

## **Klärung der Ursachen eines bitteren Fehlgeschmacks bei Haselnüssen und Erarbeitung analytischer und biologischer Parameter für die Rohstoffkontrolle und Qualitätsoptimierung**

<b>Forschungsstelle I:</b>	Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik Prof. Dr. Thomas Hofmann/LM-Chem. Andreas Dunkel
<b>Forschungsstelle II:</b>	Universität Hamburg Fachbereich Chemie Biozentrum Klein Flottbek und Botanischer Garten Prof. Dr. Reinhard Lieberei/Prof. Dr. Bernward Bisping/ Dipl.-Biol. Dominic Bahmann
<b>Industriegruppe:</b> Bonn	Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI),  Projektkoordinator: Prof. Dr. Reinhard Matissek Lebensmittelchemisches Institut (LCI) des Bundesverbandes der Dt. Süßwarenindustrie e. V. (BDSI), Köln
<b>Laufzeit:</b>	2014 – 2017
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 456.950,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### **Ausgangssituation:**

Haselnüsse sind ein wichtiger Rohstoff für die Süßwarenindustrie und kommen u.a. bei der Herstellung von Tafelschokoladen, Pralinen, Brotaufstrich und Gebäck zum Einsatz. Mit einer Menge von etwa 580.000 t pro Jahr (~85 % des Weltmarkts) ist die Türkei weltweit der mit Abstand größte Haselnusserzeuger, gefolgt von Italien mit einem Produktionsvolumen von jährlich etwa 90.000 t.

Die Verarbeitung des überwiegenden Anteils der europäischen Haselnüsse erfolgt in Deutschland (21 % der Exportmenge), Italien (17 %) und Frankreich (13 %). Haselnüsse für den deutschen Markt stammen hauptsächlich aus der Türkei und werden nur zu einem sehr geringen Teil aus Italien, Griechenland und Spanien importiert, in Deutschland werden dabei 61 % als Rohnuss importiert.

Um eine ganzjährige Versorgung der haselnussverarbeitenden Industrie mit dem nur einmal im Jahr geernteten wertvollen Rohstoff zu gewährleisten, müssen diese z.T. bis zu einem Jahr gelagert werden. Typischerweise erfolgt die Lagerung der Nüsse ungeschält oder geschlagen ohne Beaufschlagung mit Schutzgas. Die Lagerfähigkeit der Haselnüsse stellt daher ein zentrales Qualitätskriterium der Rohware sowie der daraus hergestellten Folgeprodukte dar.

Bei sensorischer Prüfung zahlreicher Haselnusschargen verschiedener Erntezeitpunkte wurde in den letzten Jahren (2008-2012) immer wieder ein intensiver bitterer und lang anhaltender Fehlgeschmack festgestellt. Die Unterschiede in der Lagerfähigkeit von Haselnüssen sind mit den gängigen Wareneingangskontrollen jedoch nicht zu erfassen. Da

der Bittergeschmack auch nach dem Rösten der gelagerten Haselnüsse erhalten bleibt, gelangen fehlgeschmacksbehaftete Haselnüsse in verarbeitete Produkte und führen immer wieder zu Reklamationen durch die Kunden.

Obwohl dieser Bittergeschmack ein zunehmender Grund für wirtschaftliche Schäden ist, kann die Qualitätsbeurteilung von Haselnussproben in der Industrie bisher lediglich durch rein sensorische Analysen erfolgen, denn die den Fehlgeschmack verursachenden Inhaltsstoffe der Haselnuss sind bisher unbekannt. Zudem ist die sensorische Untersuchung von fehlgeschmacksbehafteten Haselnussproben in den Unternehmen aufgrund deren Qualität und Intensität äußerst schwierig, da fehlerhafte Nussproben einen mehrere Stunden lang anhaftenden unangenehmen Nachgeschmack aufweisen. Dadurch müssen zwischen den Sensoriken lange Pausen eingehalten werden, wodurch eine zeitnahe Rohwarenbewertung nur schwer möglich ist.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die für den bitteren Fehlgeschmack von gelagerten Haselnüssen verantwortlichen Schlüsselverbindungen auf molekularer Ebene zu charakterisieren und deren Vorläufer und Bildungsmechanismen aufzuklären. Da die Bitterstoffbildung offensichtlich von verschiedenen physiologischen und biochemischen Parametern beeinflusst wird, sollte durch molekularsensorische Studien, quantitative Messungen physiologischer Parameter, wie z.B. Enzymaktivitäten, sowie durch humansensorische Bewertungen der Einfluss der biologischen Heterogenität, der Herkunft, des Erntezeitpunkts und der Lagerungsbedingungen auf die Bildung einzelner Schlüsselbitterstoffe ermittelt werden.

Auf Basis einer quantitativen Korrelation der identifizierten Schlüsselgeschmacksstoffe, deren nichtbitteren Vorstufen sowie biologischer Indikatoren mit dem Auftreten des Fehlgeschmacks sollten abschließend Parameter zur Qualitätsprüfung sowie zur Verbesserung der Lagerfähigkeit erarbeitet werden. Durch die Entwicklung von spezifischen Schnellbestimmungsmethoden sollte damit der Industrie eine sichere Qualitätsbewertung von rohen Haselnüssen ermöglicht werden.

### **Forschungsergebnis:**

Zur Klärung der Ursachen des Fehlgeschmacks erfolgten an Forschungsstelle 1 (FS 1) molekular-sensorische Untersuchungen, die nach aktivitätsorientierter Fraktionierung zur Identifizierung einer Gruppe von cyclischen Diarylheptanoiden als Schlüsselverbindungen für den bitteren Fehlgeschmack führten. Sensorische Untersuchungen zeigten insbesondere für das Diarylheptanoid Asadanin eine Korrelation zur Bittergeschmacksintensität. Mittels quantitativer Studien wurden in Zusammenarbeit mit Forschungsstelle 2 (FS 2) eine Vielzahl an Einflussparametern, wie biologische Heterogenität, Herkunft, Erntezeitpunkt und Lagerungsbedingungen, auf die Bildung der Schlüsselgeschmacksstoffe evaluiert. Hierfür wurden durch FS 2 im Anbauland definierte Proben gesammelt, morphologisch charakterisiert sowie unter kontrollierten Bedingungen gelagert. Neben der Bestimmung physiologischer und biochemischer Parameter (z.B. Enzymaktivitäten, Lebensfähigkeit der Gewebe) wurde zusätzlich an FS 2 die Besiedelung durch Mikroorganismen im Ausgangsmaterial erfasst.

Zur sensitiven und selektiven Quantifizierung der cyclischen Diarylheptanoide wurde an FS 1 eine UHPLC-MS/MS-Methode entwickelt, durch Analyse der von FS 2 zur Verfügung gestellten Proben konnte jedoch ein Einfluss der Sorte, der Lagertemperatur und -dauer sowie der mikrobiellen Besiedelung auf die Bildung der Bitterstoffe ausgeschlossen werden. Deutlich erhöhte Gehalte an Asadanin wurden hingegen in Proben aus Keimungsexperimenten sowie in Materialien mit bestimmten Schadcharakteristika (Cimiciato-Befall) nachgewiesen, wodurch erstmals die ursächlichen Parameter zur Entwicklung des bitteren Fehlgeschmacks beschrieben werden können.

Darauf aufbauend sollen in einem Anschlussvorhaben nun die Bildungsmechanismen der Diarylheptanoide genauer untersucht werden, um anschließend Minimierungsstrategien entwickeln zu können.

**Wirtschaftliche Bedeutung:**

Die deutsche Süßwarenindustrie ist sehr stark mittelständisch geprägt, der weit überwiegende Teil sind kleine und mittlere Unternehmen. In fast allen Fachsparten dieser Branche kommen zur Herstellung von finalen Produkten (z.B. Tafelschokolade, Riegel, Pralinen, Brotaufstriche, Gebäck, Nussmischungen, Speiseeis) Haselnüsse zum Einsatz.

Die Hersteller von Rohmassen gehören der Zulieferindustrie an; ihre Haselnussprodukte vertreiben sie sowohl an das Handwerk als auch an die verarbeitende Industrie. Diese Halbfabrikate sind im Wesentlichen Nugatmassen, Nugatcremes, Haselnussmark, Pralinenmassen, Haselnussrohmassen und Haselnusspräparate.

Die Unternehmen der deutschen Süßwarenindustrie erwirtschaften pro Jahr ca. 12,5 Mrd. € Umsatz, die Produktionsmenge liegt insgesamt bei 3,7 Mio. t. Die Branche zählt ca. 50.000 Beschäftigte, besonderes Charakteristikum ist die hohe Exportorientierung mit einer Exportquote von 45 %.

Deutschland gehört zu den größten Haselnuss-Verarbeitern innerhalb der EU, nach Angaben der EU-Kommission importiert Deutschland jährlich ca. 80.000 t Haselnusskerne, was einem Warenwert von rund 440 Mio. € entspricht.

Mit der im Rahmen des Vorhabens entwickelten Quantifizierungsmethode steht den Unternehmen der Süßwarenindustrie erstmals eine effiziente Möglichkeit zur Qualitätssicherung von Haselnüssen ohne aufwändige und fehleranfällige Humansensorik zur Verfügung.

**Publikationen (Auswahl):**

1. FEI-Schlussbericht 2017.
2. Singldinger, B., Dunkel, A., Bahmann, D., Bahmann, C., Kadow, D., Bisping, B. & Hofmann, T.: New Taste-Active 3-(O-β-D-Glucosyl)-2-oxoindole-3-acetic Acids and Diarylheptanoids in Cimiciato-Infected Hazelnuts. *J. Agric. Food Chem.* DOI: 10.1021/acs.jafc.8b01216 (2018).
3. Singldinger, B., Dunkel A. & Hofmann, T.: The Cyclic Diarylheptanoid Asadanin as the Main Contributor to the Bitter Off-Taste in Hazelnuts (*Corylus avellana* L.) *J. Agr. Food Chem.* 65, 1677-1683 (2017).

**Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität München  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW  
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik  
Lise-Meitner-Str. 34, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-2901  
Fax: +49 8161 71-2949  
E-Mail: thomas.hofmann@tum.de

Universität Hamburg  
Fachbereich Chemie  
Biozentrum Klein Flottbek und Botanischer Garten  
Ohnhorststr. 18, 22609 Hamburg  
Tel.: +49 40 42816-566  
Fax: +49 40 42816-565  
E-Mail: reinhard.lieberei@uni-hamburg.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

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

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages



Forschungszentrum Mittelstand



FORSCHUNGSKREIS DER ERNÄHRUNGSINDUSTRIE E.V.



Industrielle Gemeinschaftsforschung

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.