivat, ist vor allem als Geruchsstoff wichtig und scheint keine geschmacksverstärkende Wirkung zu besitzen<sup>62</sup>.

<sup>50</sup> J. BRAND, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 27 (1894) 806.

<sup>51</sup> P. A. DURIEUX, *Ind. Agric. Aliment* 73 (1956) 259; H. C. SHERMAN, *J. Ind. Eng. Chem.* 2 (1910) 24.

<sup>52</sup> P. NAVELLIER, *Acta Chim. Hung.* 23 (1960) 291, 303; P. DIETRICH, E. LEDERER, M. WINTER und M. STOLL, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1581.

<sup>53</sup> O. HOEGL, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* 49 (1958) 433; M. A. GIANTURCO, A. S. GIAMMARINO und P. FRIEDEL, *Nature* 210 (1966) 1358; J. VOCEL und J. DESHUSSES, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* 56 (1965) 41.

<sup>54</sup> H. BEITTE, *Diss. München* 1931.

<sup>55</sup> E. DREWS, *Brot & Gebäck* 12 (1958) 138

<sup>56</sup> S. PATTON, *J. Dairy Sci.* 33 (1950) 102, 324, 410; *J. Agric. Food Chem.* 6 (1958) 132; S. PATTON und R. J. FLIPSE, *Science* 125 (1957) 1087.

<sup>57</sup> E. POTTER und S. PATTON, *J. Dairy Sci.* 39 (1956) 978.

<sup>58</sup> J. E. HODGE und H. A. MOSER, *Cereal Chem.* 38 (1961) 221; H. BEITTE, *Brot & Gebäck* 17 (1963) 132; K. HERRMANN, *Fruchtsaft-Ind.* 8 (1963) 215; A. BOHNSACK, *Riechst. Aromen Körperpfl.* 14 (1964) 33.

<sup>59</sup> J. M. GRIFFIN, *Manuf. Confectioner* 43 [5] (1963) 47.

<sup>60</sup> R. H. ANDERSON, D. H. MORAN, T. E. HUNTLEY und J. L. HOLAHAN, *Food Technol.* 17 (1963) 1587.

<sup>61</sup> W. DIEMAIR und H. HALA, *Z. Lebensm.-Untersuch. u. -Forsch.* 110 (1959) 161.

<sup>62</sup> A. BACKE, *C. R. Acad. Sci.* 150 (1910) 540; *ibid.* 151 (1910) 78; J. E. HODGE und E. E. NELSON, *Cereal Chem.* 38 (1961) 207.

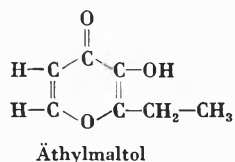
Aufschluß über den eigentlichen Bildungsmechanismus von Maltol ergab die Beobachtung, daß bei Erhitzung von Maltose oder Lactose mit Glycin im Autoklav Maltol gebildet wird, nicht aber bei der Erhitzung von Glucose, Galactose oder Saccharose<sup>63</sup>.

J. HODGE hat hohe Ausbeuten an Maltol erhalten durch Erhitzung von Maltose oder Lactose mit sekundären Aminsalzen. Dabei ergab Maltose vor allem Maltol und wenig Isomaltol, Lactose dagegen vor allem Isomaltol und wenig Maltol. Er hat für die Bildung von Maltol einen Reaktionsweg postuliert mit einem Dicarbonyl-Zwischenprodukt, welches zum Fünfring oder Sechsring zyklisiert und sodann dehydratisiert wird zu Isomaltol bzw. zu Maltol<sup>64</sup>.

Maltol kann aus allen Produkten leicht durch Extraktion isoliert werden und anschließend durch chromatographische Methoden identifiziert werden; seine Reaktion mit Eisen(III)-Salzen wird oft zum Nachweis verwendet<sup>53, 55, 57, 61</sup>.

Großtechnisch wurde Maltol bis vor kurzem durch trockene Destillation aus Holz erhalten. Heute wird es durch eine kombinierte fermentative und organische Synthese gewonnen<sup>59</sup>.

Kürzlich ist eine weitere Verbindung ähnlicher Konstitution beschrieben worden, die eine 5 mal stärkere Geschmackswirkung entfalten soll als Maltol, diesem aber sonst durchaus gleichwertig sei. Es ist dies Äthylmaltol oder 2-Äthyl-3-hydroxypyron. Diese Verbindung ist vorläufig noch im Testversuch, und über Eigenschaften und Wirksamkeit liegen noch keine detaillierten Angaben vor<sup>65</sup>.



In der Gruppe der Geschmacksverstärker ist Äthylmaltol die erste rein synthetische Verbindung, deren Vorkommen in der Natur nicht bekannt ist.

#### *Synsepalum dulcificum* und *Gymnema*-Säure

Verbindungen die spezifisch einzelne Geschmacksqualitäten verändern, müssen auch zu den geschmacksaktiven Stoffen gerechnet werden, obwohl ihre Wirkung von derjenigen der eigentlichen Geschmacksverstärker abweicht.

*Synsepalum dulcificum* ist ein Busch, der in Westafrika gedeiht. Seine beerenartige Frucht, auch «miracle-fruit» genannt, wird von den Anwohnern vor dem Essen eingenommen und gekaut. Die Beere ist geschmacklos, erzeugt aber auf der Zunge einen angenehm süßen Geschmack, der anschließend während einer Mahlzeit alle

sauren Geschmacksnoten überdeckt. Der Effekt bleibt mehrere Stunden erhalten, und selbst verdünnte Säuren besitzen einen angenehm süßen Geschmack. Die salzige und bittere Geschmackswahrnehmung werden aber nicht verändert<sup>66</sup>. Der Inhaltsstoff wurde noch nicht rein isoliert, aber bereits aus der Beere angereichert. Es handelt sich um eine hochmolekulare, labile Verbindung. Die zeitlich anhaltende und spezifische Wirkung entspricht nicht einem gewöhnlichen Geschmacksverstärker, und über ihr Zustandekommen ist vorläufig nichts bekannt. Für spezielle Kostformen dürfte dieser Effekt aber von großem Interesse sein.

Schließlich sei noch auf einen negativen Geschmacksverstärker hingewiesen, auf die *Gymnema*-Säure. Die *Gymnema*-Säure wurde bereits im letzten Jahrhundert aus den Blättern von *Gymnema sylvestris* isoliert, einem Busch, der in Indien und Afrika vorkommt. Es handelt sich um ein Glykosid dessen Konstitution noch nicht bekannt ist\*. Die *Gymnema*-Säure besitzt keinen eigenen Geschmack, vermag aber nach Einnahme für kurze Zeit die süße Geschmackswahrnehmung vollständig zu unterdrücken. Die anderen Geschmackssinne werden dabei nicht beeinträchtigt. So schmeckt z. B. Zucker wie Sand. Elektrophysiologische Studien am Menschen haben gezeigt, daß durch *Gymnema*-Säure einzig das Wahrnehmungsvermögen für Zucker und künstliche Süßstoffe unterdrückt werden kann. Es handelt sich hier um einen Geschmacksverstärker mit negativer Wirkung, der vor allem bei der Erforschung der Geschmackswahrnehmung von Interesse sein wird<sup>67</sup>. Eine Pflanze mit ähnlicher Wirkung, *Eriodyction Californicum*, gedeiht übrigens auch in Nordamerika<sup>68</sup>.

#### Schlußwort

Die Erforschung der Geschmacksverstärker ist ein noch junger Zweig der Nahrungsmittelwissenschaft und ergänzt die Untersuchungen auf dem Gebiete der flüchtigen Lebensmittelaromen. Beide Arbeitsrichtungen dienen der Erhaltung von geschmacklich vollwertigen Lebensmitteln. Die Entwicklung befindet sich zweifellos erst am Anfang; allein in einem Forschungszentrum der USA seien heute bereits dreißig weitere Geschmacksverstärker in Bearbeitung<sup>49</sup>.

Im gegenwärtigen Zeitpunkt, da die Herstellung von Nahrungsmitteln auf neuen Rohstoffgrundlagen ein wichtiges Anliegen ist, ist die Kenntnis der Geschmacksverstärker und ihrer Wirkungen von besonderer Wichtigkeit, um auch in Zukunft geschmacklich ansprechende Nahrungsmittel bereitstellen zu können.

<sup>63</sup> S. PATTON, *J. Biol. Chem.* 184 (1950) 131.

<sup>64</sup> J. E. HODGE, B. E. FISHER und E. C. NELSON, *Amer. Soc. Brewing Chem. Proceedings* (1963) 84.

<sup>65</sup> ANONYM, *Food Processing Marketing* 27 [5] (1966) 56.

\* Anmerkung während der Korrektur: Die vermutliche Struktur, ein Hexahydroxy-triterpenderivat, ist kürzlich beschrieben worden. W. STÖCKLIN, E. WEISS und T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 474; W. STÖCKLIN, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 491.

<sup>66</sup> G. E. INGLET, B. DOWLING, J. J. ALBRECHT und F. A. HOGAN, *J. Agric. Food Chem.* 13 (1965) 284.

<sup>67</sup> R. M. WARREN und C. PFAFFMANN, *J. Appl. Physiol.* 14 (1959) 40; H. DIAMANT, B. OAKLEY, L. STROEM, C. WELLS und Y. ZOTTERMANN, *Acta Physiol. Scand.* 64 (1965) 67.

<sup>68</sup> K. S. YACKZAN, *Alabama J. Med. Sci.* 3 (1966) 1.