

Qualitätskontrolle in der Süßwaren- industrie: Monitoring lagerungs- bedingter Veränderung von Hasel- nüssen mittels LC-MS und NMR



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Universität Hamburg Hamburg School of Food Science Institut für Lebensmittelchemie, AK Prof. Fischer Prof. Dr. Markus Fischer/Dr. Marina Creydt Universität Hamburg Fachbereich Chemie Abteilung für NMR-Spektroskopie Dr. Thomas Hackl/Navid Shakiba
Industriegruppe(n):	Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), Bonn
Projektkoordinator:	Dr. Frank Heckel Lebensmittelchemisches Institut (LCI) des Bundesverbandes der Deutschen Süßwarenindustrie e. V., Köln
Laufzeit:	2019 – 2022
Zuwendungssumme:	€ 314.630,--

Ausgangssituation

Haselnüsse sind einer der wichtigsten Rohstoffe der Süßwarenindustrie und werden beispielsweise bei der Herstellung von Schokolade, Aufstrichen und Gebäck eingesetzt. Deutschland ist einer der größten Haselnussverarbeiter in der EU und importiert jährlich ca. 65.000 t Haselnusskerne, überwiegend aus der Türkei und Italien; dies entspricht in etwa 1/10 der weltweiten Produktion. Da die Nüsse nur einmal jährlich geerntet werden können, die Nachfrage aber ganzjährig besteht, kommt es zwangsläufig zu langen Lagerungszeiten. Haselnüsse können allerdings lagerungsbedingt erhebliche Qualitätsmängel aufweisen; diese äußern sich beispielsweise in einem bitteren Fehlgeschmack, in Ranzigkeit oder in einem Befall mit Schadorganismen. Ein Verzehr von minderwertigen Nüssen birgt das Risiko, gesundheitsschädliche Mykotoxine aufzunehmen und stellt damit eine Gesundheitsgefahr dar. Dies muss allerdings nicht immer der Fall sein, weshalb Parameter, die zur Überprüfung der Ranzigkeit oder einer mikrobiellen Kontamination dienen, nicht zwangsläufig dafür geeignet sind, die Lagerungsdauer nachzuvollziehen.

Ein besonderes Problem stellen Erntejahre mit geringen Erträgen dar, die zwangsläufig zu Versorgungsengpässen und gleichzeitig zu einem Preisanstieg führen. Beispielsweise brach 2014 durch Hagel und Frosteinbrüche die Ernte in der Türkei ein, wodurch ein globaler Preisanstieg von ca. 60 % resultierte. Preisschwankungen in dieser Größenordnung erhöhen die Motivation für eine kriminell getriebene Produktfälschung und es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass neuere Ernten mit qualitativ minderwertigeren Nüssen älterer Ernten gemischt werden.

Der Handelspreis von Haselnüssen wird anhand der Größe, dem Aussehen der Schale bzw. der Haselnusskerne und ihres Wassergehalts bestimmt. Weitere Qualitätsmerkmale berücksichtigen sensorische Parameter, den Befall der Nüsse mit tierischen Schädlingen oder mikrobiellen Kontaminanten. Neben einem mikrobiellen Befall kann eine fehlerhafte oder zu lange Lagerung der Rohware zum Abbau diverser Inhaltsstoffe und zu autoxidativen Prozessen führen. Hieraus können Fehleraromen aufgrund der Bildung von Ketonen, Aldehyden und Alkoholen resultieren. Üblicherweise werden derartige Parameter sensorisch überprüft. Diese Vorgehensweise ist allerdings nicht objektiv und kann nur von speziell geschultem Personal durchgeführt werden, wobei Fehler im Inneren der Kerne häufig nicht erkannt werden.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, diese analytische Lücke durch die Identifizierung und Quantifizierung von Stoffwechselprodukten (Metabolomics) mittels zweier komplementärer technologischer Ansätze (Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und Massenspektrometrie (MS)) zu schließen.

Forschungsergebnis

Aus der Pharmaindustrie ist bekannt, dass Lagerungszeiten von Medikamenten mittels beschleunigter Lagerung unter rigideren Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) simuliert werden können. Der Vorteil eines derartigen Studiendesigns liegt in einer Verkürzung der benötigten Zeit sowie in der Definierbarkeit der Bedingungen, da die Versuche in speziellen Klimaschränken erfolgen. Aus diesen Gründen wurden in Anlehnung an diese Strategie im vorliegenden Projekt Haselnussproben einer beschleunigten Kurzzeitlagerung bei erhöhten Temperaturen und unterschiedlichen Luftfeuchten unterzogen. Als Kontrolle sowie als Referenz wurde ein Langzeitlagerungsversuch bei realistischen Lagerungsbedingungen durchgeführt.

Während der Lagerung der Proben wurden geeignete Methoden für deren Analyse entwickelt bzw. optimiert. Im Fokus standen hierbei die Erarbeitung von Extraktions- und Messprotokollen, welche anschließend für das Screening der Proben dienen. Ziel war es, mit nicht-gerichteten (non-targeted) MS- und NMR-basierten Methoden hochauflösende chemische Profile (Fingerprints) der Proben aufzunehmen. Anhand des Vergleichs der chemischen Profile konnten Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den ungelagerten und gelagerten Haselnüssen unter Verwendung multivariater Auswerteverfahren identifiziert werden.

Sowohl bei den MS- als auch den NMR-basierten Methoden zeigte sich, dass die Veränderungen des Metaboloms bei den beschleunigten Lagerungsbedingungen (erhöhte Temperatur und Luftfeuchtigkeit) erwartungsgemäß am stärksten ausfallen. Weiterhin stellte sich heraus, dass teilweise dieselben Markersubstanzen in mehreren Lagerungsbedingungen detektiert werden konnten. Allerdings ist der Anteil an Markersubstanzen, die nur in einer Lagerungsbedingung nachweisbar waren, deutlich höher. Offensichtlich existieren keine Universalmarker, mit denen der Alterungsprozess unabhängig von der Lagerungsbedingung nachgewiesen werden kann. Bei den NMR-Analysen konnten die Substanzen Fumarat, Essigsäure, Formiat und Glucose als relevante Verbindungen identifiziert werden, wenn eine Lagerungstemperatur von 40 °C vorlag. Bei den MS-Messungen stellten sich vorrangig Lipide sowie deren Reaktionsprodukte als mögliche Markersubstanzen heraus. Während bei erhöhten Temperaturen eine Unterscheidung von gelagerten und ungelagerten Proben möglich war, konnte bei niedrigeren Temperaturen keine sichere Unterscheidung von Langzeit- und Kurzzeitlagerungsproben vorgenommen werden. Andererseits konnten mit hoher Zuverlässigkeit unsachgemäß gelagerte Proben erkannt und damit von sachgemäß gelagerten Proben unterschieden werden.

Während Medikamente vergleichsweise einfache homogene Systeme sind, stellen Lebensmittel eine hochkomplexe Matrix dar, in der sowohl chemische als auch enzymatische Prozesse ablaufen, die hochgradig von den äußeren Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) abhängen und zudem keine linearen Zusammenhänge aufzeigen. Aufgrund dieser Nichtlinearität ist eine Extrapolation der Lagerungssimulationsversuche auf eine reale Lagerungsweise nicht so einfach möglich. Zudem durchlaufen unter Realbedingungen gelagerte Proben Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen, die allerdings nicht jeden Tag identisch sind. Eine derartige Komplexität (gesamtes Stoffwechselgeschehen, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, zeitliche Komponente) kann durch beschleunigte Lagerungsweisen nicht ausreichend abgebildet werden, weshalb die erzielten Ergebnisse

nicht direkt auf Handelsproben transferiert werden können und lediglich Proben identifiziert werden können, die unter ungünstigen Bedingungen (hohe Temperaturen und Luftfeuchtigkeit) gelagert wurden.

Wirtschaftliche Bedeutung

Eine Lagerung von Haselnüssen sollte optimalerweise bei 5-10 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50-60 % unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Diese Lagerungsweise ist jedoch mit entsprechenden Kosten verbunden, weshalb die Nüsse in den Anbauländern vermehrt direkt in einfachen Kellerräumen aufbewahrt und nach Bedarf importiert werden. Aus Überlagerungen oder aufgrund fehlerhafter Lagerungen können Qualitätsfehler, wie Schimmelbefall, mikrobielle Kontamination oder Ranzigkeit resultieren und somit auch in das Endprodukt übertreten. In der Folge resultieren hieraus minderwertige Produkte mit geschmacklichen Qualitätseinbußen.

Das Projekt hat wichtige Grundlagen geschaffen, um analytische Methoden zur Altersbestimmung von Haselnüssen abzuleiten, die von Handelslaboren und Qualitätssicherungsabteilungen der Süßwarenindustrie verwendet werden können, um die Qualität von Haselnüssen zu überprüfen.

Publikationen (Auswahl)

1. FEI-Schlussbericht 2022.
2. Shakiba, N., Lösel, H., Wenck, S., Kumpmann, L., Bachmann, R., Creydt, M., Seifert, S., Fischer, M. & Hackl, T.: Analysis of Hazelnuts (*Corylus avellana* L.) Stored for Extended Periods by 1H NMR Spectroscopy Monitoring Storage-Induced Changes in the Polar and Nonpolar Metabolome. *J. Agric. Food Chem.* 71 (6), 3093-3101. doi: 10.1021/acs.jafc.2c07498. Epub 2023 Jan 31. PMID: 36720100 (2023).
3. Lösel, H., Shakiba, N., Creydt, M., Hackl, T. & Fischer, M.: Metabolic Profiling - Überwachung von Stoffwechselveränderungen während der Lagerung von Haselnüssen (*Corylus avellana* L.). *Chrom. Food Forum - Moderne Methoden, aktuelle Trends* 9, 14-16 (2022).

Weiteres Informationsmaterial

Universität Hamburg
Hamburg School of Food Science
Institut für Lebensmittelchemie, AK Prof. Fischer
Grindelallee 117, 20146 Hamburg
Tel.: +49 40 42838-4359
Fax: +49 40 42838-4342
E-Mail: markus.fischer@uni-hamburg.de

Universität Hamburg
Fachbereich Chemie
Abteilung für NMR-Spektroskopie
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg
Tel.: +49 40 42838-2804
Fax: +49 40 42838-7929
E-Mail: thomas.hackl@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

Förderhinweis

... ein Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

Gefördert durch:



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 Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Bildnachweis - Seite 1: © HSFS 2018
Stand: 6. April 2023