

## Informationsblatt zur NIR Analytik von Olivenöl

Dr. Christian Gertz - Stand: 26.04.2014

### Sensorik

Die Geschmackseindrücke „fruchtig“, „bitter“ und „scharf“ werden im Wesentlichen durch die Art und Menge der Phenolcarbonsäuren, Phenole und Polyphenole geprägt. Daher war es möglich, mittels NIR eine Methode zu entwickeln, die mit den im Panel ermittelten Daten sehr gut korreliert. Die sensorische Prüfung aber nicht ersetzen soll oder kann.

### Harmonie

Für den Vergleich verschiedener Olivenöle ist es wichtig, die Qualität anhand eines einzigen Parameters zu quantifizieren. Dazu wurde 2011 von Bongartz und Oberg der Begriff der „Harmonie“ entwickelt und in die Sensorik eingeführt, um die sensorischen Qualitätsunterschiede in der Kategorie „Nativ extra“ erkennbar zu machen.

Die Qualität eines Olivenöls wird vorwiegend geprägt durch das Alter, Art der Ernte und das Aromaprofil. Daher wurde versucht, die „Harmonie“ anhand der NIR Analyse zu berechnen. Dazu werden die verschiedenen analytischen Parameter für das Alter, die oxidativen Veränderungen (POZ, 1,2-DG, K-Werte, PPP, MonoxTG) und das Aromaprofil herangezogen.

Der in der NIR Analytik angegebene Wert für die „Harmonie“ korreliert in vielen Fällen mit dem sensorisch ermittelten Wert für die Harmonie. Auch lässt sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines sensorischen Fehlers auf diese Weise eingrenzen, aber nicht konkret voraussagen, da sensorische Fehler nur auf Minor-komponenten und nicht durch Polyphenole oder Phenolcarbonsäuren zurückgeführt werden können.

### FFA% - freie Fettsäuren

Der Gehalt an freien Fettsäuren (FFA %) ist zusammen mit dem Anteil an 1,2-Diglyceriden ein wichtiger Qualitätsparameter. Begünstigt durch erhöhte Temperaturen werden während der Lagerung der Oliven vor der Pressung freie Fettsäuren bei der enzymatischen Hydrolyse der Triglyceride durch Lipasen freigesetzt. Hohe Gehalte an FFA sind daher ein Zeichen von schlechter Qualität, weil die Oliven zu lange gelagert wurden. Olivenöle, hergestellt aus intakten Oliven, haben direkt nach der Ernte einen sehr niedrigen Gehalt an freien Fettsäuren (ca. 0,1%), der bereits nach einem Tag Lagerung auf ca. 0,2-0,3% ansteigt. Nach der Pressung und Entfernung von Restwasser durch Filtration erhöht sich der FFA-Gehalt mit ca. 0,01%/ Monat nur gering.

70% aller Olivenöle mit mehr als 0,5% FFA haben in der Regel auch einen sensorischen Defekt. Der Gesetzgeber hat für „natives Olivenöl, extra“ einen Grenzwert von 0,8% FFA festgelegt, der als zu hoch anzusehen ist.

## POZ - Peroxidzahl

Die Peroxidzahl ist ein weiterer analytischer Parameter. Die POZ misst den Gehalt an primären Oxidationsprodukten im Öl, der aufgrund von Folgereaktionen im Öl ansteigen, aber auch wieder abnehmen kann. Native Öle haben herstellungsbedingt, im Vergleich zu raffinierten Ölen, eine höhere POZ von mehr als 4, während raffinierte Öle sogar Gehalte von 0 meq O<sub>2</sub>/kg aufweisen können. Gute Öle weisen in der Regel auch Werte von 8-12 auf. Ältere Öle von mehr als 12 Monaten weisen manchmal POZ-Werte von mehr als 12 auf. Der Wert 15 wird dabei aber fast nie erreicht, obwohl der Gesetzgeber die Grenze sogar erst bei 20 festgesetzt hat.

Fälschlicherweise wird angenommen, dass ein ranziger Geschmack mit einer hohen POZ-Zahl einhergeht. Die POZ hat daher bei der Bewertung eine geringe Bedeutung und wird nur ergänzend herangezogen. Die POZ steigt bei der Lagerung an und korreliert aber nur zu einem gewissen Grad mit dem K232-Wert. Schlechte Lagerbedingungen sind die Verwendung von Klarglas, (Sonnen-) Licht und Wärme, welche die Fettoxidation begünstigen und damit die Werte für POZ, K232, PPP und 1,2-DG negativ verändern.

## K232/ K270 - UV-Absorption

Neben der POZ wurde UV-Absorption lange Zeit als wichtiges Qualitätsparameter angesehen, da andere, geeignetere Kriterien fehlten bzw. nicht in die VO der EU aufgenommen werden.

Allgemein verändert sich das spektralfotometrische Verhalten von Ölen bei der Lagerung oder thermischen Behandlung im Bereich der Wellenlängen 270 und 232 nm. Sauerstoff und Licht (Auto- bzw. Photooxidation) katalysieren Veränderungen der ungesättigten Fettsäuren durch Bildung von Hydroperoxiden (K232) bzw. Bildung von Konjungenfettsäuren (K270). Der K232 Wert korreliert etwas mit der Peroxidzahl und nimmt mit der Lagerung zu. K270-Werte verändern sich bei der Lagerung dagegen weniger. Beide K-Werte werden aber auch von der Art des Olivenöls beeinflusst, so dass beide Werte nur orientierend herangezogen werden können. So haben spanische Öle oft deutlich niedrigere K-Werte als griechische Olivenöle. Was u.a. aber auch auf die unterschiedlichen Erntemethoden zurückzuführen ist.

Erhöhte K270-Werte (über 0,22) sind ein fast sicheres Zeichen für die Gegenwart von raffiniertem Olivenöl und für die Gegenwart von Oliventresteröl.

## PPP - Pyropheophytin

Der PPP-Wert beschreibt den relativen Gehalt an Abbauprodukten des grünen Pflanzenfarbstoffes Chlorophyll. Dieser Parameter wurde anfangs als ein empfindlicher Parameter zum Nachweis einer thermischen Behandlung angesehen. Olivenöle werden seit etwa 2000 nicht selten im Vakuum mit Wasserdampf behandelt, um Komponenten des Off-Flavors zu entfernen. Dabei sind bei dem sog. Soft-Column-Verfahren Temperaturen von nur 90 - 120°C für wenige Minuten bereits ausreichend. PPP werden dagegen bereits bei Temperaturen von weniger als 100°C gebildet, weshalb dieser Parameter zur Detektion einer solchen Behandlung vorgeschlagen wurde.

Die in der EG-VO zur Detektion einer thermischen Behandlung vorgeschlagenen analytischen Kriterien wie Transfettsäuren, K270 oder Stigmastadien sind dazu nicht geeignet, da deren Abbauprodukte erst bei erheblich höheren Temperaturen (>150°C) gebildet werden. Da oft auch nur ein Teil des Öles thermisch behandelt ist, gestaltet sich der Nachweis eines Raffinates in einem nativen Öl noch schwieriger. Leider wird dieser Parameter aber auch von den Lagerungsbedingungen (Temperatur, Sauerstoff und Licht) beeinflusst. Insbesondere Licht (helle Flaschen) verändert bzw. zerstört sehr schnell den grünen Pflanzenfarbstoff und kann so eine Raffination vortäuschen.

Da die meisten Öle oft sachgerecht vor Licht geschützt gelagert werden, kann man das Alter eines Öles auch anhand des PPP-Wertes abschätzen. Der PPP-Anteil erlaubt wie 1,2-DG eine orientierende Altersbestimmung. Der PPP-Wert nimmt in der Regel 0,5 % pro Monat zu und erreicht nach einem Jahr in der Regel 6-8%.

## MonoxTG - Monomere oxidierte Triglyceride

Dieser Parameter beschreibt in einer einzigen analytischen Größe alle oxidativen Veränderungen der Fette. Die Korrelation mit den anderen analytischen Parametern wird zur Zeit noch untersucht.

## 1,2-DG - 1,2 Diglyceride

Zusammen mit den Freien Fettsäuren (FFA%) ist der 1,2-Diglycerid-Anteil z.Z. der beste Parameter, um die Qualität der Ernte, die Art der Lagerung vor der Pressung und das Alter eines Olivenöles beurteilen zu können. 1,2-Diglyceride sind natürliche Bestandteile des Öls und werden intermediär während der Biosynthese der Fette (Triglyceride) durch die Acyltransferasen gebildet. Nach der Ernte wird diese Synthese gestoppt. Während der Lagerung, begünstigt durch höhere Temperaturen, steigt der Anteil an 1,3-Diglyceriden durch den enzymatischen Abbau der Triglyceride durch die Lipasen so lange an, bis die Oliven gepresst sind und den Lipasen kein Wasser mehr zu Verfügung steht. Erfolgt die Pressung

sehr schnell nach der Ernte, liegt der 1,2-Diglycerid-Anteil bei über 90% und der enzymatische Abbau der Triglyceride durch die Lipasen ist gestoppt. Nach zu langer Lagerzeit unter ungünstigen Bedingungen werden nicht selten Werte von nur noch 50% 1,2-DG erreicht.

Auch die 1,2-DG-Moleküle lagern sich chemisch während der Lagerung langsam in die 1,3-Form um. Die meisten Öle weisen nach einem Jahr noch einen 1,2-DG Anteil von etwa 50-60% auf, wenn sie sachgerecht gelagert und gepresst wurden. Durch Herunterkühlen kann man die Isomerisierung der Diglyceride verlangsamen. Bei nativen Olivenöl, extra mit einem 1,2-Diglycerid-Anteil von weniger als 45 % ist in der Regel mit einem sensorischen Defekt zu rechnen. Diese Öle wären als „natives Olivenöl, extra“ bei einem sensorischen Defekt nicht mehr verkehrsfähig.

FFA und 1,2-DG Gehalt sind auch gute Kriterien zur Beurteilung des Alters und für die Ermittlung des MHDs. In Abhängigkeit von dem FFA-Gehalt lagert sich 1,2-DG in 1,3-DG mehr oder weniger schnell um. Je niedriger der FFA-Gehalt umso langsamer die Umlagerung. Eine thermische Behandlung lässt sich anhand des 1,2-Diglycerid Anteils aber nicht erkennen.

#### IV - Jodzahl

Die Jodzahl ist ein Indikator für die Identität des Olivenöls und ist eine chemische Kennzahl zur Charakterisierung von Fetten und Ölen. Allgemein ist sie ein Maß für den Gehalt eines Öles an ungesättigten Fettsäuren. Olivenöle weisen, unabhängig davon ob raffiniert oder nativ, Jodzahlen im Bereich von 75 bis 88 auf.

#### Fettsäurezusammensetzung (C16:0...C18:3)

Die Fettsäurezusammensetzung ist ebenfalls ein Indikator für die Identität des Olivenöls. Sie erlaubt im Verdachtsfall zusammen mit dem Triglyceridmuster, eine Verfälschung mit anderen Ölen zu erkennen. Auch lassen sich die Herkunft des Öles und die Identität z.B. zwischen bemusterter Probe und der Ladenprobe anhand dieser Werte überprüfen.

#### Triglyceridverteilung (POP, PLL, OOO, OLL, OLO, LLL)

Die Fettsäureverteilung in den einzelnen Triglyceriden (Triglycerid-Verteilung) kann zusammen mit der Fettsäureverteilung für die Feststellung der Identität des Olivenöls bzw. einer Verfälschung mit anderen Ölen dienen. Die prozentualen Anteile der individuellen Triglyceride, ermittelt mittels NIR, kann nicht mit der prozentualen Verteilung, ermittelt mittels GC oder HPLC, verglichen werden. Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen.

## Literatur

Ch.Gertz & HJ Fiebig: Isomeric diacyl-glycerols determination of 1,2- and 1,3-diacyl-glycerols in virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol* 108 (2006) 1066–1069

Ch.Gertz & HJ Fiebig: Pyropheophytin a – Determination of thermal degradation products of chlorophyll a in virgin olive oil *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108 (2006) 1062–1065

A. Bongartz & DG Oberg Sensory Evaluation of Extra Virgin Olive Oil (EVOO) Extended to Include the Quality Factor “Harmony” *J Agr Sci and Technol A1* (2011) Page 422-435

C. Guillaume, Ch. Gertz & L. Ravetti: Pyropheophytin a and 1,2-Diacyl-glycerols Over Time Under Different Storage Conditions in Natural Olive Oils. *J Am Oil Chem Soc* (2014) 91:697-709