

Lebensmittelchemie

Schokolade kann noch besser

Forschende entschlüsseln die Mikroorganismen und die Moleküle, die Schokolade zu dem Produkt machen, das wir so mögen. Neue Verarbeitungsprozesse und schnelle, umfassende Analytik sollen dabei helfen, die kakaohaltige Süßware noch aromatischer und leckerer zu machen.



Es gibt schlechtere Jobs, als an Schokolade zu forschen. Irene Chetschik schätzt an dem Forschungsbereich die kulturelle Vielfalt: „Die Kakaobohnen als Rohstoff kommen aus vielen unterschiedlichen Ländern und werden dort sehr individuell weiterverarbeitet“, sagt sie. „Jede Fermentation ist ein bisschen anders.“

Die Professorin für Lebensmittelchemie an der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW) im Schweizer Wädenswil charakterisiert die aromatischen Verbindungen, die dem Kakaoprodukt sein Bouquet verleihen. 2- und 3-Methylbuttersäureethylester beispielsweise erzeugen fruchtige Noten, während 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal und 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanon der Schokolade ein kakaoides und röstiges Aroma verleihen.¹⁾

Chetschiks Ziel und das anderer Forscher: verstehen, wie das individuelle Aroma von Schokolade entsteht, welchen Einfluss Ausgangsmaterial und Verarbeitungsprozesse haben und wie sich das Produkt weiter verbessern lässt. „Bei Wein wurde schon viel an den verschiedenen Varietäten und Kelterungsprozessen geforscht“, sagt

Chetschik. „Bei Kakao und Schokolade steckt diese Forschung noch in den Kinderschuhen. Es gibt also noch eine große Spielwiese.“

Bakterien und Hefen im Einsatz

Die Herstellung von Schokolade ist recht komplex (Kasten S. 14). Mehrere Verarbeitungsschritte sind bis heute nicht standardisiert – das gilt insbesondere für die Fermentation der Kakaofrüchte gleich nach der Ernte. „Bei der Fermentation entstehen die wichtigen Aromen oder deren Vorstufen, welche die Kakaobohnen geschmacklich auf das konditionieren, was wir später Schokolade nennen“, sagt Frank Heckel, Direktor des Lebensmittelchemischen Instituts (LCI) des Bundesverbands der Deutschen Süßwarenindustrie.

Traditionell werden die Bohnen nach der Ernte angehäuft und mit Bananenblättern bedeckt. Dann zersetzen Mikroorganismen aus der Umwelt – unter anderem Hefepilze wie *Candida* und *Pichia* sowie Bakterien wie *Lactobacillus*, *Acetobacter* und *Bacillus* – die Pulpe der Kakaofrüchte. Es entstehen Essigsäure und Milchsäure, der pH-Wert sinkt auf 4,5 bis 5,5. Dann kommt im Fermentationshaufen eine biochemische Fete in Gang: Endoproteasen, Carboxypeptidasen, Invertasen, Amylasen, Lipasen, Polyphenoloxidasen und andere Enzyme aus dem Bohnenkeim gehen ans Werk.²⁾

Unter anderem kondensieren sie die bitter schmeckenden monomeren Pflanzenmetabolite Catechin und Epicatechin zu höheren Polyphenolen, etwa Procyanidin B2 und C1.³⁾ „Die Fermentationsbedingungen haben einen enormen Einfluss auf den Gehalt an Polyphenolen“, sagt Marion Raters, Lebensmittelchemikerin am LCI. „Er ist abhängig von der Dauer der Fermentation, der Verfügbarkeit an Sauerstoff und vielen anderen Faktoren.“

Polyphenole wirken positiv auf das Herz-Kreislauf-System. Der Mensch nimmt sie nicht über den Geschmackssinn wahr, sondern über Rezeptoren des Trigeminnervs, der in der gesamten Mundhöhle präsent ist.

Weniger Spontaneität

Allgemein gilt: Welche Verbindungen in welchem Verhältnis genau bei der Fermentation entstehen, hängt auch von der Art der Mikroorganismen ab, die am jeweiligen Ort vorherrschen, sowie von der Temperatur: Die meisten der Enzyme arbeiten bei 50°C optimal.²⁾

Viele Kakaoverarbeiter arbeiten daran, die Fermentation zu standardisieren, sagt Frank Heckel vom LCI. „Idee ist es, die Kakaobohnen in Holzkisten oder sogar in Edelstahl tanks zu fermentieren und Mischungen definierter Mikroorganismen zuzugeben. Über die

Die promovierte Chemikerin **Brigitte Osterath** arbeitet als freie Wissenschaftsjournalistin in Alfter bei Bonn. Sie mag vor allem weiße Schokolade, Vollmilch und Nougat; um Bitterschokolade macht sie einen weiten Bogen. www.writingscience.de

Prozessführung lässt sich dann genau steuern, welche chemischen Verbindungen entstehen, und das Produkt schmeckt dann immer gleich.“ Momentan verkosten Fachleute die Rohkakaoschargen, die nach Fermentation und Trocknung zum Ort der Schokoladenherstellung verschifft werden. Die Schokoladenunternehmen mischen den Kakao dann so zusammen, dass eine Schokoladensorte einer Marke immer gleich schmeckt.

Geforscht wird daher an Starterkulturen für die Fermentation von Kakaobohnen. „Solche Starterkulturen sollen die natürliche Mikroflora ein wenig in die richtige Richtung lenken, um bestimmte Noten besser hervorzubringen“, sagt Lebensmittelchemiker Andreas Dunkel, Leiter der Arbeitsgruppe Integrative Food Systems Analysis am Leibniz-Institut für Lebensmittel-Systembiologie an der TU München. So experimentierten Forschende an der Freien Universität Brüssel mit Kulturen von *Saccharomyces cerevisiae* und *Pichia kudriavzevii*, kombiniert mit *Limosilactobacillus fermentum* und *Acetobacter pasteurianus*. Wie sie fanden, bilden sich mit solchen Starterkulturen Aldehyde, höhere Alkohole und Ester in höherer Menge als bei spontan ablaufenden Fermentationen.⁴⁾ Das führe zu einem „reicheren“, also aromatischeren Profil.

Standardisierte Prozesse inklusive Starterkulturen breit einzuführen stoße auf ein praktisches Problem, sagt der Botaniker Daniel Kadow. Er ist Vorsitzender des Joint Cocoa Research Fund und in der Abteilung Forschung & Entwicklung Schokoladen beim Süßwarenhersteller August Storck verantwortlich für die Kakaoforschung. „Viele Kakaobauern sind Kleinbauern und produzieren im Jahr vielleicht einige hundert Kilogramm fermentierten getrockneten Kakao. Eine Standardisierung würde eine Zentralisierung erfordern – dies wäre nicht einfach umzusetzen und vermutlich auch teurer.“

Neue Herstellprozesse

Schokolade aus unterfermentierten Kakaobohnen zieht den Mund zusammen, erzeugt ein physisch spürbares raues, pelziges Gefühl auf der Zunge.²⁾ Überfermentierte Bohnen hingegen enthalten viele Verbindungen, die Missgeschmack hervorrufen, den „Off-flavour“. Solche Verbindungen sind etwa Geosmin und 3-Methyl-1H-Indol; in Kombination ergeben sie ein schimmelig-muffiges Fehl aroma.⁵⁾ „Trotz geringer Technisierung ist die Fermentation ein erstaunlich stabiler Prozess“, sagt Kadow. Wie ein Forschungsprojekt gezeigt habe, müssten große Fehler auftreten, damit Fehl aromen entstehen.

Chetschik von der ZHAW sieht das anders: „Bei der Fermentation kann viel schiefgehen. Aus unserer Sicht wäre es das Beste, ganz darauf zu verzichten.“ Ihr Team hat einen alternativen Prozess entwickelt, den sie „moist incubation“ nennen.⁶⁾ Dabei werden die unterfermentierten und getrockneten zerkleinerten Kakaobohnen, die Kakaonibs, in einer wässrigen Lösung mit 0,1-molarer Milchsäure und 5 Prozent Volumenanteil Ethanol eingelegt und bei 45°C unter aeroben Bedingungen 72 Stunden lang inkubiert. Auch dabei färben sich die Kakaonibs aufgrund der Oxidation der Polyphenole braun.

Die Kakaobohnen müssten dann im Ursprungsland nur noch geerntet und getrocknet werden. Anders als die Fermentation kann die Inkubation später erfolgen. „Die Mikroorganismen bei der Fermentation werden letztlich nur benötigt, um Essigsäure zu erzeugen, die dann den Keimling in der Bohne abtötet und die ganzen enzymatischen Geschichten in Gang setzt“, sagt Chetschik. „Es passiert nichts anderes, wenn man die unterfermentierte Bohne in Milchsäure badet.“ In letztgenanntem Fall nimmt der Kakao weniger Essigsäure auf, und das ist laut Chetschik von Vorteil: Essigsäure fördere zwar die Fruchtigkeit, verstärke aber auch die Ad-



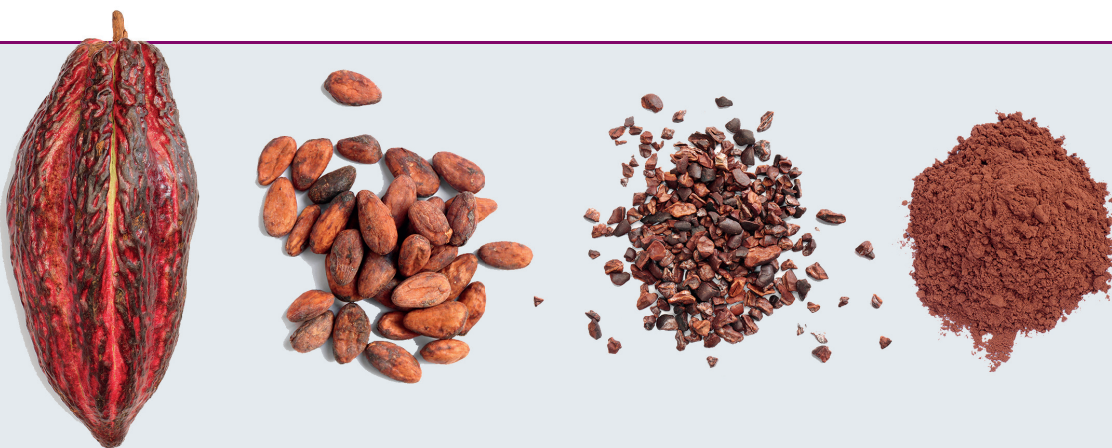
Aufarbeitung von Kakaobohnen für die Gaschromatographie-Olfaktometrie an der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften: Die Bohnen werden in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und mit dem Mörser vermahlen. Das Pulver wird anschließend mit frisch destilliertem Diethylether extrahiert. Foto: Brüderli Longhini



Aromaforscherin Irene Chetschik analysiert den Geruch von Schokolade via Gaschromatographie-Olfaktometrie. Foto: Conradin Frei

stringenz und Bitterkeit. Beim Rösten und Conchieren im weiteren Schokolademachprozess wird die Essigsäure daher wieder aus der Bohne oder der Schokolade ausgetrieben.

Verglichen mit traditionell hergestellter Schokolade enthält die Schokolade aus inkubierten Kakaobohnen trotz des geringeren Gehalts an Essigsäure aufgrund anderer Verbindungen, die entstehen, mehr fruchtige Aromenoten und ist weniger bitter und adstringierend.⁶⁾ Auch das Röstaroma ist geringer. Testpersonen empfanden die neuartige Schokolade als süßer. ▶



HINTERGRUND: Von der Frucht zur Tafel

- Ernte

In den Tropen Lateinamerikas, Afrikas und Asiens wachsen am Stamm des Kakaobaums die gelben bis rotbraunen Kakaofrüchte. Nach der Ernte werden die Früchte geöffnet und die weiße Pulpe mit den reifen Samen, den Kakaobohnen, herausgeholt.

- Fermentation

Die Pulpe gärt für bis zu sieben Tage. Dabei zersetzen Hefen und Bakterien das zuckerhaltige Fruchtfleisch; es entstehen organische Säuren, vorwiegend Essig- und Milchsäure, die ins Bohneninnere vordringen und den Keim absterben lassen. Dadurch starten enzymatische Prozesse, etwa die Proteolyse durch Proteasen und die Kondensation von Polyphenolen. Die weiße Pulpenmasse verfärbt sich braun.

- Trocknen, Verschiffen

Die fermentierten Bohnen trocknen auf Tischen in der Sonne oder in Trocknungsgeräten, bis ihr Feuchtigkeitsgehalt unter 7 bis 8 Prozent liegt. Dann werden sie in die schokoladenverarbeitenden Länder exportiert, vor allem nach Europa und in die USA.

- Rösten

Die Bohnen werden in Röstmaschinen bei Temperaturen von 110 bis 220 °C erhitzt. Es entweichen Essigsäure, Milchsäure und andere flüchtige Verbindungen. In Maillard-Reaktionen, dem nicht-enzymatischen Bräunen, reagieren Stickstoffverbindungen wie Aminosäuren, Peptide und Proteine sowie Polyphenole und Kohlenhydrate unter Hitzeeinwirkung. Es bilden sich vor allem Pyrazine und Strecker-Aldehyde: Bei letzteren wandeln sich Aminosäuren mit α -Dicarbonylverbindungen zu Aldehyden oder Ketonen, welche um ein Kohlenstoffatom verkürzt sind. Die Bohnen färben sich dunkelbraun; es entsteht das charakteristische Kakaoaroma.

- Mahlen, Mischen, Walzen

Die Bohnen werden zerkleinert, von den Kakaoschalen befreit und vermahlen. Dabei wird das Fett aus

den Kakaokernen, die Kakaobutter, größtenteils frei; die Masse wird flüssig. Je nach Schokoladensorte wird die Kakaomasse anschließend beispielsweise mit Zucker, Milchpulver und Vanillearoma vermischt. Emulgatoren wie Lecithin sollen verhindern, dass sich polare und unpolare Substanzen entmischen – solche Zusatzstoffe werden zugefügt, wenn die Schokolade lange lagerfähig sein soll. Beim Walzen werden die Kakaopartikel auf etwa 30 Mikrometer Größe gebracht. Die Masse wird trocken und spröde.

- Conchieren

Die Königsdisziplin beim Herstellen von Schokolade hat Rudolphe Lindt im Jahr 1879 erfunden: Die Schokoladenmasse wird rund 24 Stunden bei etwa 80 °C gerührt und geschlagen, bei hochwertigen Schokoladen auch länger. Fett- und Nichtfettpartikel vereinen sich, die Kakaobutter umgibt die weiteren Kakaobestandteile schließlich wie ein feiner Film. Die Masse bekommt eine schöne Textur, wird zart und cremig, es entsteht der für Schokolade charakteristische Schmelz. Essigsäure und andere unerwünschte leichtflüchtige Verbindungen, etwa Isovaleriansäure und Isobuttersäure, entweichen während des Conchierens.

- Temperieren und Tafeln

Es folgt ein aufwendiger Kühlprozess, um sicherzustellen, dass die Kakaobutter in der richtigen Kristallstruktur auskristallisiert, der β -Modifikation. Ihre anderen Modifikationen sind thermodynamisch instabil, haben einen niedrigeren Schmelzpunkt und verschlechtern Bruch und Mundgefühl der Schokolade. Das Animpfen mit Kristallkeimen aus β -Kakaobutter kann unterstützen. Im Anschluss wird die temperierte Schokolade zum gewünschten Endprodukt weiterverarbeitet und fließt etwa über Düsen in Kunststoffformen.

Fehlerhaftes Temperieren der Schokolade führt unter anderem zu Fettreif; dabei wandert Kakaobutter an die Oberfläche und kristallisiert dort aus.

Im Kilogramm-Maßstab funktioniert die Fermentationsalternative gut, sagt Chetschik; man müsse nur noch prüfen, wie stark sich das Verfahren hochskalieren lasse.

Kaltprozessierte Schokolade

Dass Bohnen für Schokolade nicht mehr geröstet werden müssen, zeigt die Kaltextraktion von Schokolade durch Dreiphasendekanterseparierung, ebenfalls an der ZHAW entwickelt.⁷⁾ Dabei werden die fermentierten Kakaobohnen mit Wasser vermahlen und über einen Dreiphasendekanter in Kakao-Butter, die Kakaofeststoffe und die wässrige Phase aufgetrennt. Diese lassen sich danach wieder in unterschiedlichen Anteilen miteinander kombinieren, von kakaoloser weißer bis zu 82-prozentiger dunkler Schokolade.

Der Vorteil des Extraktionsverfahrens: Viele flüchtige aromatische Verbindungen, die beim Rösten verloren gehen könnten, bleiben so erhalten, erklärt Chetschik. Essigsäure entsteht trotzdem in der Bohne, und zwar so viel, dass sie den Geschmack beeinträchtigen würde. Daher wird sie herausgewaschen. „Wasser und Schokolade war zuvor ein totales No-Go“, sagt Chetschik. „Aber es klappt.“ Der Prozess hat bereits den Weg in die Industrie gefunden, etwa beim Hersteller Oro de Cacao im Schweizer Freienbach.⁸⁾

Die Analytik macht's

An der Constructor University Bremen untersuchen Forschende rund um den Mikrobiologen Matthias Ullrich und den Chemiker Nikolai Kuhnert die Inhaltsstoffe von Kakaofrüchten. Finanziert wird die Forschung vom Kaka- und Schokoladenhersteller Barry Callebaut in der Schweiz. Das Unternehmen möchte einen umfangreichen Datenatlas und Schnelltests haben,

um Kakao zu klassifizieren. Kein Wunder, meint Kadow: „Schon Lord Kelvin sagte 'To measure is to know'. Es hilft, ein detailliertes Verständnis von Prozessen zu haben.“

Auch für Andreas Dunkel vom Leibniz-Institut für Lebensmittel-Systembiologie liegt der Schlüssel zu besserer Schokolade in der Analytik: Er entwickelt mit seinem Team eine Methode aus ultrahigh pressure liquid chromatography gekoppelt mit Massenspektrometrie (UHPLC-MS/MS), die Geruchs- und Geschmacksstoffe gleichzeitig in einem Lauf quantifiziert.⁹⁾ „Wenn ich weiß, welche Stoffe im Rohkakao in welchem Konzentrationsbereich liegen müssen, damit er meinen Vorstellungen entspricht, erleichtert das beispielsweise den Rohstoffeinkauf“, erklärt er. Denn bisher lassen Schokoladenhersteller Rohkakao verkosten und kaufen den, den die Verkoster bevorzugen. Das ist laut Dunkel extrem aufwendig und schwierig: „Rohkakao ist natürlich nicht süß, sondern furchterlich bitter und adstringierend.“ Mit der neuen Methode würde dieser Schritt entfallen.

Methode der Wahl

Um Schokolade und Kakaoprodukte quantitativ zu analysieren, ist Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS) Methode der Wahl: Viele Substanzen in Schokolade sind nicht flüchtig und taugen daher nicht für die Gaschromatographie. Das gilt vor allem für geschmacksaktive Verbindungen, etwa Polyphenole und Diketopiperazine. Für die Methode von Dunkels Team extrahiert man die Inhaltsstoffe von Kakao oder Schokolade zuvor mit einer Mischung aus Acetonitril und Wasser in einem Bead Beater, in dem Kera-mikkugeln die Probe homogenisieren. Anschließend wird mit 3-Nitrophenylhydrazin derivatisiert.⁹⁾

Beeinflusst die Herkunft Geruch und Geschmack?

75 Kakaobohnen aus aller Welt hat Dunkels Team auf 66 Geschmacksstoffe hin analysiert, darunter Amide, 2,5-Diketopiperazine, Flavan-3-ole, Polyphenolglycoside, Koffein und Theobromin.¹⁰⁾ So entstand eine Art Weltkarte zu geschmacksrelevanten Kakaoinhaltsstoffen. Das Fazit: „Die Röststärke hat einen größeren Einfluss auf den Geschmack als die Herkunft der Bohnen“, sagt Andreas Dunkel. Viele Geschmacksstoffe bilden sich größtenteils erst beim Rösten. Dabei reagieren Vorstufen, die während der Fermentation aus Proteinen entstehen, in nicht-enzymatischen Bräunungen (Maillard-Reaktionen) zu Pyrazinen und anderen geschmacksaktiven Verbindungen.

Für den Geruch hingegen sei die geografische Herkunft wesentlich, ergänzt er. „Dafür lege ich die Grundlagen bereits in der Pflanze sowie in der Fermentation über die Mikroflora, die da vorherrscht.“ Der Geruch entstehe auf komplexere Art und sei schwerer zu kontrollieren als der Geschmack, da mehr Faktoren einen Einfluss haben. ■

- 1) L. Ullrich, B. Casty, A. André et al., *J. Agric. Food Chem.* 2022, 70, 13730–13740
- 2) F. Herrera-Rocha, M. Fernández-Niño, M. P. Cala, *Food Res. Int.* 2023, 165, 112555
- 3) R. Matissek, M. Raters, „Schokolade – ein besonderes Lebensmittel. Forschung zu Polyphenolen“, *Wissenschaftlicher Pressedienst* 2/2018
- 4) C. Díaz-Muñoz, D. Van de Voorde, A. Comasio et al., *Front. Microbiol.* 2021, 11, 616875
- 5) C. Porcelli, S. D. Neiens, M. Steinhaus, *J. Agric. Food Chem.* 2021, 69, 4501–4508
- 6) A. Schlüter, T. Hühn, M. Kneubühl et al., *J. Agric. Food Chem.* 2022 70, 4057–4065
- 7) I. Chetschik, V. Pedan, K. Chatelain, M. Kneubühl, T. Hühn, *J. Agric. Food Chem.* 2019, 67, 3991–4001
- 8) www.orodecacao.com/de
- 9) C. K. Hofstetter, A. Dunkel, U. Bussy et al., *J. Agric. Food Chem.* 2023, 71, 20243–20250
- 10) T. Kauz, A. Dunkel, T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.* 2021, 69, 8200–8212