

Qualitätsbewertung von Olivenöl

Das Aromastoffprofil als alternativer Ansatz zur Sensorik

Die Einordnung von Olivenölen in die Kategorien „nativ“ und „nativ extra“ erfolgt derzeit über eine organoleptische Qualitätsbewertung. Da diese sensorische Charakterisierung sehr zeit- und personalaufwendig ist, besteht Bedarf an einer schnellen und objektiven instrumentellen Analyse-methode. Die Analyse des Aromastoffprofils mittels Gaschromatographie in Kombination mit einer chemometrischen Datenanalyse hat sich als leistungsstarkes Verfahren zur Klassifizierung von Olivenölen herausgestellt.

Natives Olivenöl extra hebt sich durch ein besonderes grün-fruchtiges Aroma von anderen Speiseölen und Olivenölen geringerer Qualität ab. Diese Besonderheit schlägt sich in vergleichsweise hohen Preisen nieder. Es besteht folglich ein großes wirtschaftliches Interesse in der Differenzierung zwischen hochwertigen Olivenölen „nativ extra“ und Olivenölen minderer Qualität. Die Einteilung von Olivenölen in die jeweilige Handelskategorie erfolgt gemäß der EG-Richtlinie 640/2008 hauptsächlich durch eine sensorische Prüfung. Die sensorische Prüfung muss von mindestens acht geschulten Sensorikern nach einem standardisierten Verfahren vorgenommen werden [1]. Auf Grund der Problematik sensorischer Prüfungen stellt die Qualitätsbewertung über eine objektive instrumentelle Aromastoffanalyse eine interessante Alternative dar [2]. Zur Entwicklung einer solchen Methode wurden die für die negativen und positiven Aromaeindrücke verantwortlichen Aromastoffe im Olivenöl identifiziert und ausgewählte Verbindungen quantifiziert. Mit Hilfe chemometrischer Verfahren wurde ein mathematisches Modell zur Vorhersage der Olivenölqualität über das Aromastoffprofil erstellt [3].

Identifizierung von Aromastoffen mittels GC-Olfaktometrie

Das Aromastoffprofil von Olivenöl besteht aus einer Vielzahl von flüchtigen Verbindungen. Diese stammen entweder aus der Olive, ge-



▶ Prof. Dr. Heiko Hayen, Bergische Universität Wuppertal, Lebensmittelchemie



▶ Dr. Georg Dierkes, Institut der Ruhr-Universität Bochum

bildet aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren über den sogenannten Lipoxygenaseweg, oder sie werden durch Mikroorganismen während der Lagerung der Oliven oder durch Autoxidation des Öls gebildet. Während die Aromastoffe aus dem Lipoxygenaseweg zum erwünschten grün-fruchtigen Aroma beitragen, sind die durch Mikroorganismen und Fettoxidation gebildeten Aromastoffe für die im Olivenöl minderer Qualität auftretenden Aromafehler verantwortlich [4].

Zur Identifizierung der für die Olivenölqualität wichtigen Aromastoffe wurde die Gaschromatographie mit olfaktometrischer Detektion (GC-O) eingesetzt (Abb. 1). Bei dieser Technik wird das Säuleneluat am Ende der Säule gesplittet. Der eine Teil wird im Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert und der andere über den so genannten Sniffing-Port direkt in die Nase des Analytikers geleitet. Dieser kann so Aromaqualität und Intensität des jeweiligen Peaks bestimmen. Das verwendete GC-O-System bestand aus einem Trace GC ultra (Thermo Fisher Scientific), ausgestattet mit einem FID und einem Phaser Sniffing-Port (Axel Semrau). Die Aromastoffe wurden mittels Vakuumdestillation aus dem Öl isoliert und der Aromaextrakt direkt in den GC injiziert [5]. Ein Vergleich typischer GC-Chromatogramme bestehend aus der FID-Spur und den jeweils wahrgenommenen Geruchsqualitäten einer fehlerfreien Olivenölprobe mit einer als ranzig wahrgenommenen Probe ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Identifizierung der Aromastoffe erfolgte über einen Abgleich der Elektronenstoß-Ionisierung (EI)-Massenspektren und der Retentionsindices (RI)



© Angel Simon - Fotolia.com

Keywords:

Olivenölqualität, Aromastoffprofil, Gaschromatographie, SPME



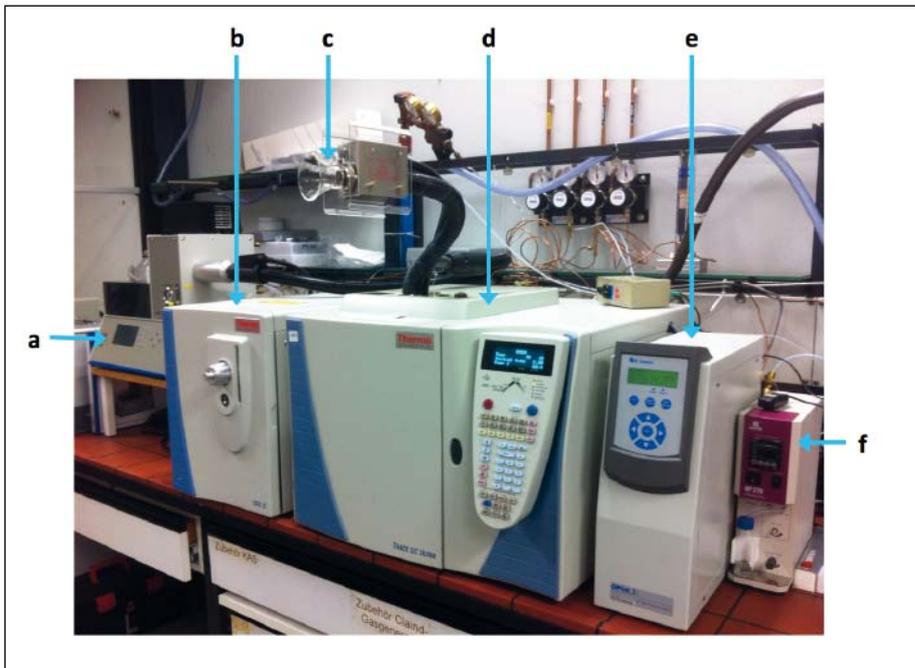


Abb. 1: Geräteaufbau: a) Purge & Trap-Einheit, b) Quadrupol-Massenspektrometer, c) Sniffing Port, d) Gaschromatograph, e) Optic 3 Injektor, f) Phaser-Einheit.

Tab. 1: Die wichtigsten Aromastoffe für die Olivenölqualität

Aromastoff ¹	Geruchsqualität	Ursprung	Einfluss auf Qualität ²
Ethylisobutanoat	fruchtig	Fermentation	-
Ethyl-2-methylbutanoat	fruchtig	Fermentation	-
3-Methylbutanol	malzig	Fermentation	-
Z-3-Hexenal	grasartig	Lipoxygenaseweg	+
E-2-Hexenal	apfelartig	Lipoxygenaseweg	+
Z-3-Hexenylacetat	bananenartig	Lipoxygenaseweg	+
Z-3-Hexenol	blattartig	Lipoxygenaseweg	+
Essigsäure	stichig	Fermentation	-
Buttersäure	schweißig	Fermentation	-
Hexansäure	schweißig	Fettoxidation	-
E,E-2,4-Decadienal	fettig	Fettoxidation	-
Guajacol	phenolisch	Fermentation	-
2-Phenylethanol	weinig	Fermentation	-

¹ Identifizierung über Abgleich von EI-Massenspektren und RI-Werten

² Bezogen auf die Korrelation mit Sensorik: - negativ; + positiv

auf zwei verschiedenen Säulen (polar und unpolar) mit denen von Referenzsubstanzen. In Tabelle 1 sind die wichtigsten identifizierten Aromastoffe aufgelistet.

Quantifizierung von Aromastoffen mittels HS-SPME-GC-MS und DH-GC-MS

Das Spektrum der Aromastoffe im Olivenöl erstreckt sich von Kohlenwasserstoffen über Ester, Alkohole und Aldehyde bis hin zu Carbonsäuren. Erschwerend kommt zu den Polaritäts- und Flüchtigkeitsunterschieden, dass sich die im Olivenöl auftretenden Konzentrationen über einen weiten Bereich (ca. 10 µg/g bis 1 ng/g) erstrecken. Für die simultane Bestimmung der wichtigsten Aromastoffe hat sich die Dampfraum-Mikrofestphasenextraktion (engl. Headspace Solid Phase Microextraction, SPME) an einer Dreikomponenten-

tenfaser (PDMS/DVB/CAR, Supelco) als besonders geeignet herausgestellt. Da die Ausbeute stark von äußeren Einflüssen abhängig ist (Temperatur, Zeit, Alter der Phase) wurden zur Kompensation von Schwankungen Stabilisotopen-markierte interne Standards eingesetzt [6,7]. Für die Extraktion der Aromastoffe wurde die SPME-Faser direkt in den Gasraum über die mit internem Standard versetzte Ölprobe (1,3 g in 250 ml Vial) eingebracht (50 °C; 30 min). Die Desorption der Analyten erfolgte in einem Optic 3 Injektionssystem (Axel Semrau), das in ein GC-MS-System bestehend aus einem Trace GC ultra und einem DSQ II Massenspektrometer (beides Thermo Fisher Scientific) integriert war. Die GC-Trennung wurde auf einer polaren Säule und die massenspektrometrische Detektion im chemischen Ionisations-Modus (CI-MS) durchgeführt. Die Quantifizierung der Substanzen erfolgte durch Auswertung selektiv

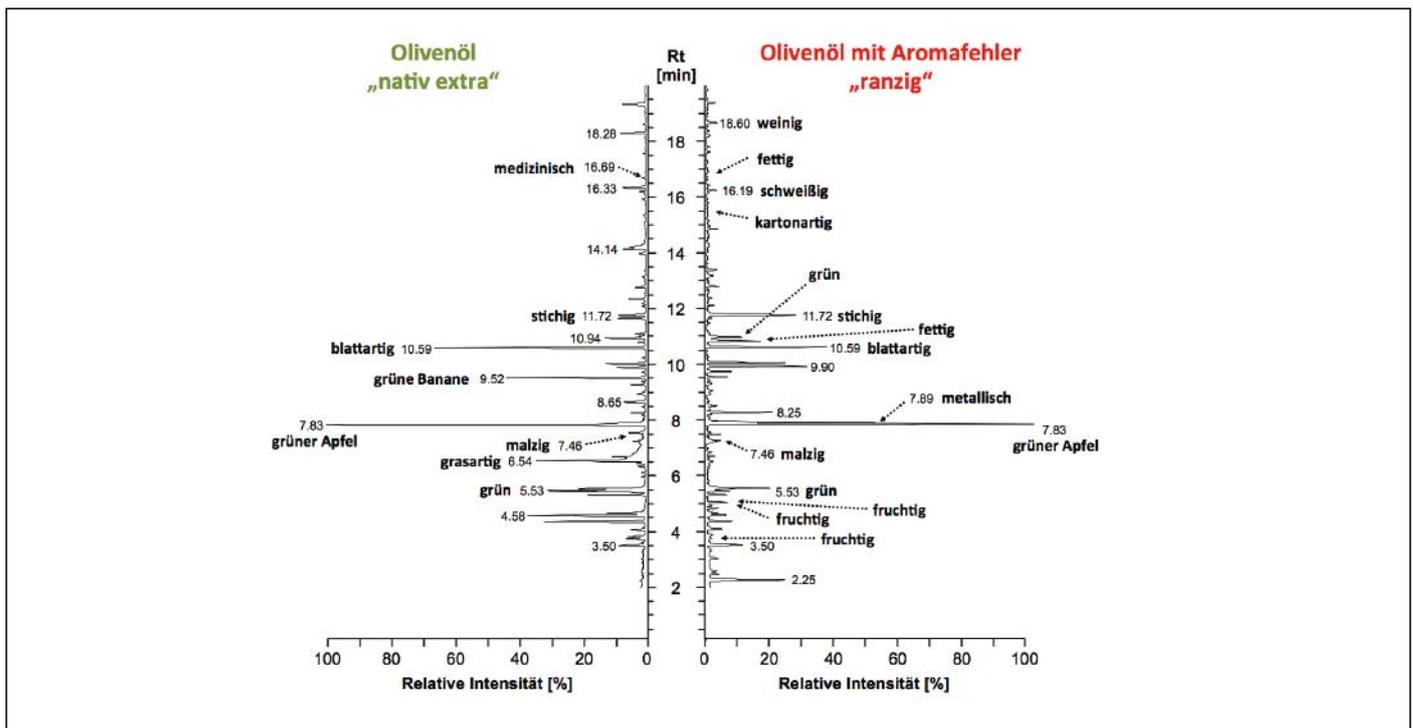


Abb. 2: Vergleich der Gaschromatographie-Olfaktometrie-Analysen eines fehlerfreien Olivenöls mit einem ranzigen Olivenöl.

Massenspuren der Analyten und der internen Standards. Zusätzlich wurden die leichtflüchtigen Verbindungen Ethanol, Ethylacetat und Aceton mittels Purge and Trap erfasst. Die Analyse erfolgte automatisiert mit dem Purge and Trap Autosampler PTA3000 (Axel Semrau). Die Analyten werden aus der temperierten (40 °C) Ölprobe (200 mg) durch einen Heliumstrom (10 ml/min) ausgetrieben und in einer Tenax-Falle (-110 °C) kryofokussiert. Nach 5 min wird die Kühlfalle aufgeheizt und die Analyten über eine beheizte Transferkapillare der GC-Analyse zugeführt. Die Quantifizierung erfolgte über eine Stabilisotopenverdünnungsanalyse.

Mathematisches Modell zur Qualitätsvorhersage

Zur Erstellung eines Klassifizierungsmodells wurden die insgesamt 24 Analyten in 95 verschiedenen Olivenölproben quantifiziert und die Quantifizierungsdaten über chemometrische Verfahren mit den für die Proben vorliegenden Sensorikdaten korreliert. So lässt sich der Einfluss (positiv/negativ; gering/stark) der einzelnen Aromastoffe auf die Olivenölqualität über individuelle Gewichtungsfaktoren numerisch darstellen. Über eine Partial Least Square Discriminant Analyse (PLS-DA) wurde ein mathematisches Modell entwickelt, das auf Basis der Quantifizierungsdaten von den 12 wichtigsten Aromastoffen (Tab. 1) 88 % der Olivenölproben in die richtige Handelskategorie einzuordnen vermag [3]. Wie in Abbildung 3 erkennbar, ist eine klare Abgrenzung zwischen den beiden Qualitäten „nativ extra“ und „nicht nativ extra“ durch die X-Achse gegeben. Olivenöle, die vom Klassifizierungsmodell einen Wert > 0 zugewiesen bekommen sind als „nativ extra“ einzustufen und solche mit Werten < 0 als „nicht nativ extra“.

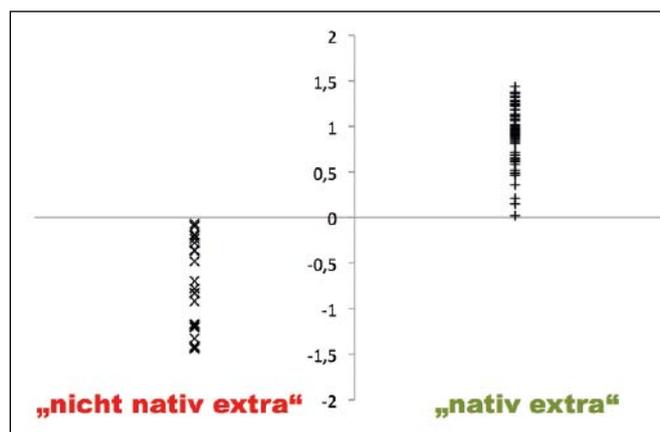


Abb. 3: Klassifizierungsergebnisse der Partial Least Square Discriminant Analyse (PLS-DA).

Fazit

Die hier beschriebene Methode stellt eine schnelle und objektive Alternative zur Bestimmung der Olivenölqualität gegenüber der sensorischen Qualitätsbewertung von Olivenölen dar. Die Qualitätsmerkmale Bitterkeit und Schärfe der Olivenöle werden mit dieser Methode nicht erfasst. Diese sensorischen Parameter lassen sich über eine HPLC-Analyse nichtflüchtiger Bestandteile erfassen [8].

Danksagung

Die Autoren danken dem Schweizer Olivenöl Panel für die Durchführung der sensorischen Untersuchungen.

Literatur

- [1] Revised method for the organoleptic assessment of virgin olive oil, decision DEC-21/95-V/2007, Madrid, Spain, 2007
- [2] García-González D. L. und Aparicio R.: J. Agric. Food Chem. 58, 12569–12577 (2010)

- [3] Dierkes G. et al.: J. Agric. Food Chem. 60, 394–401 (2012)
- [4] Angerosa F. et al.: J. Chrom. A 1-2, 17-31 (2004)
- [5] Reiners J. und Grosch W.: J. Agric. Food Chem. 46, 2754–2763 (1998)
- [6] Guth H. und Grosch W.: JAOCS 5, 513–518 (1993)
- [7] Steinhaus M. et al.: J. Agric. Food Chem. 51, 7100–7105 (2003)
- [8] Dierkes G. et al.: J. Agric. Food Chem. 60, 7597–7606 (2012)

► KONTAKT

Dr. Georg Dierkes
 Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)
 Tel.: 0234/302-4796
 dierkes@ipa-dguv.de

Prof. Dr. Heiko Hayen
 Bergische Universität Wuppertal
 Lebensmittelchemie
 Tel.: 0202/439-3457
 hayen@uni-wuppertal.de