

Identifizierung von geruchsaktiven Verbindungen in sensorisch einwandfreien sowie fehlerhaften (Off-flavour-) Rapsölen und Entwicklung einer Analyseverfahren zur Verbesserung der Qualitätskontrolle

| | |
|-----------------------------|--|
| Koordinierung: | Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn |
| Forschungsstelle I: | Max-Rubner-Institut (MRI) Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel Institut für Sicherheit und Qualität von Getreide, Detmold Prof. Dr. Norbert U. Haase/Prof. Dr. Bertrand Matthäus/ Dr. Ludger Brühl/Anja Bonte |
| Forschungsstelle II: | Technische Universität München Lehrstuhl für Lebensmittelchemie, Freising Prof. Dr. Dr. Peter Schieberle/Dr. Michael Granvogl |
| Industriegruppen: | Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e. V. (OVID), Berlin Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (UFOP), Berlin Bundesverband Dezentraler Ölmühlen e. V. (BDOel), Neuss Projektkoordinatorin: Dr. Manuela Specht Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (UFOP), Berlin |
| Laufzeit: | 2014 – 2017 |
| Zuwendungssumme: | € 294.700,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI) |

Ausgangssituation:

Rapsöl steht mit einem Marktanteil von 38,7 % an Platz 1 der verkauften Speiseöle. Der jährliche Gesamtverbrauch beträgt ca. 74,4 Mio. Liter. Der größte Teil des Rapsöles wird in industriellen Anlagen gewonnen. Native, kaltgepresste Öle haben zwar nur einen Anteil von 2 - 3 % am gesamten Speiseölmarkt, sie besitzen aber beim Verbraucher ein gutes Image und sind ein guter Werbeträger für den gesamten Markt der Rapsöle.

Für die Hersteller nativer, kaltgepresster Öle ist die Beurteilung der Rohware sowie des fertigen Produkts der entscheidende Punkt für die Sicherstellung einer sensorisch einwandfreien Qualität. Aktuell wenden sie hierfür sensorische und visuelle Prüfungen der Rohware an. Zusätzlich werden auch die hergestellten Öle sensorisch geprüft. Diese sensorischen Beurteilungen sind zeit- und personalaufwändig. Außerdem sind sie mit relativ großen Unsicherheiten behaftet, die zu Fehlinterpretationen der

Ergebnisse und zu großen wirtschaftlichen Schäden, insbesondere für kleinere Unternehmen, führen können. Die Qualitätskontrolle der fertigen Produkte ist aber unerlässlich, um dem Verbraucher eine gleichbleibend hohe Qualität anbieten zu können.

Über die Geruchsstoffe, die den gewünschten typischen Geruch von sensorisch einwandfreien nativen, kaltgepressten Rapsölen ausmachen, gibt es bislang nur wenige Informationen. Auch die für Geruchsfehler verantwortlichen Geruchsstoffe sind weitestgehend unbekannt.

Ein gravierendes Problem für die Akzeptanz von Rapsöl ist das Auftreten eines fischigen Fehlgeruchs, der auftritt, wenn das Öl während der industriellen oder haushaltsmäßigen Zubereitung von Lebensmitteln erhitzt wird. Dieses Phänomen tritt sowohl bei raffinierten als auch bei nativen, kaltgepressten Ölen auf, allerdings nicht bei allen Rapsölen. Hinzu kommt, dass auch gedämpfte Öle einen solchen fischigen

Geruch zeigen können. Das Auftreten des Fehlgeruchs bei der Herstellung von Lebensmitteln unter Verwendung von Rapsöl verhindert derzeit noch in vielen Fällen den Einsatz dieses heimischen Rohstoffs in der Lebensmittelindustrie.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die geruchsaktiven Verbindungen in Rapsöl und ihre Vorläuferstoffe zu identifizieren. Dies sollte sowohl an sensorisch einwandfreien als auch an fehlerhaften, d. h. mit Off-flavour behafteten Rapsölen geschehen. Des Weiteren sollte der Einfluss der Rapsorte, des Anbaustandorts, des Erntezeitpunkts und der Lagerbedingungen auf die Bildung der identifizierten Verbindungen untersucht werden. Die Ergebnisse sollten in die Entwicklung einer gaschromatographischen Analysenmethode mit Massenspektrometrie-Kopplung einfließen. Diese soll es der Öl produzierenden oder weiterverarbeitenden Industrie erlauben, an Hand von ausgewählten Verbindungen in Rapsölen bzw. Rohwaren eindeutig zu erkennen, ob sich diese Rapsöle zum Frittieren verwenden lassen bzw. sich die Rohwaren für die Herstellung von qualitativ hochwertigen nativen, kaltgepressten Rapsölen eignen. Des Weiteren sollten die Ergebnisse der Analysenmethode eine Unterscheidung zwischen sensorisch auffällig stichig/modrigen Proben und sensorisch unauffälligen Proben erlauben.

Forschungsergebnis:

Im Projektzeitraum wurden insgesamt 275 native, kaltgepresste Rapsölproben durch die geschulte Prüfergruppe des Max-Rubner-Instituts (MRI) nach Methode DGF-C-II 1 (14) sensorisch bewertet und in Öle mit sensorisch guter bzw. schlechter Qualität kategorisiert. Während der gesamten Projektlaufzeit wurde lediglich eine gedämpfte Rapsölprobe mit fischigem Fehlgeruch der Forschungsstelle (FS) 1 zugesandt, die zur Analyse auch an die FS 2 weitergeleitet wurde. Die flüchtigen Verbindungen wurden an der FS 1 mittels dynamischer HS-GC-MS-Analyse analysiert. Die Ergebnisse zeigten deutliche Unterschiede des gedämpften Rapsöls mit fischigem Geruch in den Konzentrationen einiger Alkohole, Aldehyde, Glucosinolatabbauprodukte sowie sechs weiterer flüchtiger Verbindungen. FS 2 gelang es, mittels Ionenaustauschchromatographie Trimethylamin in der fischigen Probe zu identifizieren. Diese Verbindung wird als ursächlich für das fischige

Fehlgeruch angesehen. Eine HS-SPME-HRGC-MS-basierte Methode zur Quantifizierung von Trimethylamin wurde entwickelt. Denkbar ist die Bildung von Trimethylamin als Abbauprodukt aus Sinapin oder Lecithin; diese Annahme konnte aber nicht nachgewiesen werden. Weitere Proben zur Absicherung des Zusammenhangs zwischen dem Auftreten eines fischigen Geruchs und dem Vorkommen von Trimethylamin in Rapsöl konnten nicht gefunden werden.

Durch Headspace-Verdünnungsanalyse (vHVA) sowie vergleichender Aromaextraktverdünnungsanalyse (vAEVA) konnte FS 2 56 Aromastoffe in sensorisch einwandfreiem, nativem Rapsöl (NGS) und 45 Aromastoffe in einem „Off-Flavor“-Rapsöl (NOF) mit einem Flavor-Dilution-Faktor (FD-Faktor) von mindestens 8 ermitteln. Der Vergleich von NGS und NOF zeigte, dass hauptsächlich ein Anstieg von bestimmten Aromastoffen für die Ausbildung des stichig/modrigen Fehlgeruchs verantwortlich ist. Diese Verbindungen wurden zum Teil auch bei der Untersuchung der Profile der flüchtigen Verbindungen von nativen, kaltgepressten Rapsölen durch FS 1 erfasst und auf Unterschiede zwischen den sensorisch guten und den sensorisch schlechten Rapsölen überprüft. Die Geruchsschwellenwerte aromaaktiver flüchtiger Verbindungen in ausgewählten sensorisch guten und sensorisch schlechten Rapsölen wurden erfasst und die Aromawerte dieser Verbindungen bestimmt. Fünf aromaaktive flüchtige Verbindungen konnten als Hauptverursacher für einen „stichig/modrigen“ Off-Flavor identifiziert werden. In einem Datensatz von 20 sensorisch guten und 23 sensorisch schlechten Rapsölen konnten zudem 13 Verbindungen mit einem signifikanten Konzentrationsunterschied zwischen den Gruppen erfasst werden. Mit Hilfe einer Linearen Diskriminanzanalyse wurde eine GC-MS-basierte Methode zur Klassifizierung von Rapsölen guter und schlechter sensorischer Qualitäten entwickelt. Diese Methode kann von Handelslaboren zur Unterstützung der Qualitätskontrolle übernommen werden.

Untersuchungen zum Einfluss der Lagerbedingungen von Rapssaat auf die Qualität der resultierenden Rapsöle zeigten eine schnelle Veränderung der flüchtigen Verbindungen bereits nach dem ersten Tag der Lagerung. Sensorische Verschlechterungen traten bereits ab dem dritten Tag unter erhöhten Feuchtigkeitsbedingungen (15 %) und erhöhter Temperatur (30°C) auf. Ab dem dritten Tag der Keimung ist ein

sensorischer Defekt der resultierenden Rapsöle mit dem Attribut „gekeimt“ eindeutig wahrnehmbar. Eine Methode zur Isolierung von Mikroorganismen sowie deren Identifizierung wurde für Rapssaat etabliert. Insgesamt konnten zwölf Bakterienstämme und acht Schimmelpilzgattungen identifiziert werden. 25 flüchtige Verbindungen aus dem Stoffwechsel dieser Mikroorganismen wurden mittels SPME-GC-MS identifiziert. Zwölf dieser Verbindungen sind als flüchtige Verbindungen in kaltgepressten Rapsölen bereits nachgewiesen worden. Acetoin, 2- und 3-Methylbutanal sowie Ethyl-2-methylbutanoat sind flüchtige Verbindungen, die im Rahmen des Vorhabens sowohl aus dem Stoffwechsel von Bakterien identifiziert wurden als auch in sensorisch schlechten Rapsölen als signifikant erhöht auftraten. Die Ergebnisse lassen auf einen engen Zusammenhang zwischen dem mikrobiellen Besatz gelagerter Rapssaat und einer Qualitätsminderung resultierender nativer, kaltgepresster Rapsöle schließen. Die Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit optimaler Lagerbedingungen als Voraussetzung zur Produktion qualitativ hochwertiger nativer, kaltgepresster Rapsöle.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Mit der Identifizierung der Schlüsselverbindungen und der Entwicklung einer robusten Methode für die Untersuchung der Rohware, aber auch des Öls, wird Herstellern und der weiterverarbeitenden Industrie ein schnell umsetzbares und wirksames Mittel an die Hand gegeben, die Qualitätskontrolle zu verbessern und effizienter zu gestalten.

In Deutschland wird Rapsöl in 19 Saatverarbeitungs- und Raffinationsbetrieben mit einer Verarbeitungskapazität von mehr als 10 Mio. Tonnen sowie in mehr als 60 kleineren, sog. dezentralen Anlagen hergestellt, wobei mehr als 3 Mio. Tonnen Pflanzenöle in Lebensmitteln eingesetzt werden. Damit ist Rapsöl das bedeutendste Speiseöl in Deutschland. Gedämpfte, kaltgepresste Öle, die nach der Dämpfung einen fischigen Geruch entwickeln können, werden dabei ausschließlich von kleinen und mittelgroßen Unternehmen hergestellt.

Der Jahresumsatz der betroffenen Betriebe liegt bei etwa 5 Mrd. €. Produkte aus Ölmühlen sind in Form von Öl, Lecithin etc. in etwa 80 % der Produkte des täglichen Bedarfs enthalten, allerdings wird Rapsöl wegen des auftretenden Fischgeruchs in der weiterverarbeitenden

Industrie derzeit nur bedingt eingesetzt. Die Ergebnisse werden deshalb dazu beitragen, den Einsatzbereich dieses ernährungsphysiologisch wertvollen Rohstoffs zu steigern.

Ölmühlen sind wichtige Vorlieferanten für eine breite Palette von mittelständischen Unternehmen der Lebensmittelindustrie, wie der Margarineindustrie, Herstellern von Kindernahrung, Mayonnaise, Dressings, Feinkostprodukten, Backwaren, Frittierprodukten oder Konservenprodukten.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2017.
2. Matheis, K. und Granvogl, M.: Unraveling of the fishy off-flavor in steam-treated rapeseed oil using the sensomics concept. *J. Agric. Food Chem.* 67, 1484-1494 (2019).
3. Wagner, C., Bonte, A., Brühl, L., Niehaus, K., Bednarz, H. und Matthäus, B.: Microorganisms growing on rapeseed during storage affect the profile of volatile compounds of virgin rapeseed oil. *J. Sci. Food Agric* 98, 2147-2155 (2017).
4. Bonte, A., Schweiger, R., Pons, C., Wagner, C., Brühl, L., Matthäus, B. und Müller, C.: Metabolic Changes during Storage of *Brassica napus* Seeds under Moist Conditions and the Consequences for the Sensory Quality of the Resulting Virgin Oil. *J. Agric. Food Chem.* 65, 11073-11084 (2017).
5. Granvogl, M., Matheis, K., Schieberle, P. und Neugebauer, A.: Elucidation of off-flavors in canola and olive oils. 254th ACS Nat. Meet. Exp. Washington, DC (Abstr.), AGFD-199 (2017).
6. Granvogl, M. und Matheis, K.: Unraveling the off-flavor formation of native cold-pressed rapeseed oil using the molecular sensory science concept. 252nd ACS Nat. Meet. Exp. Washington, DC (Abstr.), AGFD-136 (2016).
7. Bonte, A., Brühl, L., Vosmann, K. und Matthäus, B.: A chemometric approach for the differentiation of sensory good and bad (musty/fusty) virgin rapeseed oils on basis of selected volatile compounds analyzed by dynamic headspace GC-MS. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 119 (4), 219 (2016).
8. Matheis, K. und Granvogl, M.: Characterization of key odorants causing a fusty/musty off-flavor in native cold-pressed rapeseed oil by means of the sensomics concept

approach. J. Agric. Food Chem. 64, 8168-8178 (2016).

9. Matheis, K. und Granvogl, M.: Characterisation of the key aroma compounds in commercial native cold-pressed rapeseed oil by means of the sensomics approach. Eur. Food Res. Technol. 242, 1565-1575 (2016).

Weiteres Informationsmaterial:

Max-Rubner-Institut (MRI)
Bundesforschungsanstalt für Ernährung
und Lebensmittel
Institut für Sicherheit und Qualität bei Getreide
Schützenberg 12, 32766 Detmold
Tel.: +49 5231 741-420
Fax: +49 5231 741-400
E-Mail: norbert.haase@mri.bund.de

Technische Universität München
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie
Lise-Meitner-Straße 34, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-2932
Fax: +49 8161 71-2970
E-Mail: michael.granvogl@tum.de

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

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

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.