

Klärung der molekularen Ursachen typischer Fehleromanoten in Rohkakao, Kakao- und Schokoladenmassen

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Leibniz-Institut für Lebensmittel-Systembiologie an der Technischen Universität München, Freising Prof. Dr. Veronika Somoza/PD Dr. Martin Steinhaus
Industriegruppe(n):	Stiftung der Deutschen Kakao- und Schokoladenwirtschaft, Bonn Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), Bonn
	Projektkoordinator: Dr. Daniel Kadow August Storck KG, Berlin
Laufzeit:	2017 - 2019
Zuwendungssumme:	€ 247.180,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Der Schlüsselrohstoff für die Herstellung von Schokolade und Kakaotränken sind die Samen des Kakaobaums *Theobroma cacao* L. Nach der Ernte werden die Früchte aufgeschlagen und die Samen mit der anhaftenden süß-sauren Fruchtpulpa entnommen und für zwei bis zehn Tage auf Haufen oder in Kästen fermentiert. Dabei verflüssigt sich die Fruchtpulpa und läuft ab. Anschließend werden die Samen getrocknet. Das resultierende Produkt wird als Rohkakao bezeichnet. Der Rohkakao oder die durch Brechen erzeugten Nibs werden geröstet und anschließend zu Kakaomasse vermahlen. Durch Pressen kann aus der Kakaomasse ein Teil der Kakaobutter abgetrennt werden. Aus dem Pressrückstand wird Kakaopulver hergestellt. Kakaomasse wird unter Zugabe weiterer Zutaten, wie Zucker und ggf. Kakaobutter, Milchpulver etc., zunächst zu Schokoladenmasse und schließlich zu fertiger Schokolade verarbeitet.

Deutsche Kakao- und Schokoladenhersteller beziehen Rohkakao entweder direkt von internationalen Handelshäusern oder aus Rohkakao hergestellte Halbfabrikate (Kakaomasse bzw. Schokoladenmasse) von einschlägigen Zwischenverarbeitern. Bei der Wareneingangskontrolle fallen dabei immer wieder Chargen an, die mit Fehleromanoten behaftet sind.

Diese mit Fehleromen behaftete Chargen von Rohkakao, Kakao- und Schokoladenmassen (im Folgenden als „Rohwaren“ bezeichnet) stellen insbesondere für kleine und mittlere Unternehmen (KMU) der deutschen Süßwarenindustrie ein erhebliches Problem dar. Gelangen mit Fehleromanoten belastete Rohwaren in die Produktion, kann das Fehleroma unter Umständen noch in den fertigen Produkten wahrnehmbar sein. Ggf. müssen ganze Chargen vernichtet werden – mit einem wirtschaftlichen Schaden, der bereits bei kleineren Herstellern im sechsstelligen Euro-Bereich liegen kann. Ist das Produkt bereits in Verkehr gebracht worden, droht den betroffenen Unternehmen zudem ein erheblicher Imageverlust.

Bisher fanden sich in der wissenschaftlichen Literatur keine schlüssigen Daten zu den Substanzen, die für die beobachteten Fehleromanoten verantwortlich sind. Entsprechend ist auch unbekannt, welche Schwellenkonzentrationen für die Ausbildung der Fehleromanoten kritisch sind und wie sich die Fehleromastoffe im Laufe der Verarbeitung von Rohkakao zu Kakaomasse und Schokolade verhalten.

Es war davon auszugehen, dass einige global agierende Schokoladenhersteller bereits über die Strukturen typischer Fehleromastoffe in Rohkakao verfügen und intern an entsprechenden Minimierungsstrategien arbeiten; mit einer

Publikation dieser Erkenntnisse war jedoch nicht zu rechnen. Durch diesen Wissensrückstand entstand deutschen KMU gegenüber global präsenten Großkonzernen ein erheblicher Wettbewerbsnachteil.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, die für die typischen Fehleromanoten in Rohkakao, Kakao- und Schokoladenmassen ursächlich verantwortlichen Schlüsselaromastoffe mit Hilfe des an der Forschungsstelle etablierten molekularsensorischen Konzepts zu identifizieren, ihre sensorischen Durchbruchschwellen zu ermitteln und ihr Verhalten bei der Verarbeitung von Rohkakao zu Kakaomasse und bei der Conchierung zu untersuchen.

Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden in einer Kakaoprobe mit schinkig-rauchiger Fehleromanote 52 geruchsaktive Verbindungen mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) detektiert. Darunter waren sieben geruchsaktive Verbindungen, die mit den Geruchsqualitäten rauchig, schinkig, phenolisch und pferdestallartig beschrieben wurden. Aufgrund dieser Geruchsqualitäten und deutlich höheren FD-Faktoren in der Fehleromaprobe verglichen mit einer Referenzprobe mit typischem Kakaoaroma wurden diese sieben geruchsaktiven Verbindungen als potenzielle Fehleromaverbindungen identifiziert.

In einer Kakaoprobe mit schimmelig-muffiger Fehleromanote wurden 64 geruchsaktive Verbindungen mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie (GC-O) detektiert. Fünf geruchsaktive Verbindungen wurden mit den Geruchsqualitäten schimmelig, muffig, nach roter Bete, fäkalisch und nach Mottenkugeln beschrieben. Sie zeigten zudem deutlich höhere FD-Faktoren in den Fehleromaproben und wurden daher als potenzielle Fehleromaverbindungen für schimmelig-muffige Fehleromen betrachtet.

Durch Vergleich der sensorischen, chromatographischen und massenspektrometrischen Daten der detektierten geruchsaktiven Verbindungen mit entsprechenden Daten von parallel analysierten Referenzverbindungen konnten die potenziellen Fehleromastoffe für das schinkig-rauchige Fehleroma in Kakao als 2-Methoxyphenol, 3- und 4-Methylphenol, 3- und 4-Ethylphenol und 3- und 4-Propylphenol identifiziert werden. Die potenziellen Fehleromastoffe für das schimmelig-muffige Fehleroma in Kakao wurden als Mesifuran (4-Methoxy-2,5-dimethyl-3(2H)furanon,

MDMF), Geosmin, Nonansäure, Indol und 3-Methylindol identifiziert. Weitere potenzielle Fehleromaverbindungen, die aufgrund ihrer Geruchsqualitäten pilzartige und käsig-fehleraromen verursachen können, wurden als 1-Octen-3-on, 1-Octen-3-ol, Buttersäure und 2-/3-Methylbuttersäure identifiziert.

Die Quantifizierungen der potenziellen Fehleromaverbindungen in Rohkakao- und Kakaomasse-Proben mit schinkig-rauchiger und schimmelig-muffiger Fehleromanote sowie in Rohkakao mit kakaotypischer Note erfolgten mittels Stabilisotopenverdünnungsassays (SIVA). Dazu wurden Synthesen von (²H₂)-4-Ethylphenol, (²H₂)-4-Propylphenol und (²H₃)-Geosmin erfolgreich durchgeführt.

Für eine Beurteilung des Einflusses einzelner Fehleromaverbindungen auf das Aroma von Kakao wurden orthonasale (Durchbruch-) Schwellenwerte mittels 3-AFC-Tests (Alternative Forced Choice) in den Matrices Wasser, Speiseöl, desodorierte Kakaobutter, Kakaomasse aus ungerösteten Kakaobohnen, Kakaomasse aus gerösteten Kakaobohnen, dunkle Schokoladenmasse und Milkschokoladenmasse bestimmt. Es zeigte sich, dass für das schinkig-rauchige Fehleroma in Kakao 2-Methoxyphenol, 3- und 4-Methylphenol, 3- und 4-Ethylphenol und 3-Propylphenol verantwortlich sind. Zu dem schimmelligen Fehleroma in Kakao tragen 3-Methylindol und Geosmin bei. Für eine Ableitung von möglichen Höchstmengen für die Wareneingangskontrolle wird das untere 10 % Perzentil der Daten aus der Schwellenwertbestimmung vorgeschlagen.

Zusätzlich wurde das Verhalten einzelner Fehleromaverbindungen bei der Verarbeitung zum Endprodukt Schokolade untersucht. Die quantitativen Veränderungen bei der Verarbeitung von Rohkakao zu Kakaomasse wurden anhand von Fehleromaproben und einer Referenzprobe mit typischer Kakaonote untersucht, die jeweils bei drei unterschiedlichen Röstendtemperaturen geröstet und anschließend zu Kakaomasse verarbeitet wurden. Schließlich wurden die ermittelten Fehleromastoffe quantifiziert und mit den Daten vor dem Rösten verglichen. Die Experimente zeigten, dass die Konzentration der Fehleromastoffe durch Rösten nicht entscheidend vermindert werden können. Außerdem können durch Rösten geruchsrelevante Mengen an Indol neu entstehen.

Zur Ermittlung der quantitativen Veränderungen der Fehleromastoffe beim Conchieren wurde eine Kakaomasse mit den Fehleromastoffen

dotiert. Anschließend wurden daraus mit weiteren Zutaten jeweils eine Milchschokoladenmasse und eine dunkle Schokoladenmasse hergestellt und conchiert. Die Conchierversuche zeigten, dass die Konzentrationen der Fehl aromastoffe auch durch das Conchieren nicht wesentlich vermindert werden konnten.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Mit den Ergebnissen des Projekts werden kleine und mittelständische Unternehmen der deutschen Süßwarenindustrie in die Lage versetzt, die Quantifizierung von Fehl aromastoffen in der Wareneingangskontrolle zu etablieren. Unter Berücksichtigung der Durchbruchsschwellen der einzelnen Substanzen, ihres Verhaltens bei der Weiterverarbeitung (Röstung, Masseherstellung, Conchierung) und firmenintern festzulegender Sicherheitsfaktoren können die Unternehmen künftig maximal tolerierbare Konzentrationen für jeden Fehl aromastoff festlegen und so einen Einfluss der Fehl aromastoffe auf die sensorische Qualität ihrer Endprodukte verhindern. Rohwarechargen, die diese maximal tolerierbare Konzentration eines Fehl aromastoffs überschreiten, können leichter bei den Lieferanten reklamiert werden, da das Fehl aroma über die Fehl aromastoffkonzentration objektiv belegbar ist. Letztendlich wird dadurch eine Verarbeitung von fehlerhaftem Rohkakao effektiv verhindert, sodass die Gefahr von Verbraucherbeschwerden und Rückrufen, die KMU erhebliche finanzielle Verluste und Imageschäden zufügen können, deutlich vermindert wird.

Die Forschungsergebnisse dienen in erster Linie der deutschen Kakao- und Schokoladenindustrie, zu denen mehr als 90 Unternehmen gehören. Sie verarbeiten jährlich ca. 400.000 t Rohkakao im Wert von ca. 1,0 Mrd. € zu ca. 1,1 Mio. t Schokoladenwaren im Wert von ca. 5,4 Mrd. €. Deutschland ist damit weltweit nicht nur einer der

größten Importeure von Rohkakao, sondern auch der größte Schokoladenhersteller in Europa. Etwa 40 % der in Europa erzeugten Schokoladenwaren werden in Deutschland hergestellt. Die Schokoladenindustrie ist dementsprechend einer der wichtigsten Zweige der deutschen Süßwarenindustrie, die mit 50.000 Beschäftigten in ca. 200 Unternehmen einen Gesamtumsatz von ca. 12,0 Mrd. € p. a. erzielt.

Die Forschungsergebnisse dienen darüber hinaus auch KMU aus dem Bereich der Dienstleistungs- und Handelslaboratorien. Diese können die im Projekt erarbeiteten Analysemethoden den KMU der deutschen Kakao- und Schokoladenindustrie als Dienstleistungen im Rahmen einer Auftragsanalytik anbieten.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2019.

Der Schlussbericht ist für die interessierte Öffentlichkeit bei der Forschungsstelle abzurufen.

Weiteres Informationsmaterial:

Leibniz-Institut für Lebensmittel-Systembiologie an der Technischen Universität München
Lise-Meitner-Straße 34, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-2991
Fax: +49 8161 71-2970
E-Mail: m.steinhaus.leibniz@tum.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

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben **AiF 19455 N** der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, 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.