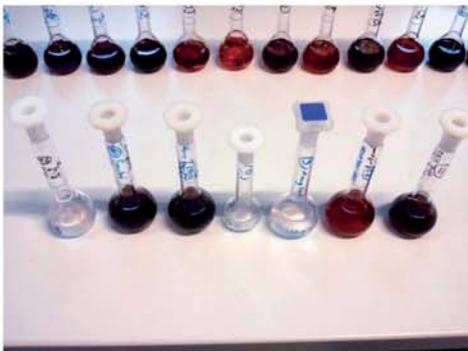


Dirk Hofmann

Verbesserung der Anthocyanstabilität in flüssigen und pastösen Fruchtprodukten

am Beispiel von Brombeeren (*Rubus*), Erdbeeren (*Fragaria*), Sauerkirschen (*Prunus cerasus*) und roten Trauben (*Vitis vinifera*)



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Verbesserung der Anthocyanstabilität in flüssigen und pastösen Fruchtprodukten –
am Beispiel von Brombeeren (*Rubus*), Erdbeeren (*Fragaria*),
Sauerkirschen (*Prunus cerasus*) und roten Trauben (*Vitis vinifera*)





Verbesserung der Anthocyanstabilität
in flüssigen und pastösen
Fruchtprodukten –
am Beispiel von Brombeeren (*Rubus*),
Erdbeeren (*Fragaria*), Sauerkirschen (*Prunus cerasus*)
und roten Trauben (*Vitis vinifera*)

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Dirk Klaus Hofmann
aus Heilbronn-Neckargartach



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2012

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2012

978-3-95404-091-9

1. Referent: Prof. Dr. Peter Winterhalter
Institut für Lebensmittelchemie
TU Braunschweig

2. Referent: Prof. Dr. Helmut Dietrich
Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung
Forschungsanstalt Geisenheim

eingereicht am: 19.12.2011

mündliche Prüfung am: 12.04.2012

Druckjahr 2012

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-091-9



Danksagung

Dieses Vorhaben wurde aus Mitteln der industriellen Gemeinschaftsforschung (Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit/AIF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) gefördert (Projekt-Nr. AIF 16005-N).

Herrn **Prof. Dr. Peter Winterhalter**, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, danke ich für die freundliche Übernahme der Betreuung, das Interesse an dieser Arbeit und die Gelegenheit, einen Teil der Probenaufarbeitung an der Universität Braunschweig durchführen zu können.

Herrn **Prof. Dr. Helmut Dietrich**, Forschungsanstalt Geisenheim, danke ich für die Überlassung des Themas, seinem großen Engagement, seinen wertvollen Anregungen, das in mich gesetzte Vertrauen und die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn **Prof. Dr. Frank Will**, Forschungsanstalt Geisenheim, für die praktische Betreuung der Arbeit, seinem Engagement bei speziellen Fragestellungen und Problemen, sowie die Fachgespräche.

Herrn **Dr. Claus-Dieter Patz**, Forschungsanstalt Geisenheim, für die gute Zusammenarbeit, die vielen Anregungen und die wichtigen Anmerkungen im Bereich der Chemometrie und der statistischen Versuchsplanung.

Dem **projektbegleitenden Ausschuss** für die gute Zusammenarbeit, die regelmäßigen konstruktiven Treffen, für viele Anregungen und hilfreiche Informationen.

Meinen Projektpartnern **Melanie Holzwarth**, **Dr. Dietmar Kammerer** und Herrn **Prof. Dr. h.c. Reinhold Carle** des Instituts für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie, Fachgebiet Lebensmittel pflanzlicher Herkunft an der Universität Hohenheim, für die gute Zusammenarbeit.

Meinen **Doktorandenkollegen** und **-kolleginnen**, insbesondere **Melanie Josuttis**, für die gute Zusammenarbeit, den regen Austausch, konstruktive Diskussionen, gemeinsame Versuche und Veröffentlichungen.

Allen **Mitarbeiterinnen** und **Mitarbeitern** des Fachgebietes Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim, insbesondere **Anja Giehl** und **Anja Rheinberger**, für die Unterstützung bei der Probenaufbereitung und allen praktischen Fragestellungen.

Den **Mitarbeitern** des Außenbetriebes des Fachgebietes Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim, insbesondere **Michael Ludwig**, **Franz Fuchs** und **Peter Bach** für die Hilfe bei technischen Problemen.





Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft.....	3
2.1	Grundlagen.....	3
2.2	Reaktionsmechanismen mit Metallionen.....	8
2.3	Einfluss nativer Enzyme	10
2.4	Technologische Verfahren zur Farbstabilisierung.....	13
2.5	Die Wirkung von Ascorbinsäure	14
2.6	Copigmentierung.....	15
2.7	Polymere Bestandteile der primären Pflanzenzellwand	16
2.8	Anthocyanzusammensetzung einer Fruchtart.....	17
2.9	Alterungsverhalten verschiedener Produkte	19
2.10	Mikrobiologische Einflüsse	20
2.11	Verbesserung der Anthocyanstabilität durch chemische Verfahren	21
2.12	Einfluss des Proteingehaltes.....	21
2.13	Veränderungen durch Alterung.....	22
2.14	Mikroverkapselung von Anthocyanen	24
3	Ergebnisse.....	25
3.1	Brombeerprodukte 2009	25
3.1.1	Verarbeitung und Kinetik Brombeersaft 2009	25
3.1.1.1	Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung.....	28
3.1.1.2	Betrachtung der Kinetik bei Brombeersaft 2009.....	30
3.1.1.3	Sensorik des Brombeersaftes 2009.....	38
3.1.2	Verarbeitung und Kinetik Brombeerpüree 2009	42
3.1.2.1	Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung.....	42
3.1.2.2	Betrachtung der Kinetik bei Brombeerpüree 2009.....	43
3.2	Erdbeerprodukte 2009.....	52
3.2.1	Erdbeersaft 2009.....	52
3.2.1.1	Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung.....	55
3.2.1.2	Betrachtung der Kinetik bei Erdbeersaft 2009	57



3.2.1.3	Sensorik des Erdbeersaftes 2009	65
3.2.2	Verarbeitung und Kinetik Erdbeerpüree 2009.....	68
3.2.2.1	Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung.....	71
3.2.2.2	Betrachtung der Kinetik bei Erdbeerpüree 2009	72
3.3	Erdbeerprodukte 2010.....	81
3.3.1	Vorversuche Erdbeerpüree 2010	81
3.3.2	Verarbeitung und Kinetik Erdbeersaft 2010.....	91
3.3.2.1	Einzelbetrachtung der Anthocyane während der Verarbeitung.....	94
3.3.2.2	Betrachtung der Kinetik bei Erdbeersaft 2010	96
3.3.3	Verarbeitung und Kinetik Erdbeerpüree 2010.....	104
3.3.3.1	Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung.....	108
3.3.3.2	Betrachtung der Kinetik bei Erdbeerpüree 2010	110
3.3.4	Sonderversuch Statistische Versuchsplanung (Design of Experiments)	117
3.3.5	Herstellung Erdbeerpüree 2010 mit Inaktivierung der nativen Enzyme	123
3.3.5.1	Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung.....	126
3.4	Sauerkirschschaft 2009	130
3.4.1	Verarbeitung Sauerkirschschaft 2009	130
3.4.1.1	Einzelbetrachtung der Anthocyane während der Verarbeitung.....	132
3.5	Sauerkirschschaft 2011	138
3.5.1	Verarbeitung Sauerkirschschaft 2011	138
3.5.1.1	Einzelbetrachtung der Anthocyane während der Verarbeitung.....	139
3.6	Roter Traubensaft 2009	142
3.6.1	Verarbeitung und Kinetik roter Traubensaft 2009	143
3.6.1.1	Betrachtung der Kinetik bei rotem Traubensaft 2009	145
3.7	Analytik aus Fruchtsäften isolierter Kolloide, kolloidfreier Säfte und phenolischer Extrakte	154
3.7.1	Brombeersaft 2009	154
3.7.2	Erdbeersaft 2009.....	161
3.7.3	Erdbeersaft 2010.....	167
3.7.4	Sauerkirschschaft 2009	176
3.7.5	Roter Traubensaft	181



3.8	Sonderversuch Kolloid-Anthocyan-Wechselwirkung	186
3.8.1	Brombeerkolloidmaterial 2009.....	187
3.8.2	Erdbeerkolloidmaterial 2009	191
3.8.3	Erdbeerkolloidmaterial 2010	194
3.8.4	Sauerkirschkolloidmaterial 2009.....	202
3.8.5	Traubensaftkolloidmaterial.....	206
3.8.6	Analyse Hochmolekularpeak Brombeerkolloidmaterial 2009	209
3.8.7	Analyse Hochmolekularpeak Erdbeerkolloidmaterial 2010.....	213
3.9	Trennung Erdbeerextrakt 2010 mit LSRCCC.....	215
3.9.1	Ergebnisse der Anthocyananalytik	215
3.9.2	Statistische Datenauswertung aller Fraktionen.....	218
4	Material und Methoden	227
4.1	RSK-Analytik	227
4.2	Bestimmung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane.....	228
4.3	Testsysteme zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität.....	228
4.4	Bestimmung der Anthocyane und der farblosen Phenole.....	229
4.4.1	Bestimmung der Anthocyane	229
4.4.2	Bestimmung der farblosen Phenole.....	231
4.5	Gewinnung von Extrakten aus Pürees	232
4.6	Farbmessung mittels CIE L*a*b* Farbraum	232
4.7	Bestimmung des Molekulargewichtes	235
4.8	Analyse von Zuckerbausteinen und Zuckersäuren	236
4.9	Analyse von Aminosäuren.....	237
4.10	Viskosimetrie	239
4.11	Sensorik.....	239
4.12	Fruchtprodukte	240
4.12.1	Brombeeren 2009	240
4.12.2	Erdbeeren 2009.....	242
4.12.3	Erdbeeren 2010.....	243
4.12.4	Sauerkirschen 2009	246
4.12.5	Sauerkirschen 2011	248



4.12.6	Rote Trauben 2009	250
4.12.6.1	Accent.....	250
4.12.6.2	Regent.....	251
4.13	Gewinnung von Kolloiden aus Fruchtsäften.....	251
4.14	Gewinnung von phenolischen Extrakten aus Fruchtsäften	253
4.15	Schock-Temperaturversuch N ₂ 100 °C	254
4.16	Low Speed Rotary Countercurrent Chromatography (LSRCCC).....	255
4.17	Mathematische Berechnungen	256
4.18	Multivariate Verfahren, Chemometrie	256
4.19	Statistische Versuchsplanung.....	257
5	Zusammenfassung	259
6	Literaturverzeichnis	263
7	Anhang	273
7.1	Anhang A.....	273
7.2	Anhang B	275
7.3	Anhang C	277



Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ÄS	Äpfelsäure
ber.	berechnet
CS	Citronensäure
Cya	Cyanidin
DAD	Diode Array Detector
Dek.	Dekanter
Enz.	Enzymierung
ESI	Elektrospray Ionisation
Ext.	Extinktion
Fa.	Firma
Fil./Filtr.	Filtration
Fllg.	Heißfüllung
GalA	Galacturonsäure
GlucA	Glucuronsäure
GP	Gesamtphenole
GPC	Gelpermeationschromatographie
GS	Gesamtsäure
Hf./Heißf.	Heißfüllung
HM	hochmolekular
HMF	Hydroxymethylfurfural
Hom./Homo.	Hochdruckhomogenisator
HP	High Pressure
HPAEC	High Pressure Anion Exchange Chromatography
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
HR-CS	High Resolution Continuum Source
IFU	Internationale Fruchtsaft Union
Keg	engl. keg „kleines Fass“, Mehrwegfass
Konz.	Konzentration



LC	Liquid Chromatography
Löd.	Lödige (Pflugscharmischer)
Mal	Malvidin
MS	Massenspektrometer
MW	Mittelwert
n.b.	nicht bestimmt
n.n.	nicht nachweisbar
OIV	Organisation Internationale de la Vigne et du Vin
ORAC	Oxygen Radical Absorbance Capacity
PAD	Pulsed Amperometric Detection
PDA	Photodiode Array Detector
Pel	Pelargonidin
phen.	phenolischer
Pm.	Passiermaschine
PPO	Polyphenoloxidase
RP	reversed Phase
RSD	relative Standardabweichung
RSK	Richtlinien und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen
RWT	Röhrenwärmetauscher
SD	Standardabweichung
Separ.	Separator
Sp.	Spuren
TEAC	Trolox Equivalent Antioxidative Capacity
TRFA	Totalreflektions Röntgenfluoreszenz Analyse
W.	Wochen
WS	Weinsäure



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Allgemeine Struktur der Anthocyanidine (Aglycone)	4
Abbildung 2: Einfluss des pH-Wertes auf die Farbe des Pigmentes.....	5
Abbildung 3: Mögliche Reaktionen der Pigmente	7
Abbildung 4: Reaktionen der Ascorbinsäure	8
Abbildung 5: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Brombeersaft 2009.....	27
Abbildung 6: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Brombeersaftes. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 2.	28
Abbildung 7: Veränderungen der Monomerindices bei Brombeersaft 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	30
Abbildung 8: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Brombeersaft 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	31
Abbildung 9: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Brombeersaft 2009 über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	32
Abbildung 10: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Brombeersaft 2009 über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	32
Abbildung 11: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Brombeersaft 2009 über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	33
Abbildung 12: Kinetik der Anthocyane bei Brombeersaft 2009.....	35
Abbildung 13: RP-HPLC Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Brombeersaftes 2009. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 6.	36
Abbildung 14: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Farbe des Brombeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	39
Abbildung 15: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geruch des Brombeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	40
Abbildung 16: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geschmack des Brom- beersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C...	41
Abbildung 17: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes aus frischem Brombeer- püree. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 8.....	42

Abbildung 18: Veränderungen der Monomerindices bei Brombeerpüree 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	44
Abbildung 19: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Brombeerpüree 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	45
Abbildung 20: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Brombeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	46
Abbildung 21: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Brombeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	46
Abbildung 22: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Brombeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	47
Abbildung 23: Kinetik der Anthocyane bei Brombeerpüree 2009.....	49
Abbildung 24: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Brombeerpürees. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 8.	50
Abbildung 25: Antioxidative Kapazität TEAC und ORAC, je ber. als Troloxäquivalente, Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, sowie Summe der Anthocyane per HPLC-MS, ber. als Pelargonidin-3- glucosid, von Erdbeersaft nach den einzelnen Verarbeitungsstufen.....	54
Abbildung 26: RP-HPLC Chromatogramm des frischen Erdbeersaftes 2009. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 13.	55
Abbildung 27: Veränderungen der Monomerindices bei Erdbeersaft 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	57
Abbildung 28: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Erdbeersaft 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	58
Abbildung 29: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeersaft über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	59
Abbildung 30: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeersaft über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	59
Abbildung 31: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Erdbeersaft über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	60
Abbildung 32: Kinetik der Anthocyane bei Erdbeersaft 2009.....	62

Abbildung 33: RP-HPLC Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeersaftes aus dem Jahr 2009. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 17.....	63
Abbildung 34: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Farbe des Erdbeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C	65
Abbildung 35: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geruch des Erdbeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	66
Abbildung 36: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geschmack des Erdbeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	67
Abbildung 37: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Erdbeerpüree 2009.....	70
Abbildung 38: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Erdbeerpürees der Sorte Korona. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 20.	71
Abbildung 39: Veränderungen der Monomerindices bei Erdbeerpüree 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	73
Abbildung 40: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Erdbeerpüree 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	74
Abbildung 41: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	75
Abbildung 42: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	75
Abbildung 43: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Erdbeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C	76
Abbildung 44: Kinetik der Anthocyane bei Erdbeerpüree 2009	78
Abbildung 45: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeerpürees der Sorte Korona. Peak-Nummerierung in Tabelle 24.	79
Abbildung 46: Entwicklung des Anthocyan Gehaltes, ber. als Pelargonidin-3-glucosid, in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	82
Abbildung 47: Entwicklung der Helligkeit, dargestellt in Form des L* Wertes des CIE Farbraumes, in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	83

Abbildung 48: Entwicklung der rot-grün Anteile, dargestellt in Form des a^* Wertes des CIE Farbraumes, in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	83
Abbildung 49: Entwicklung der blau-gelb Anteile, dargestellt in Form des b^* Wertes des CIE Farbraumes, in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	84
Abbildung 50: Entwicklung der Monomerindices in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	85
Abbildung 51: Entwicklung der polymeren Anthocyane in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen.....	85
Abbildung 52: Entwicklung der Viskosität in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	86
Abbildung 53: Entwicklung des Ascorbinsäuregehaltes in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen.....	87
Abbildung 54: Sensorische Bewertung der Erdbeerpürees mittels Rangordnungsprüfung	88
Abbildung 55: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Farbe bei Erdbeerpüree, hergestellt bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	88
Abbildung 56: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geruch bei Erdbeerpüree, hergestellt bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	89
Abbildung 57: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geschmack bei Erdbeerpüree, hergestellt bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen	90
Abbildung 58: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Erdbeersaft 2010	93
Abbildung 59: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Erdbeersaftes 2010. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 27.	94
Abbildung 60: Veränderungen der Monomerindices bei Erdbeersaft 2010 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	96
Abbildung 61: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Erdbeersaft 2010 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	97

Abbildung 62: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeersaft 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	98
Abbildung 63: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeersaft 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	99
Abbildung 64: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Erdbeersaft 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C....	99
Abbildung 65: Kinetik der Anthocyane bei Erdbeersaft 2010	101
Abbildung 66: RP-HPLC Chromatogramm eines sechs Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeersaftes der Sorte Senga Sengana. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 31.	102
Abbildung 67: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Erdbeerpüree 2010.....	107
Abbildung 68: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes aus frischem Erdbeerpüree der Sorte Senga Sengana. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 35.....	108
Abbildung 69: Veränderungen der Monomerindices bei Erdbeerpüree 2010 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	110
Abbildung 70: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Erdbeerpüree 2010 in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	111
Abbildung 71: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeerpüree 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	112
Abbildung 72: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeerpüree 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	112
Abbildung 73: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Erdbeerpüree 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.....	113
Abbildung 74: Kinetik der Anthocyane bei Erdbeerpüree 2010	115
Abbildung 75: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes eines sechs Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeerpürees 2010. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 31. ...	116
Abbildung 76: Photometrische Spektren von kolloidfreiem Erdbeersaft (A), originalem Erdbeersaft (B) und mit safteigenen Kolloiden angereichertem Erdbeersaft (C) zum Zeitpunkt der Heißfüllung und nach der Lagerung.....	118
Abbildung 77: Fließschema des Versuchsaufbaus zur Erfassung des Einflusses von nativen Kolloiden und Zusatzstoffen.....	119

Abbildung 78: Summe der Anthocyane bei allen Produkten der statistischen Versuchsplanung 2010 [mg/L]	120
Abbildung 79: Wechselwirkungen zwischen den zugesetzten Mengen an Kolloiden und Pektinsäure und ihr Einfluss auf die Farbe des Erdbeersaftes.....	121
Abbildung 80: Wechselwirkungen zwischen den zugesetzten Mengen an Kolloiden und Vitamin C und ihr Einfluss auf die Farbe des Erdbeersaftes.....	122
Abbildung 81: Verarbeitungsschritte Stickstoffversuch Erdbeerpüree 2010	123
Abbildung 82: Digitalfotografien Erdbeerpürees 2010, links per Pürrierstab, rechts per Stickstoff und Mörser hergestellt	125
Abbildung 83: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Erdbeerpüree 2010 im Rahmen des Stickstoffversuches.....	126
Abbildung 84: Digitalfotografien Erdbeerpürees 2010, Stickstoffversuch nach Lagerung, links per Pürrierstab, rechts per Stickstoff und Mörser hergestellt	129
Abbildung 85: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Sauerkirschsafte der Sorte Favorit. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 45.....	132
Abbildung 86: RP-HPLC Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Sauerkirschsafte der Sorte Favorit. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 49.	135
Abbildung 87: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Sauerkirschsafte des Jahres 2011. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 52.	140
Abbildung 88: RP-HPLC Chromatogramm von frischem Traubensaft der Rebsorte Accent. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 55.	143
Abbildung 89: Veränderungen der Monomerindices bei Traubensaft der Rebsorte Accent in Abhängigkeit der Lagertemperatur	145
Abbildung 90: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Traubensaft der Rebsorte Accent in Abhängigkeit der Lagertemperatur.....	146
Abbildung 91: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Traubensaft Accent über ein Jahr Lagerung bei 20 °C.....	147
Abbildung 92: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Traubensaft Accent über ein Jahr Lagerung bei 20 °C.....	147

Abbildung 93: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Traubensaft Accent über ein Jahr Lagerung bei 20 °C.....	148
Abbildung 94: Kinetik der Anthocyane bei Traubensaft Accent 2009	150
Abbildung 95: RP-HPLC Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Traubensaftes der Rebsorte Accent. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 55.	152
Abbildung 96: Brombeermaterialien und ihre Farben.....	160
Abbildung 97: Erdbeermaterialien 2009 und ihre Farben	166
Abbildung 98: Erdbeermaterialien 2010 und ihre Farben	175
Abbildung 99: Sauerkirschmaterialien und ihre Farben.....	181
Abbildung 100: Traubensaftmaterialien und ihre Farben.....	186
Abbildung 101: Molekulargewichtsverteilung Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft	187
Abbildung 102: Molekulargewichtsverteilung Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft	189
Abbildung 103: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft	191
Abbildung 104: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft	193
Abbildung 105: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus frisch hergestelltem Saft.....	195
Abbildung 106: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus 18 Tage bei 4 °C gelagertem Saft	197
Abbildung 107: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 4 °C gelagertem Saft.....	199
Abbildung 108: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 20 °C gelagertem Saft.....	201
Abbildung 109: Molekulargewichtsverteilung Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft	203
Abbildung 110: Molekulargewichtsverteilung Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft	205

Abbildung 111: Molekulargewichtsverteilung Traubensaftkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft	207
Abbildung 112: Vergleich der Zuckerbausteinverteilung [Gew.-%] der Hochmolekularfraktion mit jener des originalen Brombeerkolloides	212
Abbildung 113: Struktur von Rhamnogalacturonan Typ I.....	212
Abbildung 114: RP-HPLC Chromatogramm Fraktion Nr. 9 des phenolischen Extraktes. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 112.	216
Abbildung 115: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Metallverteilung aller 17 LSRCCC-Fraktionen	218
Abbildung 116: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Zuckerbausteine aller 17 LSRCCC-Fraktionen	220
Abbildung 117: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Anthocyane aller 17 LSRCCC-Fraktionen	221
Abbildung 118: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Anthocyane und Zuckerbausteine aller 17 LSRCCC-Fraktionen.....	222
Abbildung 119: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Anthocyane, Zuckerbausteine und Metalle aller 17 LSRCCC-Fraktionen	223
Abbildung 120: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Summen der Anthocyane, Zuckerbausteine und Metalle aller 17 LSRCCC-Fraktionen	224
Abbildung 121: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Summen der Anthocyane, Zuckerbausteine und Metalle, sowie ausgewählter Basisparameter aller 17 LSRCCC-Fraktionen	225
Abbildung 122: CIE-Farbraum (Wargalla, 1999)	233
Abbildung 123: Verarbeitungsdiagramme Herstellung Brombeersaft und –püree 2009	241
Abbildung 124: Verarbeitungsdiagramme Herstellung Erdbeersaft und –püree 2009	242
Abbildung 125: Verarbeitungsdiagramm Erdbeerpüreeherstellung 2010 Vorversuch	244
Abbildung 126: Verarbeitungsdiagramme Herstellung Erdbeersaft und –püree 2010	246
Abbildung 127: Verarbeitungsdiagramm Herstellung Sauerkirschsafft 2009.....	247
Abbildung 128: Sauerkirschverarbeitung 2011, links mit, rechts ohne Maischeenzymierung.....	249



Abbildung 129: Verarbeitungsdiagramm Herstellung Traubensaft Accent 2009	250
Abbildung 130: Verarbeitungsdiagramm Herstellung Traubensaft Regent 2009	251
Abbildung 131: Sartocon Slice System (Fa. Sartorius) im Gebrauch	252
Abbildung 132: Aufbau Adsorberharzsäule BPG 100, mit SP70 Harz.....	253



Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Brombeersaft 2009	26
Tabelle 2: Anthocyane in frischem Brombeersaft des Jahres 2009.....	29
Tabelle 3: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/L]	29
Tabelle 4: Zusammensetzung der Phenole in Brombeersaft 2009 zum Zeitpunkt der Herstellung, sowie deren Veränderung über die Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/L].....	34
Tabelle 5: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C in Brombeersaft 2009 [mg/L].....	35
Tabelle 6: Anthocyane in gealtertem Brombeersaft 2009	37
Tabelle 7: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Brombeersaftes 2009 nach 0, 6 und 12 Monaten	38
Tabelle 8: Anthocyane in frischem Brombeerpüree des Jahres 2009	43
Tabelle 9: Zusammensetzung der Phenole in Brombeerpüree 2009 zum Zeitpunkt der Herstellung, sowie deren Veränderung über die Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/kg].....	48
Tabelle 10: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C bei Brombeerpüree [mg/kg]	49
Tabelle 11: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Brombeerpürees nach 0, 6 und 12 Monaten	51
Tabelle 12: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeersaft 2009	53
Tabelle 13: Anthocyane in frischem Erdbeersaft der Sorte Korona.....	56
Tabelle 14: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/L]	56
Tabelle 15: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Erdbeersaft 2009 bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/L].....	61
Tabelle 16: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C in Erdbeersaft 2009.....	62
Tabelle 17: Anthocyane in gealtertem Erdbeersaft aus dem Jahr 2009	64
Tabelle 18: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Erdbeersaftes aus dem Jahr 2009 nach 0, 6 und 12 Monaten.....	64



Tabelle 19: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2009	68
Tabelle 20: Anthocyane in frischem Erdbeerpüree der Sorte Korona.....	72
Tabelle 21: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/kg].....	72
Tabelle 22: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Erdbeerpüree 2009 bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/kg].....	77
Tabelle 23: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C , 20 °C und 37 °C bei Erdbeerpüree 2009 [mg/kg].....	78
Tabelle 24: Anthocyane in gelagertem Erdbeerpüree der Sorte Korona.....	80
Tabelle 25: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Erdbeerpürees 2009 nach 0, 6 und 12 Monaten	80
Tabelle 26: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeersaft 2010	92
Tabelle 27: Anthocyane in frischem Erdbeersaft 2010	95
Tabelle 28: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/L]	95
Tabelle 29: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Erdbeersaft 2010 bei 4 °C, 20 °C und 37 °C	100
Tabelle 30: Veränderung der Konzentration einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C in Erdbeersaft 2010.....	102
Tabelle 31: Anthocyane in gealtertem Erdbeersaft der Sorte Senga Sengana	103
Tabelle 32: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Erdbeersaftes 2010 nach 0 und 6 Monaten.....	104
Tabelle 33: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2010, Teil A.....	105
Tabelle 34: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2010, Teil B	106
Tabelle 35: Anthocyane in frischem Erdbeerpüree der Sorte Senga Sengana	109
Tabelle 36: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/kg].....	109
Tabelle 37: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Erdbeerpüree 2009 bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/kg].....	114
Tabelle 38: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C bei Erdbeerpüree 2010 [mg/kg].....	115



Tabelle 39: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Erdbeerpürees 2010 nach 0 und 6 Monaten	117
Tabelle 40: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2010, Stickstoffversuch	124
Tabelle 41: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/kg].....	126
Tabelle 42: Einfluss der Lagerung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2010, Stickstoffversuch	127
Tabelle 43: Einfluss der Lagerung auf die Anthocyangehalte [mg/kg].....	128
Tabelle 44: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Sauerkirschsaft 2009	131
Tabelle 45: Anthocyane in frischem Sauerkirschsaft der Sorte Favorit.....	133
Tabelle 46: Einfluss der Heißfüllung auf die Anthocyangehalte [mg/L]	133
Tabelle 47: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Sauerkirschsaft 2009 bei 4 °C und 20 °C [mg/L]	134
Tabelle 48: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C und 20 °C in Sauerkirschsaft der Sorte Favorit.....	135
Tabelle 49: Anthocyane in gelagertem Sauerkirschsaft der Sorte Favorit	136
Tabelle 50: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C und 20 °C gelagerten Sauerkirschaftes 2009 nach 0 und 12 Monaten	137
Tabelle 51: Einfluss der Maischeenzymierung auf die Qualität von Sauerkirschsaft 2011	139
Tabelle 52: Anthocyane in frischem Sauerkirschsaft des Jahres 2011	140
Tabelle 53: Einfluss der Maischeenzymierung auf die Anthocyangehalte [mg/L]	141
Tabelle 54: Einfluss der Maischeenzymierung auf die farblosen Phenole in Sauerkirschsaft 2011 [mg/L]	142
Tabelle 55: Anthocyane in frischem Traubensaft der Sorte Accent. Identifizierung nach Dietrich et al. (2009).	144
Tabelle 56: Konzentrationen der Anthocyane in frischem Traubensaft der Sorte Accent.....	144
Tabelle 57: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Traubensaft der Rebsorte Accent 2009 bei 20 °C [mg/L]	149



Tabelle 58: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 20 °C in Traubensaft Accent 2009 [mg/L]. Identifizierung nach Dietrich et al. (2009).....	151
Tabelle 59: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 20 °C gelagerten Traubensaftes der Rebsorte Accent nach 0, 6 und 12 Monaten.....	153
Tabelle 60: Grundparameter gelagerter Brombeersaft 2009 und kolloidfreier Saft.....	155
Tabelle 61: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des originalen Brombeersaftes, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes	156
Tabelle 62: Aminosäurezusammensetzung der Kolloide aus Brombeersaft [Gew.-%]	157
Tabelle 63: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und phenolischen Extrakte aus Brombeersaft [Gew.-%].....	158
Tabelle 64: Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte von Brombeersaft 2009	158
Tabelle 65: Grundparameter gelagerter Erdbeersaft 2009 und kolloidfreier Saft.....	162
Tabelle 66: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des originalen Erdbeersaftes 2009, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes.....	163
Tabelle 67: Aminosäurezusammensetzung der Kolloide aus Erdbeersaft 2009 [Gew.-%]	164
Tabelle 68: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und phenolischen Extrakte aus Erdbeersaft 2009 [Gew.-%].....	164
Tabelle 69: Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte von Erdbeersaft 2009	165
Tabelle 70: Grundparameter frischer und 18 Tage gelagerter Erdbeersaft 2010 und kolloidfreier Saft.....	168
Tabelle 71: Grundparameter sechs Monate gelagerter Erdbeersaft 2010 und kolloidfreier Saft.....	169
Tabelle 72: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des gelagerten originalen Erdbeersaftes 2010, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes	170
Tabelle 73: Aminosäurezusammensetzung der frischen Kolloide aus Erdbeersaft 2010 [Gew.-%]	172



Tabelle 74: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und phenolischen Extrakte [Gew.-%]	173
Tabelle 75: Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte von Erdbeersaft 2010	173
Tabelle 76: Grundparameter gelagerter Sauerkirschsafft 2009 und kolloidfreier Saft..	177
Tabelle 77: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des originalen Sauerkirschsafftes, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes	178
Tabelle 78: Aminosäurezusammensetzung der Kolloide aus Sauerkirschsafft [Gew.-%]	179
Tabelle 79: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und phenolischen Extrakte aus Sauerkirschsafft [Gew.-%].....	179
Tabelle 80: Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte aus Sauerkirschsafft 2009	180
Tabelle 81: Grundparameter gelagerter roter Traubensafft 2009 und kolloidfreier Saft	182
Tabelle 82: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des originalen Traubensafftes, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes.....	183
Tabelle 83: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und des phenolischen Extraktes [Gew.-%]	184
Tabelle 84: Basisparameter des Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes von Traubensafft 2009	185
Tabelle 85: Monosaccharide und Zuckersäuren in Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]	188
Tabelle 86: Anthocyane in Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	188
Tabelle 87: Monosaccharide und Zuckersäuren in Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]	190
Tabelle 88: Anthocyane in Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	190
Tabelle 89: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]	192



Tabelle 90: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	192
Tabelle 91: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]	193
Tabelle 92: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	194
Tabelle 93: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus frisch hergestelltem Saft [Gew.-%].....	195
Tabelle 94: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus frisch hergestelltem Saft [mg/kg]	196
Tabelle 95: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus 18 Tage bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]	197
Tabelle 96: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus 18 Tage bei 4 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	198
Tabelle 97: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%].....	199
Tabelle 98: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 4 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	200
Tabelle 99: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%].....	201
Tabelle 100: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	202
Tabelle 101: Monosaccharide und Zuckersäuren in Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]	203
Tabelle 102: Anthocyane in Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	204
Tabelle 103: Monosaccharide und Zuckersäuren in Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]	205
Tabelle 104: Anthocyane in Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg].....	206



Tabelle 105: Monosaccharide und Zuckersäuren in Traubensaftkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]	207
Tabelle 106: Anthocyane in Traubensaftkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg]	208
Tabelle 107: Charakterisierung der Anthocyane im hochmolekularen Anteil des Brombeerkolloidmaterials	210
Tabelle 108: Anthocyane im hochmolekularen Anteil des Brombeerkolloidmaterials [mg/kg]	211
Tabelle 109: Monosaccharide und Zuckersäuren im hochmolekularen Anteil des Brombeerkolloidmaterials [Gew.-%]	211
Tabelle 110: Charakterisierung der Anthocyane im hochmolekularen Anteil des Erdbeerkolloidmaterials	213
Tabelle 111: Anthocyane im hochmolekularen Anteil des Erdbeerkolloidmaterials [mg/kg]	214
Tabelle 112: Anthocyane in den LSRCCC-Fractionen des phenolischen Extraktes ...	217
Tabelle 113: Gradientenprogramm HPLC-DAD-MS ⁿ	230
Tabelle 114: Gradientenprogramm HPLC-DAD	232
Tabelle 115: Versuchsplan der statistischen Versuchsplanung	258



1 Einleitung

Die Kaufentscheidung eines Konsumenten fällt neben ökonomischen und ökologischen Überlegungen auf Basis von produktspezifischen Eigenschaften wie Sensorik und Textur, aber auch der Farbe. Frische Früchte weisen brillante Farben auf. Durch Verarbeitung und Lagerung von Lebensmitteln kommt es jedoch zu einem signifikanten Verlust an Farbkraft und Brillanz. Durch Optimierung einzelner Verfahrensschritte kann der Pigmentverlust bei der Verarbeitung von Früchten reduziert werden, jedoch bleibt das Problem der Stabilität über die Lagerung von Fruchtsäften, Fruchtmarks, -pürees, Gelees, Konfitüren, Fruchtzubereitungen und „Smoothies“ bestehen. Viele Hersteller greifen deshalb auf synthetische Farbstoffe zurück.

Seit Bekanntwerden des kausalen Zusammenhangs zwischen dem Verzehr synthetischer Farbstoffe und der Hyperaktivität bei Kleinkindern (ADHS-Syndrom) werden Produkte mit synthetischen Farbstoffzusätzen vom Verbraucher zunehmend abgelehnt (McCann et al., 2007). Seit dem 20. Juli 2010 besteht für Lebensmittel, welche die Azofarbstoffe Tartrazin, Gelborange S, Azorubin, Allurarot oder Cochenillerot A enthalten, in der Europäischen Union eine Kennzeichnungspflicht mit gesondertem Warnhinweis.

Anthocyane haben als natürliche Lebensmittelfarbstoffe eine geringere Stabilität gegenüber Hitze und Licht als die synthetischen Farbstoffe. Dafür haben sie potentiell gesundheitsfördernde Eigenschaften (Clifford, 2000; Stintzing und Carle, 2004; McGhie und Walton, 2007). Sie wirken antioxidativ und fungieren als freie Radikalfänger. Zahlreiche Studien weisen auf antibakterielle, antithrombotische und entzündungshemmende Wirkungen hin. Anthocyane gelten als Gruppe von bioaktiven Stoffen, welche die Gesundheit des Menschen fördern, ohne Nährstoffe zu sein (vgl. Dietrich et al., 2009). Hier stehen insbesondere Ergebnisse von Studien zur Erkrankung koronarer Herzgefäße, Auswirkungen auf Krebszellen und Viren (Mazza und Miniati, 1993) im Vordergrund. Eine Übersicht zum Thema Gesundheitswirkung der Anthocyane gibt Kaul (1996). Durch klimatische Schwankungen kommt es zu beträchtlichen jahrgangsabhängigen Konzentrationsunterschieden an Anthocyanen in Früchten. Anthocyane



Einleitung

zeigen eine unterschiedliche Stabilität bei der Lagerung. Vor allem bei Pelargonidin-3-glucosid, dem Hauptanthocyan der Erdbeere, liegt eine geringe Halbwertszeit vor. Dies ist eine der Ursachen für das rasche Braunwerden von Erdbeerprodukten. Hinzu kommen Einflüsse durch den pH-Wert, Licht, Sauerstoff, Temperatur, die Anwesenheit von Sacchariden, freien Aminosäuren und phenolischen Verbindungen. Die Stabilität von Anthocyanen in der originalen Frucht ist stets besser als in Verarbeitungsprodukten. Dies lässt den Schluss zu, dass eventuell Wechselwirkungen von Anthocyanen mit polymeren Matrixbestandteilen wie Teilen der primären Zellwand (Pektin, Hemicellulose, Cellulose) bestehen, welche eine farbstabilisierende Wirkung erzeugen. Im Zuge moderner Verarbeitungstechnologie werden Enzympräparate zur Steigerung der Ausbeute oder der vermehrten Freisetzung an Anthocyanen eingesetzt, welche polymere Matrixkomponenten abbauen. Ob dies zu einem destabilisierenden Effekt führt, ist bisher nicht bekannt. Eine wichtige Rolle spielen genuine Fruchtenzyme (Ascorbatperoxidasen, Peroxidasen etc.), welche ebenfalls zu Pigmentverlust führen. Diese Gruppe an Enzymen spielt vor allem bei längeren Standzeiten während der Verarbeitung, zum Beispiel bei der Maischeenzymierung, eine wichtige Rolle. Dazu kommen Nebenaktivitäten von technischen Enzympräparaten, die zum Pigmentabbau beitragen.

Die vorliegende Arbeit soll klären, welche Risiken und Chancen in der modernen Verarbeitungstechnologie bestehen, um Produkte mit möglichst hohem Pigmentanteil und hoher Pigmentstabilität herzustellen. Darüber hinaus soll der Einfluss einer Enzymierung während der Verarbeitung hinsichtlich Farbe und Farbstabilität des Endproduktes überprüft werden. Dabei wird nicht nur die Produktqualität am Ende der Herstellung, sondern auch im Zuge einer Lagerung von mehreren Monaten bei drei unterschiedlichen Temperaturen bewertet. Darüber hinaus sollen Alterungspigmente, die durch Veränderungen während der Lagerung entstehen, charakterisiert und, sofern möglich, identifiziert werden. Parallel dazu erfolgen Analysen von kolloidalen Bestandteilen der einzelnen Fruchtsäfte, die Aufschluss über mögliche Wechselwirkungen zwischen Anthocyanen und polymeren Matrixbestandteilen, sowie der Art der Wechselwirkung, geben sollen.

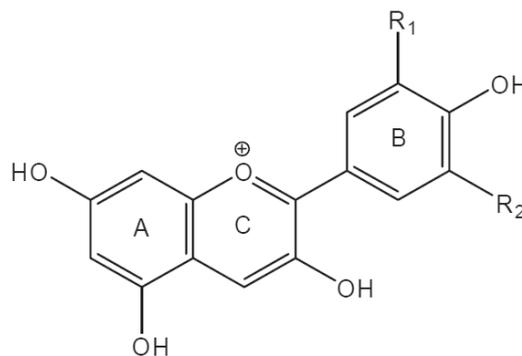
2 Stand der Wissenschaft

2.1 Grundlagen

Anthocyane sind für die Farben vieler Früchte, Blumen, aber auch Gemüsearten verantwortlich. Botaniker und Pflanzenphysiologen haben diese Farbpigmente in zahlreichen Untersuchungen erforscht. In der Natur dienen die Farben der Pflanzen zum Beispiel zur Anlockung von Insekten, welche die Pollen aus Blüten zur Bestäubung verwenden. Es sind sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe, die auch in vielen aktuellen Projekten weiter erforscht werden. Eine der ältesten Anwendungen von Anthocyanen ist die Verbesserung der Farbe von Rotwein durch den Zusatz farbstarker Extrakte aus roten Beerenhäuten von Weintrauben. Noch heute werden Lebensmittel durch Verwendung von natürlichen Farben gefärbt. Ein Anwendungsbeispiel ist die Verwendung von Fruchtsaftkonzentraten aus Schwarzer Johannisbeere zur Färbung von Gummibärchen. Die Konzentrationen von Anthocyanen, aber auch die Art der Anthocyane, hängen im Wesentlichen von der verwendeten Fruchtart ab. Die Gehalte unterliegen zudem starken Schwankungen. Aronia, Heidelbeere und Schwarze Johannisbeere sind dabei neben Weintrauben die Fruchtarten mit den höchsten Anthocyangehalten in der frischen Frucht. Bisher wurden über 300 Anthocyanverbindungen in der Natur identifiziert. Die fundierte Arbeit von Francis und Markakis (1989) befasst sich mit den Strukturen und Eigenschaften von Anthocyanen in verschiedenen Pflanzen. Weintrauben stellen eine wichtige Quelle dar. Der Autor gibt einleitend eine Übersicht zu den bereits bekannten Anthocyanen in Form einer tabellarischen Auflistung mit 17 Aglyconen, von denen lediglich sechs eine Rolle in der Färbung von Lebensmitteln spielen. Anschließend wird ein Verfahren zur Gewinnung eines Anthocyanextraktes aus Trauben beschrieben, sowie weitere Verfahren zur Extraktion anderer roter Früchte. Hinsichtlich der Farbstabilität werden die Einflussfaktoren chemische Struktur, pH-Wert, Temperatur, Licht, Ascorbinsäure, Sauerstoff, Metalle, Zucker, Copigmentierung, Kondensation und Enzyme

evaluiert. Anthocyane reagieren mit Ascorbinsäure, Zuckerderivaten und Aminosäuren. Ihr Stabilitätsverhalten ist folglich matrixabhängig.

Durch Variation der Gruppen am B-Ring (Abbildung 1) durch -H, -OH und -OCH₃ entstehen sechs verschiedene Aglycone oder Anthocyanidine: Pelargonidin, Cyanidin, Delphinidin, Peonidin, Petunidin und Malvidin. Treten -OH und -OCH₃ Gruppen in größerer Zahl auf, so tritt eine bathochrome Spektralverschiebung auf, die eine Farbverschiebung von Rot nach Blau erzeugt. Cyanidin ist das am häufigsten in der Natur auftretende Anthocyan. Anthocyane gelten als reaktive Verbindungen, von denen jene mit ortho-Phenolgruppen (Cyanidin, Petunidin und Delphinidin) mit Metallionen Komplexe bilden.

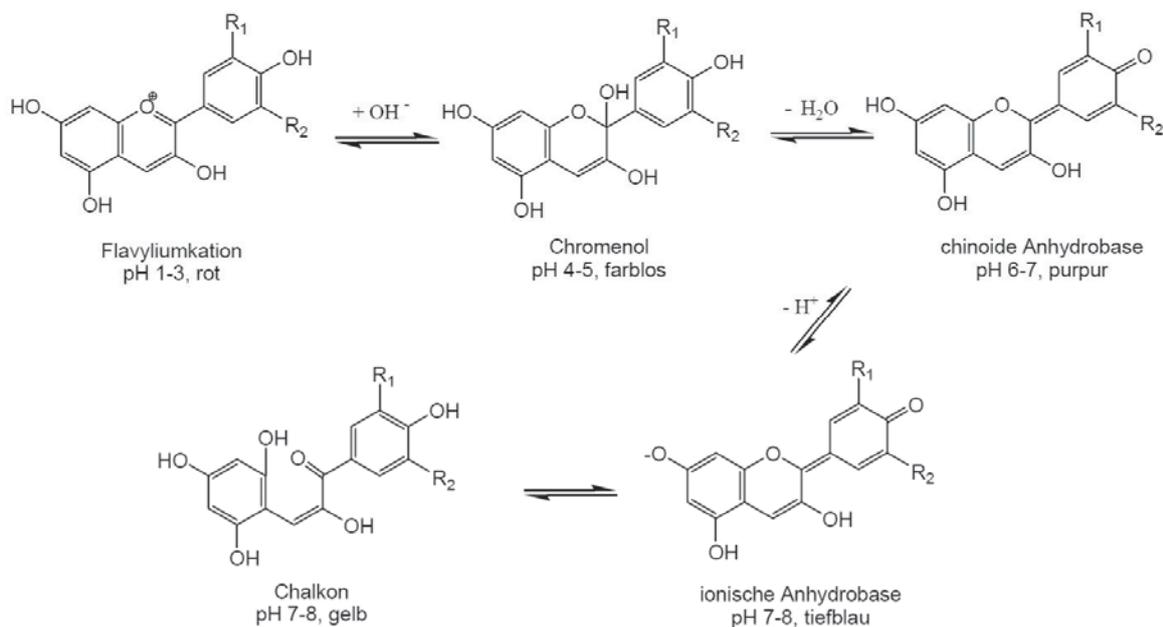


Quelle: Mazza und Miniati (1993)

Abbildung 1: Allgemeine Struktur der Anthocyanidine (Aglycone)

Anthocyane liegen in der Natur stets als Glycoside vor. Die Aglycone, welche durch Säureaufschluss oder enzymatische Hydrolyse entstehen können, sind extrem instabil. Durch die glycosidische Bindung erhöht sich nicht nur die Stabilität des Anthocyans, sondern auch die Löslichkeit in Wasser wird verbessert. Die häufigsten Zucker, welche die glycosidische Bindung bilden, sind Glucose, Galactose, Xylose, Arabinose und Rhamnose. Aber auch eine Substitution mit Disacchariden ist möglich, wobei Rutinose, Sophorose, Sambubiose und Gentiobiose am häufigsten auftreten. Die strukturelle Veränderung der Bindungen hängt dabei stark vom pH-Wert ab. Eine weitere Möglichkeit

der Strukturvariation ist die Acylierung von Zuckerresten mit Zimt- (p-Cumarsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure) und aliphatischen (Essig-, Malon-, Succinyl-) Säuren. Acylierung wirkt sich stark auf die Stabilität der Pigmente aus. Der pH-Wert hat aber auch für sich allein betrachtet einen großen Einfluss auf die Farbe der Pigmente (Abbildung 2).



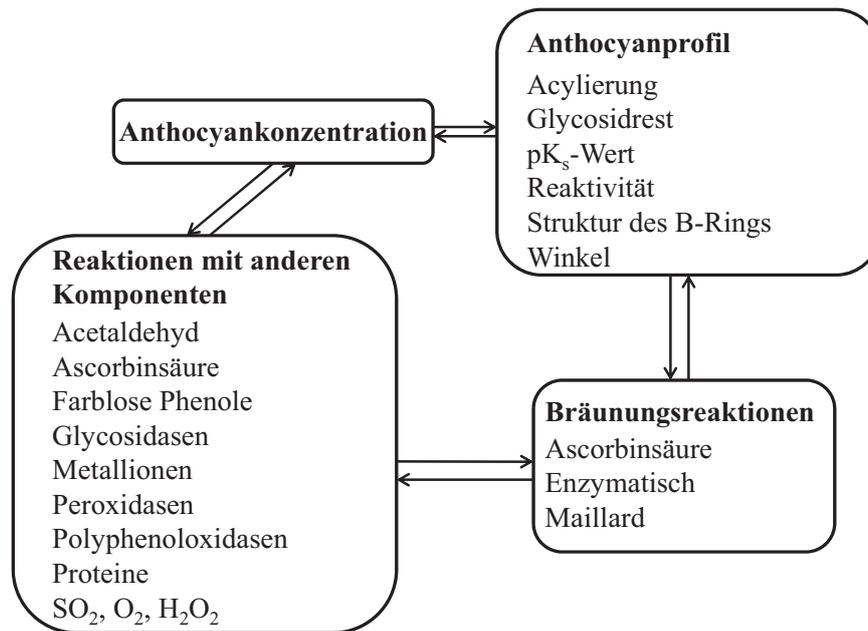
Quelle: von Elbe und Schwartz (1996)

Abbildung 2: Einfluss des pH-Wertes auf die Farbe des Pigmentes

Das Flavyliumkation ist farblich und stabiler als das farblose Chromenol. Die Chinoidalform ist ziemlich instabil, häufig erscheinen Lebensmittel mit pH-Werten größer 4,5 bläulich und zeigen raschen Farbverlust. Die spektralen Unterschiede des Flavyliumkations und des Chromenols können für analytische Zwecke genutzt werden. Ein Beispiel dafür ist die Bestimmung der Anthocyane per pH-Shift Methode. Dort wird der pH-Wert der Anthocyanlösung mit Puffern auf pH 1 und pH 4,5 eingestellt und jeweils die Absorption erfasst. Die Konzentration an monomeren Anthocyanen kann so einfach und präzise bestimmt werden. Anthocyane zeigen eine größere Stabilität, wenn sie in höheren Konzentrationen vorliegen. So konnten Skrede et al. (1992) zeigen, dass die Stabilität von Erdbeersirup, welcher mit Erdbeeranthyocyanen auf die gleichen Kon-

zentrationen an Anthocyanen wie Schwarzer Johannisbeersirup angereichert wurde, eine ähnliche Farbstabilität wie dieser aufwies. Die Autoren folgerten daraus, dass die Farbstabilität mehr durch die Anthocyankonzentration als durch die Anzahl verschiedener Verbindungen an Anthocyanen bestimmt wird. Neben Licht konnte auch die Wasseraktivität als Anthocyandestabilisierender Faktor identifiziert werden (Erlandson und Wrolstad, 1972; Kearsley und Rodriguez, 1981). Diese und andere Studien konnten zeigen, dass die Anthocyanstabilität mit sinkendem a_w -Wert zunimmt. Inter- und intramolekulare Copigmentierungseffekte sind ein weiterer Bereich der Anthocyanforschung. Anthocyane können Komplexe mit anderen Polyphenolen und Metallionen eingehen, die Veränderungen der spektralen Eigenschaften hervorrufen, ebenso wie einen Anstieg der Farbtintensität oder erhöhte Pigmentstabilität (Davies und Mazza, 1993). Copigmentierung kann dabei in-situ in Pflanzen (Yoshitama et al., 1992) auftreten, aber auch in wässriger Lösung. Darüber hinaus sind weitere Reaktionen mit anderen Lebensmittelinhaltsstoffen möglich. Ascorbinsäure, Metallionen und Sauerstoff können den Pigmentverlust beschleunigen. Aber auch fruchteigene Enzyme wie Polyphenoloxidase, Peroxidase und Glycosidase können einen raschen Pigmentverlust verursachen. Aber auch andere Reaktionen sind denkbar. Garzon (1998) erforschte die Stabilität von Pelargonidin-3-glucosid in Modellsystemen, mit Pelargonidin-3-glucosid angereichertem Erdbeersaft und in Konzentraten. Der Abbau der Anthocyane folgte in allen Medien Reaktionen erster Ordnung mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von vier bis neun Tagen in den natürlichen Medien. In den Modellsystemen konnten Halbwertszeiten von mehr als sechs Monaten ermittelt werden. Der rasche Verlust an Anthocyanen in Verarbeitungsprodukten von Erdbeeren muss folglich durch andere Faktoren verursacht werden, als durch die geringe Stabilität von Pelargonidinpigmenten. Abbildung 3 zeigt die zahllosen Reaktionen in natürlichen Medien und Einflussgrößen auf die Stabilität von Anthocyanen.

Die Kombinationen und möglichen Reaktionen, zusätzlich bedingt durch Reaktionen mit Zwischenprodukten, sind sehr zahlreich. Es wird deutlich, dass das System sehr komplex ist und eine einfache Antwort auf die geringe Stabilität der Anthocyane in einigen Produkten, beispielsweise aus Erdbeere oder Pflaume, nicht möglich ist.

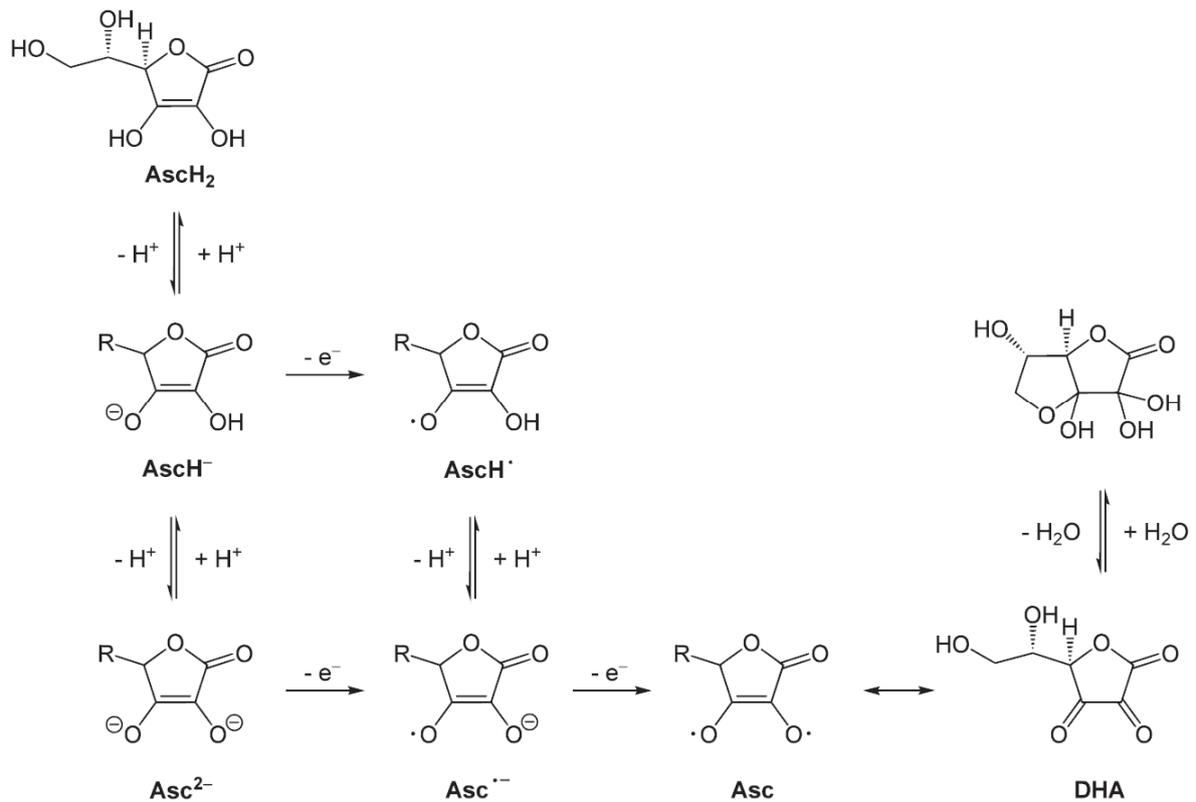


Quelle: Wrolstad (2000)

Abbildung 3: Mögliche Reaktionen der Pigmente

Darüber hinaus wird klar, dass einfache Versuche mit Zusatz an Ascorbinsäure aufgrund der vielen Interaktionen dieses Stoffes schwer bewertbar sind, da oftmals nicht klar ist, welche Reaktionen im Detail in der jeweiligen Matrix ablaufen.

Bei Ascorbinsäure kommen zusätzlich die Redoxreaktionen zu Dehydroascorbinsäure hinzu. Die reduzierende Wirkung der Ascorbinsäure beruht auf dem Endiol-Strukturelement, welches in eine Diketogruppe überführt wird. Ascorbinsäure kann beispielsweise Fe³⁺ zu Fe²⁺ oder Cu²⁺ zu Cu⁺ reduzieren, darüber hinaus O₂ zu H₂O₂, welches wiederum prooxidativ wirkt. Diese Vorgänge spielen auch bei der Weinbereitung (vgl. Danilewicz, 2003) eine wichtige Rolle. Das Oxidationsprodukt der Ascorbinsäure (Asc), die Dehydroascorbinsäure (DHA) oder auch 2,3-Diketogulonsäure ist instabil. Durch Decarboxylierung entsteht Xyloson (2-Keto-3,4,5-trihydroxy-pentanal), der Aldehyd der Xylose. Die Reaktionen der Ascorbinsäure sind in Abbildung 4 dargestellt.



Quelle: Kopie aus Wikipedia, basierend auf Tsao (1997)

Abbildung 4: Reaktionen der Ascorbinsäure

Für alle genannten Stoffe und ihre möglichen Reaktionen spielen Rahmenbedingungen, wie zum Beispiel durch den pH-Wert der Matrix oder die Temperatur, eine große Rolle. Dies erhöht zusätzlich die Unsicherheit bei der Bewertung kausaler oder scheinbar kausaler Zusammenhänge.

2.2 Reaktionsmechanismen mit Metallionen

Wie bereits erwähnt spielen die Metalle Eisen und Kupfer im Zusammenhang mit Ascorbinsäure eine wichtige Rolle hinsichtlich der Redoxreaktionen in Fruchtprodukten wie Säften oder auch Wein. Der Review von Danilewicz (2003) gibt eine Übersicht zu den bisherigen Erkenntnissen rund um die Wechselwirkungen von Eisen, Kupfer, Phenolen, Redoxpaaren aus Polyphenolen aus Wein und Sauerstoff. Die direkte Reaktion von Schwefeldioxid mit Sauerstoff in Wein wird dabei durch die Polyphenole des



Weines, welche die Radikale der Reaktionskette von Schwefeldioxid und Sauerstoff abfangen, unterbunden. Die Kaskade der oxidativen Vorgänge in Wein wird durch die Oxidation von (+)-Catechin und anderer Catecholderivate (Kaffeensäure, Gallussäure etc.) zu Semichinonradikalen und Chinonen unter Bildung von Wasserstoffperoxid eingeleitet. Eisenionen (Fe^{3+}) katalysieren diese Reaktion. Danach werden Ethanol und Weinsäure durch Wasserstoffperoxid und Eisenionen (Fe^{2+}) zu Acetaldehyd und Glyoxalsäure oxidiert. Acetaldehyd erhöht den Bedarf an Schwefeldioxid des Weines und führt zu Kondensationsprodukten mit Flavanolen. Darüber hinaus konnte die Kondensation von Flavanolen und Anthocyanen unter Bildung von hydrolytisch spaltbaren Bindungen an polymeren roten Pigmenten beobachtet werden. Acetaldehyd reagiert außerdem direkt mit Malvidin-3-O-glucosid zu Vitisin B. Es konnte gezeigt werden, dass Polyphenole nicht direkt mit Sauerstoff reagieren und die Anwesenheit von Eisenionen als Katalysator erforderlich ist. Es ist des Weiteren zu beachten, dass Polyphenoloxidase ein Kupferenzym ist, das in den ersten Stufen der Weinbereitung bisher keine Berücksichtigung in der Betrachtung der Pigmentreaktionen fand. Die sogenannte Fenton-Reaktion beschreibt die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd in Gegenwart von Eisenionen und ist bereits seit dem späten 19. Jahrhundert beschrieben. In saurem Milieu kommt es dabei zur Ausbildung von Hydroxylradikalen. Darüber hinaus kann die Reaktion auch durch Kupferionen (Cu^+) statt Eisenionen katalysiert werden. In einer aktuelleren Studie (Danilewicz und Wallbridge, 2010) konnte gezeigt werden, dass Eisen und Kupfer in Kombination ein essentieller Katalysator in den oxidativen Reaktionen bei Wein ist. Das Modellpolyphenol (4-Methylcatechol) reagierte in Versuchen im Modellwein nicht mit Sauerstoff, bis Eisen und Kupfer in den Modellwein eingebracht wurden. Die Sulfite-Autoxidation, eine Radikal-Kettenreaktion, wurde ebenfalls erst durch Anwesenheit beider Metalle möglich. Das Sulfitanion kann jedoch offenbar nicht direkt mit Sauerstoff reagieren. Es ist auf die Anwesenheit des Hydrogenperoxidmoleküls angewiesen, welches durch die Oxidation von Polyphenolen gebildet wird. Die eisenkatalysierte Autoxidation von (+)-Catechin konnte durch Kupferionen erheblich beschleunigt werden. Durch Entfernung von Eisen und Kupfer unter Verwen-

dung von Kaliumhexacyanoferrat konnte die Oxidation von Wein verlangsamt und im Falle von Weißwein sogar komplett gestoppt werden.

Xiong et al. (2006) berichteten ebenfalls von einem sehr schädlichen Einfluss von Eisenionen auf die Anthocyanstabilität. In ihrer Studie untersuchten die Autoren die Anthocyanstabilität bei Verkapselung von Anthocyanen aus schwarzer Johannisbeere. Der schädliche Einfluss durch Eisenionen zeigte sich dabei insbesondere bei Delphinidinverbindungen.

2.3 Einfluss nativer Enzyme

Eines der viel diskutierten Themen ist der Einfluss nativer, also fruchteigener Enzyme auf die spätere Qualität der Fruchtprodukte. Hier geht es hauptsächlich um Peroxidasen, Polyphenoloxidasen, sowie Ascorbatperoxidasen. Chisari et al. (2007) befassten sich mit dieser Thematik. Polyphenoloxidase und Peroxidase wurden aus den Erdbeeren der Sorte Elsanta und Madame Moutot extrahiert und spektroskopisch charakterisiert. Beide Enzyme zeigten Aktivitäten analog zur Michaelis-Menten Kinetik. Die Peroxidaseaktivität war dabei für die beiden Sorten unterschiedlich. Der physiologische pH-Wert der Früchte beeinflusste die Expression beider Oxidasen negativ, ausgenommen Polyphenoloxidase der Sorte Madame Moutot, welche die höchste Restaktivität zeigte. Mit steigenden Konzentrationen an Glucose und Fructose im Medium sank die Aktivität beider Oxidasen. Peroxidase erwies sich als thermostabiler als Polyphenoloxidase. Die Aktivierungsenergie der Polyphenoloxidase lag viel geringer als die Aktivierungsenergie der Peroxidase.

Auch Gössinger et al. (2010) führten Versuchsreihen zu den Einflüssen nativer Enzyme durch. Das Einfrieren von Erdbeeren vor der Verarbeitung hatte in dieser Studie einen positiven Einfluss auf die Farbstabilität von Erdbeernektar, welcher aus Erdbeerpüree hergestellt wurde. Während der Erhitzung kam es zu einem Verlust von 20 % der monomeren Anthocyane. Die nach der Erhitzung verbleibenden freien Anthocyane zeigten allerdings eine bessere Halbwertszeit. Der Gehalt an Ascorbinsäure sank um 11 % während der Herstellung des Nektars, am Ende der Lagerung waren 52 % der

Ausgangskonzentration an Ascorbinsäure abgebaut. Durch Erhöhung der Pasteurisationstemperatur und Verlängerung der Heißhaltezeit konnte ein signifikant positiver Effekt auf die Farbstabilität während der Verarbeitung erzielt werden. Die Ergebnisse der Studie zeigten, dass der Farbverlust während der Lagerung im Wesentlichen auf Restaktivität von nativen Enzymen zurückzuführen war. Durch Zusatz eines Enzyminhibitors (N-Ethylmaleimid) nach der Pasteurisation konnte die Produkthaltbarkeit um den Faktor fünf erhöht werden. Jedoch konnte auch durch Erhitzung auf 90 °C Produkttemperatur für 60 Minuten keine vollständige Inaktivierung der nativen Enzyme erreicht werden. Es konnte folglich keine Verbesserung der Stabilität des Produktes über eine längere Lagerperiode erzielt werden. Durch das Einfrieren der Rohware wurden insgesamt höhere Anthocyangehalte im Endprodukt erzielt, jedoch konnten durch diese erhöhte Konzentration weder die Anthocyanstabilität noch die Farbstabilität verbessert werden. Temperaturregime und Erhitzungsdauer hatten keinen Stabilitätseffekt, wenn die Rohware nicht tiefgefroren war. Dies lässt darauf schließen, dass wichtige Reaktionen beim Auftauvorgang eintreten, die eventuell sogar durch das Verfahren des Einfrierens begünstigt oder verzögert werden.

Untersuchungsergebnisse von Hofmann (2011) bestätigen diesen Verdacht. Dort konnte gezeigt werden, dass die Auftaubedingungen von rollend gefrorenen Erdbeeren entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der späteren Produkte, insbesondere hinsichtlich der Gehalte an Ascorbinsäure und Phenolen, haben. Dies zeigte sich auch in den Untersuchungen von Hartmann et al. im Jahr 2008. Darin konnten bei der Verarbeitung von Erdbeeren zu Pürees und Säften unter Berücksichtigung einzelner Verarbeitungsschritte, wie Maischeenzymierung, Zerkleinerung, Pasteurisation etc. wichtige Informationen zum Einfluss dieser Stufen auf ausgewählte Qualitätsparameter identifiziert werden. Analysiert wurden der Gehalt an Ascorbinsäure, Gesamtphenole, Anthocyane, sowie die antioxidative Kapazität. Bei allen Schritten, mit Ausnahme der Pasteurisation, welche einen Anstieg der antioxidativen Kapazität durch Entstehung von antioxidativ wirksamen Verbindungen zur Folge hatte, nahm die antioxidative Kapazität ab. Bei der Verarbeitung traten Verluste an Ascorbinsäure von bis zu 77 % des Gehaltes in den tiefgefrorenen Früchten auf. Bei der Pressung und der Pasteurisation kam es zu

den größten Verlusten an Anthocyanen und Phenolen. Die Maischeenzymierung über eine Zeit von 90 Minuten führte zu verbesserter Freisetzung sekundärer Pflanzeninhaltsstoffe, während in dieser Behandlung der Gehalt an Ascorbinsäure um bis zu 20 % abnahm.

Eine Charakterisierung von Polyphenoloxidase in Erdbeeren der Sorte Selva wurde von de los Angeles Serradell et al. (2000) durchgeführt. Dabei wurde ein neues Isoenzym entdeckt, welches bei pH 5,4 und rund 50 °C eine maximale Enzymaktivität zeigte. Die spezifische Aktivität von Polyphenoloxidase nahm im Zuge der Reifung kontinuierlich ab. Die maximalen Aktivitäten wurden in kleinen und großen grünen Fruchtstadien ermittelt. Der Reifegrad der Früchte spielt folglich eine große Rolle hinsichtlich der Zusammensetzung und Aktivität nativer Enzyme.

In der Untersuchung von Wightman und Wrolstad (1996) wurde die beta-Glucosidaseaktivität von Enzympräparaten durch HPLC und spektrophotometrische Analysen bestimmt, die bei der Verarbeitung von Früchten eingesetzt werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass selbst bei den vom Hersteller empfohlenen Enzymdosagen ein Verlust an monomeren Anthocyanen, sowie Cyanidin-3-glucosid auftreten kann. In höheren Enzymdosagen konnte sogar der Verlust von Cyanidin-3-sophorosid und Cyanidin-3-rutinosid beobachtet werden, was auf eine beta-1,2-Glucosidaseaktivität hinweist. Die Nebenaktivitäten technischer Enzympräparate während der Furchtsaft- oder Püreeherstellung liegen folglich mitunter viel höher, als durch Studien der Hersteller angenommen. Dies gilt insbesondere bei erhöhter Produktdosierung.

Lopez-Serrano und Barcelo (1994) führten Untersuchungen zur Aktivität von Peroxidase in Erdbeeren unterschiedlicher Reifegrade durch. Das Enzym konnte dabei unabhängig vom Reifegrad der Früchte nachgewiesen werden. Das Peroxidase-Isoenzym ist offenbar an Polysaccharide angelagert, konnte in der Studie aber mit Caylase 345L gelöst werden.

Wesche-Ebeling und Montgomery stellten 1990 ihre Ergebnisse von Studien zur Polyphenoloxidase in Erdbeeren vor. In Modellsystemen wurde die Aktivität von PPO bestimmt. Dabei wurden Varianten von PPO mit D(+)-Catechin allein oder in Kombination mit entweder Pelargonidin oder Cyanidin getestet. Die Reaktion von PPO und

D(+)-Catechin führte zur Bildung von gelb-braunen Pigmenten mit Absorptionsmaxima bei 390 nm. Bei Verwendung von Cyanidin als Substrat konnte eine geringe PPO Aktivität festgestellt werden, bei Verwendung von Pelargonidin konnte keine PPO Aktivität beobachtet werden.

2.4 Technologische Verfahren zur Farbstabilisierung

Aus technologischer Betrachtung bedarf es folglich lediglich eines Verfahrens zur Inaktivierung der nativen Enzyme, um das Problem der raschen Bräunung bei Erdbeerprodukten zu beheben. In der Literatur findet sich ein interessanter Ansatz, jedoch konnte bisher auch in ähnlichen Studien kein Lösungsweg gefunden werden.

Der Einfluss einer Hochtemperatur-Kurzzeiterhitzung mittels Direktampf-injektion auf die Farbstabilität, die Stabilität monomerer Anthocyane und L-Ascorbinsäure als Alternative zur Pasteurisation stand im Mittelpunkt der Studie von Gössinger et al. (2009c). Darüber hinaus wurde der Einfluss verschiedener Zahnkolloidmühlen und der Zusatz einer Protease, hier Papain, auf die genannten Parameter überprüft. Weder eine frühe Hochtemperatur-Kurzzeiterhitzung zu Beginn der Verarbeitung, noch die Verwendung verschiedener Zahnkolloidmühlen brachte eine signifikante Verbesserung der Farbstabilität. Jedoch konnte die Farbstabilität durch eine Hochtemperatur-Kurzzeiterhitzung bei der Füllung zum Teil deutlich gesteigert werden. Die Variante mit 100 °C und 182 Sekunden Heißhaltezeit erwies sich als beste Kombination. Jedoch konnte selbst bei 120 °C und 92 Sekunden keine ausreichende Stabilisierung erreicht werden. Der Anthocyanengehalt wurde durch die Erhitzung um durchschnittlich 22 % verringert, die Gehalte an Ascorbinsäure hingegen durchschnittlich um 7 %. Bei der anschließenden Lagerung über 4 Wochen bei 20 °C im Dunkeln sank der Wert um weitere 21 %. Die am stärksten erhitzte Variante wies die höchste Halbwertszeit der Ascorbinsäure auf. Die Zugabe der Protease nach der Pasteurisation führte zu einer besseren Farbstabilität, jedoch konnte keine ausreichende Stabilisierung erzielt werden. Signifikante Effekte konnten in diesem Zusammenhang jedoch für die Stabilität monomerer Anthocyane und L-Ascorbinsäure beobachtet werden.

Die Untersuchungen von Zabetakis et al. (2000) sollten das Verfahren der Hochdruckpasteurisation zur Haltbarmachung von Erdbeerprodukten überprüfen. Dabei wurden mit 200, 400, 600 und 800 MPa für 15 Minuten bei 18-22 °C Erdbeeren hochdruckpasteurisiert. Anthocyane wurden vor und nach der Hochdruckbehandlung, sowie nach Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 30 °C bestimmt. Die beste Stabilität zeigte sich bei Lagerung bei 4 °C. In Kombination mit 800 MPa Hochdruckbehandlung ergaben sich die geringsten Anthocyanverluste während der Lagerung. Durch die Hochdruckbehandlung konnte ein Stabilitätsgewinn von rund 20-30 % erzielt werden.

2.5 Die Wirkung von Ascorbinsäure

Viel diskutiert wird auch der Einfluss von Vitamin C. Ascorbinsäure wirkt antioxidativ. Jedoch führt ein Zusatz an technischer Ascorbinsäure in Erdbeerprodukten nicht grundsätzlich zu einer Farbstabilisierung. Oftmals wird in Studien eine Verschlechterung der Pigmentstabilität beobachtet. Die Studie von Garzon und Wrolstad (2002) befasste sich unter anderem mit dem Einfluss von Ascorbinsäure auf die Pigmentstabilität bei Erdbeerprodukten. In der Literatur finden sich in diesem Zusammenhang Hinweise auf positive und negative Effekte hinsichtlich der Farbstabilität. Der natürliche Ascorbinsäuregehalt von Erdbeeren hat daher je nach Sorte einen größeren Einfluss auf die Farbe. Zusätze an technischer Ascorbinsäure können dabei den Farberhalt verbessern oder verschlechtern. Der Zusatz von Ascorbinsäure in Erdbeerkonfitüre und –sirup führte zu einer Abnahme der Pigmentstabilität. Dies konnte auch in den Studien von Wrolstad et al. (1980), sowie von Skrede et al. (1992) gezeigt werden, ebenso bei Meschter (1953). Auch bei Bonerz (2007) und Würth (2007) führten Versuche zur Farbstabilisierung zu raschem Anthocyanabbau, wenn Ascorbinsäure zu Anthocyanstandardlösungen gegeben wurde. Bei Zusatz von 200 mg/L Ascorbinsäure zu Erdbeersaft und anschließender Lagerung des behandelten Saftes gegen den originären Saft konnte jedoch kein Unterschied der Farbstabilität beobachtet werden.

Erdbeeren der Sorten Kent, Senga Sengana und Elkat wurden auf die Stabilität phenolischer Inhaltsstoffe während verschiedener Lager- und Einfrier-/Auftauversuche

von Oszmianski et al. (2009b) untersucht. Nach dem Einfrieren frischer Erdbeeren konnte ein Verlust von 4,5 bis 33,6 % der Polyphenole ermittelt werden. Der Zusatz von Ascorbinsäure vor dem Einfrieren erwies sich als die effektivste Vorbehandlung, insbesondere in Kombination mit dem Einfrieren mittels flüssigem Stickstoff. Beim Auftauen der Erdbeeren, die bei -20 °C gelagert wurden, erwies sich das Verfahren per Mikrowelle anstelle von 20 Stunden bei 20 °C als besser geeignet, da die Retention der Anthocyane, Proanthocyanidine, (+)-Catechin und Ellagsäure deutlich besser war.

2.6 Copigmentierung

Einen anderen Ansatz verfolgt das Prinzip der Copigmentierung. Hier wird versucht, die Stabilität der Pigmente durch den gezielten Aufbau von Bindungen mit bestimmten Stoffen zu erhöhen.

Bereits 1953 konnte Meschter den Einfluss von pH-Wert, Temperatur, Natrium-Citrat, Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure, Zucker, HMF und Furfural auf die Anthocyanstabilität nachweisen. Für die Temperatur und den pH-Wert gilt dabei: Je kleiner, desto besser für die Farbstabilität. Natriumcitrat hat einen negativen Effekt auf die Farbstabilität, wobei der negative Effekt des Natriums größer ist als der des Citrates. Vor allem aber Ascorbinsäure, aber auch Dehydroascorbinsäure, haben einen negativen Effekt auf die Farbstabilität in der Studie von Meschter, ebenso HMF, Furfural und Zucker. Der Zusatz von durch Hitze gealtertem Saft zu frischem Saft führte zu einer beschleunigten Alterung des frischen Saftes im Vergleich zur Kontrolle.

Die Stabilisierung von Anthocyanen mit farblosen Anthocyanen aus Rosenblüten in Erdbeerextrakt gelang in der Studie von Shikov et al. (2008). Dabei wurde die maximale Hitzestabilisierung bei einem molaren 1:2 Verhältnis von Pigment:Copigment erzielt. Die Halbwertszeit von Anthocyanen stieg signifikant mit dem Zusatz an farblosen Rosenblütenanthocyanen an. Die Copigmentierung führte dabei zu dunkleren, farbintensiveren Produkten. Die Polyphenole der Rosenblütenextrakte hatten dabei sogar einen größeren Effekt auf die Anthocyanstabilität der Erdbeerextrakte als Kämpferol.

Der Zusatz von 0,2 % Acetaldehyd, sowie 0,2 % Acetaldehyd + 0,02 % Catechin zu Erdbeersaft wurde in der Studie von Chen und Wrolstad (1980) untersucht. Durch den Zusatz kam es zu einem Farbanstieg, jedoch nahmen die Anthocyane im Zuge einer sechstägigen Lagerung ab. Der Farbanstieg beim Zusatz an Acetaldehyd und Catechin in Kombination war stärker ausgeprägt als der reine Acetaldehydzusatz. Der Einsatz von Catechin als Einzelsubstanz hatte hingegen keine Auswirkung auf die Farbe.

In der Arbeit von Bakowska et al. (2003) wurde eine Copigmentierung von Cyanidin-3-glucosid mit Quercetin-5-sulfonsäure, Natrium-morin-5-sulfonat, Rutin, Quercetin, Chlorogensäure, Tannin, sowie Flavonen aus Wurzeln von *Scutellaria baicalensis* Georgi, welche hauptsächlich Baicalin, ein Flavon-glucuronid enthalten, durchgeführt. Dabei wurden drei verschiedene pH-Werte (2,5; 3,5; 4,5) getestet. Die Prüfung der Stabilität erfolgte bei Erhitzung auf 80 °C, UV-Bestrahlung, sowie dreimonatiger Lagerung mit und ohne Belichtung. Der Verlust von Farbe bei Erhitzung für bis zu 2,5 Stunden bei pH 2,5 und pH 3,5 wurde durch Copigmentierung effizient verringert. Bei pH 4,5 konnte kein Effekt festgestellt werden. Die beste Copigmentierung gelang bei pH 3,5. Die Ergebnisse zeigten außerdem, dass UV-Strahlung die Anthocyane schneller abbaut als eine Erhitzung des Produktes. In der Studie von Aaby et al. (2007b) wurde geprüft, ob eine Copigmentierung durch erhöhte Gehalte an Nüsschen in Erdbeerpürees die Farbstabilität von Erdbeerpürees verbessern kann. Die Ergebnisse zeigten dabei eine gute stabilisierende Wirkung über die Lagerung durch die Inhaltsstoffe der Nüsschen, vermutlich hauptsächlich durch Ellagsäurederivate, Proanthocyanidine, Flavonole und Phenole. Die Nüsschen und damit auch die darin enthaltenen farbstabilisierenden Inhaltsstoffe werden üblicherweise aus optischen und sensorischen Gründen bei der Verarbeitung von Erdbeeren zu Püree mechanisch abgetrennt.

2.7 Polymere Bestandteile der primären Pflanzenzellwand

Eine wichtige Komponente in der Betrachtung der Farbstabilität von Fruchtprodukten spielen auch die polymeren Bestandteile der Primärzellwand der Pflanzen. Die Polysaccharide Pektin, Cellulose, sowie Hemicellulose und andere sind auch in filtrierten



Fruchtsäften noch enthalten. Es gibt Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen diesen polymeren Bestandteilen und den Pigmenten.

In den Untersuchungen von Wade (1964) konnte gezeigt werden, dass Einfrieren, Schwefelung und Konservierung in Dosen die Zusammensetzung der Polysaccharide in Erdbeeren nicht verändern.

Die Verteilung der einzelnen Bausteine von Polysacchariden ist fruchtartspezifisch. Durch Analyse der alkoholunlöslichen Substanz (AIR) auf die darin enthaltenen Zuckerbausteine wurden von Fügel et al. (2004) für Fruchtprodukte typische Verteilungsmuster identifiziert. Dazu wurde die AIR in wasser-, oxalat-, säure- und alkalilösliche Pektine, Hemicellulosen und Cellulosen fraktioniert. Die Neutralzucker jeder Fraktion wurden anschließend mit Kapillarelektrophorese analysiert. Der Schwerpunkt der Studie lag dabei auf der Analyse von Erdbeeren und Sauerkirschen verschiedener Sorten, Anbauggebiete und Reifegrade. Anhand der Bausteinverteilungsmuster konnten die Fruchtarten voneinander unterschieden werden. Darüber hinaus konnte die Streckung oder Mischung von Fruchterzeugnissen mit nicht deklarierten Früchten erfasst werden. Des Weiteren konnte der Fruchtgehalt in Fruchtzubereitungen, Konfitüren und ähnlichen Produkten präzise bestimmt werden.

Die Untersuchungen von Lewis et al. (1995) sollten die Auswirkungen von pflanzlichen Polysacchariden und Zuckern auf die Anthocyane aufklären. Die Farbintensität, jedoch nicht die Absorptionsmaxima der verschiedenen Anthocyane, wurde durch die Anwesenheit von Amylose, Amylopektin, sowie alpha- und beta-Cyclodextrine verringert. Glucose, Maltose und Saccharose hingegen erhöhten die Farbintensität. Die Veränderung der Farbe war bei pH 4 größer als bei pH 2.

2.8 Anthocyanzusammensetzung einer Fruchtart

Zur Gesamtbetrachtung ist außerdem eine präzise Unterscheidung der Fruchtarten, wie auch der Sorten innerhalb einer Art erforderlich. Denn auch bei der Zusammensetzung von Anthocyanen und Phenolen innerhalb einer Fruchtart gibt es Sortenunterschiede.

In der Untersuchung von 39 verschiedenen Erdbeersorten konnten von Bakker et al. (1994) 13 verschiedene Peaks von bekannten Substanzen und zwei Peaks von unbekanntem Substanzen identifiziert werden. Die Arbeit zeigt dabei die verschiedenen Anthocyane und Sorten in einer übersichtlichen Vergleichstabelle. Die Unterschiede zwischen den Sorten sind mitunter sehr ausgeprägt, ebenso die Anzahl der detektierbaren Anthocyanverbindungen.

Phenolische Verbindungen wurden von Määttä-Riihinen et al. (2004) per HPLC-DAD-MS unter anderem in Erdbeeren und Himbeeren identifiziert und quantifiziert. Die Autoren geben dabei Hinweise auf eine effiziente phenolische Extraktion der Früchte.

Wu und Prior untersuchten im Jahr 2005 25 verschiedene, kommerziell erhältliche Früchte des Lebensmittelmarktes der USA. Die Arbeit gibt eine Übersicht zu den Anthocyanen in Fruchtarten von Apfel bis roten Trauben. Daten zu Massenspektren werden für jede Fruchtart vorgestellt.

Will et al. (2007) untersuchten Sauerkirschen der Sorte Gerema. Dabei stand der Einfluss einer Maischeenzymierung im Vergleich zur direkten Heißpressung im Vordergrund. Bei der Variante mit Maischeenzymierung konnte eine höhere Anthocyankonzentration (532 mg/L) nachgewiesen werden als bei der direkten Heißpressung (410 mg/L).

Wang et al. (1997) verglichen in ihrer Studie die Anthocyanzusammensetzung der Kirscharten Balaton und Montmurency. Entgegen anderer Studien konnte kein Unterschied der Anthocyanprofile der genannten Sorten identifiziert werden.

Dugo et al. (2001) konnten 14 Anthocyane in Heidelbeeren, 6 Anthocyane in Brombeeren, sowie 5 Anthocyane in Maulbeeren per HPLC-ESI-MS identifizieren. Die Zuordnung erfolgte dabei durch Verwendung von UV-Vis Retentionszeit-Daten und MS-Daten im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Standardsubstanzen.

2.9 Alterungsverhalten verschiedener Produkte

Aufgrund vieler Wechselwirkungen und Einflüsse der jeweiligen Produktmatrix wurden verschiedene Studien durchgeführt, die zeigen sollten, ob ein Fruchtsaftkonzentrat oder ein Fruchtピューree ein anderes Alterungsverhalten zeigt als ein Fruchtsaft oder Fruchtnektar. Es sollte geklärt werden, ob die Matrix des jeweiligen Fruchtproduktes einen Einfluss auf die Farbstabilität hat und inwiefern sich dabei vorhandene positive Effekte durch technologische Ansätze zur Steigerung der Farbstabilität nutzen lassen.

Die Studie von Garzon und Wrolstad (2002) ergab, dass der Anthocyanabbau in Fruchtsaftkonzentraten deutlich schneller voran schreitet als im Direktsaft. Versuche mit Zusätzen an Pelargonidin-3-glucosid, Pelargonidin-3-sophorosid und acyliertem Pelargonidin-3-sophorosid-5-glucosid ergaben nahezu keine Wirkung hinsichtlich einer Stabilisierung von Ascorbinsäure in Erdbeersaft und Erdbeersaftkonzentrat. Der Zusatz von Pelargonidin-3-glucosid zu Erdbeersaft ergab eine deutliche Steigerung der Halbwertszeit der Verbindung, die Farbstabilität konnte deutlich verbessert werden. Die Ergebnisse zeigten, dass durch Erhöhung der Gesamtkonzentration an Pigmenten die Farbstabilität deutlich erhöht werden konnte. Die Stabilität unterschiedlicher Verbindungen von Pelargonidin war bei sonst gleicher Matrix nahezu identisch. Die Autoren weisen darauf hin, dass beim Vergleich der Stabilität und Farbe von Produkten eventuell vorhandene Unterschiede im Gesamtanthocyangehalt beachtet werden müssen.

In den Untersuchungen von Bakker et al. (1992) konnte gezeigt werden, dass die Farbstabilität von Erdbeerpüree deutlich besser ist als jene von Erdbeersaft. Bei Lagerung der Produkte bei -20 °C konnte auch nach mehrwöchiger Lagerperiode keine Produktveränderung ermittelt werden. Die Bildung polymerer Anthocyanverbindungen trat vorrangig in geklärten Säften auf. Als Ursachen für die Farbveränderung konnten die Maillard-Reaktion, enzymatische Bräunung, Ascorbinsäure, sowie die Polymerisation der Anthocyane mit anderen Phenolen identifiziert werden. Klarer und trüber Saft, sowie Püree aus Erdbeeren der Sorten Kent, Elkat und Senga Sengana wurden auf die Konzentrationen an phenolischen Verbindungen und die antioxidative Kapazität untersucht. Die Analysen von Anthocyanen, p-Cumarsäure, Ellagsäure, Quercetin, Kämpferolderivate, (+)-Catechin, Proanthocyanidinen und Polymerisationsgrad der

Proanthocyanidine wurden in den frischen Produkten, sowie nach sechsmonatiger Lagerung bei 4 und 30 °C durchgeführt. Die Konzentrationen der genannten Substanzen waren in den frischen Produkten höher als in den gelagerten Produkten. Im frisch hergestellten, klaren Saft war die Konzentration an phenolischen Inhaltsstoffen geringer als im naturtrüben Saft. Das Püree zeigte zu jedem Zeitpunkt der Untersuchung über alle Sorten hinweg das höchste antioxidative Potential.

2.10 Mikrobiologische Einflüsse

Der Einfluss von Schimmelpilzbefall auf die Farbstabilität von Erdbeersaft und Erdbeerkonzentrat der Sorte Benton wurde von Rwabahizi und Wrolstad (1988) untersucht. Gesunde, sowie Erdbeeren mit Pilzbefall wurden zu Saft verarbeitet, durch Filtration und Ultrafiltration geklärt und zu Konzentraten weiterverarbeitet. Die Produkte wurden sechs Wochen bei 20 °C gelagert und die farblichen Eigenschaften der Lagerprodukte mit jenen direkt nach der Herstellung verglichen. Der Pilzbefall hatte einen signifikanten Anstieg an polymerer Farbe und Bräunung zur Folge, wobei die Veränderungen in den gelagerten Konzentraten stärker waren als in den Muttersäften. Die Ultrafiltration führte zu einem beschleunigten Abbau monomerer Anthocyane während der Konzentratherstellung. Konzentrate, welche nach einfacher Schichtenfiltration hergestellt wurden, wiesen eine ansprechendere Farbe auf als jene, die nach Ultrafiltration des Saftes hergestellt wurden. Die mikrobiologischen Eigenschaften der Rohware haben folglich enormen Einfluss auf die spätere Produkthaltbarkeit, insbesondere bei Erdbeeren.

Aguilera-Carbo et al. (2008) beschrieben in ihrer Studie den Abbau von Ellagtanninen und Tanninen bei den Früchten verschiedener Spezies, einschließlich Rosaceae (*Prunus*, *Fragaria*, *Rubus* und *Ribes*) und Vitaceae (*Vitis vinifera*) durch die Enzyme von Mikroorganismen, beispielsweise aus *Aspergillus*, *Lentinus* und *Rhizopus* Spezies. Dies bestätigt die Beobachtungen von Rwabahizi und Wrolstad aus dem Jahr 1988.

2.11 Verbesserung der Anthocyanstabilität durch chemische Verfahren

Alternativ zu klassischen technologischen Verfahren, die hauptsächlich physikalische Verfahren anwenden, können chemische Verfahren zum Einsatz kommen, mit denen eventuell die Farbstabilität bei anthocyanhaltigen Produkten verbessert werden kann. Möglich, wenn auch aus Sicht des Lebensmittelrechtes nicht zulässig, wäre der Zusatz an Schwefeldioxid, Schwefel, EDTA oder anderen Substanzen, die neben ihren chemischen auch antimikrobielle Eigenschaften aufweisen.

Durch den Zusatz von Schwefel zur Haltbarmachung ganzer Früchte konnte keine Wirkung bezüglich der Enzymaktivität von Polygalacturonase und Pektinesterase ermittelt werden (Archer, 1979). Der zeitliche Abstand zwischen Ernte und Schwefelung sollte möglichst kurz gewählt werden, da die pektolytische Aktivität und der Pilzbefall der Früchte von entscheidender Bedeutung für deren Haltbarkeit sind (vgl. Dennis et al., 1979).

Die Untersuchungen von Bakker und Bridle (1992) ergaben, dass der Zusatz von EDTA, SO₂ und die Kombination beider Stoffe im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle interessante Effekte bezüglich der Farb- und Produktstabilität aufweist. Der Effekt von EDTA war vergleichbar mit jenem von Schwefeldioxid, welches vor allem bei Püree bei einer Lagertemperatur von 20 °C eine gute Wirkung zeigte. Die Kombination beider Stoffe zeigte leichte Synergieeffekte, jedoch war die erzielte Wirkung kaum besser als bei Verwendung von reinem Schwefeldioxid.

2.12 Einfluss des Proteingehaltes

Ein Zusammenhang zwischen der Alterung an Anthocyanen und dem Proteingehalt der Früchte und des späteren Fruchtproduktes wurde von Gössinger et al. (2010) festgestellt. Gössinger et al. untersuchten zehn verschiedene Erdbeersorten hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung farbstabiler Erdbeernektare. Dabei wurden Festigkeit, Respiration, Fruchtgewicht, Farbwerte und Proteingehalte der Erdbeeren untersucht. Zusätzlich wurden die Parameter pH-Wert, titrierbare Säure, Anthocyane und Flavonole ermittelt.

Die Ergebnisse zeigten, dass innerhalb der Analysenwerte der Sorten teils Unterschiede bestanden, jedoch hatten diese keinen Einfluss auf die Farbstabilität. Einen signifikanten Effekt bezüglich der Farbstabilität zeigten nur die Gehalte an Anthocyanen, Cyanidin-3-glucosid und Protein, sowie der Reifegrad und der Erntezeitpunkt. Die Farbstabilität stieg bei später geernteten Sorten stark an. Am besten schnitten Erdbeerpürees ab, die aus vollreifen, spät geernteten Erdbeeren hergestellt wurden. Diese hatten auch den geringsten Proteingehalt und wiesen die geringste Aktivität an Peroxidase auf.

2.13 Veränderungen durch Alterung

Anthocyane zeigen während ihrer Alterung eine Umwandlung von freien, monomeren Anthocyanen hin zu sogenannten polymeren Anthocyanen, deren Strukturen jedoch bis heute weitgehend unbekannt sind (vgl. Dietrich et al., 2010) und die nicht in frischen Produkten nachgewiesen werden können. Gut untersucht sind Addukte mit niedermolekularen Inhaltsstoffen, beispielsweise Pyranoanthocyane. So ist die Entstehung von Vitisin A, einem Pyranoanthocyan, welches aus Malvidin und Brenztraubensäure bei Traubensaft und Rotwein gebildet wird, in der Literatur beschrieben (Asenstorfer et al., 2003; Hillebrand et al., 2005; Monagas et al., 2005). In der Studie von Dietrich et al. (2010) sollte geprüft werden, wie sich Anthocyane beim Konzentrierprozess verhalten und ob es Unterschiede zwischen den Fruchtsäften verschiedener Früchte gibt. Dazu wurden Aroniasaft, Schwarzer Johannisbeersaft und Holundersaft verarbeitet und die Anthocyangehalte, Gesamtphenolgehalte, antioxidative Kapazität, Vitamin C und die Farbe untersucht. Die Ergebnisse zeigten deutlich eine Abhängigkeit der Farbveränderung von der Fruchtart. Die größten Verluste an Anthocyanen traten bei der Erhitzung der Produkte im Zuge der Konzentrierung auf. Jedoch konnte gezeigt werden, dass dies nicht der einzige Verarbeitungsschritt ist, bei dem erhebliche Verluste an Anthocyanen auftreten. Auch die Pasteurisation der vor der Konzentrierung hergestellten Säfte, sowie die Lagerung des Saftes spielen eine erhebliche Rolle, die Verluste sind jedoch meist geringer als beim Konzentrieren.

Die Alterung von Anthocyanen erfolgt fruchtartsspezifisch, wobei Sorten- und Jahrgangseffekte einen geringen Einfluss haben.

Gegenstand der Untersuchung von Würth et al. (2009a) war die Abnahme monomerer Anthocyane in Johannisbeersäften und -konzentraten. Die Produkte wurden über einen Zeitraum von 12 Monaten bei 4 °C, 20 °C und 37 °C in Glasflaschen dunkel gelagert. Bei den Lagertemperaturen 4 °C und 20 °C unterlagen Gesamtphenolgehalt und antioxidative Kapazität nur geringfügigen Schwankungen und erwiesen sich als ungeeignet bezüglich der Beschreibung von Alterungsvorgängen. Deutliche Abnahmen wurden für die monomeren Anthocyane gefunden. Die Kinetik folgte dabei einer Reaktion erster Ordnung. Die Halbwertszeiten der Anthocyane betragen bei 4 °C 690-816 Tage, bei 20 °C 103-154 Tage und bei 37 °C 17-21 Tage. Die Abnahme der Anthocyane erfolgte bei den Konzentraten schneller als im Muttersaft.

Die polymeren Pigmente zum Zeitpunkt verschiedener Produktionsstufen der Saft- und Konzentratherstellung bei schwarzen Johannisbeeren wurden von Würth et al. (2009b) mittels High-Speed Countercurrent Chromatography isoliert und chemisch sowie in Bezug auf ihre Farbe charakterisiert. Die Veränderungen im Phenol- und Anthocyanprofil während der Herstellung waren zunächst minimal. Im Zuge der Lagerung kam es zu einem starken Anstieg des Polymergehaltes, zeitgleich traten erhebliche Farbveränderungen auf. Die neu gebildeten Strukturen erwiesen sich hinsichtlich ihrer chemischen und farblichen Eigenschaften als sehr stabil.

Die Studie von Hager et al. (2008) sollte die Einflüsse der Verarbeitung von Brombeeren mit anschließender sechsmonatiger Lagerung bei 25 °C auf die Anthocyanzusammensetzung und die antioxidative Kapazität erfassen. Verglichen wurden Brombeeren, welche einzeln durch schnelles Einfrieren, abgefüllt in Sirup, abgefüllt in Wasser, in Form von Püree, sowie als Saft (klar und trüb) erfasst wurden. Als analytische Parameter dienten die monomeren Anthocyane, der Anteil polymerer Farbbestandteile in Prozent, die antioxidative Kapazität in Form des ORAC-Tests, sowie Fotolumineszenz. Durch die Verarbeitung kam es zu einem Verlust an monomeren Anthocyanen in Höhe von bis zu 65 %. Zeitgleich erfolgte ein Anstieg der polymeren Farbbestandteile in Höhe von bis zu 7 %. Bei der Verarbeitung kam es bei den meisten Produkten zu-

sätzlich zu einem Rückgang der antioxidativen Kapazität und der Fotolumineszenz. Bei der Lagerung traten starke Verluste in Höhe von bis zu 75 % der Anthocyane auf, begleitet von einem starken Anstieg polymerer Farbbestandteile. Während der Lagerung traten jedoch keine Veränderungen in der antioxidativen Kapazität und der Fotolumineszenz auf. Bei Lagerung der einzeln gefrorenen Brombeeren bei -20 °C traten keine Veränderungen hinsichtlich der antioxidativen Kapazität oder des Anthocyangehaltes auf.

2.14 Mikroverkapselung von Anthocyanen

Ein aktuelles Thema ist die sogenannte Mikroverkapselung von Anthocyanen. Dabei wird versucht, Anthocyane durch Einschluss in polymere Verbindungen, die matrixgeeignet sind, zu stabilisieren und die Farbstabilität auf diese Art zu erhöhen.

Das Ziel der Untersuchungen von Burin et al. (2011) war die Schaffung von optimalen Bedingungen für die Extraktion von Anthocyanen aus Cabernet Sauvignon Trauben (*Vitis vinifera* L.) durch Verwendung der Response Surface Methode im Rahmen der statistischen Versuchsplanung. Zusätzlich sollte die Stabilität der Anthocyane, die mit verschiedenen Trägerstoffen in ein isotonisches Erfrischungsgetränk unter verschiedenen Temperatur- und Belichtungsbedingungen eingearbeitet wurden, bewertet werden. Die Extraktion wurde mit dem Ziel der höchsten Anthocyankonzentration im Extrakt optimiert. Der Abbau der Anthocyane folgte einer Reaktion erster Ordnung in allen Fällen der Untersuchungen. Maltodextrin, Maltodextrin/gamma-cyclodextrin und Maltodextrin/Gummi Arabicum wurden als Träger für die Anthocyane im Softdrink getestet. Maltodextrin/Gummi Arabicum führte dabei zur besten Halbwertszeit und zu niedrigsten Abbaukonstanten für alle getesteten Bedingungen. Die Ausbildung der Mikroverkapseln wurde per Elektronenmikroskop überwacht. Das Verfahren bietet grundsätzlich ein hohes Potential, allerdings muss jeweils eine spezielle Anpassung an das einzelne Produkt erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass Erfrischungsgetränke eine völlig andere Matrix bieten als ein Püree oder eine Konfitüre.

3 Ergebnisse

3.1 Brombeerprodukte 2009

Im Jahr 2009 wurden Brombeeren zu Saft und Püree verarbeitet. Um Einflüsse von Verarbeitungsschritten auf die Qualität der Produkte sowie Veränderungen während der Lagerung zu erfassen, wurden beide Produktgruppen über den gesamten Zeitraum vom Beginn der Verarbeitung unter Berücksichtigung einzelner Stufen bis zum Ende der Lagerdauer von zwölf Monaten immer wieder untersucht (vgl. Material und Methoden, S. 240).

3.1.1 Verarbeitung und Kinetik Brombeersaft 2009

Die Probenahme bei der Saftherstellung erfolgte nach dem Dekanter, nach der Saftenzymierung, nach Schönung und Filtration, sowie nach Heißfüllung des fertigen Produktes.

Die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle 1. Während sich bei den Antioxidantientests bis zum Endprodukt eine signifikante Veränderung erkennen lässt, nehmen bis zur Heißfüllung der Gesamtgehalt an Anthocyanen, sowie der Anteil an monomeren Anthocyanen deutlich ab. Die Farbveränderung zeigt sich auch in der Farbmetrik. Der Saft wird etwas heller (L^* steigt an), die roten Anteile nehmen leicht ab (a^* sinkt), die Farbintensität, insbesondere die Extinktion bei 520 nm, nimmt ab. Insbesondere bei der Heißfüllung kommt es offenbar bedingt durch die hohe Temperatur zu einem Verlust an monomeren Anthocyanen.



Ergebnisse

Tabelle 1: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Brombeersaft 2009

Brombeersaft 2009	Einheit	Dekanter	Enzymierung	Schönung/Fil.	Heißfüllung
Monomerindex		24,5	26,1	24,5	15,5
polymere Anthocyane	%	6,2	5,8	6,3	9,1
TEAC	mmol/L	44,4	31,1	38,6	40,6
ORAC	mmol/L	40,1	30,3	40,1	33,8
farblose Phenole	mg/L	n.b.	n.b.	n.b.	239
Anthocyane	mg/L	392	214	353	332
CIE L*a*b*:					
Küvette	mm	1	1	1	1
Farbintensität	Ext.	4,952	4,890	4,575	4,183
420 nm	Ext.	1,455	1,560	1,338	1,253
520 nm	Ext.	3,209	3,040	2,961	2,658
620 nm	Ext.	0,288	0,290	0,276	0,272
L*		38,55	38,85	39,76	40,39
a*		64,22	64,03	63,99	63,75
b*		41,72	39,82	38,08	33,30
Hue Angle		33,01	31,88	30,75	27,58
Chroma		76,58	75,40	74,47	71,92
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	n.b.	n.b.	n.b.	4380
Dichte	20/20	1,05544	1,05501	1,05383	1,05462
Brix	°	13,68	13,54	13,27	13,38
Gesamtextrakt	g/L	143,91	142,90	139,81	141,91
zuckerfreier Extrakt	g/L	50,85	49,84	48,03	50,68
Glucose	g/L	44,79	44,58	41,99	43,21
Fructose	g/L	48,27	48,48	49,79	48,02
Saccharose	g/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		0,93	0,92	0,84	0,90
pH-Wert		3,35	3,30	3,30	3,33
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	17,55	16,99	17,19	16,54
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	16,25	15,63	15,85	14,77
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	15,52	14,93	15,14	14,11
Ascorbinsäure	mg/L	47	59	40	51
flüchtige Säure	g/L	0,08	< 0,05	< 0,05	0,07
Ethanol	g/L	1,54	1,42	1,58	1,46
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	3,01	2,98	3,13	3,38
Citronensäure	g/L	0,58	0,58	0,62	0,67
Gesamtphenole	mg/L	3230	2532	3116	3295
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Innerhalb der RSK Parameter sind geringfügige Unterschiede in der relativen Dichte erkennbar. Diese sind produktabhängig und auf die verschiedenen Eigenschaften der Zwischenprodukte bei der Herstellung zurückzuführen. Die Veränderungen der

antioxidativen Kapazität TEAC, ORAC und Gesamtphenole, sowie die Summe der Anthocyane per HPLC-MS, berechnet als Cyanidin-3-glucosid, von Brombeersaft nach den einzelnen Verarbeitungsstufen zeigt die folgende Abbildung 5.

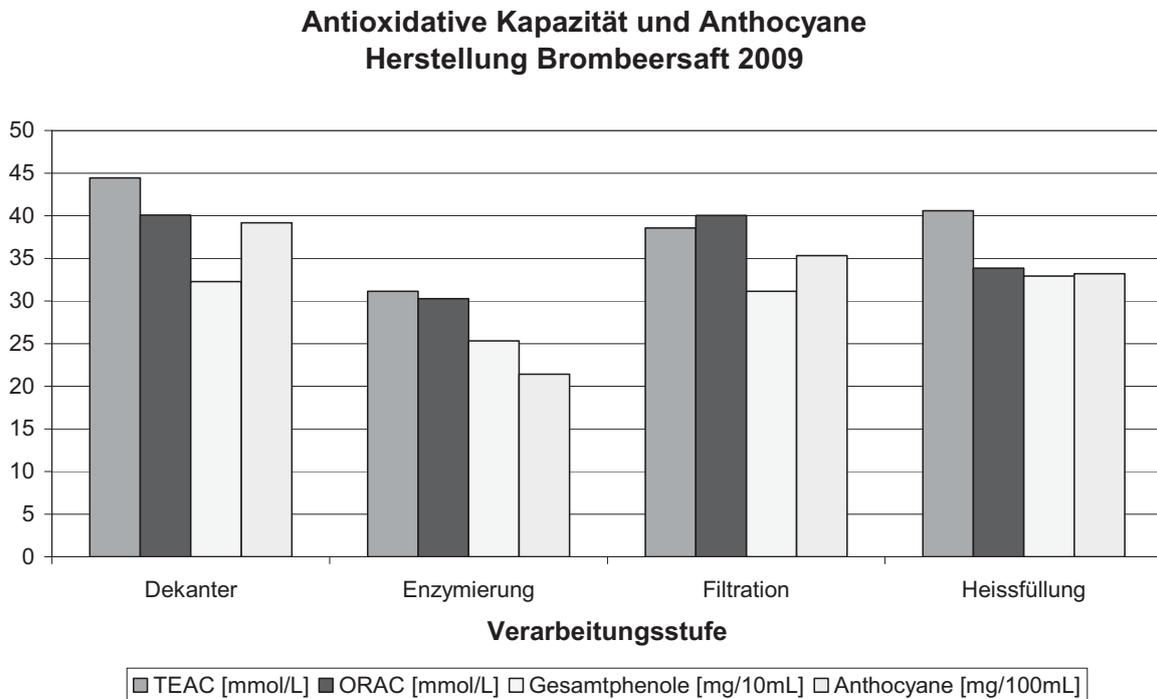


Abbildung 5: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Brombeersaft 2009

Bei den Anthocyanen sind die auftretenden Verluste klar erkennbar. Bis nach der Filtration sind bereits Verluste in Höhe von ca. 10 % aufgetreten, hier spielten offenbar die langen Standzeiten eine Rolle. Durch die Heißfüllung kamen weitere 5 % hinzu. Der gesamte Verlust entspricht rund 60 mg/L Gesamtanthocyangehalt nach dem Dekanter bis einschließlich Heißfüllung, nach der noch rund 330 mg/L Anthocyane vorhanden sind. Die RSK Parameter bleiben weitgehend unverändert, beim Ascorbinsäuregehalt sind auch keine Veränderungen erkennbar. Die Entstehung von HMF während der Verarbeitungsschritte konnte nicht nachgewiesen werden. Die bei allen Parametern etwas niedriger ausfallenden Werte nach der Enzymierung lassen darauf schließen, dass bei der Probenahme eine inhomogene Phase der Charge entnommen wurde. Insgesamt blieb die antioxidative Kapazität des Brombeersaftes über die Herstellung unverändert.

3.1.1.1 Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung

Identifizierung der Anthocyane

Zur genaueren Erfassung der Farbzusammensetzung durch originäre Anthocyane, deren Konzentrationsveränderung während der Herstellung und der Entstehung von neuen anthocyanhaltigen Verbindungen während der anschließenden Lagerung wurde der Brombeersaft mittels HPLC-MSⁿ analysiert. Die Quantifizierung der Verbindungen erfolgte als Cyanidin-3-glucosid, die Identifizierung erfolgte auf Basis von Angaben in der einschlägigen Literatur, welche bei jeder Substanz angegeben wird.

Abbildung 6 zeigt das RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Brombeersaftes nach der Entsaftung der Früchte per Dekanter. Zu diesem Zeitpunkt hat das Produkt noch keine thermische Belastung durch beispielsweise Pasteurisation oder erhöhte Temperaturen im Rahmen der Maischeenzymierung erfahren.

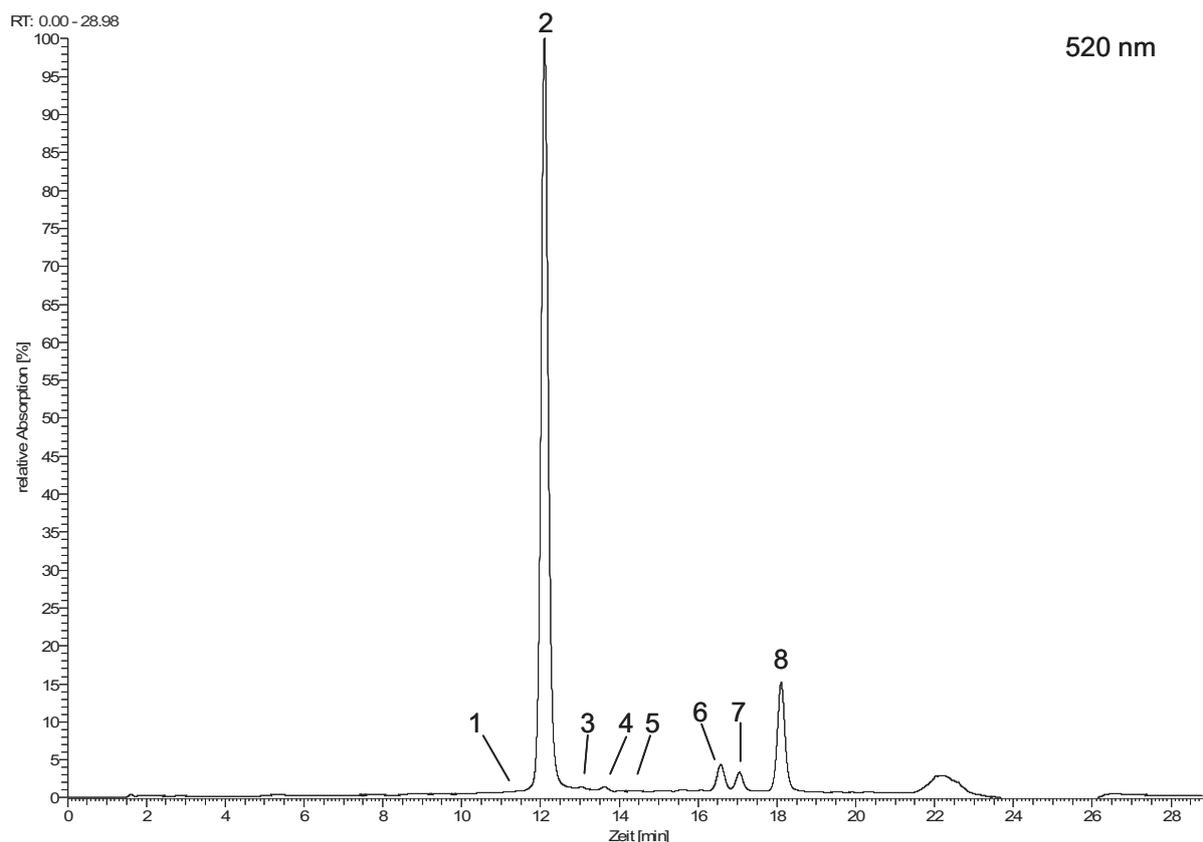


Abbildung 6: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Brombeersaftes. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 2.

Ergebnisse

Obige Abbildung 6 zeigt das Chromatogramm einer 1:10 Verdünnung des Saftes. Durch den Anthocyanverlust erfolgte im späteren Verlauf eine direkte Injektion der Säfte. Sieben von acht originären Anthocyanen wurden mit Hilfe von Literaturangaben unter Verwendung von UV-VIS und MSⁿ Daten identifiziert. Eine Übersicht gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Anthocyane in frischem Brombeersaft des Jahres 2009

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	Cyanidin-3-galactosid	11,19	520	449	287	Dugo et al. (2001)
2	Cyanidin-3-glucosid	12,10	516	449	287	Wu und Prior (2005)
3	unbekannt, ähnlich Cya-3-glucosid	13,02	520	451		Aaby et al. (2007a)
4	Cyanidin-3-arabinosid	13,63	515	419	287	Wu und Prior (2005)
5	Pelargonidin-3-glucosid	14,38	502	433	271	Wu und Prior (2005)
6	Cyanidin-3-xylosid	16,57	520	419	287	Wu und Prior (2005)
7	Cyanidin-3-(6"-O-malonoyl)glucosid	17,05	520	535	449, 287	Wu und Prior (2005)
8	Cyanidin-3-dioxaloylglucosid	18,11	520	593	287	Wu und Prior (2005)

Tabelle 3 zeigt die Konzentrationen der Hauptanthocyane und deren Veränderung über die verschiedenen Stufen der Verarbeitung der Brombeeren zu Brombeersaft.

Tabelle 3: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/L]

Herstellung Brombeersaft 2009	Dekanter	Enzymierung	Schönung/Fil.	Heißfüllung
Cyanidin-3-galactosid	1	Sp.	Sp.	Sp.
Cyanidin-3-glucosid	316	169	284	271
unbekannt, ähnlich Cya-3-glucosid	3	1	3	2
Cyanidin-3-arabinosid	2	1	2	1
Pelargonidin-3-glucosid	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Cyanidin-3-xylosid	13	6	11	11
Cyanidin-3-(6"-O-malonoyl)glucosid	9	5	8	7
Cyanidin-3-dioxaloylglucosid	48	32	44	39
Summe Anthocyane	392	214	353	332

Die Verluste an Anthocyanen während der Verarbeitung betreffen alle Verbindungen gleichermaßen. Analog zum antioxidativen Potential zeigt sich der geringste Gehalt an Anthocyanen bei der Stufe der Enzymierung, was auf die bereits zuvor erwähnte Entnahme einer inhomogenen Phase zurückzuführen ist.

3.1.1.2 Betrachtung der Kinetik bei Brombeersaft 2009

Veränderung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane

In Abbildung 7 wird der Einfluss der Lagerung auf die Monomerindices von Brombeersaft vorgestellt. Dabei zeigt sich insbesondere die rasche Abnahme bei hohen Lager-temperaturen.

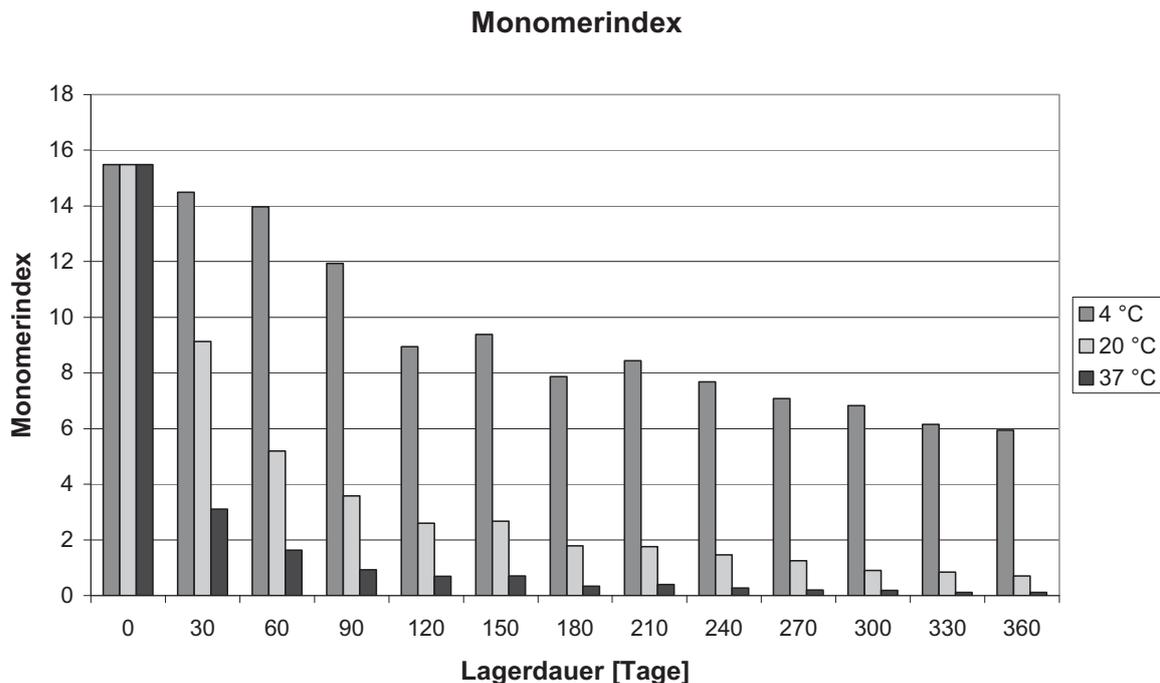


Abbildung 7: Veränderungen der Monomerindices bei Brombeersaft 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Das beste Verhältnis von monomeren Anthocyanen zu polymeren Anthocyanen bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes von einem Jahr konnte bei Lagerung bei 4 °C beobachtet werden. Bei 20 °C Lagertemperatur konnte vor allem in den ersten drei Monaten ein günstiges Verhältnis im Vergleich zur 37 °C Variante beobachtet werden. Die Relation wurde jedoch mit fortschreitender Zeit sehr ungünstig, so dass der Unterschied der Produkte bei diesen beiden Lagertemperaturen nur noch sehr gering erschien. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in der Entwicklung des Anteils polymerer Anthocyane wieder, dargestellt in der folgenden Abbildung 8.

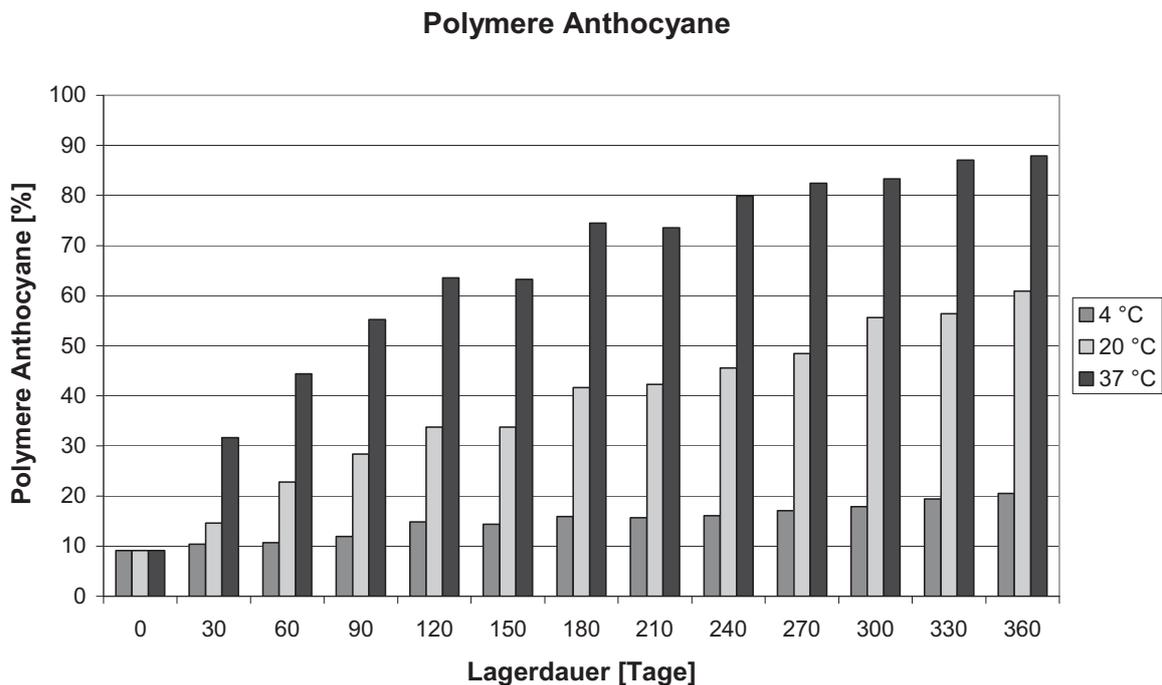


Abbildung 8: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Brombeersaft 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Beginnend mit knapp 10 % polymeren Anthocyanen bei 4 °C Lagertemperatur waren nach Ablauf der Lagerdauer von einem Jahr rund 20 % polymere Anthocyane im Saft enthalten. Bei 20 °C waren es bereits rund 60 %, bei 37 °C mehr als 80 %.

Der größte Anteil an monomeren Anthocyanen am Gesamtanthocyanengehalt konnte am Ende der Lagerdauer folglich bei 4 °C Lagertemperatur festgestellt werden, wobei die Summe der Anthocyane in diesem Produkt zu diesem Zeitpunkt 166 mg/L entspricht.

Veränderung des antioxidativen Potentials

Die durchgeführten Tests TEAC, ORAC und Gesamtphenole, welche antioxidative Inhaltsstoffe erfassen, zeigten eine über die Lagerung weitgehend stabile antioxidative Kapazität der Produkte, vorgestellt in den nachfolgenden drei Abbildungen 9 bis 11.

Ergebnisse

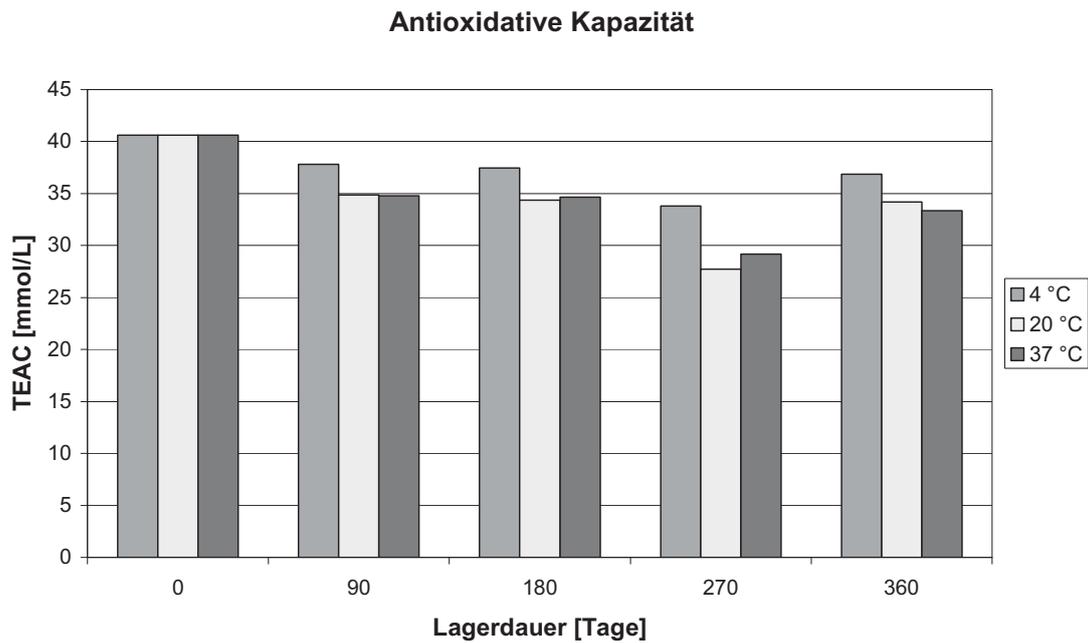


Abbildung 9: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Brombeersaft 2009 über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

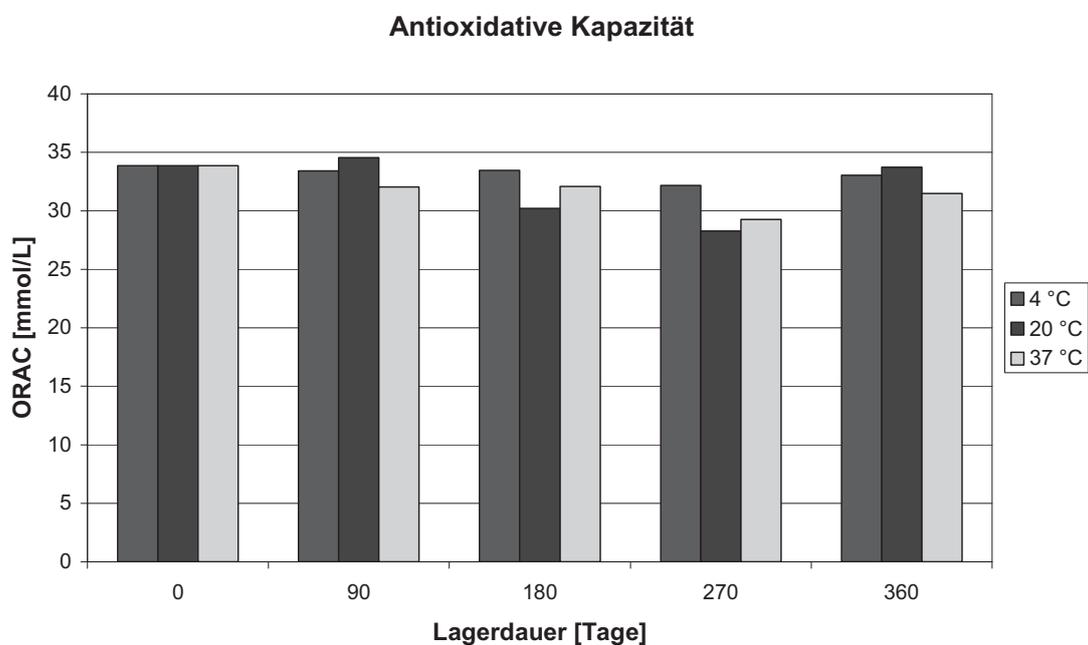


Abbildung 10: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Brombeersaft 2009 über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

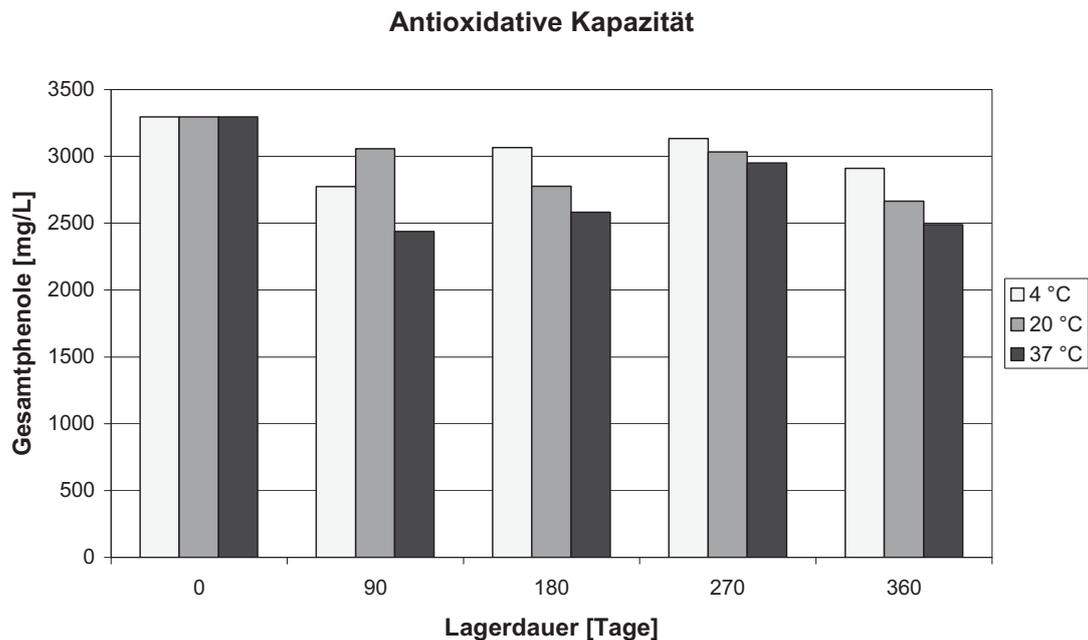


Abbildung 11: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Brombeersaft 2009 über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Die auftretenden Schwankungen im Bereich der Bestimmung der antioxidativen Kapazität entsprechen den bei Naturprodukten üblicherweise auftretenden Abweichungen. Ein Trend zur Abnahme war bei allen drei Tests erkennbar, wobei bei hohen Temperaturen die größten Verluste auftraten. Die höchste Stabilität wurde bei Lagerung bei 4 °C erzielt.

Veränderung der farblosen Phenole

Die Identifizierung der Phenole erfolgte mit Hilfe von Literaturdaten. Als Grundlage dienten die Arbeiten von Bonerz (2007) und Würth (2007). Die folgende Tabelle 4 zeigt die Phenolzusammensetzung des Brombeersaftes bei der Herstellung, sowie deren Veränderung über die Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C.

Ergebnisse

Tabelle 4: Zusammensetzung der Phenole in Brombeersaft 2009 zum Zeitpunkt der Herstellung, sowie deren Veränderung über die Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/L]

Brombeersaft 2009	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
280 nm							
Gallussäure	13	13	15	16	15	17	19
(+)-Catechin	6	7	6	5	6	6	9
Ellagtannin	119	111	115	95	124	115	61
320 nm							
Neochlorogensäure	10	11	11	10	11	11	8
3-p-Cumaroylchinasäure	7	7	8	5	6	7	2
360 nm							
Ellagsäurederivat 1	9	7	7	5	7	6	5
Ellagsäurederivat 2	10	8	7	5	9	7	4
Ellagsäure	44	43	27	19	49	23	14
Quercetin-3-O-rutinosid	3	3	4	3	4	4	3
Quercetin-3-O-glucuronid	2	2	2	1	2	2	1
Quercetin-3-O-glucosid	2	2	2	1	2	2	1
Quercetin-3-O-rhamnosid	9	8	7	4	8	5	1
Kämpferol-3-O-rutinosid	0	0	1	0	1	1	0
Ellagsäurederivat 3	5	4	6	3	5	4	3
Isorhamnetin-3-O-glucosid	0	0	0	0	0	0	0
Summe	239	226	218	172	249	210	131

Die Veränderungen in der phenolischen Zusammensetzung treten hauptsächlich bei Ellagsäure, ihrer Derivate, sowie Quercetinverbindungen auf. Alle diese Substanzgruppen liegen bei Lagertemperaturen von 20 °C und 37 °C mit zunehmender Lagerdauer in stets kleiner werdenden Konzentrationen vor. Bei 4 °C kann keine Veränderung der Konzentrationen der phenolischen Verbindungen bis zum Ende der Lagerdauer festgestellt werden. Bei Betrachtung der Summen der Phenole zeigt sich bis zum Ende der Lagerung bei 20 °C ein Verlust von rund 12 %, bei 37 °C von rund 45 % des Ausgangsgehaltes. Die Analyse der Anthocyane per HPLC-MS wies auf eine unterschiedlich schnelle Abnahme von Anthocyanen in Abhängigkeit der Lagertemperatur hin. Abbildung 12 zeigt die Kinetik der Anthocyane als Summenparameter (berechnet als Cyanidin-3-glucosid) über einen Beobachtungszeitraum von zwölf Monaten bei Probenahme im Abstand von 30 Tagen. Deutlich erkennbar ist die vergleichsweise hohe Stabilität der Anthocyane bei Lagerung in 4 °C Umgebungstemperatur. Dies zeigte sich auch in der hohen Halbwertszeit von 341 Tagen bei diesen Lagerbedingungen. Bei La-

Ergebnisse

gerung in Gegenwart von 20 °C betrug die Halbwertszeit noch 72 Tage, bei 37 °C war bereits nach 22 Tagen die Hälfte der zu Beginn der Lagerung vorhandenen Anthocyane abgebaut.

Kinetik Anthocyane Brombeersaft 2009

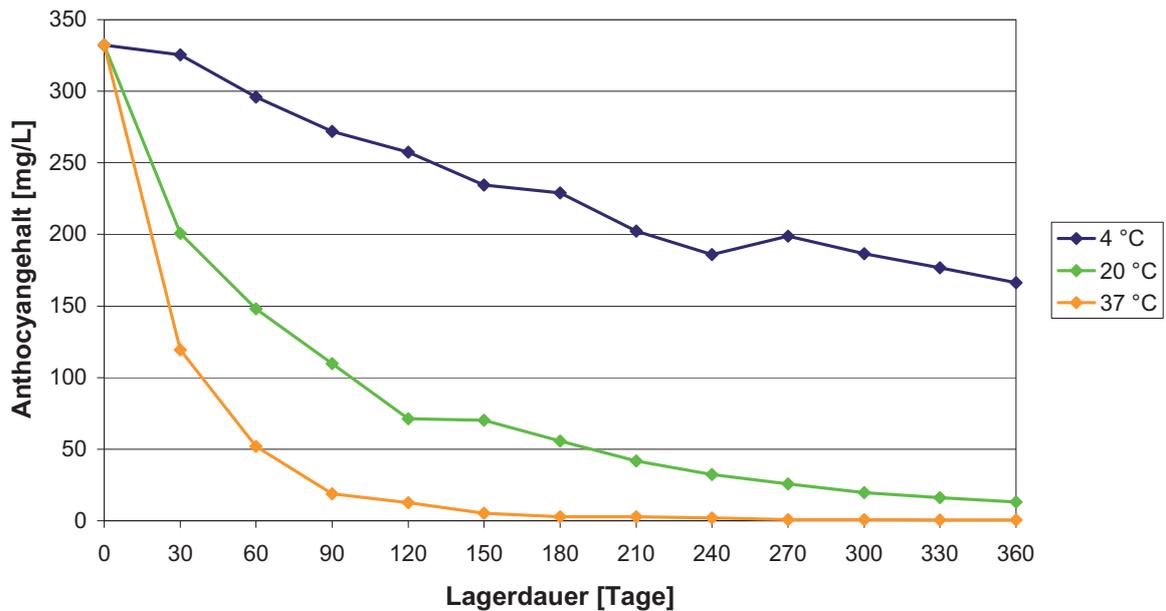


Abbildung 12: Kinetik der Anthocyane bei Brombeersaft 2009

Die Veränderungen in den Konzentrationen der einzelnen Anthocyane zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C in Brombeersaft 2009 [mg/L]

Substanz	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
Cyanidin-3-galactosid	Sp.	Sp.	Sp.	n.n.	Sp.	Sp.	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	271	187	48	3	138	11	0
unbekannt, ähnlich Cya-3-glucosid	2	Sp.	Sp.	n.n.	Sp.	Sp.	n.n.
Cyanidin-3-arabinosid	1	1	0	0	1	n.n.	n.n.
Pelargonidin-3-glucosid	Sp.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cyanidin-3-xylosid	11	8	2	n.n.	6	n.n.	n.n.
Cyanidin-3-(6"-O-malonoyl)glucosid	7	5	0	n.n.	3	n.n.	n.n.
Cyanidin-3-dioxyaloylglucosid	39	28	5	0	19	n.n.	n.n.
Summe Anthocyane	331	229	55	3	167	11	0

Ergebnisse

Die beste Retention bei Betrachtung der einzelnen Anthocyane zeigen Cyanidin-3-glucosid, das Hauptanthocyan bei Brombeere, sowie Cyanidin-3-dioxaloylglucosid. Die Lagerung des Saftes bei 4 °C führt zur besten Erhaltung der Anthocyane im Saft und ist damit die empfehlenswerte Lagertemperatur für dieses Produkt.

Abbildung 13 zeigt einen zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Brombeersaft des Jahres 2009. Dabei konnten fünf neue Alterungspigmente mittels PDA- und MSⁿ-Spektren erfasst werden.

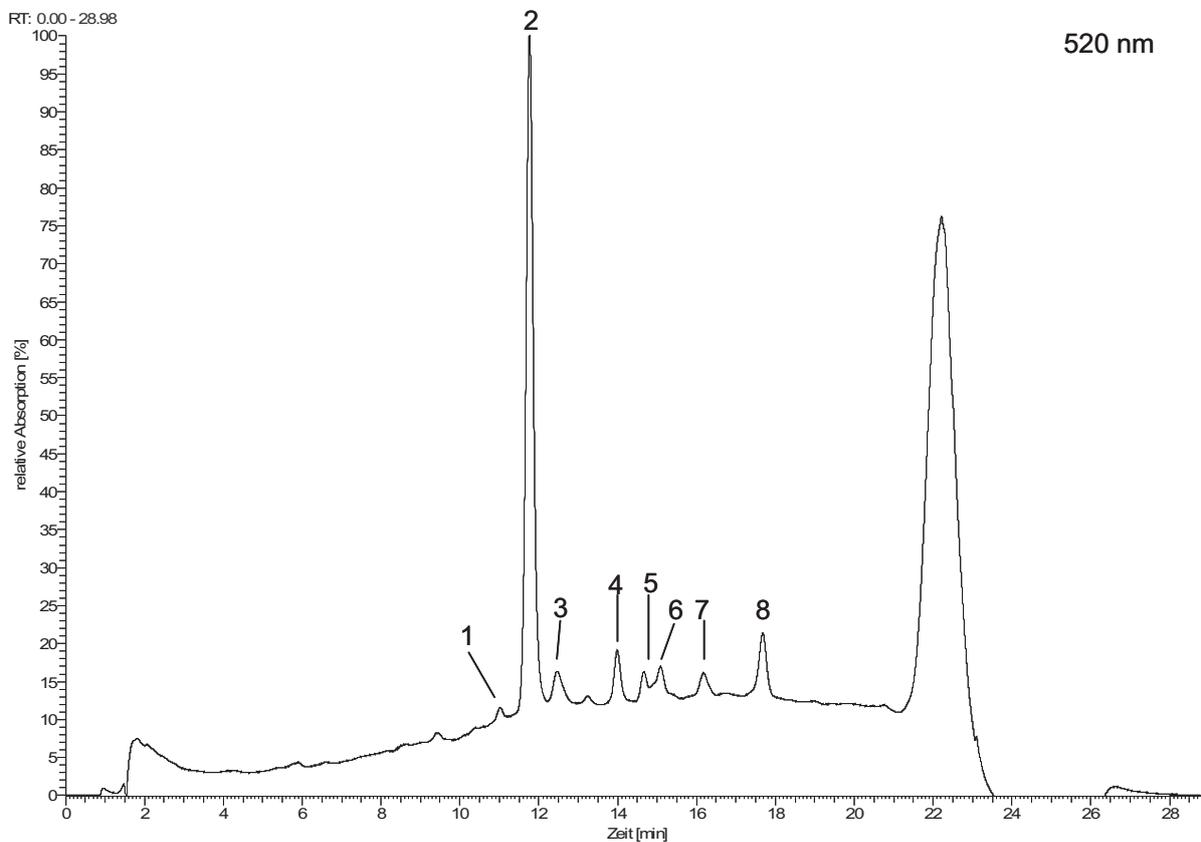


Abbildung 13: RP-HPLC Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Brombeersaftes 2009. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 6.

Zwei der acht detektierten Anthocyane konnten mit Hilfe von Literaturangaben unter Verwendung von UV-VIS und MSⁿ Daten identifiziert werden. Eine Übersicht gibt Tabelle 6.

Tabelle 6: Anthocyane in gealtertem Brombeersaft 2009

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	Cyanidin-3-galactosid	10,85	520	449	287	Dugo et al. (2001)
2	Cyanidin-3-glucosid	11,60	516	449	287	Wu und Prior (2005)
3	unbekannt, ähnlich Cya-3-glucosid	12,30	520	451		Aaby et al. (2007a)
4	unbekannt	13,84	508	421	330	
5	unbekannt	14,53	522	451	360	
6	unbekannt	14,93	513	660	355	
7	unbekannt	16,00	517	741	628, 474	Wu et al. (2004)
8	unbekannt	17,52	518	597	433	De Ancos et al. (2000)

Zu den Peaks Nummer vier bis sechs konnten keine weiterführenden Informationen ermittelt werden. Es handelt sich um Alterungspigmente, die bisher nicht identifiziert werden konnten. Die detektierten Massen lassen keine rechnerische Identifizierung anhand bekannter Verbindungen zu. Die bei 16,00 Minuten detektierte Verbindung entspricht rechnerisch Pelargonidin-3-O-glucosyl-rutinosid, einem Anthocyan, welches in Himbeerprodukten nachweisbar ist (vgl. Wu et al., 2004). Die bei 17,52 Minuten auftretenden Massen lassen kalkulatorisch auf Delphinidin-3-O-sambubiosid schließen, welches in schwarzen Johannisbeeren enthalten ist (vgl. De Ancos et al., 2000). Beide Verbindungen weisen ähnliche Strukturen zu den genannten, rechnerisch möglichen Verbindungen auf. Dies allein ist jedoch kein Beleg für eine tatsächliche Übereinstimmung. Für eine endgültige Absicherung der Ergebnisse ist eine zusätzliche Analyse per NMR-Spektroskopie erforderlich.

Die Ergebnisse der RSK-Analysen des Brombeersaftes 2009 zum Zeitpunkt der Herstellung im Vergleich mit den gelagerten Proben werden in Tabelle 7 präsentiert. Die gravierendsten Veränderungen zeigten sich bei der flüchtigen Säure und bei HMF. Beide Parameter nahmen zu, vor allem bei den hohen Lagertemperaturen.

Ergebnisse

Tabelle 7: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Brombeersaftes 2009 nach 0, 6 und 12 Monaten

Parameter	Einheit	Nullprobe	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		Heißfüllung	4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
Leitfähigkeit	µS/cm	4380	4620	4630	4670	4600	4630	4680
Dichte	20/20	1,05462	1,05361	1,05357	1,05347	1,05362	1,05349	1,05340
Brix	°	13,38	13,22	13,16	13,11	13,2	13,11	13,12
Gesamtextrakt	g/L	141,91	139,30	139,31	139,01	139,31	139,00	138,71
zuckerfreier Extrakt	g/L	50,68	49,92	49,83	49,39	49,84	50,36	49,64
Glucose	g/L	43,21	42,19	42,32	42,30	42,21	41,67	42,54
Fructose	g/L	48,02	47,19	47,16	47,32	47,26	46,97	46,53
Saccharose	g/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		0,90	0,89	0,90	0,89	0,89	0,89	0,91
pH-Wert		3,33	3,20	3,20	3,19	3,21	3,21	3,18
GS pH 7,0 WS	g/L	16,54	16,75	16,85	16,88	16,78	16,95	17,00
GS pH 8,1 CS	g/L	14,77	15,90	15,98	15,98	15,98	16,07	16,12
GS pH 8,1 ÄS	g/L	14,11	15,18	15,27	15,27	15,27	15,35	15,40
Ascorbinsäure	mg/L	51	47	51	52	57	51	50
flüchtige Säure	g/L	0,07	< 0,05	0,06	0,11	< 0,05	0,10	0,20
Ethanol	g/L	1,46	1,78	1,70	1,61	1,74	1,71	1,67
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	3,38	3,35	3,35	3,33	3,36	3,37	3,34
Citronensäure	g/L	0,67	0,66	0,67	0,67	0,65	0,68	0,66
Gesamtphenole	mg/L	3295	3067	2776	2584	2912	2665	2491
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 10	123

Alle anderen Parameter blieben innerhalb analytischer Schwankungen konstant.

3.1.1.3 Sensorik des Brombeersaftes 2009

Die sensorische Bewertung der Produkte erfolgte deskriptiv mit zwölf Prüfern und führte zu den nachfolgenden Ergebnissen. Die Prüfer sollten Farbe, Geruch und Geschmack der Säfte durch eine Reihe von Attributen bewerten. Die zu bewertenden Brombeersäfte (BroS) nach sechs (06) und zwölf (12) Monaten Lagerung bei 4 °C (04), 20 °C (20) und 37 °C (37) wurden gemeinsam mit der frischen, bei der Herstellung des Saftes gewonnenen Probe (BroS00) verkostet. Die Punkteskala erstreckt sich jeweils von 1 (nicht) bis 11 (sehr stark). Die folgende Abbildung 14 zeigt das Ergebnis für den Parameter Farbe.

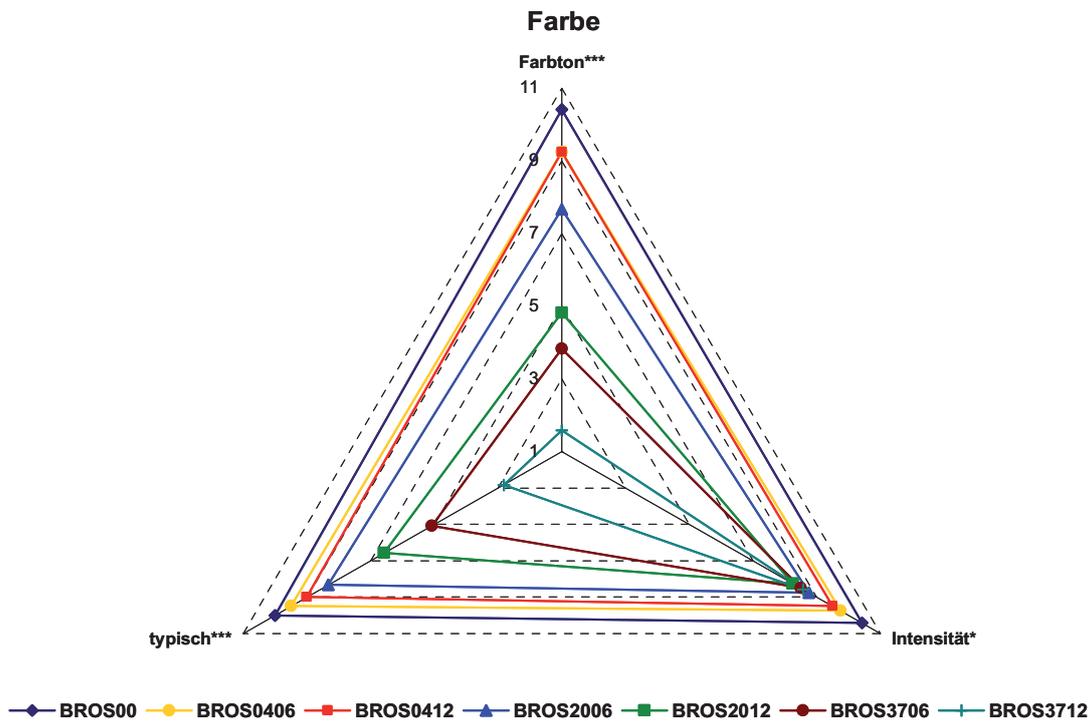


Abbildung 14: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Farbe des Brombeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Die angegebenen Signifikanzniveaus entsprechen einem 95 % Konfidenzintervall bei *, 99 % bei ** und 99,9 % bei ***. Auch bei der sensorischen Bewertung zeigte sich ein starker Einfluss der Lagertemperatur. Insbesondere die Frische zeigte vor allem beim Parameter Geschmack, dass die bei 4 °C kühl gelagerten Proben sogar besser als die Nullprobe bewertet wurden. Hier kann man vermuten, dass der Verbraucher eine gewisse Alterung aufgrund der im Handel verfügbaren Produkte durchaus gewohnt ist und diese bevorzugt bewertet. Dies zeichnet sich auch bei den bei 20 °C gelagerten Proben ab, die verhältnismäßig gut bewertet wurden. Einzig die farbliche Bewertung, insbesondere Farbton und Typizität, stimmte mit den aus der Analytik gewonnenen Daten überein und zeigte ein exaktes Abbild der zu erwartenden qualitativen Bewertung.

Ergebnisse

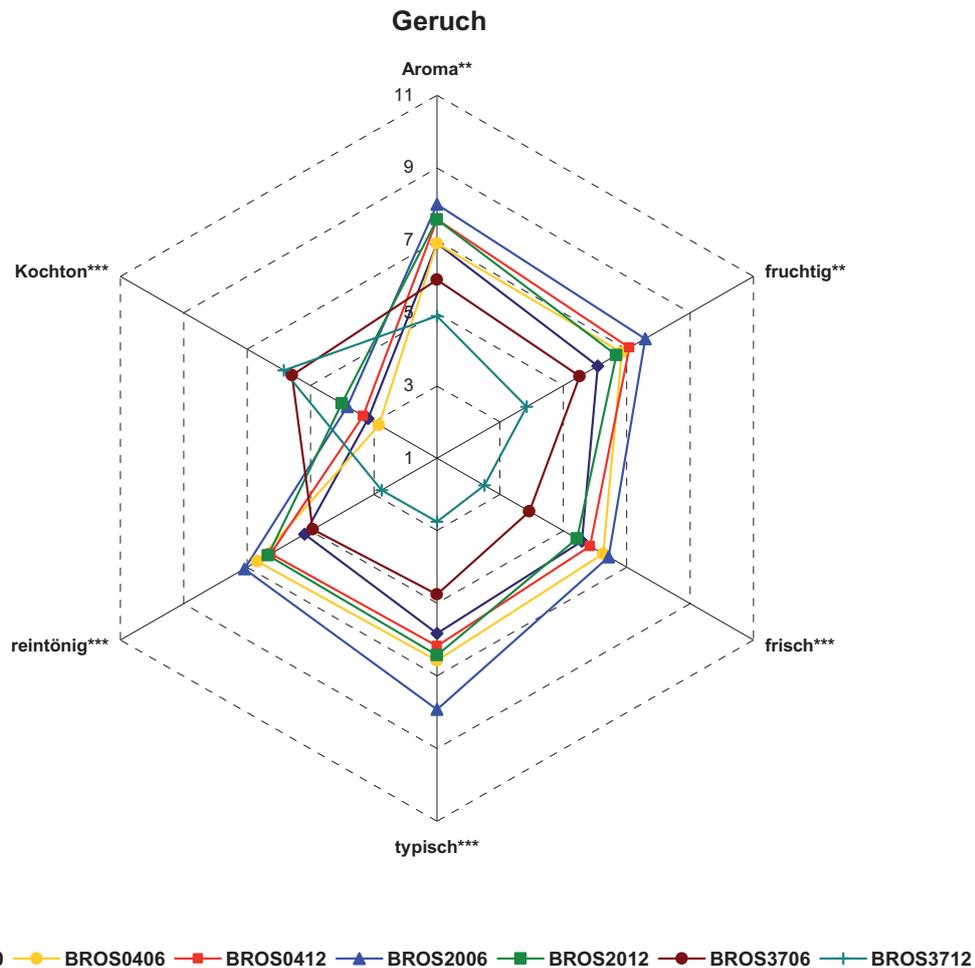


Abbildung 15: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geruch des Brombeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Beim Parameter Geruch (Abbildung 15) erwiesen sich alle Attribute als signifikant bei Konfidenzintervallen von mindestens 99 %. Ein ausgeprägter Kochton kam nur bei den 37 °C Lagerproben zum Vorschein, wobei in diesen Proben alle anderen Attribute nur schwach ausgeprägt oder wenig positiv wahrnehmbar waren. Die Probe, welche sechs Monate bei 20 °C gelagert wurde, erzielte die beste Bewertung im Panel, dicht gefolgt von den bei 4 °C gelagerten Proben und der Nullprobe. Zwischen diesen wurde die zwölf Monate bei 20 °C gelagerte Variante eingestuft.

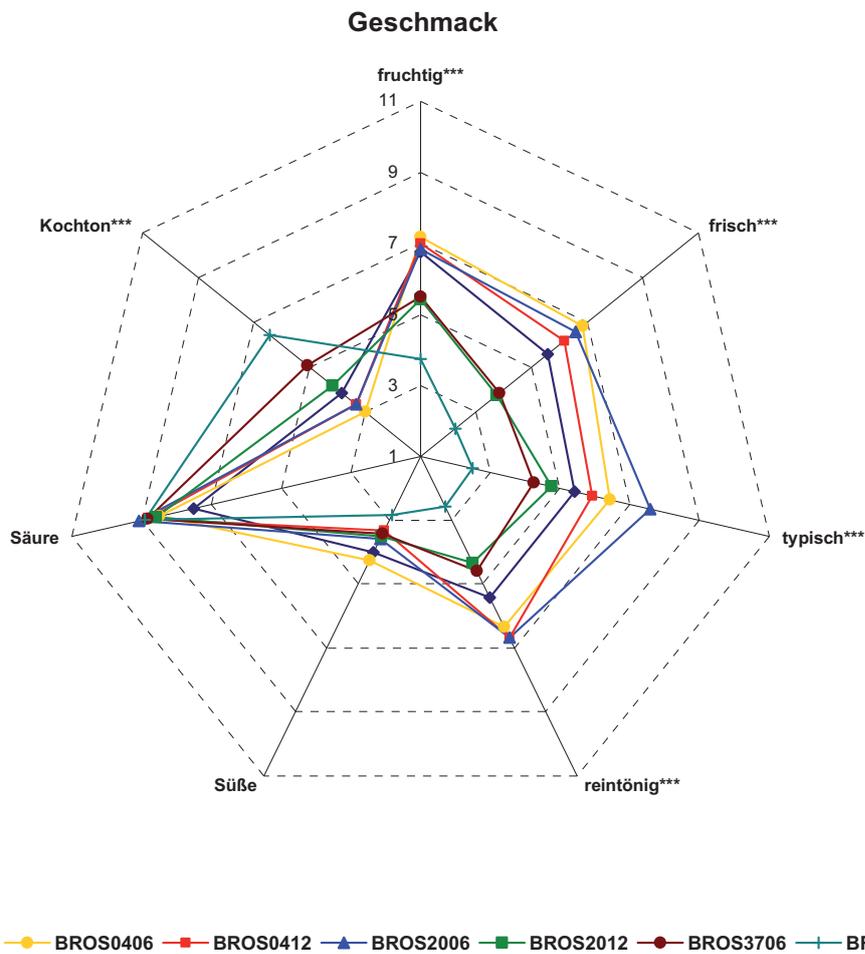


Abbildung 16: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geschmack des Brombeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Hinsichtlich des Geschmacks (Abbildung 16) erschienen die Attribute Säure und Süße folgerichtig nicht signifikant, da bei allen Varianten ein identisches Ausgangsprodukt verwendet wurde, dessen Zucker- und Säuregehalt sich im Zuge einer einfachen Lagerung nicht änderte – erkennbar in Tabelle 7 auf Seite 38. Speziell beim für den Verbraucher in vielen Betrachtungen wichtigen Attribut Frische wurde eine deutliche Präferenz der 4 °C Varianten, der Kontrolle, sowie der für sechs Monate bei 20 °C gelagerten Probe festgestellt. Analog gilt dieses Ergebnis auch für die Fruchtigkeit, Typizität und Reintönigkeit der Produkte im Geschmack.

3.1.2 Verarbeitung und Kinetik Brombeerpüree 2009

Bei der Herstellung des Pürees wurde das Endprodukt direkt nach der Heißfüllung für spätere Analysen bei -20 °C eingefroren. Die Präsentation der Basisparameter erfolgt in Tabelle 11 auf Seite 51.

3.1.2.1 Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung

Identifizierung der Anthocyane

Zur Erfassung der Farbzusammensetzung des Brombeerpürees wurde eine Extraktion (vgl. Kapitel 4.5, Seite 232) durchgeführt. Der gewonnene Extrakt wurde anschließend mittels HPLC-MSⁿ analysiert. Abbildung 17 zeigt das RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes aus frischem Brombeerpüree nach der Heißfüllung.

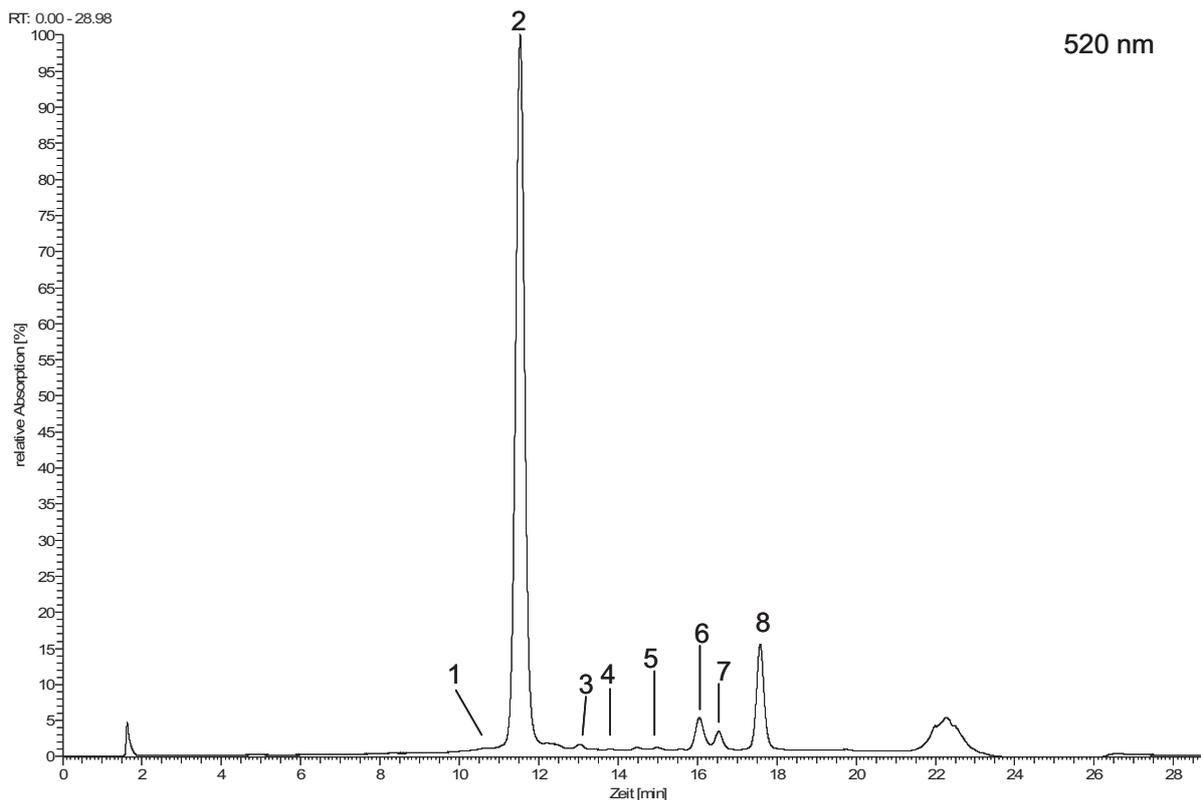


Abbildung 17: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes aus frischem Brombeerpüree. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 8.

Durch den Verlust an Anthocyanen erfolgte im weiteren Verlauf eine direkte Injektion der Extrakte. Das Chromatogramm entspricht im Wesentlichen dem des Saftes, lediglich die Konzentrationen der Einzelsubstanzen sind im Püree deutlich höher. Sieben von acht originären Anthocyanen konnten mit Hilfe von Literaturangaben unter Verwendung von UV-Vis und MSⁿ Daten identifiziert werden (Tabelle 8).

Tabelle 8: Anthocyane in frischem Brombeerpüree des Jahres 2009

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	Cyanidin-3-galactosid	10,60	520	449	287	Dugo et al. (2001)
2	Cyanidin-3-glucosid	11,46	516	449	287	Wu und Prior (2005)
3	unbekannt, ähnlich Cya-3-glucosid	12,96	520	451		Aaby et al. (2007a)
4	Cyanidin-3-arabinosid	13,73	515	419	287	Wu und Prior (2005)
5	Pelargonidin-3-glucosid	14,76	502	433	271	Wu und Prior (2005)
6	Cyanidin-3-xylosid	15,94	520	419	287	Wu und Prior (2005)
7	Cyanidin-3-(6''-O-malonoyl)glucosid	16,43	520	535	449, 287	Wu und Prior (2005)
8	Cyanidin-3-dioxaloylglucosid	17,47	520	593	287	Wu und Prior (2005)

Die am Ende der Verarbeitung detektierten Konzentrationen werden in Tabelle 10 auf Seite 49 vorgestellt.

3.1.2.2 Betrachtung der Kinetik bei Brombeerpüree 2009

Veränderung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane

In Abbildung 18 wird der Einfluss der Lagerung auf die Monomerindices von Brombeerpüree dargestellt. Auch bei Püree zeigt sich insbesondere eine rasche Abnahme bei hohen Lagertemperaturen.

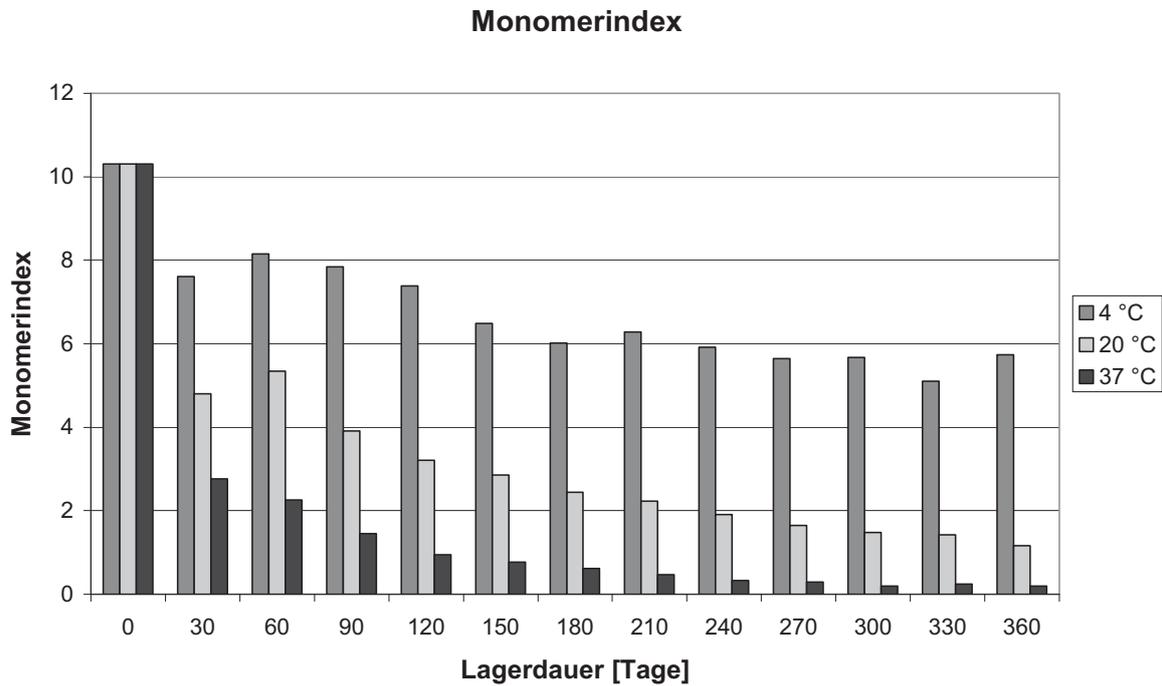


Abbildung 18: Veränderungen der Monomerindices bei Brombeerpüree 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Bis zum Ende der Lagerung von einem Jahr konnte das beste Verhältnis von monomeren Anthocyanen zu polymeren Anthocyanen bei 4 °C Lagertemperatur beobachtet werden. Bei 20 °C konnte vor allem in den ersten zwei Monaten ein günstiges Verhältnis im Vergleich zur 37 °C Variante beobachtet werden. Die Relation wurde jedoch mit fortschreitender Zeit immer schlechter, während bei 4 °C ab dem sechsten Monat kaum merkliche Veränderungen festgestellt werden konnten.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich auch in der Entwicklung des Anteils polymerer Anthocyane, dargestellt in der folgenden Abbildung 19.

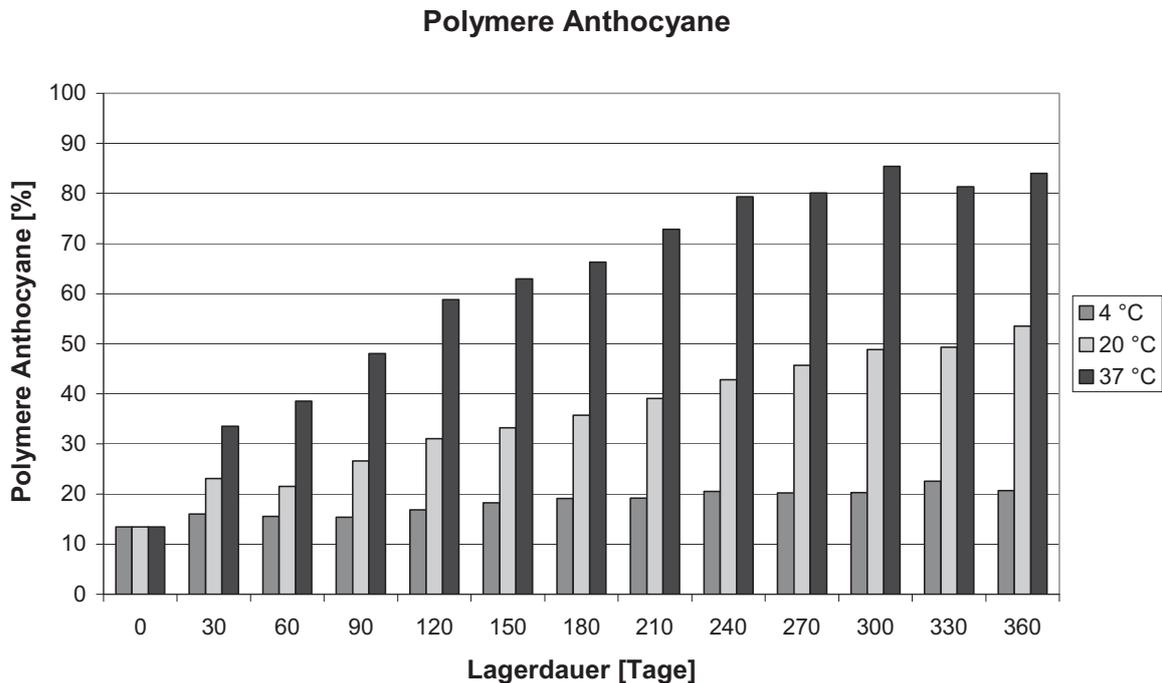


Abbildung 19: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Brombeerpüree 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Beginnend mit etwas mehr als 10 % polymeren Anthocyanen bei 4 °C Lagertemperatur waren nach Ablauf der Lagerdauer von einem Jahr rund 20 % polymere Anthocyane im Püree enthalten. Bei 20 °C waren es bereits rund 55 %, bei 37 °C mehr als 80 %. Dies entspricht nahezu den bei Brombeersaft zu beobachtenden Werten.

Der größte Anteil an monomeren Anthocyanen am Gesamtanthocyanengehalt bei Brombeerpüree konnte am Ende der Lagerdauer folglich bei 4 °C Lagertemperatur festgestellt werden, wobei die Summe der Anthocyane in diesem Produkt zu diesem Zeitpunkt 306 mg/kg entsprach und damit auch unter Berücksichtigung der Dichte deutlich höher als im Saft (166 mg/L) lag.

Veränderung des antioxidativen Potentials

Die durchgeführten Tests auf antioxidative Inhaltsstoffe zeigten analog zum Saft eine über die Lagerung weitgehend stabile antioxidative Kapazität der Produkte. Die Ergebnisse zeigen die folgenden drei Abbildungen 20 bis 22.

Ergebnisse

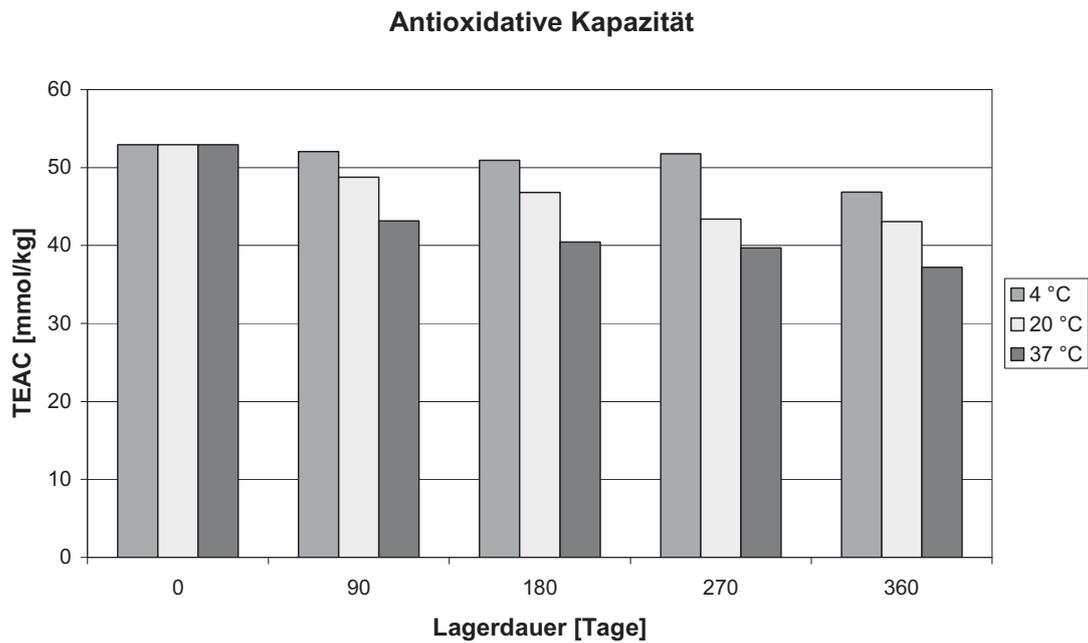


Abbildung 20: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Brombeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

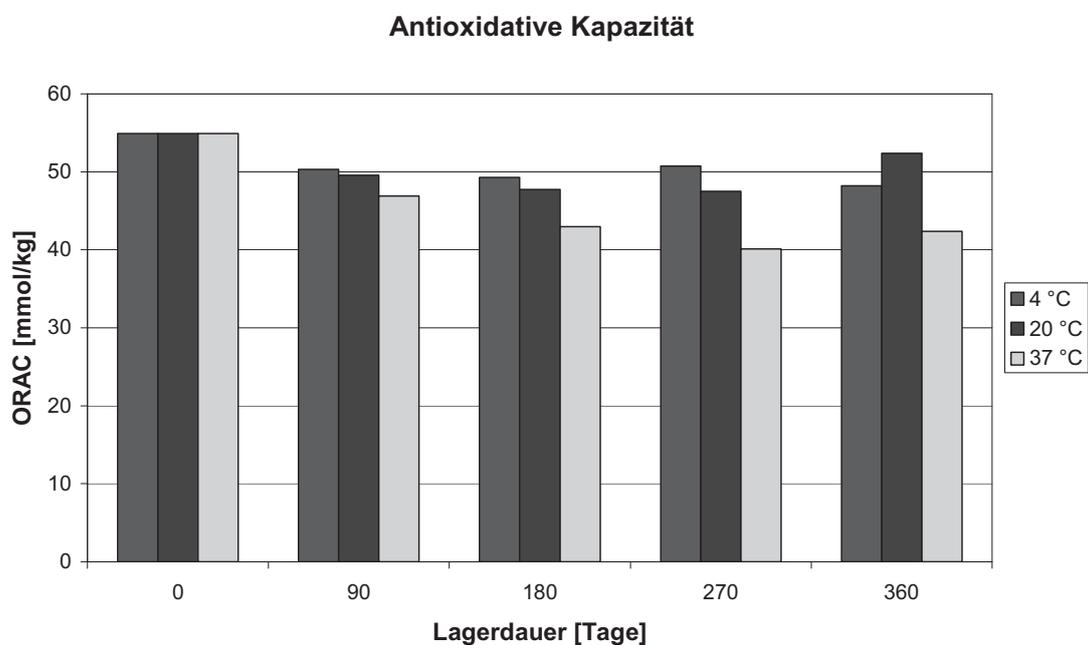


Abbildung 21: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Brombeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

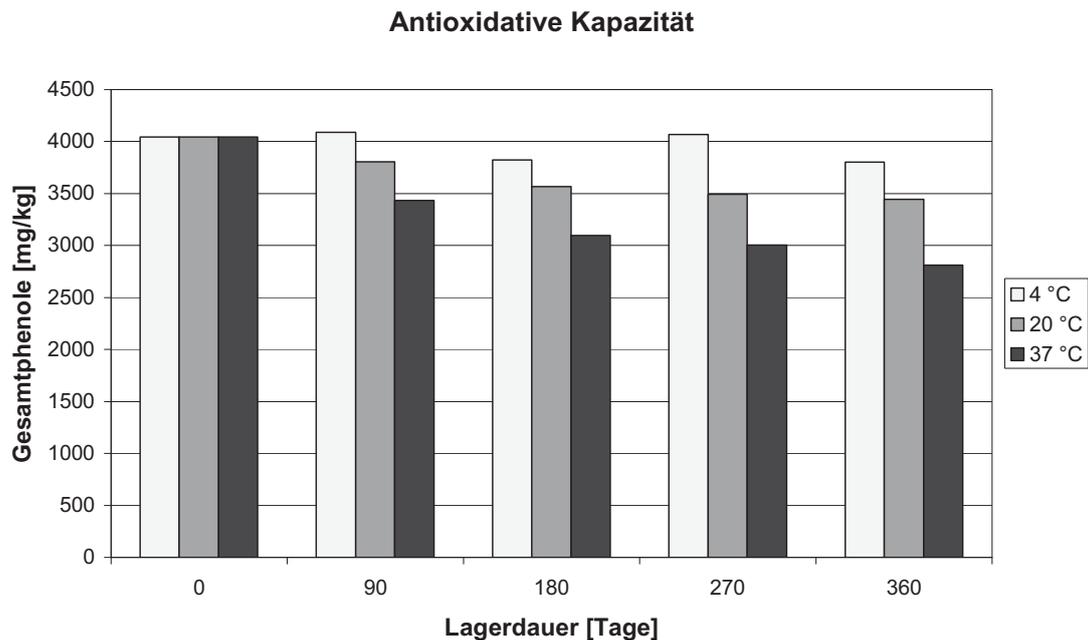


Abbildung 22: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Brombeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Die Abhängigkeit der antioxidativen Kapazität der Produkte von der Temperatur trat bei den Pürees deutlicher zum Vorschein. Alle drei Tests zeigten eine geringe Abnahme über die Lagerdauer, die bei zunehmender Temperatur stärker ausgeprägt war.

Veränderung der farblosen Phenole

Die nachfolgende Tabelle 9 zeigt die Phenolzusammensetzung des Brombeerpürees bei der Herstellung, sowie deren Veränderung über die Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C. Die Zuordnungen erfolgten nach Bonerz (2007) und Würth (2007).

Ergebnisse

Tabelle 9: Zusammensetzung der Phenole in Brombeerpüree 2009 zum Zeitpunkt der Herstellung, sowie deren Veränderung über die Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/kg]

Brombeerpüree 2009	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
280 nm							
Gallussäure	18	18	21	27	18	24	41
(+)-Catechin	3	13	13	13	13	12	4
Ellagttannin	274	266	220	153	234	187	85
320 nm							
Neochlorogensäure	9	8	8	7	8	7	5
3-p-Cumaroylchinasäure	10	11	10	6	28	9	0
360 nm							
Ellagsäurederivat 1	15	17	14	15	18	17	14
Ellagsäurederivat 2	37	37	35	31	37	34	27
Ellagsäure	214	239	224	184	247	240	179
Quercetin-3-O-rutinosid	12	13	16	16	13	17	14
Quercetin-3-O-glucuronid	7	7	7	6	7	7	5
Quercetin-3-O-glucosid	6	6	6	6	6	6	5
Quercetin-3-O-rhamnosid	27	25	19	12	23	15	5
Kämpferol-3-O-rutinosid	1	1	1	1	1	1	0
Ellagsäurederivat 3	16	17	12	11	17	12	12
Isorhamnetin-3-O-glucosid	0	0	0	0	1	0	0
Kämpferolderivat	11	11	12	13	11	12	13
Summe	660	689	618	501	682	600	409

Veränderungen in der phenolischen Zusammensetzung treten bei Brombeerpüree analog zum Saft hauptsächlich bei Ellagsäure, ihrer Derivate, sowie Quercetinverbindungen auf. Die Verluste sind jedoch bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie bei Brombeersaft. Auch bei Brombeerpüree kann bei 4 °C Lagertemperatur keine Veränderung der Konzentrationen der phenolischen Verbindungen bis zum Ende der Lagerdauer festgestellt werden. Bei Betrachtung der Summen der Phenole zeigt sich, dass bis zum Ende der Lagerung von zwölf Monaten bei 20 ° ein Verlust von rund 9 %, bei 37 °C von rund 38 % auftritt. Dies zeigt, dass phenolische Verbindungen in Brombeerpüree stabiler sind als in Brombeersaft (rund 12 % bei 20 °C, rund 45 % bei 37 °C).

Die Kinetik der Anthocyane zeigte gleichermaßen eine unterschiedlich schnelle Abnahme an Anthocyanen in Abhängigkeit der Lagertemperatur. Abbildung 23 zeigt die Kinetik der Anthocyane bei Brombeerpüree als Summenparameter über einen Beobachtungszeitraum von zwölf Monaten bei Messung im Abstand von 30 Tagen.

Kinetik Anthocyane Brombeerpüree 2009

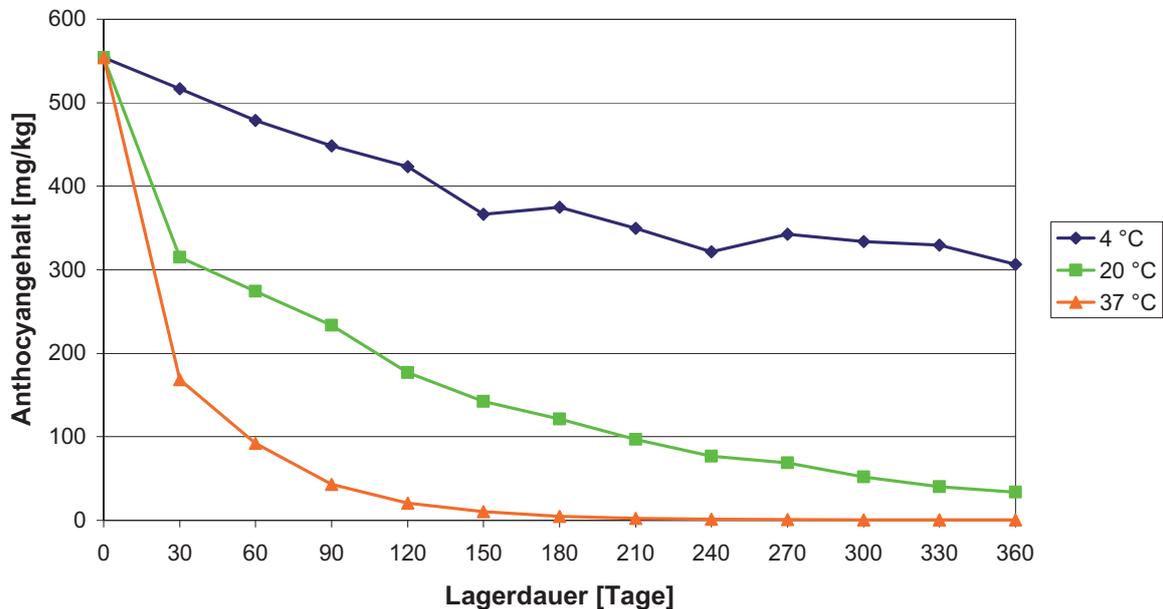


Abbildung 23: Kinetik der Anthocyane bei Brombeerpüree 2009

Auch hier zeigte sich die vergleichsweise hohe Stabilität der Anthocyane bei Lagerung von 4 °C Umgebungstemperatur. Die Halbwertszeit betrug bei diesen Bedingungen 373 Tage, bei Lagerung in Gegenwart von 20 °C betrug sie noch 86 Tage, bei 37 °C noch 23 Tage. Die Veränderungen der einzelnen Anthocyane zeigt folgende Tabelle 10.

Tabelle 10: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C bei Brombeerpüree [mg/kg]

Substanz	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
Cyanidin-3-galactosid	3	n.n.	0	0	2	0	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	375	317	104	4	258	29	Sp.
Struktur ähnlich Cya-3-glucosid	5	n.n.	1	0	2	1	n.n.
Cyanidin-3-arabinsid	2	n.n.	1	n.n.	1	0	n.n.
Pelargonidin-3-glucosid	0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cyanidin-3-xylosid	16	15	5	0	12	2	n.n.
Cyanidin-3-(6"-O-malonyl)glucosid	8	7	1	0	4	n.n.	n.n.
Cyanidin-3-dioxaloylglucosid	47	36	9	0	27	2	n.n.
Summe Anthocyane	456	375	121	4	306	34	Sp.

Ergebnisse

Die beste Retention der Anthocyane ergibt sich auch bei Püree für die Lagerung bei 4 °C. Der Anthocyangehalt des Pürees hat dabei weniger stark abgenommen (rund -18 %) als jener des Saftes (rund -31 %). Nach sechs Monaten Lagerdauer sind bei 20 °C Lagertemperatur jedoch bereits rund 73 % der Summe der Anthocyane abgebaut. Beim Saft hingegen sind zu diesem Zeitpunkt bei sonst gleichen Bedingungen bereits rund 83 % der Summe der Anthocyane (55 mg/L, kommend von 331 mg/L) abgebaut. Das Püree erscheint in diesem Vergleich farbstabiler als der Muttersaft. Nach sechs Monaten Lagerung bei 37 °C sind Saft und Püree in ihrem Anthocyangehalt jedoch gleichwertig. Die Lagertemperatur alleine, sowie der Ausgangsgehalt an Anthocyanen für sich alleine betrachtet, ergeben keine Erklärung für das unterschiedliche Retentionsverhalten bei Saft und Püree. Der Verlust an Anthocyanen ist folglich auf das Zusammenspiel mehrerer Faktoren zurückzuführen, die sich mitunter auch gegenseitig ergänzen.

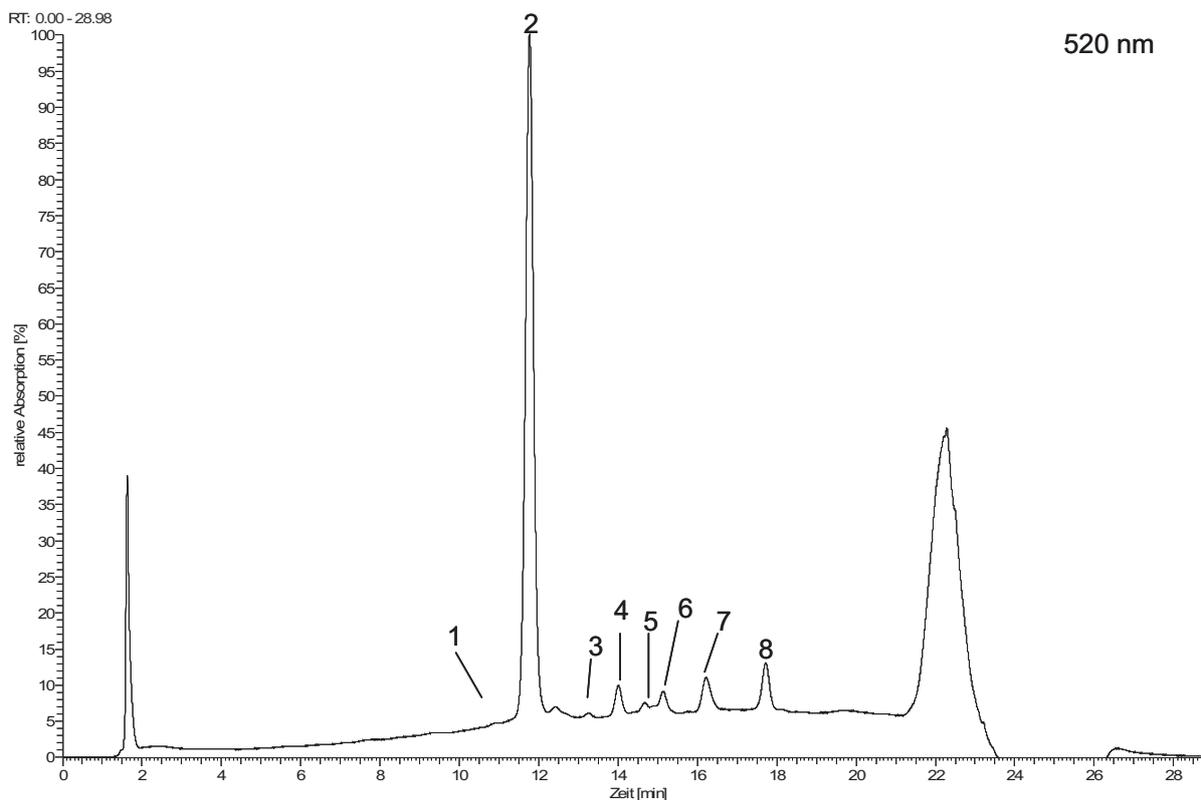


Abbildung 24: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Brombeerpürees. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 8.

Ergebnisse

Abbildung 24 zeigt das Chromatogramm des Extraktes eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Brombeerpürees. Die Identifizierung der Substanzen ist identisch mit jenen des Saftes (vgl. Tabelle 8). Bei Püree kommt es aufgrund der Extraktion zu einer geringfügigen Verschiebung der Retentionszeiten.

Die Ergebnisse der RSK-Analysen des Brombeerpürees 2009 zum Zeitpunkt der Heißfüllung des frischen Produktes im Vergleich mit den gelagerten Proben zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Brombeerpürees nach 0, 6 und 12 Monaten

Parameter	Einheit	Nullprobe	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		Heißfüllung	4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
Leitfähigkeit	µS/cm	4100	4100	4000	4100	4110	4120	4200
Brix	°	6,65	6,57	6,46	6,55	6,50	7,07	6,64
Gesamtextrakt	g/kg	72,84	74,84	74,21	75,06	75,37	80,34	75,90
zuckerfreier Extrakt	g/kg	26,94	30,82	29,89	30,92	31,00	33,11	30,57
Glucose	g/kg	21,81	21,00	21,16	21,01	21,02	22,34	21,35
Fructose	g/kg	24,09	23,02	23,16	23,13	23,35	24,89	23,98
Saccharose	g/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		0,91	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,89
pH-Wert		3,27	3,28	3,29	3,26	3,27	3,27	3,24
GS pH 7,0 WS	g/kg	15,2	15,6	16,0	15,9	15,7	15,7	16,2
GS pH 8,1 CS	g/kg	14,5	15,0	15,3	15,3	15,0	15,1	15,6
GS pH 8,1 ÄS	g/kg	13,8	14,3	14,6	14,6	14,3	14,5	14,9
Ascorbinsäure	mg/kg	263	230	253	239	248	257	224
flüchtige Säure	g/kg	< 0,05	< 0,05	0,05	0,08	< 0,05	0,07	0,10
Ethanol	g/kg	0,34	0,39	0,37	0,36	0,37	0,38	0,35
L-Milchsäure	g/kg	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/kg	1,59	1,62	1,63	1,61	1,61	1,68	1,60
Citronensäure	g/kg	0,34	0,36	0,36	0,37	0,37	0,36	0,34
Gesamtphenole	mg/kg	4045	3823	3568	3098	3803	3443	2813
HMF	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 10	60

Auch hier zeigten sich bei der flüchtigen Säure und bei Hydroxymethylfurfural (HMF) die größten Veränderungen. Beide Parameter nahmen zu, vor allem bei den hohen Lagertemperaturen. Alle anderen Parameter blieben innerhalb analytischer Schwankungen konstant. Die Veränderung der Inhaltsstoffe im Püree während der Produktalterung ist jener im Saft damit sehr ähnlich.

3.2 Erdbeerprodukte 2009

Im Jahr 2009 wurden frische Erdbeeren der Sorte Korona zu Saft und Püree verarbeitet. Um Einflüsse von Verarbeitungsschritten auf die Qualität der Produkte sowie Veränderungen während der Lagerung zu erfassen, wurde analog zur Brombeerverarbeitung 2009 verfahren (vgl. Material und Methoden, S. 242).

3.2.1 Erdbeersaft 2009

Die Analysenergebnisse der Verarbeitung der Erdbeeren zu Saft zeigt Tabelle 12. Während der Herstellung von Erdbeersaft nimmt die Farbqualität nicht stärker ab als bei der Herstellung von Brombeersaft. Der Verlust an Anthocyanen in Höhe von rund 37 mg/L oder 15 % des Ausgangsgehaltes bis zur Heißfüllung entspricht dem identischen Anteil bei der Brombeersaftherstellung. Obwohl Erdbeersaft als Hauptanthocyan Pelargonidin-3-glucosid enthält, welches eine geringere Stabilität als Cyanidin-3-glucosid aufweist (vgl. Cabrita et al. 2000), treten im Zuge der Verarbeitung offenbar keine erhöhten Verluste auf. Die geringe Farbveränderung zeigt sich analog in der Farbmeterik. Der Erdbeersaft wird etwas heller (L^* steigt), der rote Anteil (a^*) nimmt leicht ab. Auch die Farbintensität nimmt über die gesamten Verarbeitungsstufen kontinuierlich leicht ab. Im Gegensatz zu Brombeersaft, bei welchem eine Abnahme des Monomerindex der Anthocyane durch die Heißfüllung beobachtet werden konnte, zeigt sich bei Erdbeersaft ein Anstieg, während der Anteil polymerer Anthocyane auf nahezu unverändertem Niveau bleibt. Bemerkenswert ist auch der Verlust an Ascorbinsäure, welche nativ in Erdbeeren enthalten ist, in Höhe von 166 mg/L oder rund 42 % der Ausgangskonzentration. Die größten Anteile dieses Rückgangs entfallen dabei auf die Schönung des Saftes und die anschließende Filtration. Trotz dieser Entwicklung zeigen die drei verschiedenen Tests keine große Veränderung bezüglich der antioxidativen Kapazität des Saftes.

Ergebnisse

Tabelle 12: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeersaft 2009

Erdbeersaft 2009	Einheit	Bucherpresse	Enzymierung	Schönung/Fil.	Heißfüllung
Monomerindex		110,7	115,3	85,8	150,3
polymere Anthocyane	%	1,3	0,9	1,0	1,4
TEAC	mmol/L	16,1	15,7	15,8	14,4
ORAC	mmol/L	20,0	22,3	21,3	21,1
farblose Phenole	mg/L	n.b.	n.b.	n.b.	612
Anthocyane	mg/L	237	241	218	208
CIE L*a*b*:					
Küvette	mm	2	2	2	2
Farbintensität	Ext.	2,095	1,809	1,658	1,557
420 nm	Ext.	0,810	0,681	0,626	0,594
520 nm	Ext.	1,188	1,104	1,007	0,935
620 nm	Ext.	0,097	0,024	0,025	0,028
L*		66,57	71,80	72,92	73,43
a*		46,33	48,79	46,83	45,21
b*		40,14	39,82	36,28	33,47
Hue Angle		40,90	39,22	37,77	36,52
Chroma		61,30	62,98	59,24	56,25
Akzeptanzfaktor		1,13	1,24	1,24	1,24
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	n.b.	n.b.	3100	2910
Dichte	20/20	1,03555	1,03539	1,03389	1,03257
Brix	°	8,75	8,61	8,36	8,01
Gesamtextrakt	g/L	92,30	91,70	87,80	84,50
zuckerfreier Extrakt	g/L	22,98	21,94	22,20	22,13
Glucose	g/L	21,62	22,96	22,85	20,81
Fructose	g/L	27,00	26,64	26,54	24,52
Saccharose	g/L	20,71	20,16	16,22	17,04
Glucose/Fructose		0,80	0,86	0,86	0,85
pH-Wert		3,59	3,57	3,58	3,60
GS pH 7,0 WS	g/L	7,85	7,96	7,60	7,71
GS pH 8,1 CS	g/L	7,23	7,32	6,97	7,19
GS pH 8,1 ÄS	g/L	6,91	6,99	6,65	6,87
Ascorbinsäure	mg/L	394	344	248	228
flüchtige Säure	g/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ethanol	g/L	0,05	0,06	0,06	0,05
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	0,05	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	1,35	1,48	1,38	1,35
Citronensäure	g/L	6,99	6,94	6,74	6,49
Gesamtphenole	mg/L	1357	1411	1348	1212
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Die Änderungen des antioxidativen Potentials, der Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, sowie der Summe der Anthocyane, berechnet als Pelargonidin-3-glucosid, zeigt die folgende Abbildung 25.

**Antioxidative Kapazität und Anthocyane
Herstellung Erdbeersaft 2009**

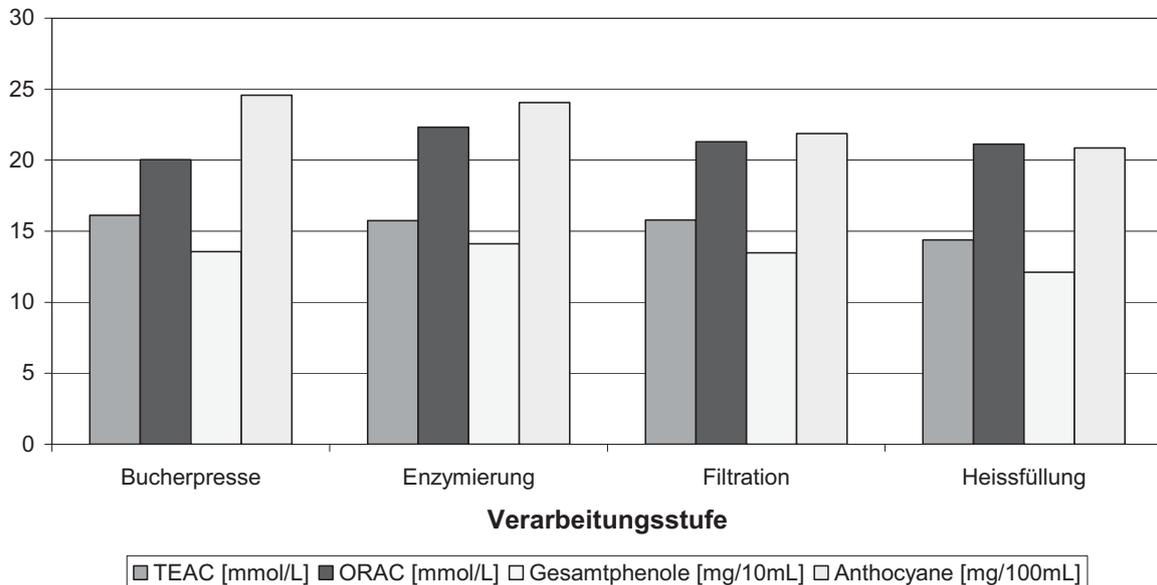


Abbildung 25: Antioxidative Kapazität TEAC und ORAC, je ber. als Troloxäquivalente, Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, sowie Summe der Anthocyane per HPLC-MS, ber. als Pelargonidin-3-glucosid, von Erdbeersaft nach den einzelnen Verarbeitungsstufen

Die antioxidative Kapazität des Erdbeersaftes blieb wie bei Brombeersaft über die Herstellung unverändert. Bei den Anthocyanen waren die auftretenden Verluste auch hier klar erkennbar. Waren bis nach der Filtration bereits Verluste in Höhe von ca. 10 % aufgetreten, so kamen durch die Heißfüllung weitere 5 % hinzu. Der gesamte Verlust entsprach rund 40 mg/L Gesamtanthocyanengehalt nach der Bucherpresse bis einschließlich Heißfüllung, nach welcher noch rund 209 mg/L Anthocyane im Erdbeersaft enthalten waren. Im Vergleich mit Brombeersaft treten bei identischen technologischen Stufen der Erdbeersaftherstellung nahezu gleiche Verluste an Anthocyanen auf. Ob nun Dekanter oder Bucherpresse in Bezug auf den Anthocyanengehalt der Rohware die größten Verluste erzeugen, lässt sich in dieser Betrachtung nicht klären. Erst bei der Verarbeitung von Erdbeeren im Jahr 2010 wurden entsprechende Proben entnommen und analysiert.

3.2.1.1 Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung

Identifizierung der Anthocyane

Die nachfolgende Abbildung 26 zeigt das RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Erdbeersaftes der Sorte Korona nach der Bucherpresse. Die Früchte sind zu diesem Zeitpunkt unmittelbar entsaftet, der Saft liegt unpasteurisiert und damit frei von thermischer Belastung vor.

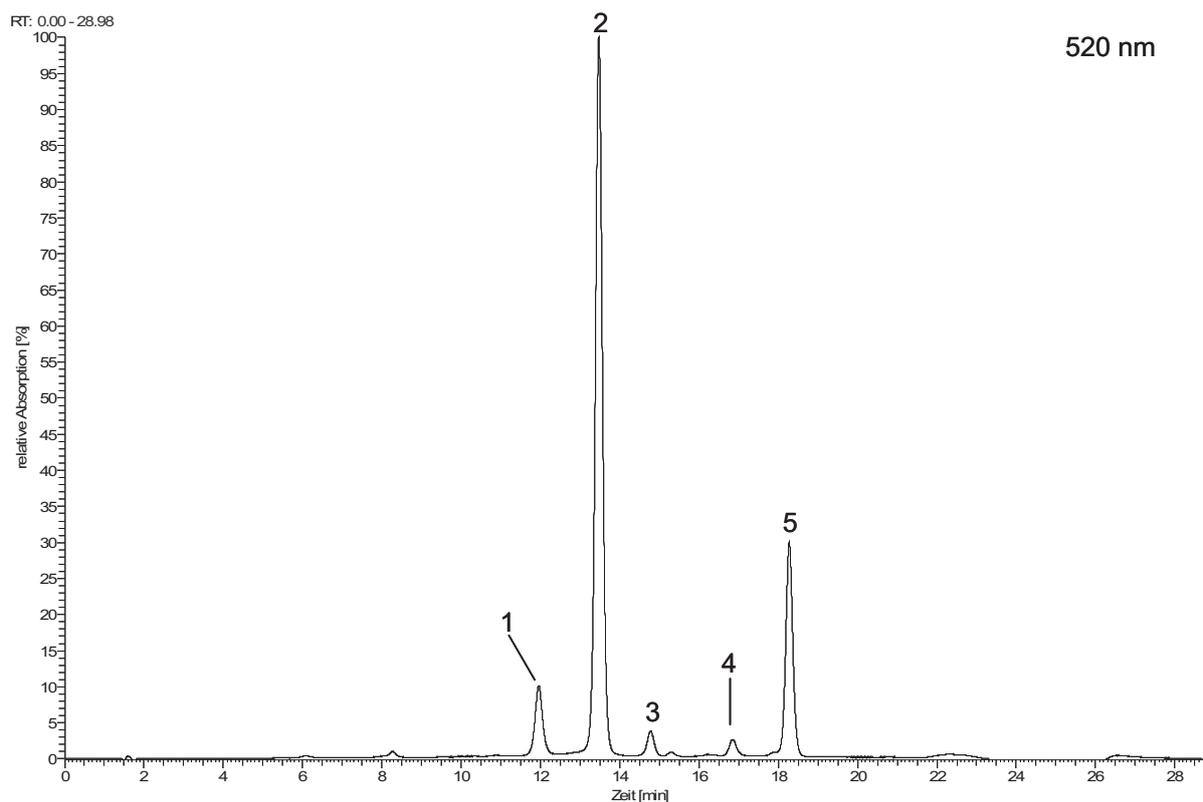


Abbildung 26: RP-HPLC Chromatogramm des frischen Erdbeersaftes 2009. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 13.

Obige Abbildung 26 zeigt das Chromatogramm in einer 1:10 Verdünnung des Saftes. Im späteren Verlauf wurde der Saft aufgrund der geringeren Anthocyankonzentrationen unverdünnt injiziert. Die Quantifizierung erfolgte bei 520 nm, obwohl das Hauptanthocyan Pelargonidin-3-glucosid das Extinktionsmaximum bei 500 nm besitzt. Tests ergaben, dass die Messung auf der Schulter des Peaks nicht zu einem analytischen Fehler führt. Dabei ist zu beachten, dass auch die zur Kalibrierung verwendete Standardsub-

Ergebnisse

stanz bei 520 nm erfasst werden muss. Fünf originäre Anthocyane wurden mit Hilfe von Literaturangaben identifiziert. Einen Überblick gibt Tabelle 13.

Tabelle 13: Anthocyane in frischem Erdbeersaft der Sorte Korona

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	Cyanidin-3-glucosid	11,96	513	449	287	Aaby et al. (2007a)
2	Pelargonidin-3-glucosid	13,47	500	433	271	Shikov et al. (2008)
3	Pelargonidin-3-rutinosid	14,78	503	579	433, 271	Shikov et al. (2008)
4	Cyanidin-3-O-malonylglucosid	16,85	520	535	287	Shikov et al. (2008)
5	Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	18,27	503	519	433, 271	Aaby et al. (2007a)

Tabelle 14 zeigt die Konzentrationen der Hauptanthocyane und deren Veränderung über die verschiedenen Stufen der Verarbeitung der Erdbeeren der Sorte Korona zu Erdbeersaft.

Tabelle 14: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyanengehalte [mg/L]

Herstellung Erdbeersaft	Bucherpresse	Enzymierung	Filtration	Heißfüllung
Cyanidin-3-glucosid	17	16	14	14
Pelargonidin-3-glucosid	163	167	152	145
Pelargonidin-3-rutinosid	6	6	6	5
Cyanidin-3-O-malonylglucosid	4	4	4	3
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	47	48	44	41
Summe Anthocyane	237	241	218	208

Die Verluste an Anthocyanen während der Verarbeitung betreffen alle Verbindungen gleichermaßen, der größte Anteil entfällt jedoch auf das Hauptanthocyan Pelargonidin-3-glucosid. Trotz der Produkterwärmung auf 45 °C während der Verarbeitung ist der Verlust in Höhe von rund 12 % an Anthocyanen insgesamt als gering anzusehen.

3.2.1.2 Betrachtung der Kinetik bei Erdbeersaft 2009

Veränderung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane

Abbildung 27 zeigt den zeitlichen Verlauf der Monomerindices von Erdbeersaft des Jahres 2009 in Abhängigkeit der Lagerbedingungen.

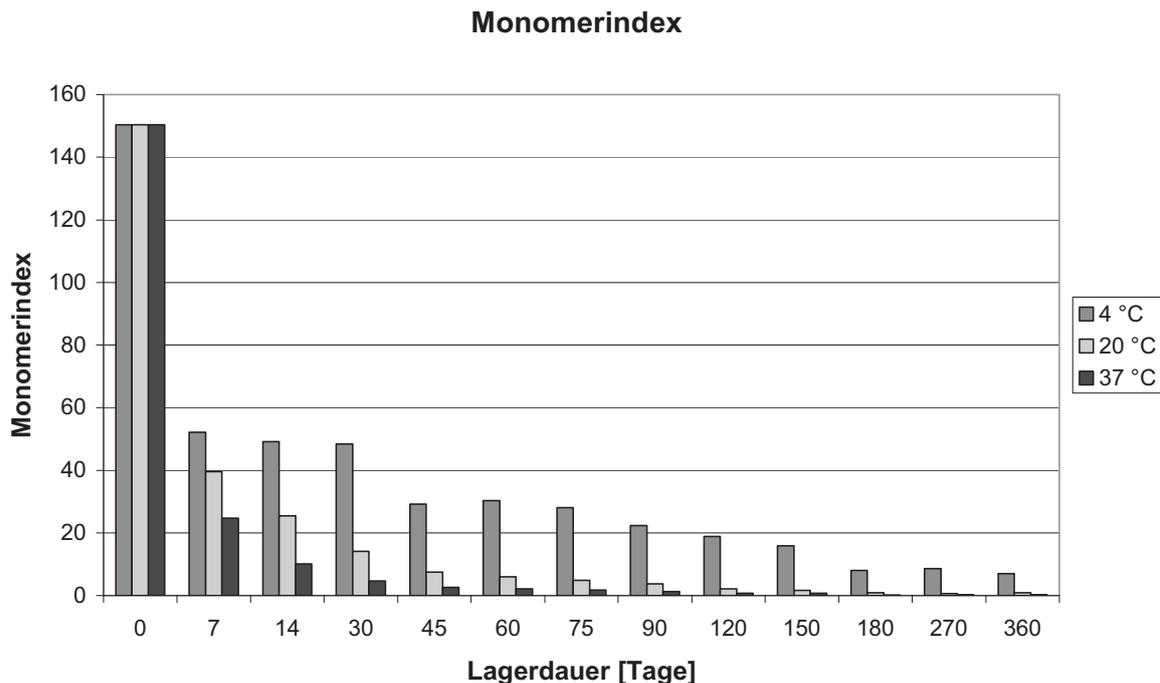


Abbildung 27: Veränderungen der Monomerindices bei Erdbeersaft 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Das beste Verhältnis von monomeren Anthocyanen zu polymeren Anthocyanen bis zum Ende der Lagerung von einem Jahr konnte bei Lagerung bei 4 °C beobachtet werden. Jedoch sind die Werte bereits nach etwas mehr als 30 Tagen auf sehr niedrigem Niveau. Bei 20 °C Lagertemperatur konnte vor allem in den ersten vier Wochen ein günstiges Verhältnis im Vergleich zur 37 °C Variante beobachtet werden. Im folgenden Verlauf erschien die Differenz zwischen Werten der beiden Lagertemperaturen nahezu irrelevant. Diese Beobachtung spiegelt sich in der Entwicklung des Anteils polymerer Anthocyane wieder, dargestellt in der folgenden Abbildung 28.

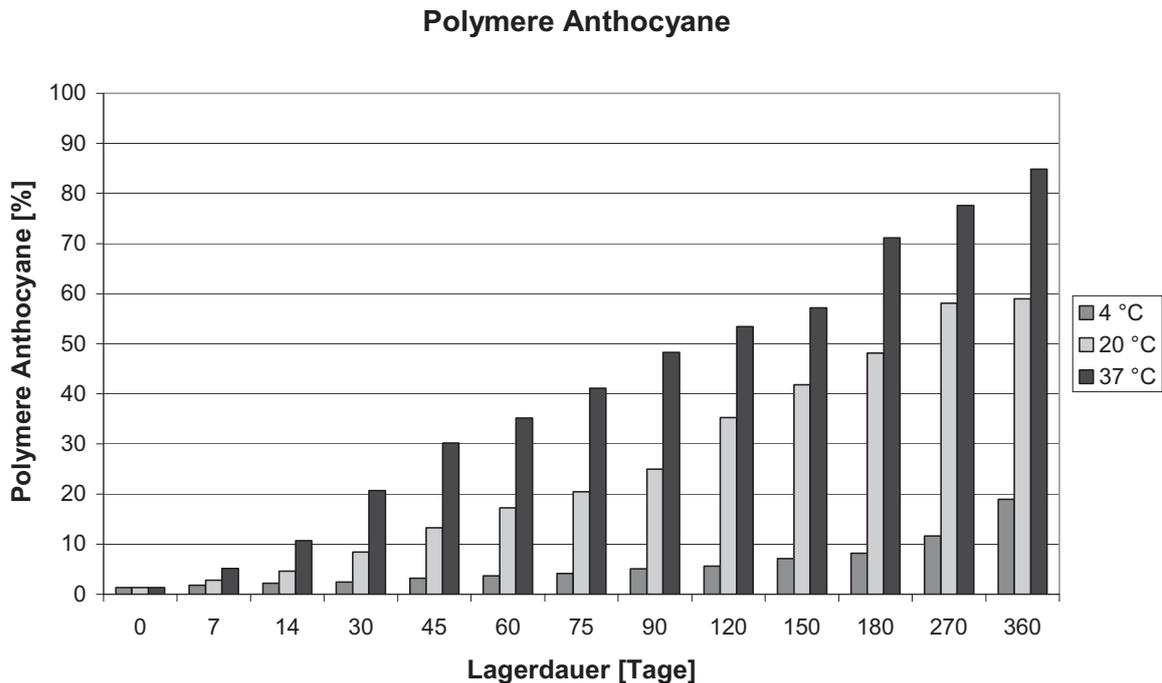


Abbildung 28: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Erdbeersaft 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Beginnend mit knapp 1 % polymeren Anthocyanen nach der Herstellung waren bei 4 °C Lagertemperatur nach Ablauf der Lagerdauer rund 20 % polymere Anthocyane im Saft enthalten. Bei 20 °C waren es bereits rund 60 %, bei 37 °C mehr als 80 %. Diese Werte entsprechen mit Ausnahme des Startwertes nahezu jenen von Brombeersaft. Der größte Anteil an monomeren Anthocyanen am Gesamtanthocyanengehalt konnte am Ende der Lagerdauer folglich bei 4 °C Lagertemperatur festgestellt werden, wobei nach sechs Monaten ein rascher Anstieg des bis dahin mit weniger als 10 % relativ geringen Anteils polymerer Anthocyane auf rund 20 % beobachtet werden konnte. Die Summe der Anthocyane in Erdbeersaft entsprach zu diesem Zeitpunkt 75 mg/L.

Veränderung des antioxidativen Potentials

Die durchgeführten Tests auf antioxidative Inhaltsstoffe zeigten auch bei Erdbeersaft der Sorte Korona eine über die Lagerung weitgehend stabile antioxidative Kapazität der Produkte. Die Ergebnisse zeigen die folgenden drei Abbildungen 29 bis 31.

Ergebnisse

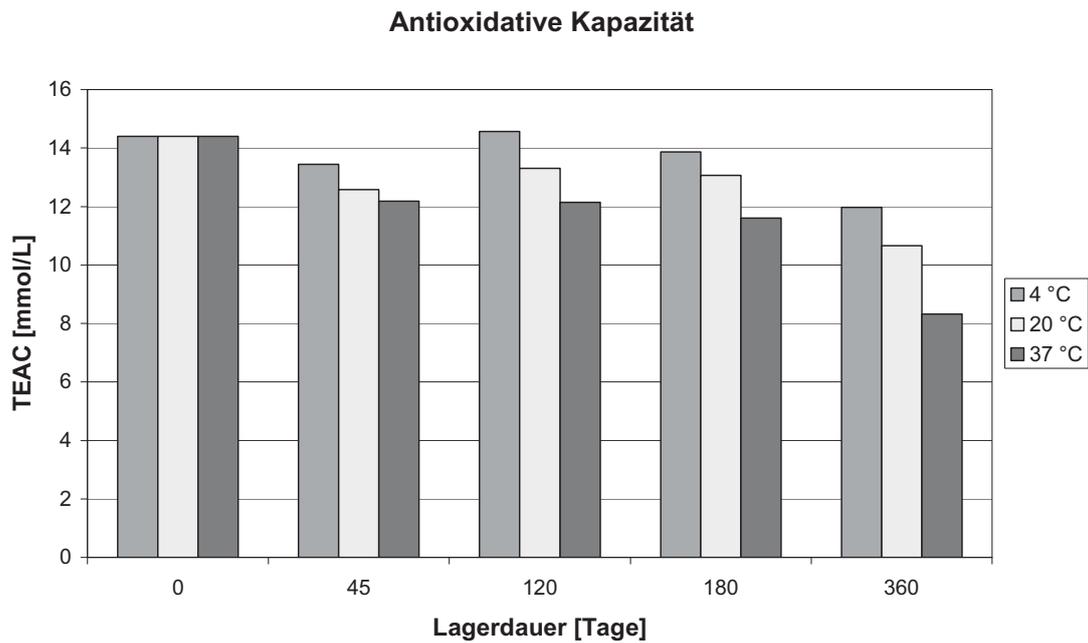


Abbildung 29: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeersaft über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

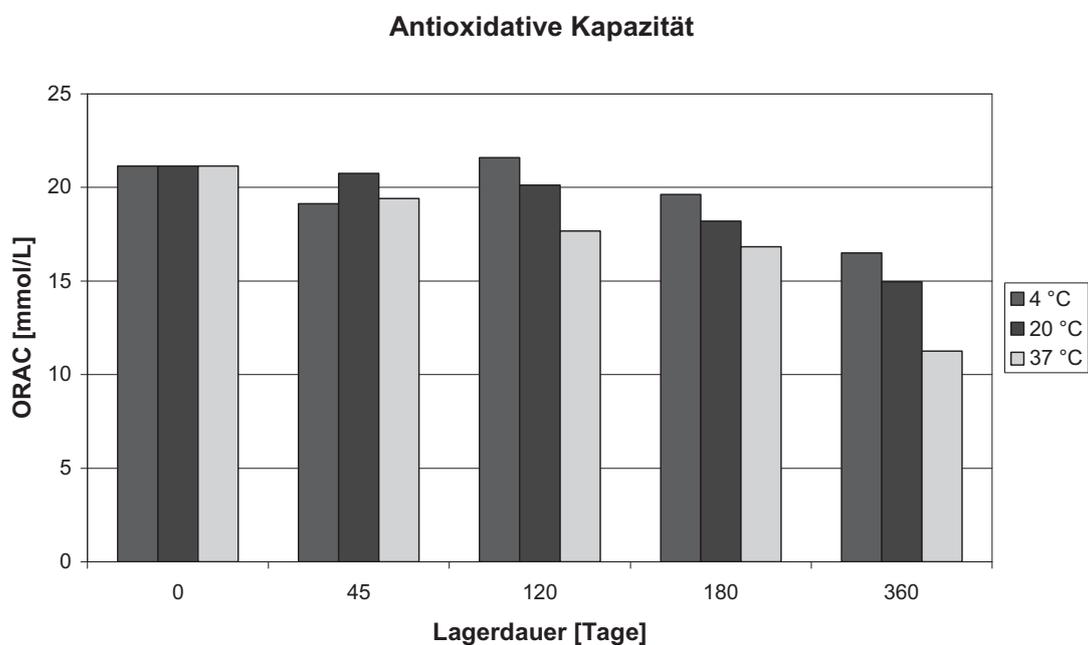


Abbildung 30: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeersaft über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

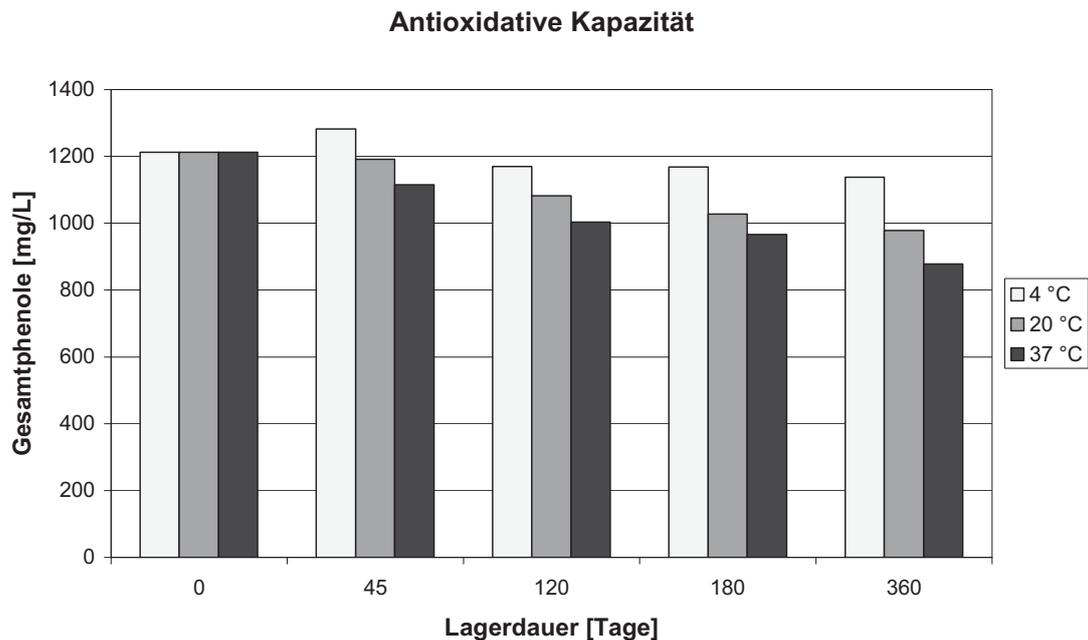


Abbildung 31: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Erdbeersaft über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Bei allen drei Tests ist eine Abnahme der antioxidativen Kapazität in Abhängigkeit der Lagertemperatur über die Zeit erkennbar. Die beste Stabilität wurde bei 4 °C Lagerung erzielt, die größten Verluste von bis zu 45 % des Ausgangspotentials traten bei 37 °C Lagerung bei TEAC und ORAC auf. Diese Beobachtungen unterscheiden sich deutlich von jenen der Lagerung von Brombeersaft, bei welchem auch bei höheren Temperaturen keine Verluste dieser Größenordnung aufgetreten sind.

Veränderung der farblosen Phenole

Die Ergebnisse der Analysen der einzelnen farblosen Phenole des Erdbeersaftes sowie deren Veränderungen während der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C werden in der folgenden Tabelle 15 gezeigt. Die Zuordnung der Substanzen erfolgte auf Basis der Arbeiten von Bonerz (2007) und Würth (2007).

Ergebnisse

Tabelle 15: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Erdbeersaft 2009 bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/L]

Erdbeersaft 2009	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
280 nm							
Gallussäure	4	5	3	5	4	4	7
Procyanidin Dimer B1	24	24	32	21	32	24	2
(+)-Catechin	18	10	12	12	11	13	4
Procyanidin Dimer B2	10	15	16	18	26	24	13
Ellagtannin	325	317	284	149	319	251	30
320 nm							
p-Cumaroyl-glucose	166	166	152	104	165	142	40
Cumaroyl-Zuckerester	20	18	13	4	16	10	0
Cumarsäure	17	19	26	55	19	32	84
360 nm							
Ellagsäurederivat	2	2	2	1	2	1	0
Ellagsäure	7	5	7	7	8	8	3
Quercetin-3-O-glucosid	1	1	2	2	1	2	1
Quercetin-3-O-glucuronid	12	10	9	8	10	9	5
Quercetin-3-O-rhamnosid	1	1	1	0	1	0	0
Kämpferol-3-O-glucuronid	1	1	1	1	1	1	1
Kämpferol-3-(2 ^G -malonylglucosid)	2	1	1	0	2	1	0
Summe	610	595	561	387	617	522	190

Während Cumarsäure bei 37 °C Lagertemperatur stark zunimmt, nehmen die Flavonolderivate (Quercetine und Kämpferole) ab. Sie bleiben bei 4 °C und 20 °C weitgehend stabil. Außerdem kommt es zu einem deutlichen Anstieg von HMF bei 37 °C Lagertemperatur (vgl. Tabelle 18, Seite 64). Diese Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen von Bonerz (2007).

Rasche Farbverluste im Zuge der Produktalterung treten insbesondere bei Erdbeererzeugnissen auf. Abbildung 32 zeigt die Kinetik der Anthocyane als Summenparameter (berechnet als Pelargonidin-3-glucosid) über einen Beobachtungszeitraum von zwölf Monaten bei Messung in dynamisch erfolgendem zeitlichen Abstand.

Kinetik Anthocyane Erdbeersaft 2009

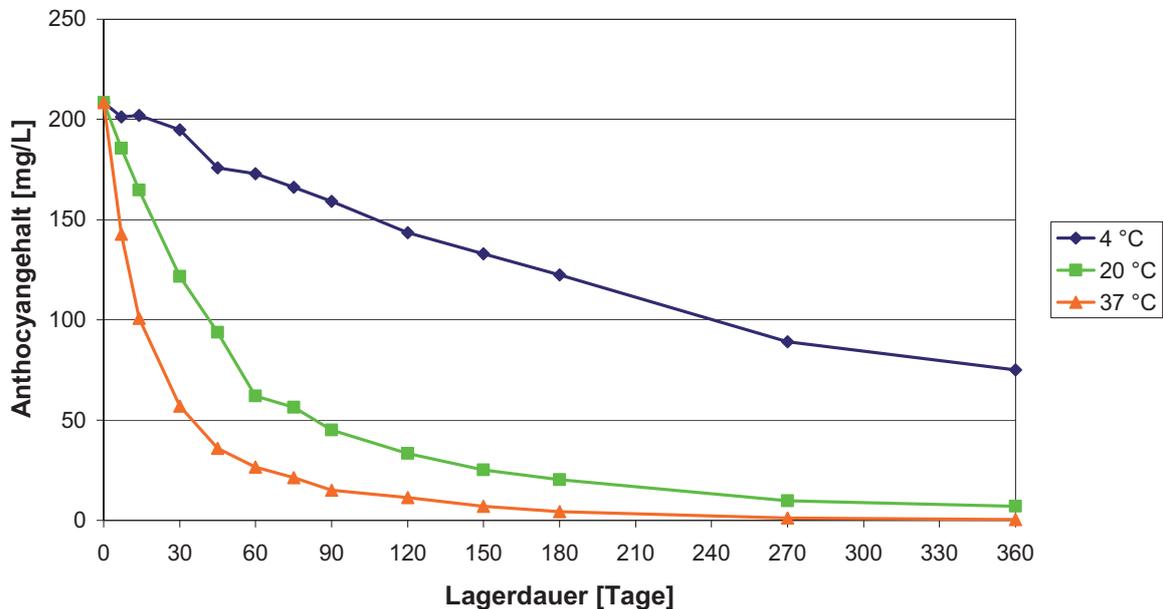


Abbildung 32: Kinetik der Anthocyane bei Erdbeersaft 2009

Die Lagerung des Erdbeersaftes bei 4 °C führte zur besten Retention der Anthocyane. Die Halbwertszeiten betragen bei 4 °C 233 Tage, bei 20 °C noch 60 Tage, bei 37 °C schließlich 15 Tage.

Tabelle 16: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C in Erdbeersaft 2009

Substanz	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
Cyanidin-3-glucosid	14	7	1	n.n.	5	Sp.	Sp.
Pelargonidin-3-glucosid	145	91	17	4	56	6	Sp.
Pelargonidin-3-rutinosid	5	3	1	n.n.	3	Sp.	n.n.
Cyanidin-3-O-malonylglucosid	3	2	Sp.	n.n.	1	n.n.	n.n.
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	41	20	1	n.n.	10	n.n.	n.n.
Summe Anthocyane	208	123	20	4	75	6	0

Die beste Retention für die Anthocyane wird bei Lagerung bei 4 °C erreicht. Selbst bei diesen optimalen Temperaturbedingungen kommt es jedoch zu einem Verlust an An-

thocyanen in Höhe von rund 41 % innerhalb der ersten sechs Monate, sowie rund 64 % innerhalb der ersten zwölf Monate nach der Herstellung. Das bei 20 °C gelagerte Produkt weist nach sechs Monaten Lagerdauer nur noch rund 10 % des Ausgangsanthocyanengehaltes auf (Tabelle 16).

Abbildung 33 zeigt einen zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeersaft aus dem Produktionsjahr 2009. Dabei konnten vier neue Alterungspigmente detektiert und via PDA- und MSⁿ-Spektren identifiziert werden.

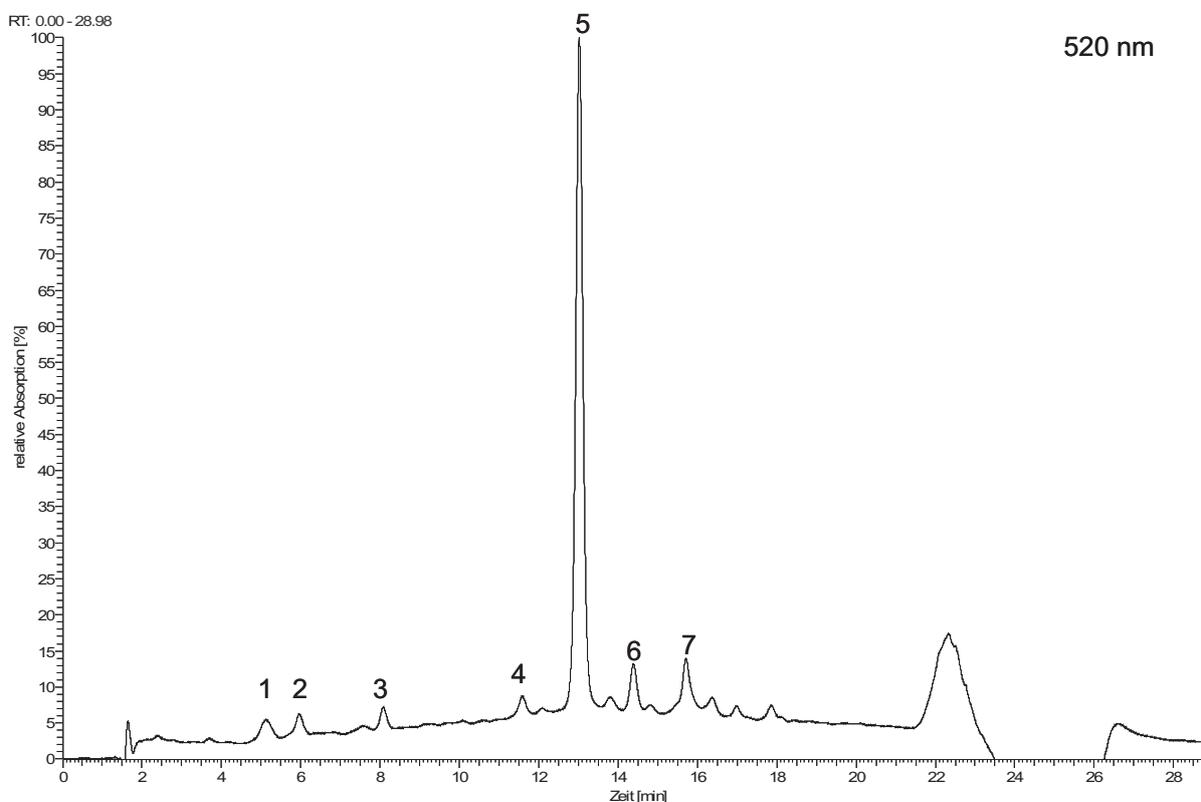


Abbildung 33: RP-HPLC Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeersaftes aus dem Jahr 2009. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 17.

Vier von sieben Anthocyanen konnten unter Verwendung von Literaturangaben anhand der UV-Vis und MSⁿ Daten identifiziert werden. Tabelle 17 zeigt die Substanzen und die zugehörigen Daten.



Ergebnisse

Tabelle 17: Anthocyane in gealtertem Erdbeersaft aus dem Jahr 2009

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt	5,06	510	343	329, 270	
2	unbekannt	5,98	502	675	349, 204	
3	unbekannt	8,13	505	705	543, 525	Aaby et al. (2007a)
4	Cyanidin-3-glucosid	11,59	513	449	287	Aaby et al. (2007a)
5	Pelargonidin-3-glucosid	13,00	500	433	271	Shikov et al. (2008)
6	Pelargonidin-3-rutinosid	14,40	503	579	433, 271	Shikov et al. (2008)
7	5-Carboxypyranopelargonidin-3-glucosid	15,73	489	501	339, 295	Aaby et al. (2007a)

Die Ergebnisse der RSK-Analysen des Erdbeersaftes zum Zeitpunkt der Herstellung im Vergleich mit den gelagerten Proben zeigt Tabelle 18.

Tabelle 18: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Erdbeersaftes aus dem Jahr 2009 nach 0, 6 und 12 Monaten

Parameter	Einheit	Nullprobe	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		Heißfüllung	4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
Leitfähigkeit	µS/cm	2910	3190	3200	3190	3180	3190	3200
Dichte	20/20	1,03257	1,03401	1,03408	1,03424	1,03405	1,03410	1,03424
Brix	°	8,01	8,43	8,43	8,44	8,43	8,43	8,44
Gesamtextrakt	g/L	84,50	88,10	88,40	88,60	88,41	88,40	88,61
zuckerfreier Extrakt	g/L	22,13	21,58	20,43	20,29	21,40	20,82	21,56
Glucose	g/L	20,81	22,25	24,47	30,11	22,27	26,71	31,41
Fructose	g/L	24,52	26,06	29,72	34,56	26,81	31,04	35,64
Saccharose	g/L	17,04	18,21	13,78	3,64	17,93	9,83	n.n.
Glucose/Fructose		0,85	0,85	0,82	0,87	0,83	0,86	0,88
pH-Wert		3,60	3,46	3,47	3,46	3,47	3,47	3,45
GS pH 7,0 WS	g/L	7,71	7,16	7,17	7,34	7,23	7,24	7,42
GS pH 8,1 CS	g/L	7,19	6,91	6,91	7,04	6,98	6,98	7,15
GS pH 8,1 ÄS	g/L	6,87	6,60	6,60	6,72	6,67	6,67	6,83
Ascorbinsäure	mg/L	228	191	153	127	185	142	90
flüchtige Säure	g/L	< 0,05	< 0,05	0,07	0,13	< 0,05	0,10	0,18
Ethanol	g/L	0,05	0,09	0,08	0,07	0,08	0,09	0,08
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	1,35	1,38	1,43	1,42	1,43	1,43	1,44
Citronensäure	g/L	6,49	6,66	6,73	6,66	6,58	6,55	6,55
Gesamtphenole	mg/L	1212	1169	1028	966	1138	979	878
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 10	48

Veränderungen zeigten sich beim Parameter flüchtige Säure, jedoch vor allem bei Hydroxymethylfurfural (HMF) durch einen Anstieg bei langer Lagerdauer bei 20 °C

und insbesondere 37 °C, sowie der Ascorbinsäure durch starke Abnahme, welche im Vergleich hierzu bei Brombeersaft über die Lagerung unverändert erschien. Die Saccharose invertierte über die Zeit, sodass Glucose und Fructose einen Anstieg zeigten, ihr Verhältnis aber konstant blieb. Alle anderen Parameter blieben innerhalb analytischer Schwankungen konstant.

3.2.1.3 Sensorik des Erdbeersaftes 2009

Die sensorische Bewertung erfolgte wie bei den Brombeersäften. Die zu bewertenden Brombeersäfte (ERDS) nach sechs (06) und zwölf (12) Monaten Lagerung bei 4 °C (04), 20 °C (20) und 37 °C (37) wurden gemeinsam mit der frischen, bei der Herstellung des Saftes gewonnenen Probe (ERDS00) verkostet. Für Farbe, Geruch und Geschmack ergaben sich folgende Ergebnisse (Abbildung 34 bis 36).

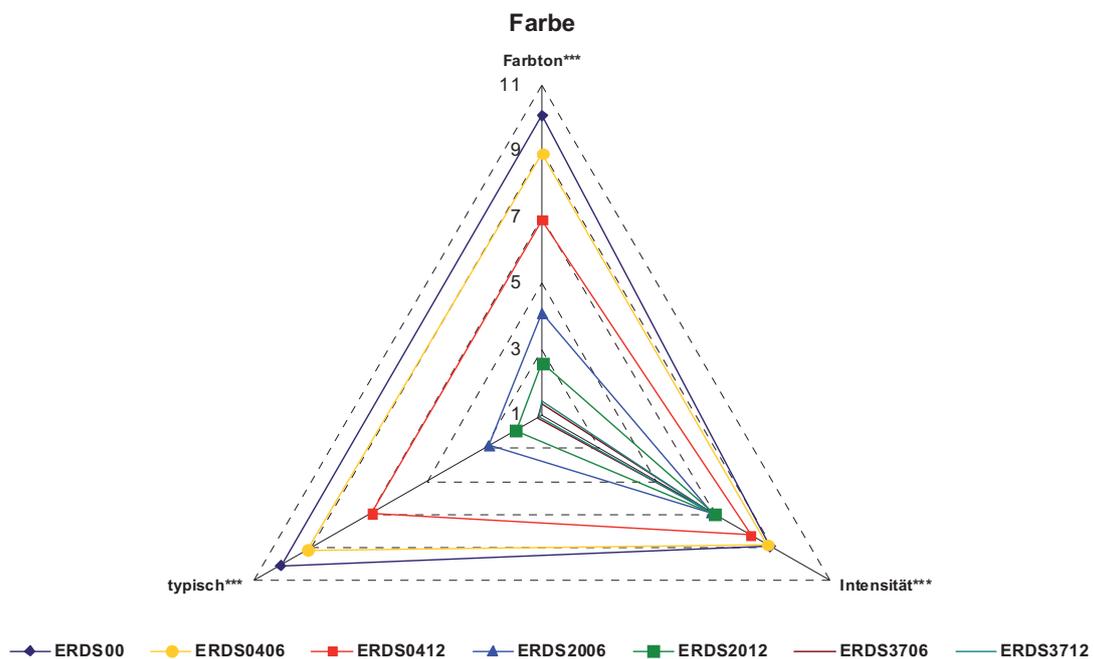


Abbildung 34: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Farbe des Erdbeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Ergebnisse

Die angegebenen Signifikanzniveaus entsprechen einem 95 % Konfidenzintervall bei *, 99 % bei ** und 99,9 % bei ***. Auch bei der sensorischen Bewertung der Erdbeersäfte zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Produkteigenschaften von der Lagertemperatur. Die farbliche Bewertung, insbesondere Farbton und Typizität, zeigte auch bei Erdbeersaft ein exaktes Abbild der zu erwartenden qualitativen Bewertung auf Basis der vorliegenden chemischen Analysendaten.

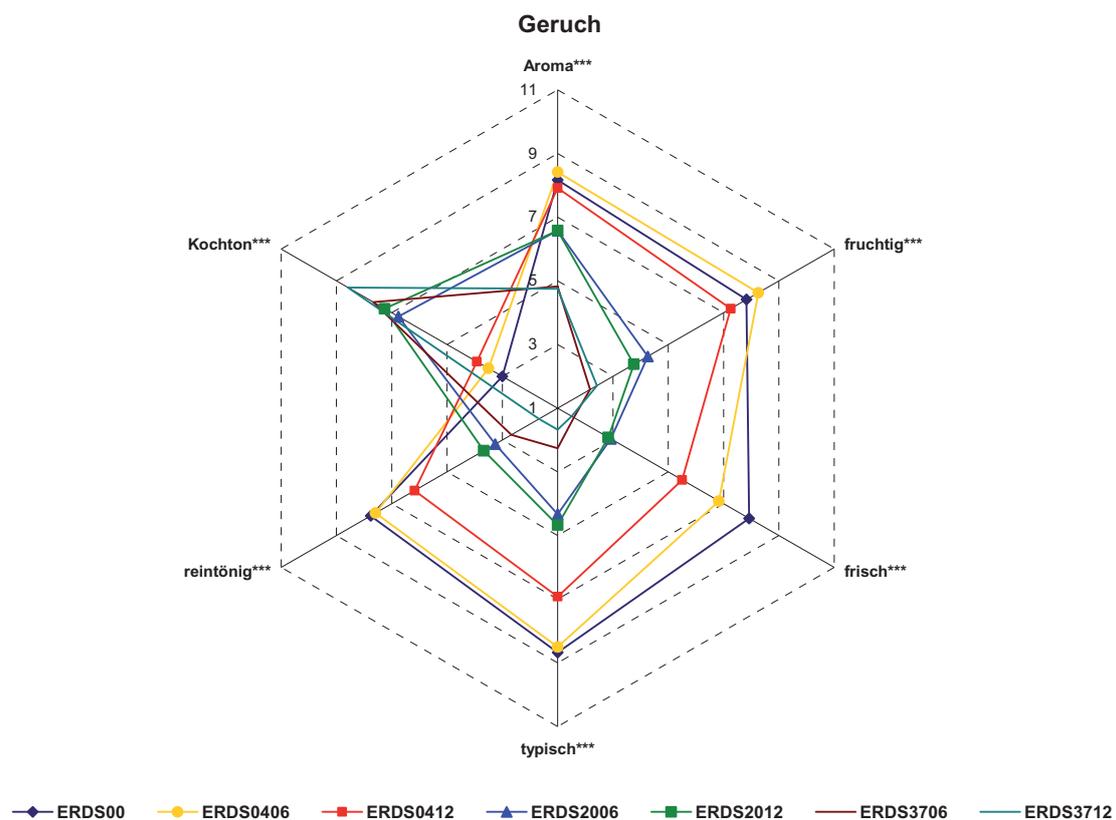


Abbildung 35: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geruch des Erdbeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Die besten Bewertungen erzielten die Kontrolle sowie die bei 4 °C gelagerten Produkte. Vor allem in Fruchtigkeit und Frische, sowie beim Attribut Kochton, wurde ein großer Abstand der kühl gelagerten zu den wärmer gelagerten Varianten deutlich.

Ergebnisse

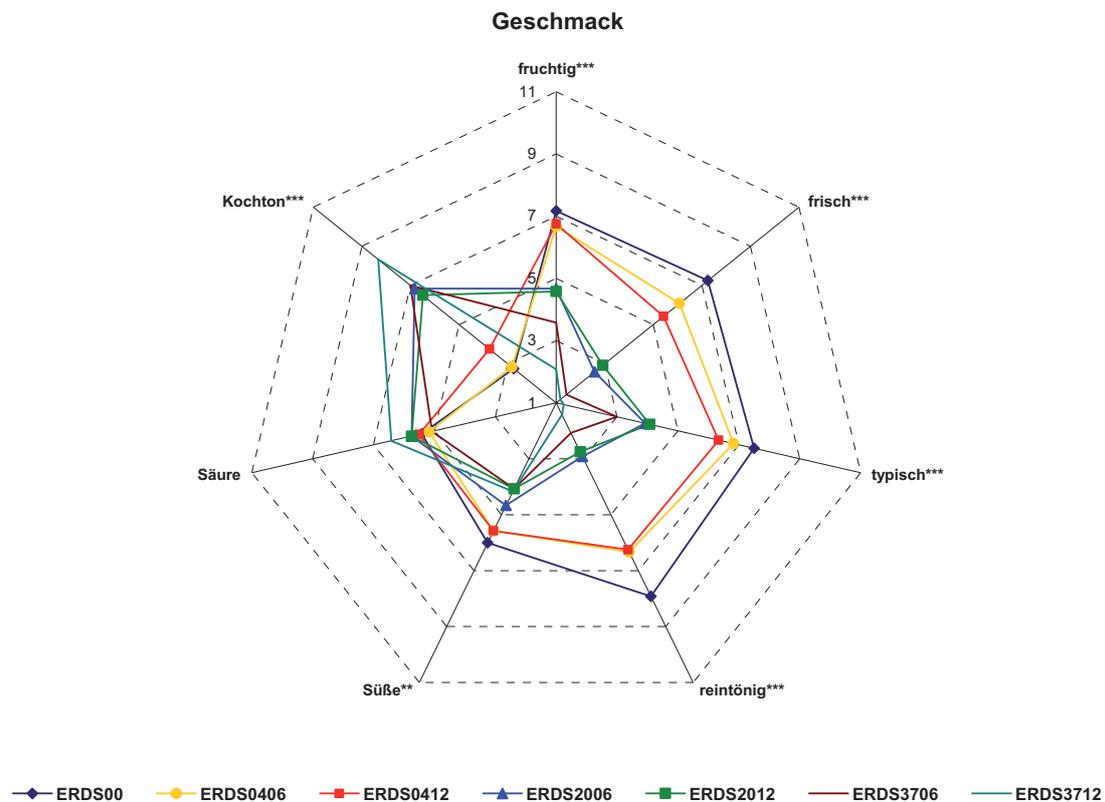


Abbildung 36: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geschmack des Erdbeersaftes nach sechs und zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Die Frische wurde vor allem beim Parameter Geschmack als charakteristisch erfasst, ebenso die Reintönigkeit und Typizität. Der Süßeindruck wurde stark unterschiedlich für die einzelnen Produkte bewertet und das Attribut erwies sich bei 99 % Konfidenzintervall als signifikant. Der Zusammenhang wird durch die Analysenergebnisse im Bereich der Zuckeruntersuchung gestützt, da bei den Erdbeersäften die Inversion von Saccharose zu Glucose und Fructose beobachtet werden konnte. Da alle drei Zucker unterschiedliche geschmackliche Wirkung haben, ergibt sich in der Sensorik eine entsprechend andere Produktwahrnehmung. Geschmacklich überzeugen konnten jedoch nur die Kontrolle sowie die relativ kühl bei 4 °C gelagerten Proben.



Ergebnisse

3.2.2 Verarbeitung und Kinetik Erdbeerpüree 2009

Bei der Herstellung des Pürees wurden nach der Zerkleinerung per Seexpumpe, der Passiermaschine, sowie Hochdruckhomogenisator, Supratoneinheit (Kolloidmühle) und Heißfüllung Proben für spätere Analysen entnommen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 19.

Tabelle 19: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2009

Erdbeerpüree 2009	Einheit	Seexp.	Passierma.	Supraton	Homo.	Heißfüllung
Monomerindex		25,3	29,7	44,6	43,2	31,3
polymere Anthocyane	%	3,2	2,1	2,0	2,0	2,4
TEAC	mmol/kg	21,7	18,9	17,8	20,5	20,9
ORAC	mmol/kg	35,0	33,5	31,7	31,6	32,0
Phenole	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	130
Anthocyane	mg/kg	337	339	329	322	294
CIE L*a*b*						
L*		33,64	34,39	32,54	34,89	33,80
a*		23,36	23,41	21,29	23,44	21,96
b*		13,31	13,08	12,26	13,52	12,06
Hue Angle		29,67	29,18	29,93	29,98	28,77
Chroma		26,88	26,81	24,56	27,06	25,05
Akzeptanzfaktor		0,79	0,80	0,71	0,78	0,76
RSK:						
Leitfähigkeit	µS/cm	n.b.	n.b.	n.b.	3100	3210
Dichte	20/20	1,03677	1,03689	1,03665	1,03570	1,03740
Brix	°	9,00	9,02	8,97	8,92	9,16
Gesamtextrakt	g/L	95,40	95,60	95,10	92,07	96,91
zuckerfreier Extrakt	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	22,87	25,03
Glucose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	22,60	22,75
Fructose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	26,20	27,65
Saccharose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	20,40	21,48
Glucose/Fructose		n.b.	n.b.	n.b.	0,86	0,82
pH-Wert		3,43	3,49	3,42	3,42	3,49
GS pH 7,0 WS	g/L	7,42	7,80	7,66	7,52	7,35
GS pH 8,1 CS	g/L	7,21	7,24	7,28	7,55	7,22
GS pH 8,1 ÄS	g/L	6,88	6,92	6,95	7,22	6,90
Ascorbinsäure	mg/L	247	157	187	197	235
flüchtige Säure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,05	< 0,05
Ethanol	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	0,07	0,05
L-Milchsäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	1,49	1,52
Citronensäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	7,11	7,18
Gesamtphenole	mg/kg	2123	1910	1788	1700	1588
HMF	mg/L	16	15	15	< 10	< 10

Beim Vergleich Supratoneinheit und Hochdruckhomogenisator zeigt sich ein geringer Unterschied in den Farbnuancen. Dabei liegt nach der Hochdruckhomogenisation ein Produkt mit einem im Vergleich zum vorhergehenden Arbeitsschritt (Passiermaschine) unveränderten a^* Wert vor, welcher beim Produkt der Supratoneinheit leicht verringert erscheint. Dies wirkt sich auch auf den Akzeptanzfaktor aus, der bei der Hochdruckhomogenisation höher ist. Beim Püree erfolgt die Freisetzung der Anthocyane erst im Zuge der feinen Zerkleinerung der Fruchtbestandteile auf der Ebene der Homogenisation. Dies zeigt sich im Verlauf des Monomerindex, welcher auf den Stufen Hochdruckhomogenisation und Supratoneinheit die höchsten Werte bei zeitgleich geringen Anteilen polymerer Anthocyane aufweist. Das antioxidative Potential des Pürees erscheint bei den Tests ORAC und TEAC nahezu unverändert, bei den Gesamtphenolen tritt jedoch eine deutliche Abnahme auf. Beim Parameter HMF erscheinen die höchsten Konzentrationen im Zuge der ersten Verarbeitungsschritte, bei welchen Wartezeiten und die Verarbeitungstemperatur eine wichtige Rolle spielen. Der Verlust an Anthocyanen ist mit rund 13 % über alle Stufen hinweg als sehr gering anzusehen.

Die Veränderungen der antioxidativen Kapazität TEAC und ORAC, je berechnet als Troloxäquivalente, Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, berechnet als wasserfreies Catechin, sowie die Summe der Anthocyane per HPLC-MS, berechnet als Pelargonidin-3-glucosid, von Erdbeerpüree des Jahres 2009 nach den einzelnen Verarbeitungsstufen zeigt Abbildung 37.

Antioxidative Kapazität und Anthocyane Herstellung Erdbeerpüree 2009

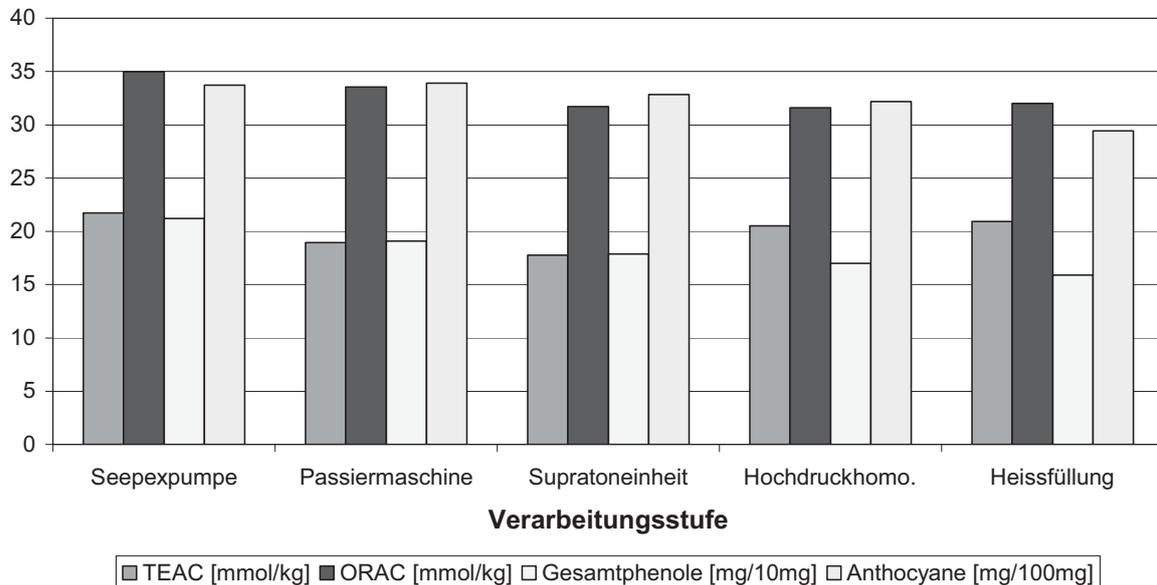


Abbildung 37: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Erdbeerpüree 2009

Die Pürees nach Supratoneinheit oder Hochdruckhomogenisation unterscheiden sich kaum. Die qualitativen Unterschiede zwischen einem hitzebehandelten und einem frischen Püree sind im Vergleich zu den Unterschieden bei der Erdbeersaftherstellung sehr gering. Der Verlust an Phenolen mit rund 25 % im Zuge der Verarbeitung muss jedoch in Kauf genommen werden. Bei der Saftherstellung tritt hingegen kein solcher Effekt auf. Es ist jedoch zu beachten, dass bei der Entsaftung eine geringere Extraktion des Pressrückstandes auftritt als bei der Püreeherstellung und somit phenolische Verbindungen eher im Presskuchen zu finden sind als im fertigen Saft.

Unterschiede zeigen sich auch im Verlauf des Ascorbinsäuregehaltes. Bei Püree bleibt die Konzentration von der Rohware zum Endprodukt nahezu unverändert, beim Saft hingegen treten starke Verluste auf.

3.2.2.1 Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung

Identifizierung der Anthocyane

Die Quantifizierung der Anthocyanverbindungen erfolgte als Pelargonidin-3-glucosid. Folgende originäre Anthocyane konnten mittels HPLC-MSⁿ analysiert und unter Verwendung einschlägiger Literatur identifiziert werden. Abbildung 38 zeigt ein frisches Erdbeerpüree nach der Hochdruckhomogenisation. Die thermische Belastung ist durch die Erwärmung des Pürees im Zuge der Verarbeitung auf 40 °C als gering anzusehen, da noch keine Pasteurisation erfolgte.

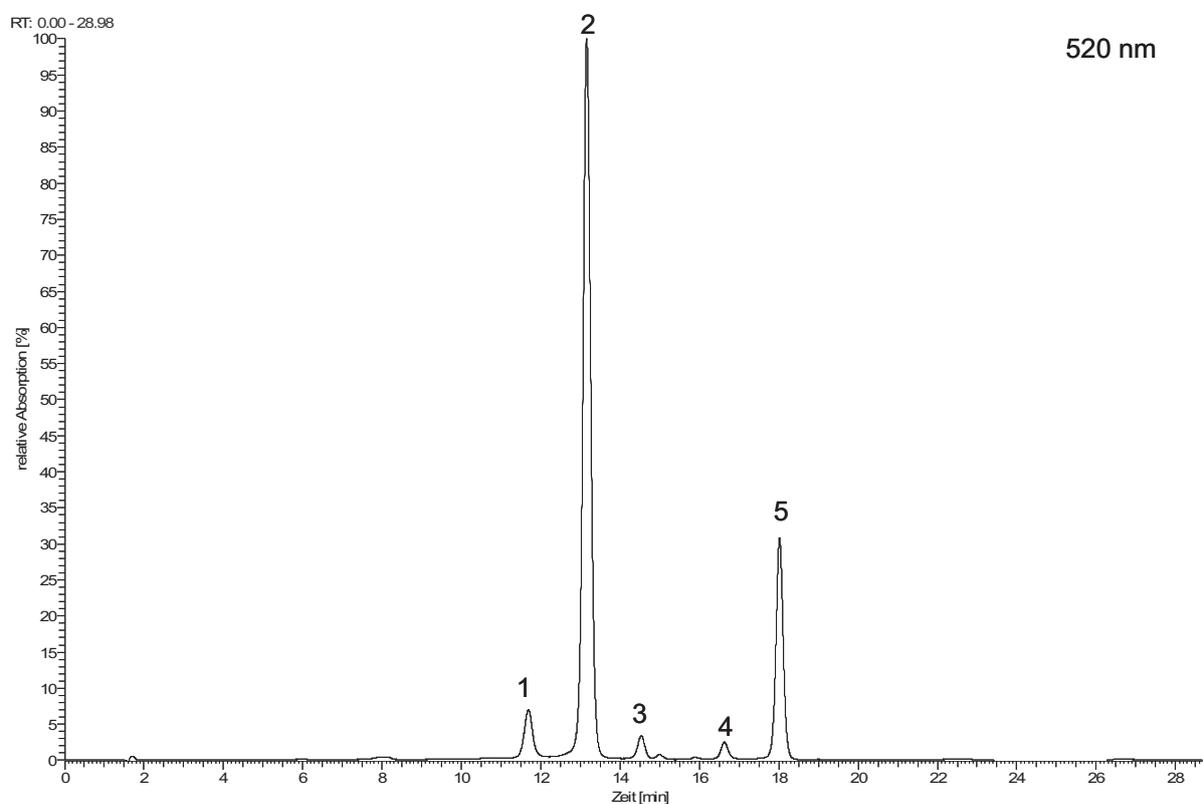


Abbildung 38: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Erdbeerpürees der Sorte Korona. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 20.

Der Extrakt des Erdbeerpürees konnte ohne weitere Verdünnung analysiert werden. Durch die Extraktion erfolgte bereits eine 1:5 Verdünnung. Die Zusammensetzung entspricht jener des Saftes, wobei die auftretenden Konzentrationen im Püree höher sind

als im Saft. Fünf originäre Anthocyane konnten unter Verwendung von Literaturangaben mittels UV-VIS und MSⁿ Daten identifiziert werden (Tabelle 20).

Tabelle 20: Anthocyane in frischem Erdbeerpüree der Sorte Korona

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	Cyanidin-3-glucosid	11,51	513	449	287	Aaby et al. (2007a)
2	Pelargonidin-3-glucosid	12,98	500	433	271	Shikov et al. (2008)
3	Pelargonidin-3-rutinosid	14,35	503	579	433, 271	Shikov et al. (2008)
4	Cyanidin-3-O-malonylglucosid	16,49	520	535	287	Shikov et al. (2008)
5	Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	17,88	503	519	433, 271	Aaby et al. (2007a)

Die detektierten Konzentrationen der einzelnen Anthocyane während der einzelnen Verarbeitungsstufen zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/kg]

Herstellung Erdbeerpüree 2009	Seepexp.	Passierma.	Supraton	Homo.	Heißfüllung
Cyanidin-3-glucosid	18	18	18	17	16
Pelargonidin-3-glucosid	238	239	232	227	210
Pelargonidin-3-rutinosid	8	8	8	7	7
Cyanidin-3-O-malonylglucosid	5	5	5	5	5
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	69	68	66	64	56
Summe Anthocyane	338	338	329	320	294

Die stärksten Verluste an Anthocyanen treten bei Pelargonidin-3-glucosid und Pelargonidin-3-O-malonylglucosid auf. Trotz Wärmebelastung bei der Heißfüllung des Pürees traten im Vergleich zur Saffherstellung nur geringe Verluste an Anthocyanen auf.

3.2.2.2 Betrachtung der Kinetik bei Erdbeerpüree 2009

Veränderung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane

Abbildung 39 zeigt den Einfluss der Lagerung auf die Monomerindices von Erdbeerpüree. Dabei zeigt sich insbesondere eine rasche Abnahme bei hohen Lagertemperaturen.

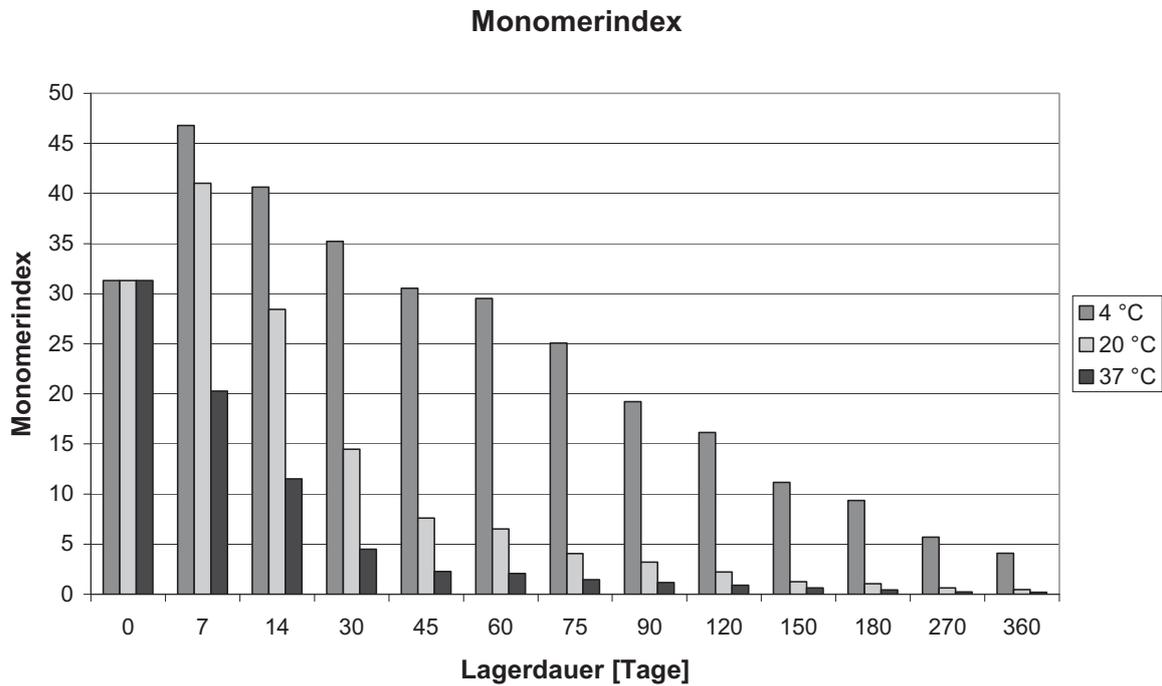


Abbildung 39: Veränderungen der Monomerindices bei Erdbeerpüree 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Das beste Verhältnis von monomeren Anthocyanen zu polymeren Anthocyanen konnte bei 4 °C und 20 °C in den ersten 14 Tagen der Lagerung beobachtet werden. Danach zeigte lediglich die 4 °C Lagervariante bis zu vier Monaten nach der Herstellung noch gute Werte. Bei 20 °C Lagertemperatur konnte vor allem in den ersten 30 Tagen ein günstiges Verhältnis im Vergleich zur 37 °C Variante beobachtet werden. Im weiteren Verlauf zeigten beide Varianten jedoch keine entsprechenden Resultate mehr.

Diese Beobachtung spiegelte sich auch in der Entwicklung des Anteils polymerer Anthocyane wider, dargestellt in Abbildung 40.

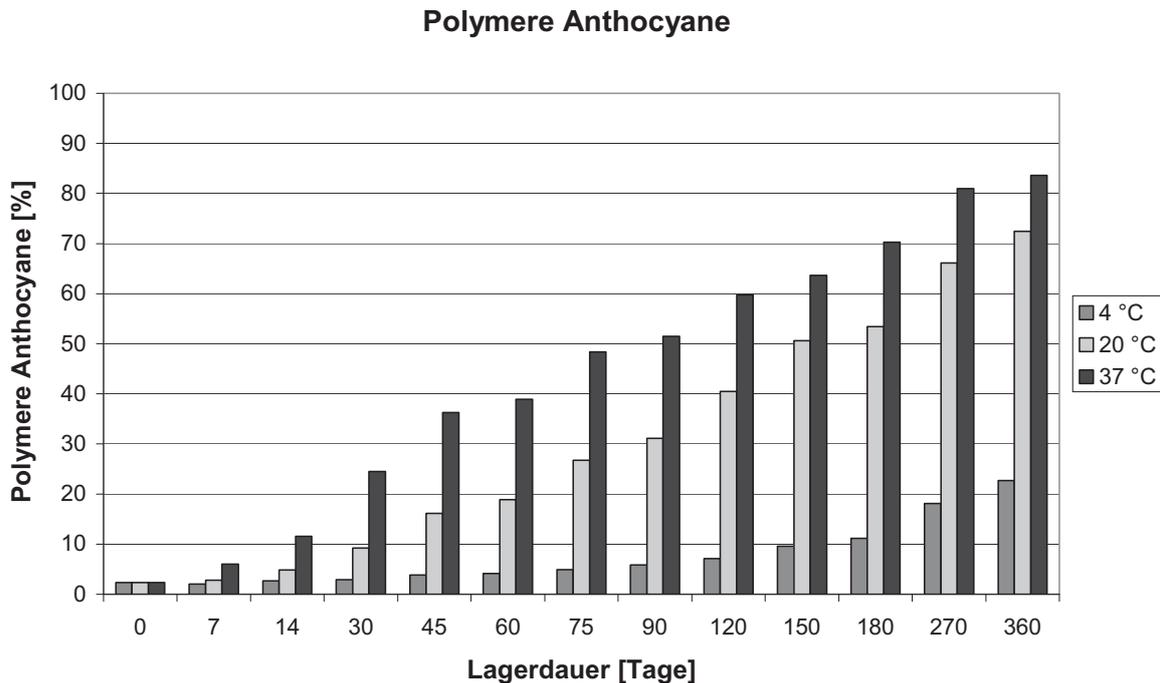


Abbildung 40: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Erdbeerpüree 2009 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Ausgehend von knapp 2 %igem Anteil polymerer Anthocyane nach der Herstellung waren bei 4 °C Lagertemperatur nach Ablauf der Lagerdauer etwas mehr als 20 % polymere Anthocyane im Püree enthalten. Bei 20 °C waren es bereits etwas mehr als 70 %, bei 37 °C mehr als 80 %. Der größte Anteil monomerer Anthocyane am Gesamtanthocyanengehalt konnte am Ende der Lagerdauer bei 4 °C Lagertemperatur beobachtet werden, wobei die Summe der Anthocyane in diesem Produkt zu diesem Zeitpunkt 137 mg/kg entsprach und der Gehalt des Saftes mit 75 mg/L selbst unter Berücksichtigung der Dichte deutlich übertroffen wird. Auch hier konnte nach ca. sechs Monaten Lagerdauer ein vergleichsweise rascher Anstieg der polymeren Anthocyane von bis dahin geringem Niveau von unter 10 % auf über 20 % beobachtet werden.

Veränderung des antioxidativen Potentials

Die Ergebnisse der Tests auf antioxidative Inhaltsstoffe während der Lagerung des Erdbeerpürees zeigen die nachfolgenden Abbildungen 41 bis 43.

Ergebnisse

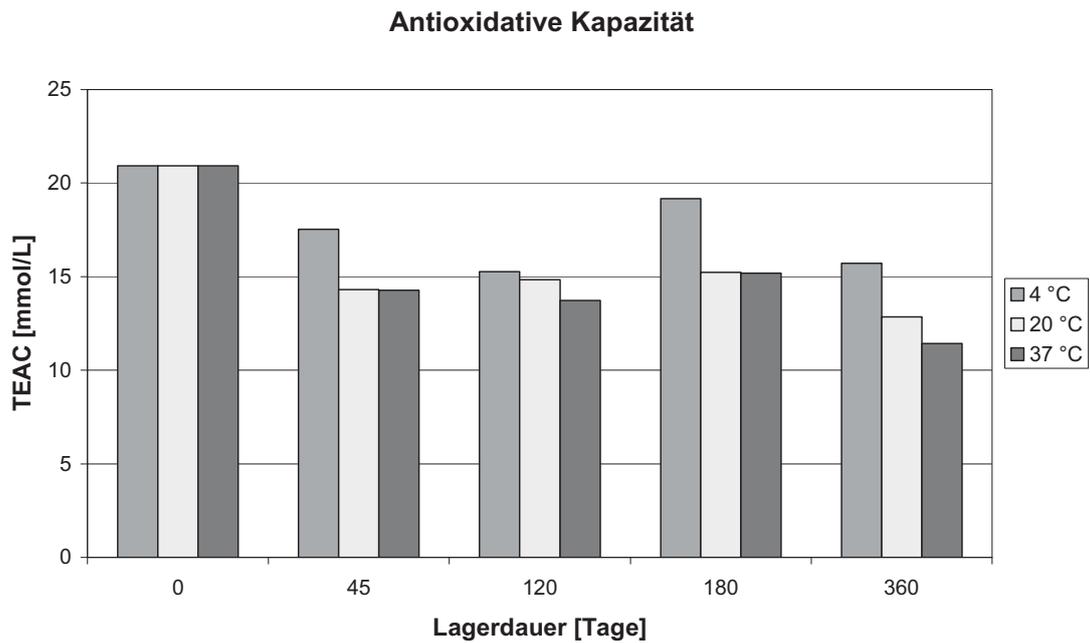


Abbildung 41: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

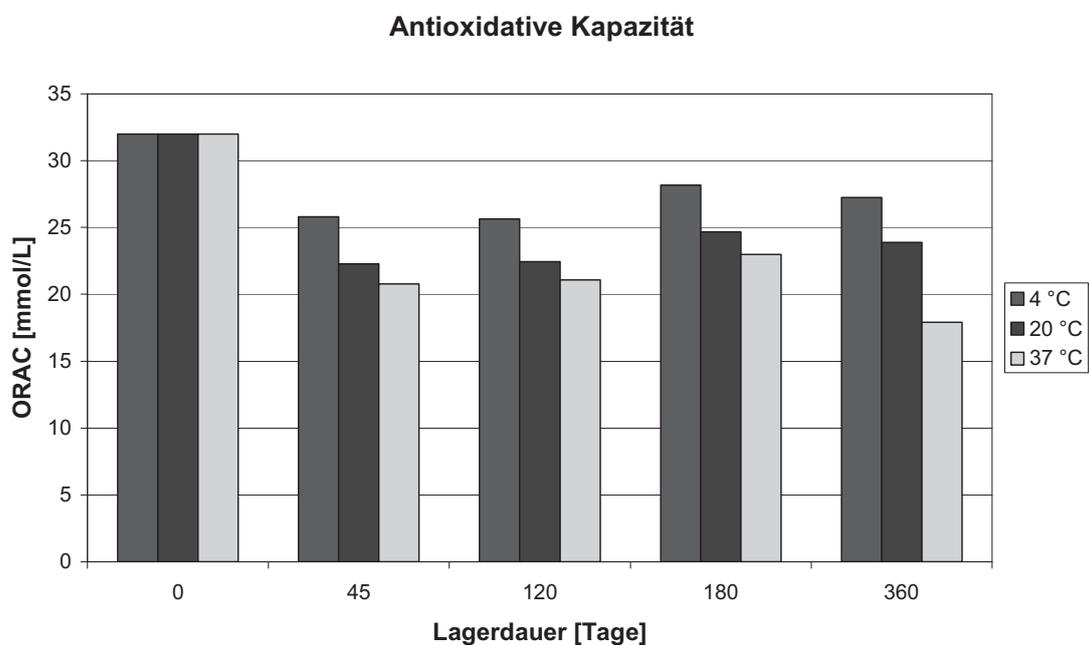


Abbildung 42: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

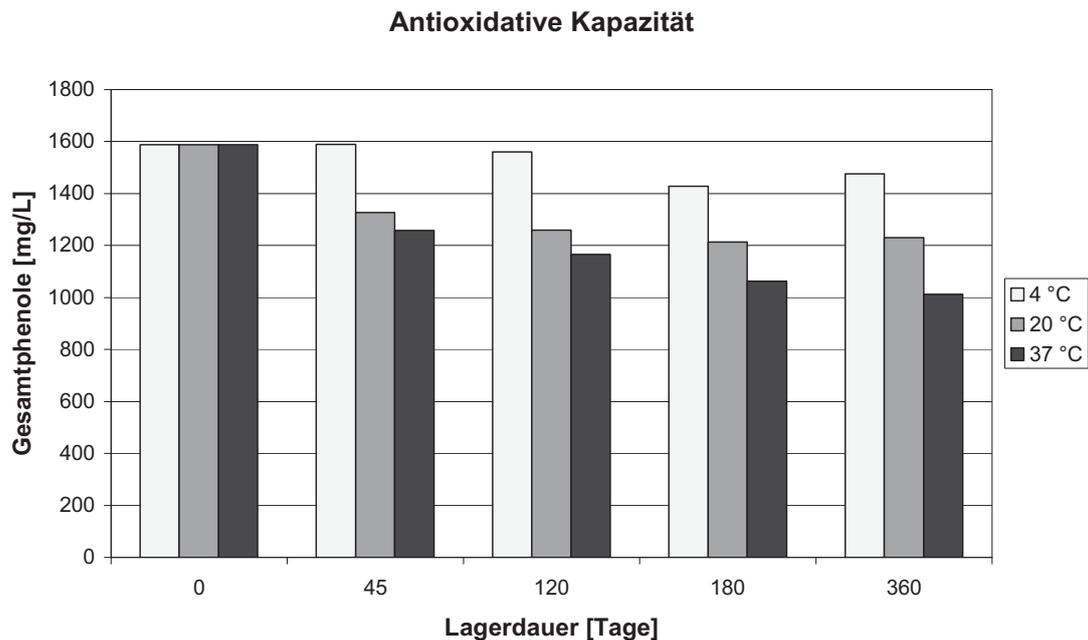


Abbildung 43: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Erdbeerpüree über ein Jahr Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Alle drei Tests zeigten eine bei zunehmender Temperatur stärker ausgeprägte Abnahme der antioxidativen Kapazität über die Lagerdauer. Besonders deutlich wurde dies bei den Gesamtphenolen.

Veränderung der farblosen Phenole

Die Ergebnisse der Analysen der einzelnen Polyphenole des Erdbeerpürees sowie deren Veränderungen während der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C werden in der folgenden Tabelle 22 präsentiert. Die Zuordnung der Substanzen erfolgte auf Basis der Arbeiten von Bonerz (2007) und Würth (2007).

Ergebnisse

Tabelle 22: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Erdbeerpüree 2009 bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/kg]

Erdbeerpüree 2009	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
280 nm							
Gallussäure	4	5	4	6	2	3	15
Procyanidin Dimer B1	20	15	24	18	28	16	13
(+)-Catechin	17	4	5	5	2	4	2
Procyanidin Dimer B2	14	15	21	26	15	21	25
Ellagtannin	364	347	306	146	338	224	24
320 nm							
p-Cumaroyl-glucose	138	143	131	80	153	116	24
Cumaroyl-Zuckerester	35	27	26	12	20	14	0
Cumarsäure	18	18	29	65	18	48	102
360 nm							
Ellagsäurederivat	0	3	2	0	3	2	0
Ellagsäure	21	39	36	45	35	38	55
Quercetin-3-O-glucosid	2	2	2	2	2	2	2
Quercetin-3-O-glucuronid	17	17	16	14	16	15	10
Quercetin-3-O-rhamnosid	0	0	0	0	0	0	0
Kämpferol-3-O-glucuronid	11	2	3	2	2	2	2
Kämpferol-3-(2 ^G -malonylglucosid)	2	2	1	0	2	0	0
Summe	663	639	606	421	636	505	274

Während auch bei Erdbeerpüree Cumarsäure bei 37 °C Lagertemperatur stark zunimmt, nehmen die Flavonolderivate (Quercetine und Kämpferole) ab. Sie bleiben bei 4 °C stabil, bereits bei 20 °C kommt es bei Püree im Gegensatz zu Saft bereits zu Verlusten in Höhe von rund 24 % der Ausgangskonzentration an Phenolen. Außerdem kommt es zu einem deutlichen Anstieg von HMF bei 37 °C Lagertemperatur (vgl. Tabelle 25, Seite 80). Diese Ergebnisse bestätigen erneut die Beobachtungen von Bonerz (2007).

Die Kinetik der Anthocyane als Summenparameter bei Erdbeerpüree über einen Beobachtungszeitraum von zwölf Monaten bei Messung in dynamischem Abstand zeigt die folgende Abbildung 44.

Kinetik Anthocyane Erdbeerpüree 2009

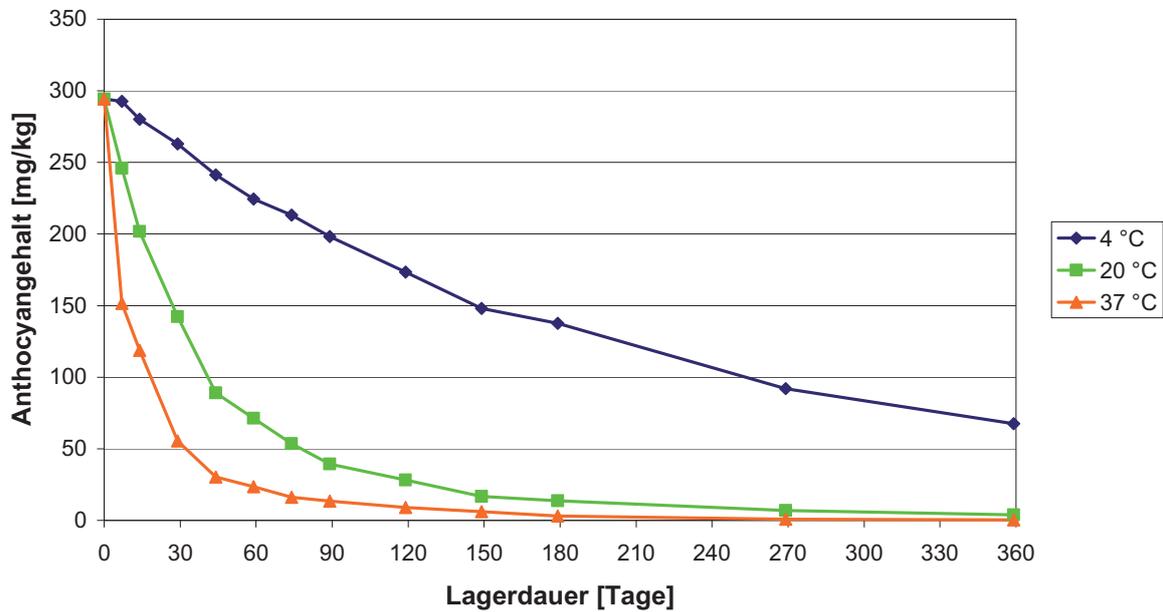


Abbildung 44: Kinetik der Anthocyane bei Erdbeerpüree 2009

Die beste Retention der Anthocyane lag auch hier bei 4 °C. Die Halbwertszeit betrug bei diesen Lagerbedingungen 163 Tage, bei Lagerung in Gegenwart von 20 °C betrug sie noch 47 Tage, bei 37 °C noch elf Tage.

Auftretende Veränderungen bei einzelnen Anthocyanen im Verlauf der Lagerung zeigt folgende Tabelle 23.

Tabelle 23: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C , 20 °C und 37 °C bei Erdbeerpüree 2009 [mg/kg]

Substanz	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
Cyanidin-3-glucosid	16	9	Sp.	Sp.	4	Sp.	n.n.
Pelargonidin-3-glucosid	210	99	11	2	49	3	Sp.
Pelargonidin-3-rutinosid	7	4	1	Sp.	2	Sp.	n.n.
Cyanidin-3-O-malonylglucosid	5	3	Sp.	Sp.	2	Sp.	n.n.
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	56	23	1	n.n.	10	Sp.	n.n.
Summe Anthocyane	294	138	13	2	67	3	Sp.

Ergebnisse

Pelargonidin- und Cyanidinverbindungen werden sehr schnell abgebaut. Kühlung bei 4 °C verlangsamt den Prozess deutlich, jedoch ist das Produkt nach zwölf Monaten Lagerung für den Verbraucher wenig ansprechend. Fast 80 % der Anthocyane sind zu diesem Zeitpunkt bereits abgebaut, das Produkt erscheint deutlich braun.

Das Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeerpürees der Sorte Korona zeigt Abbildung 45. Es konnten fünf neue Alterungspigmente detektiert und mittels PDA- und MSⁿ-Spektren charakterisiert werden.

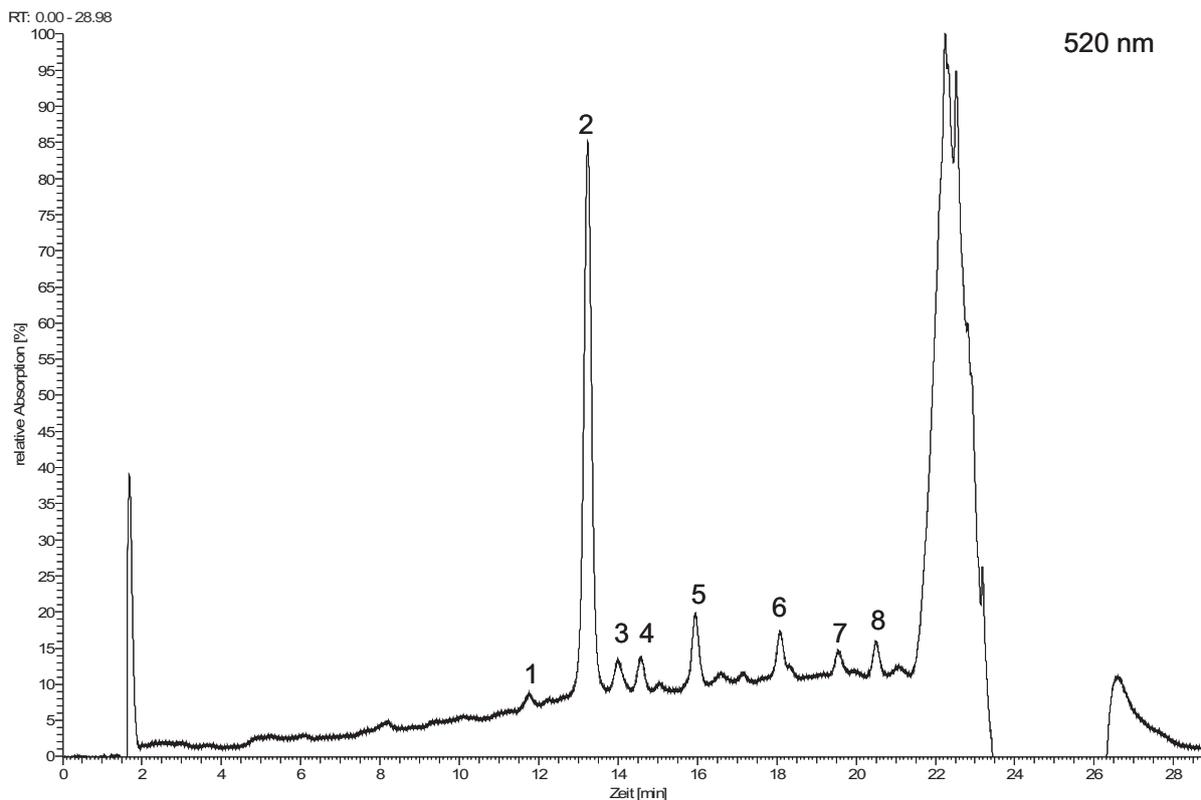


Abbildung 45: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeerpürees der Sorte Korona. Peak-Nummerierung in Tabelle 24.

Vier der acht detektierten Anthocyane konnten mittels Literaturdaten identifiziert werden. Eine Übersicht gibt Tabelle 24. Peak Nummer drei wurde bereits in der Literatur beschrieben, jedoch wurde bisher keine Strukturaufklärung durchgeführt. Die Peaks sechs bis acht konnten nicht zugeordnet werden. Es handelt sich um bisher nicht beschriebene Alterungspigmente.



Ergebnisse

Tabelle 24: Anthocyane in gelagertem Erdbeerpüree der Sorte Korona

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	Cyanidin-3-glucosid	11,75	513	449	287	Aaby et al. (2007a)
2	Pelargonidin-3-glucosid	12,98	500	433	271	Shikov et al. (2008)
3	unbekannt	13,98	495	705	543, 525	Aaby et al. (2007a)
4	Pelargonidin-3-rutinosid	14,57	503	579	433, 271	Shikov et al. (2008)
5	5-Carboxypyranopel-3-glucosid	15,94	489	501	339, 295	Aaby et al. (2007a)
6	unbekannt	18,08	508	512		
7	unbekannt	19,55	490	633		
8	unbekannt	20,48	501	567		

Die Basisparameter des Erdbeerpürees zum Zeitpunkt der Heißfüllung im Vergleich mit den gelagerten Proben zeigt die folgende Tabelle 25.

Tabelle 25: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Erdbeerpürees 2009 nach 0, 6 und 12 Monaten

Parameter	Einheit	Nullprobe	6 Monate Lagerung			12 Monate Lagerung		
		Heißfüllung	4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
Leitfähigkeit	μS/cm	3210	3310	3330	3310	3300	3200	3300
Dichte	20/20	1,03740	1,03750	1,03720	1,03723	1,03752	1,03732	1,03736
Brix	°	9,16	9,11	9,09	9,06	9,11	9,08	9,09
Gesamtextrakt	g/L	96,91	97,20	96,41	96,40	97,20	96,70	96,91
zuckerfreier Extrakt	g/L	25,03	24,82	23,75	24,94	28,46	25,45	23,96
Glucose	g/L	22,75	25,10	31,17	33,07	29,03	32,18	34,05
Fructose	g/L	27,65	30,08	35,96	38,39	33,63	36,60	38,90
Saccharose	g/L	21,48	17,20	5,53	n.n.	6,08	2,47	n.n.
Glucose/Fructose		0,82	0,83	0,87	0,86	0,86	0,88	0,88
pH-Wert		3,49	3,48	3,50	3,49	3,49	3,49	3,47
GS pH 7,0 WS	g/L	7,35	7,50	7,52	7,76	7,50	7,64	7,84
GS pH 8,1 CS	g/L	7,22	7,35	7,38	7,59	7,39	7,45	7,66
GS pH 8,1 ÄS	g/L	6,90	7,02	7,05	7,25	7,06	7,11	7,32
Ascorbinsäure	mg/L	235	171	151	139	169	127	100
flüchtige Säure	g/L	< 0,05	< 0,05	0,08	0,16	0,05	0,14	0,24
Ethanol	g/L	0,05	0,05	< 0,05	0,26	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	1,52	1,49	1,49	1,50	1,49	1,50	1,51
Citronensäure	g/L	7,18	7,18	7,13	7,10	7,19	7,13	7,13
Gesamtphenole	mg/L	1468	1428	1213	1063	1475	1230	1013
HMF	mg/L	< 10	n.n.	n.n.	n.n.	< 10	< 10	37

Durch Inversion der Saccharose steigen Glucose und Fructose über die Zeit an. Die Konzentration an Ascorbinsäure nimmt über die Lagerung bei 37 °C um mehr als 50 % ab, selbst bei 4 °C Lagerung werden über zwölf Monate hinweg knapp 30 % der Ausgangskonzentration abgebaut. Die flüchtige Säure hingegen steigt über den Beobachtungszeitraum leicht an, analog zu Brombeerpüree, bei welchem ebenso ein leichter Anstieg erkennbar ist. Bei 37 °C wurden am Ende der zwölfmonatigen Lagerung erhöhte HMF Gehalte festgestellt.

3.3 Erdbeerprodukte 2010

Im Jahr 2010 wurden Erdbeeren zu Saft und Püree verarbeitet. Als Rohware dienten dabei rollend gefrorene Erdbeeren der Sorte Senga Sengana. Um die geeigneten Enzymierungsbedingungen zu finden, wurde ein Vorversuch zur Püreeherstellung im Labormaßstab durchgeführt. Die dabei gefundenen Bedingungen wurden gleichermaßen für die Safftherstellung verwendet. Bei der Verarbeitung im technischen Maßstab wurde durch umfangreiche Probenahme der Einfluss jedes einzelnen Verfahrensschrittes auf die Produktqualität charakterisiert. Dies ermöglicht Entscheidungsunterstützung bei der Wahl der technischen Verfahren im Zuge der Rohwarenverarbeitung. Zusätzlich wurde die Veränderung der Produkte bei verschiedenen Lagerbedingungen über einen Zeitraum von sechs Monaten erfasst.

3.3.1 Vorversuche Erdbeerpüree 2010

Für diesen Versuch wurden rollend gefrorene Erdbeeren der Sorte Senga Sengana erworben. Ziel des Versuches war die Gewinnung von Erkenntnissen über den Einfluss fruchteigener Enzymaktivität bei verschiedenen Temperaturbedingungen. Technische Enzympräparate wurden nicht eingesetzt. Als Zielgrößen dienten die Parameter Farbe, sensorische Qualität bei der Herstellung, sowie die Haltbarkeit des Pürees über vier Wochen Lagerung bei 20 °C im Dunkeln. Die Entwicklung des Gesamtanthocyangehaltes zeigt Abbildung 46.

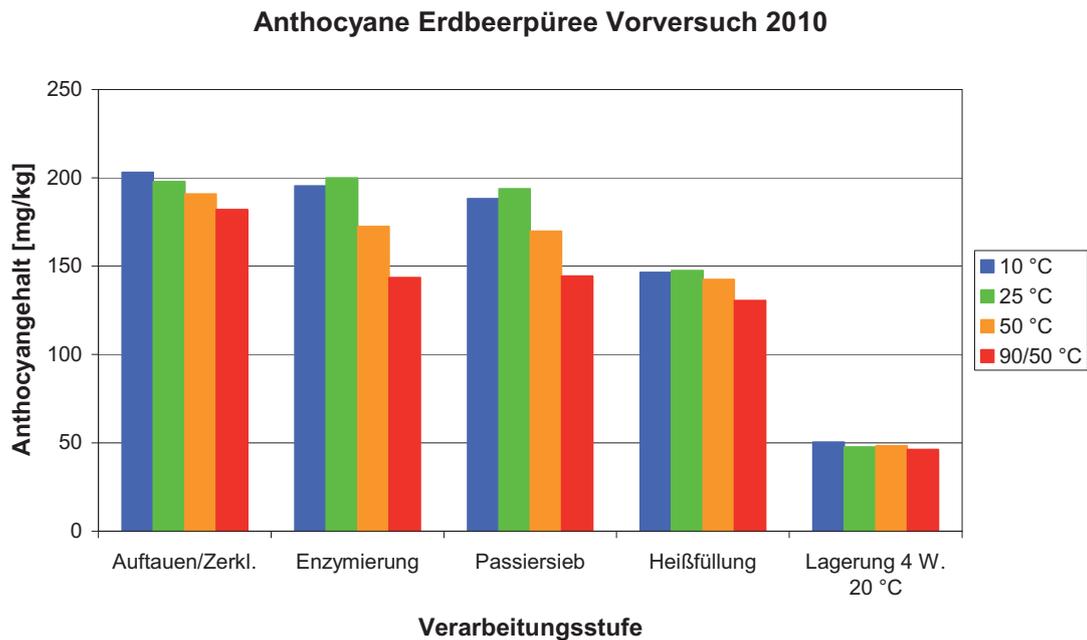


Abbildung 46: Entwicklung des Anthocyangehaltes, ber. als Pelargonidin-3-glucosid, in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Deutlich erkennbar ist der negative Einfluss hoher Temperaturen auf den Gesamtanthocyangehalt. Bei erhöhten Temperaturen kommt es zu einem raschen und frühen Verlust an Anthocyanen. Bis zur Heißfüllung kommt es bei allen vier Varianten zu einem Verlust von rund 25 % des Ausgangsanthocyangehaltes, wobei jene Variante mit der höchsten Energiezufuhr den geringsten Gehalt an Anthocyanen aufweist.

Die Kinetik der Anthocyane ist hoch korreliert mit den Ergebnissen der Farbmessung, welche in den folgenden Abbildungen 47 bis 49 präsentiert wird. Die Helligkeit der Erdbeerpürees ist besonders bei den kälteren Enzymierungsbedingungen ausgeprägt. Hohe Temperaturen führen rasch zu dunkler Farbe. Am Ende der Lagerung wirken alle Produkte heller als nach der Heißfüllung. Dies hängt im Wesentlichen mit der gesamten Farbänderung zusammen, zusätzlich haben Textureffekte einen Einfluss auf die Produktelligkeit.

Ergebnisse

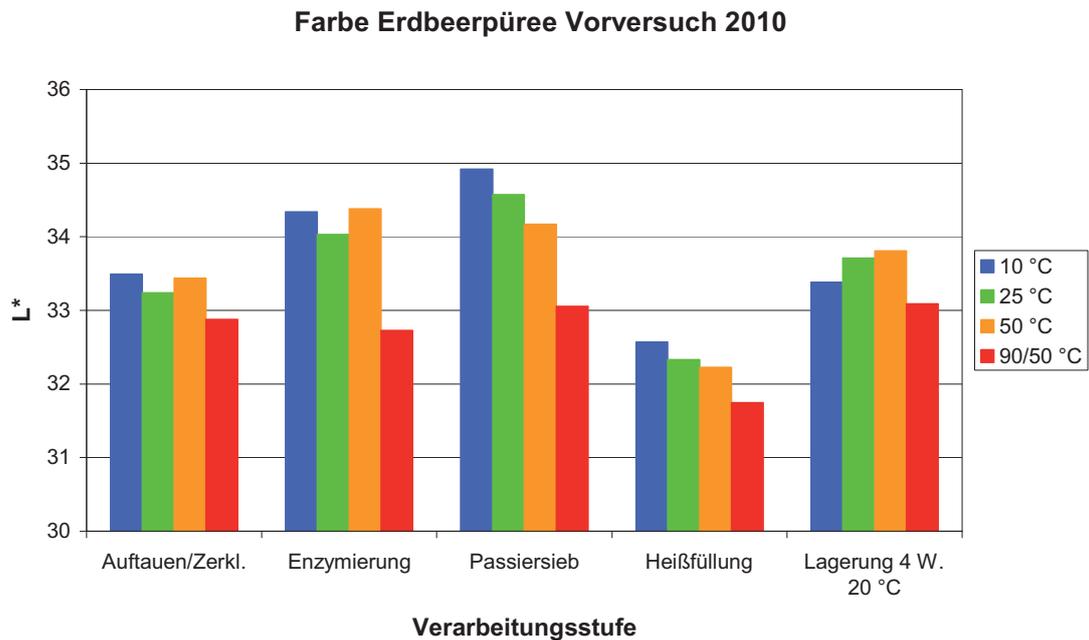


Abbildung 47: Entwicklung der Helligkeit, dargestellt in Form des L* Wertes des CIE Farbraumes, in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

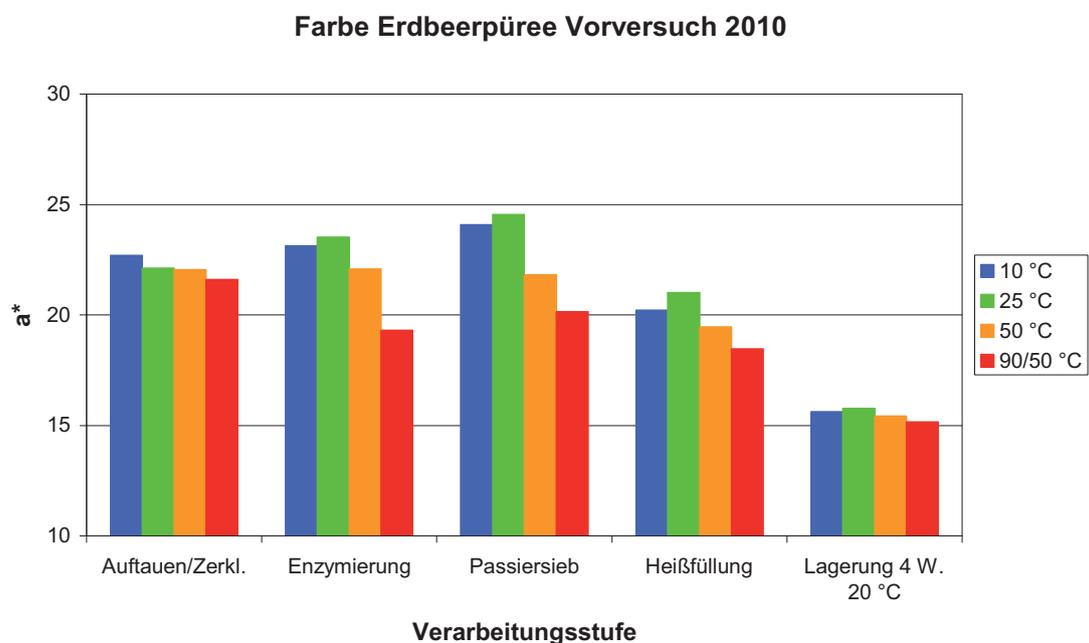


Abbildung 48: Entwicklung der rot-grün Anteile, dargestellt in Form des a* Wertes des CIE Farbraumes, in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Ergebnisse

Der Verlauf des a^* Wertes korreliert sehr hoch mit jenem der Summe der Anthocyane. Auch hier zeigt sich ein Vorteil der kühleren Enzymierungsbedingungen. Nach der Lagerung wirken die Varianten 10 °C und 25 °C noch immer ansprechender, jedoch sind die Unterschiede zu den wärmeren Varianten nur noch sehr schwach ausgeprägt.

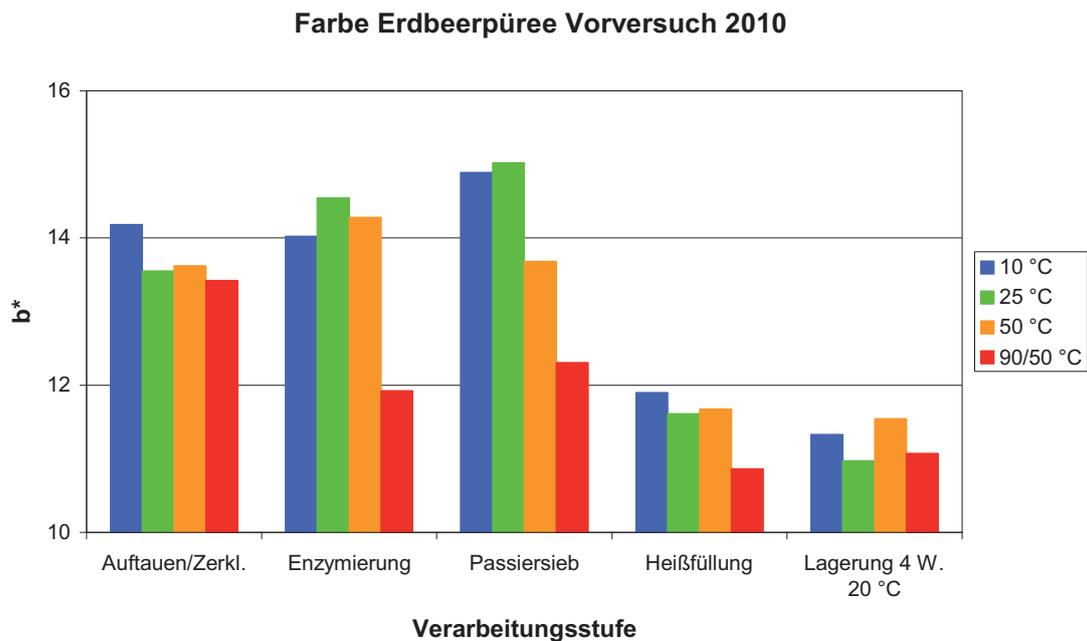


Abbildung 49: Entwicklung der blau-gelb Anteile, dargestellt in Form des b^* Wertes des CIE Farbraumes, in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Auch die gelben Anteile der Pürees sind bei geringen Enzymierungstemperaturen stärker ausgeprägt. Durch die Heißfüllung kommt es in allen Varianten unabhängig der Zusammensetzung auf der Stufe des Passiersiebes zu einem deutlichen Verlust der gelben Farbanteile. Am Ende der Lagerung sind die Unterschiede zwischen den Varianten gegenüber den Produkten nach der Heißfüllung kaum erfassbar.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Parameter Monomerindex und polymere Anthocyane, dargestellt in Abbildung 50 und Abbildung 51.

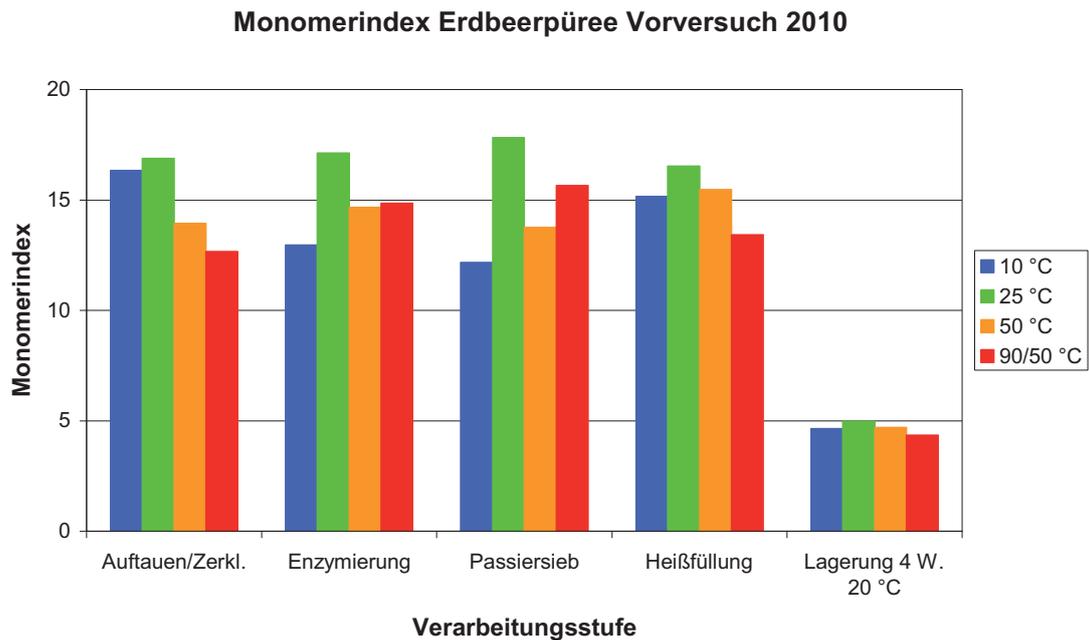


Abbildung 50: Entwicklung der Monomerindices in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

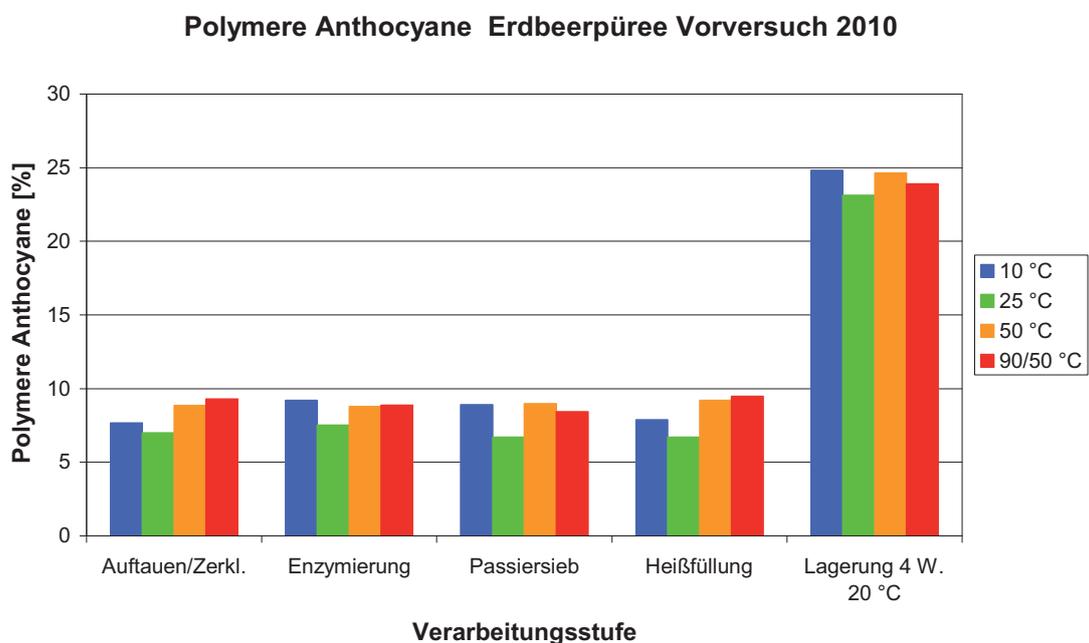


Abbildung 51: Entwicklung der polymeren Anthocyane in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Ergebnisse

Mit dem Rückgang der monomeren Anthocyane geht ein Anstieg der polymeren Anthocyane einher. Beide Anteile sind insbesondere bei der 25 °C Enzymierungstemperatur am günstigsten. Geringere oder höhere Temperaturen führen zu Produkten mit weniger monomeren Anthocyanen, wobei bei dieser Betrachtung der Gesamtanthocyangehalt zusätzlich zu berücksichtigen ist.

Wichtige Informationen über die Textur und die Festigkeit der verschiedenen Pürees liefert die Bestimmung der Viskosität. Die Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung 52.

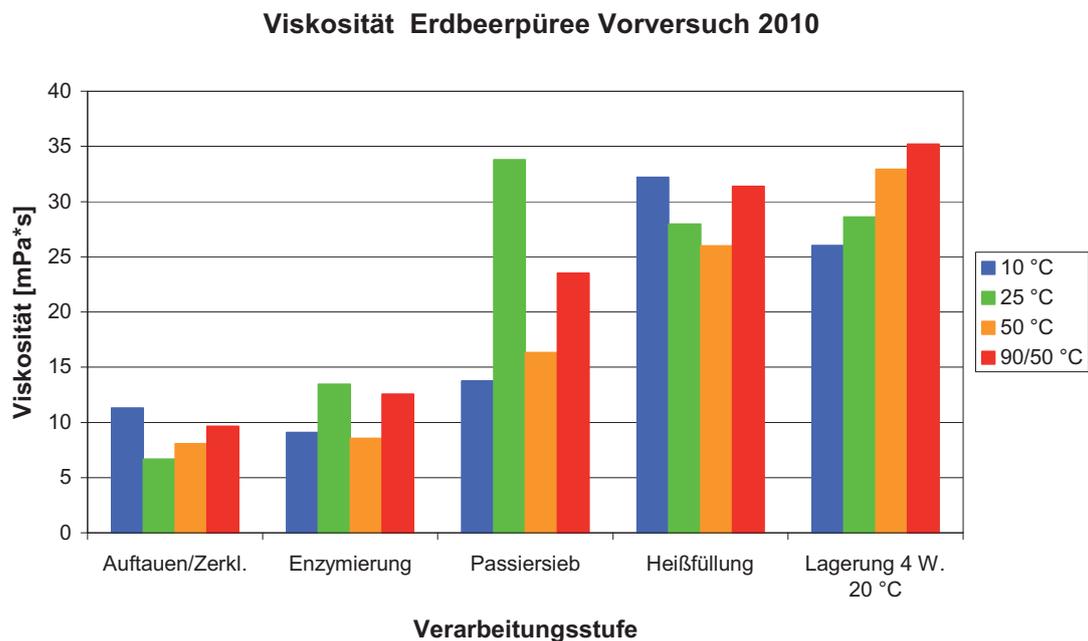


Abbildung 52: Entwicklung der Viskosität in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Besonders interessant ist der Anstieg der Viskosität bei 25 °C auf der Stufe des Passiersiebes. Dabei tritt offenbar eine Veränderung in der Textur der Zellen auf, die zu einem Anstieg der Viskosität führt, welche bei allen anderen Varianten erst im Zuge der Heißfüllung auftritt.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Ascorbinsäuregehalt. Dessen Veränderung in den vier verschiedenen Varianten zeigt die nachfolgende Abbildung 53.

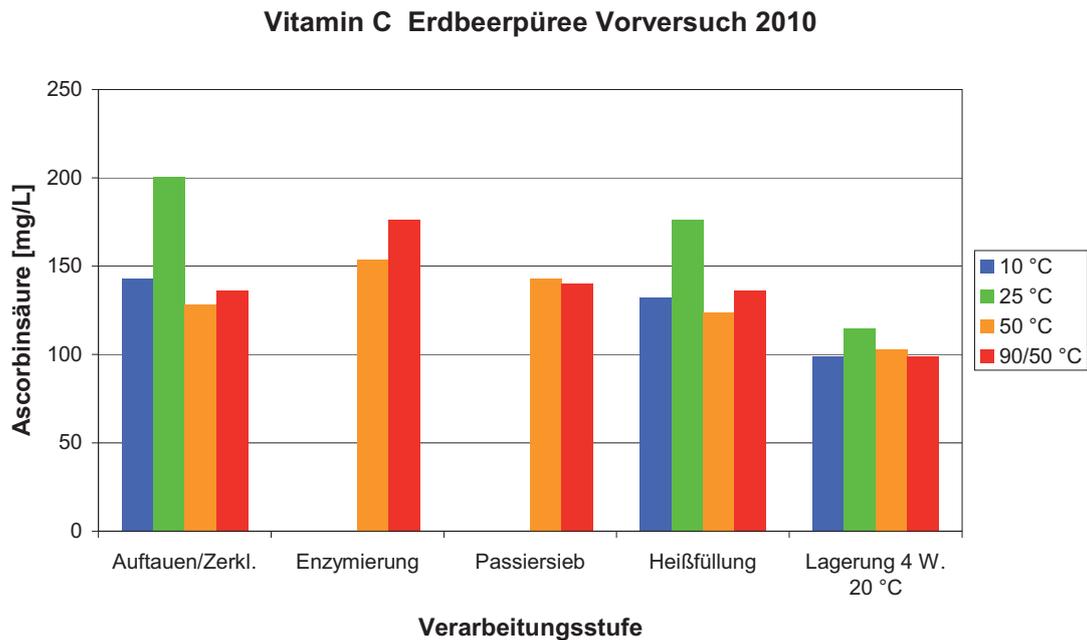


Abbildung 53: Entwicklung des Ascorbinsäuregehaltes in Erdbeerpüree bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Besonders hohe Gehalte am Ende der Herstellung des Pürees wurden bei 25 °C Enzymierungstemperatur erreicht. Auch nach der Lagerung weist dieses Produkt die höchste Konzentration an Vitamin C auf. Bei den Stufen Enzymierung und Passiersieb konnten die Daten bei 10 °C und 25 °C mangels Probenmaterial nicht ermittelt werden.

Zur sensorischen Bewertung der Produkte nach der Herstellung wurde eine Rangordnungsprüfung vorgenommen (Abbildung 54). Aufgabe der zwölf Prüfer war die Bewertung der Produkte nach persönlicher Präferenz.

Zusätzlich wurde im Anschluss eine deskriptive Bewertung vorgenommen. Die Prüfer sollten Farbe, Geruch und Geschmack der Säfte anhand einer Reihe von Attributen bewerten. Die Punkteskala erstreckte sich jeweils von 0 (nicht) bis 10 (sehr stark). Abbildung 55 zeigt das Ergebnis für den Parameter Farbe.

Ergebnisse

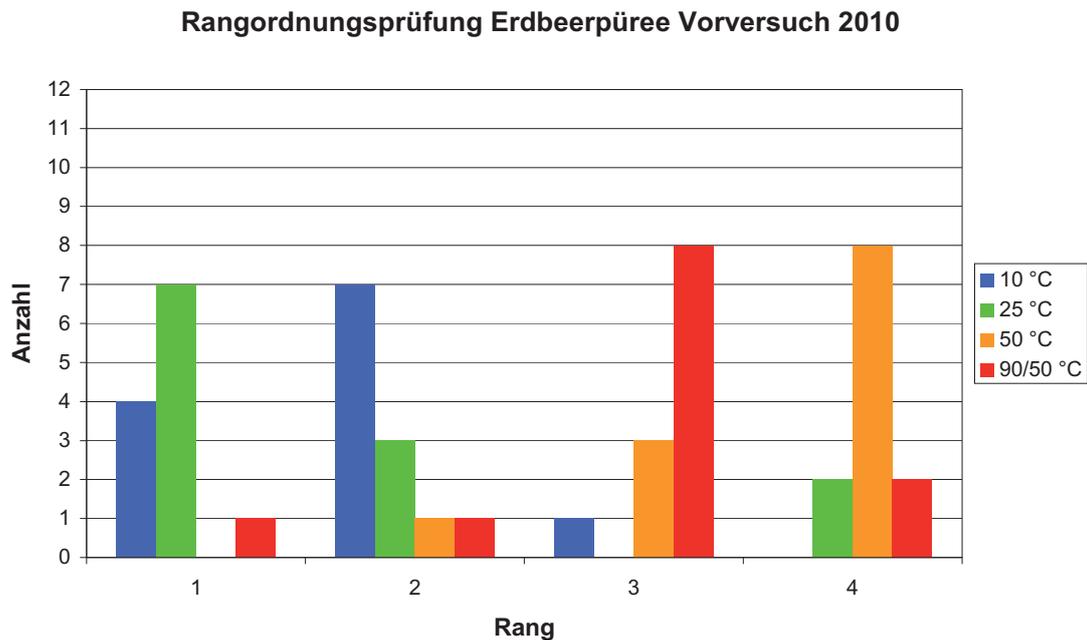


Abbildung 54: Sensorische Bewertung der Erdbeerpürees mittels Rangordnungsprüfung

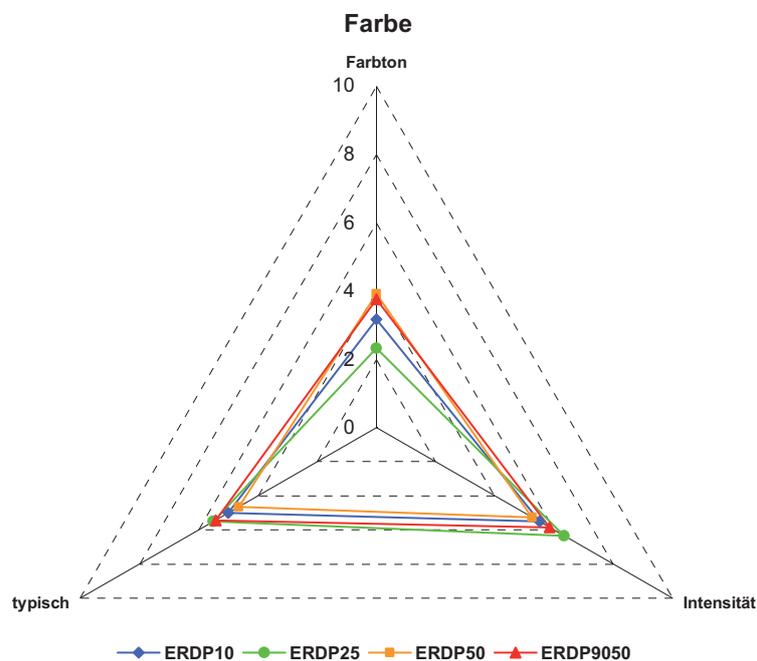


Abbildung 55: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Farbe bei Erdbeerpüree, hergestellt bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Ergebnisse

Die angegebenen Signifikanzniveaus entsprechen einem 95 % Konfidenzintervall bei *, 99 % bei ** und 99,9 % bei ***. Attribute ohne Stern sind nicht signifikant. Die Farbwahrnehmung der Produkte durch die Prüfer ermöglichte keine signifikanten Attribute in der Farbbewertung. Analytisch war eine eindeutige Produktunterscheidung nur für die initial erhitzte Variante (ERDP90/50) möglich, jedoch war der erfasste Unterschied nicht stark ausgeprägt.

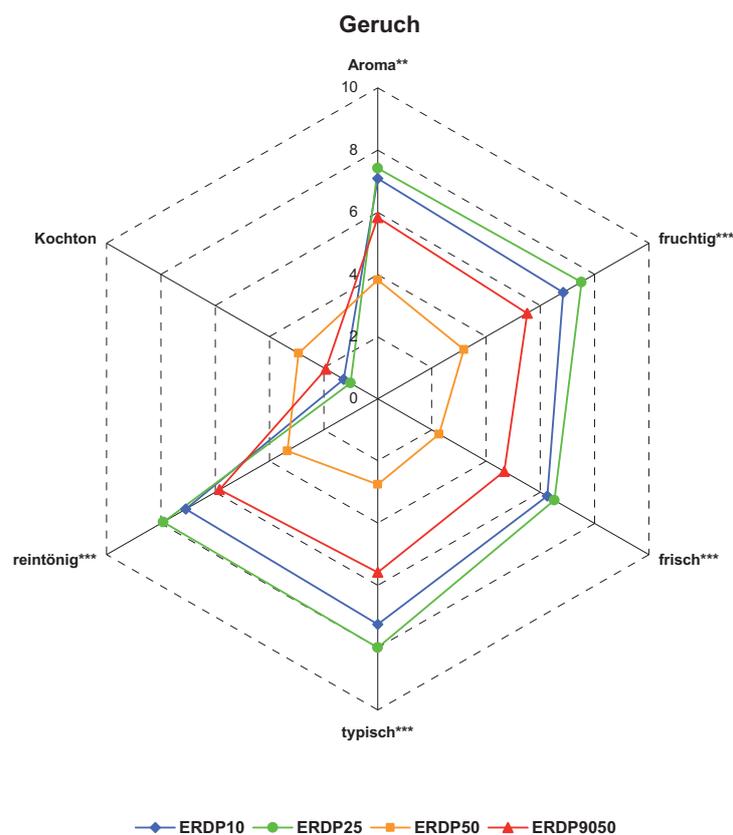


Abbildung 56: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geruch bei Erdbeerpüree, hergestellt bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Die Bewertung des Geruches (Abbildung 56) führte zu signifikanten Attributen, ausgenommen das Attribut Kochton. Die thermische Produktbelastung wirkte sich primär auf Aroma, Fruchtigkeit, Frische, Typizität und Reintönigkeit aus, wobei die 50 °C Variante mit Abstand am schlechtesten bewertet wurde.

Ergebnisse

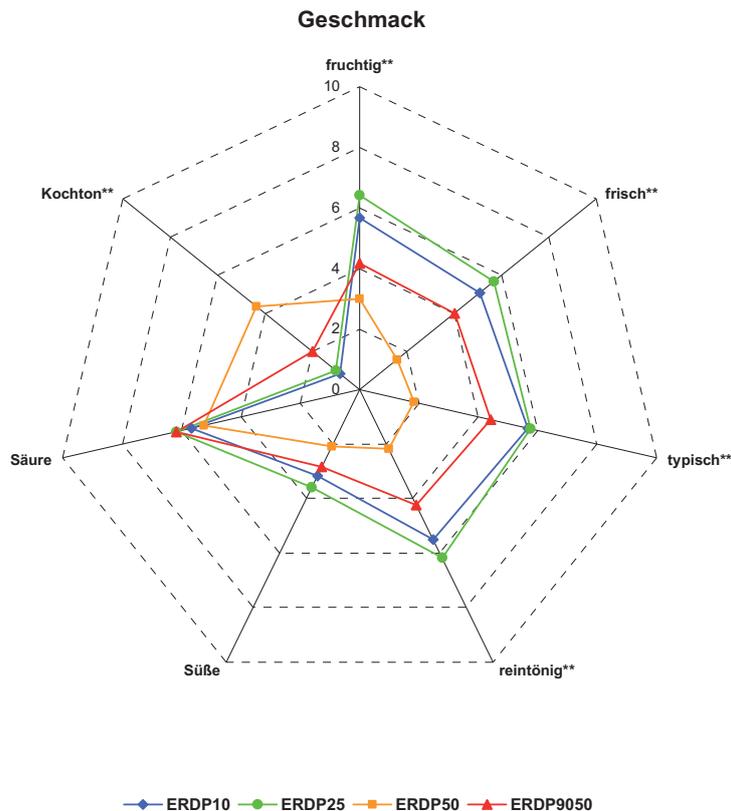


Abbildung 57: Deskriptive Sensorik mit dem Parameter Geschmack bei Erdbeerpüree, hergestellt bei verschiedenen Enzymierungsbedingungen

Bei der geschmacklichen Bewertung (Abbildung 57) schnitt ebenfalls die 50 °C Variante mit Abstand am schlechtesten ab. Der Säureeindruck war bei allen Proben identisch, passend zu den analytischen Werten der Gesamtsäure.

Das Attribut Kochton war in der geschmacklichen Bewertung signifikant auf 99 % Konfidenzintervall, obwohl es zuvor im Geruch keine Signifikanz erzielte.

Am besten bewertet wurde die 25 °C Variante, unmittelbar gefolgt von der gekühlten 10 °C Variante.

Eine sensorische Bewertung nach der Lagerung fand nicht statt.

Abschließend kann festgestellt werden, dass sich die zunächst vorhandenen Unterschiede der Produkte aus den unterschiedlichen Varianten spätestens im Zuge der Lagerung ausgleichen.

Die vorgestellten Ergebnisse führten zu der Entscheidung, die rollend gefrorenen Erdbeeren im Produktionsjahr 2010 bei 25 °C zu Püree zu verarbeiten. Die Variante bei 10 °C brachte im Vergleich keine Verbesserung, so dass auf zusätzlichen Aufwand für eine Kühlung und damit verbundene Kosten verzichtet werden konnte.

3.3.2 Verarbeitung und Kinetik Erdbeersaft 2010

Die Probenahme bei der Saffherstellung erfolgte stufenweise nach dem Lödige-Gerät, der Enzymierung, dem Dekanter, dem Separator, der Filtration und der Heißfüllung. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 26.

Bei allen drei Tests auf antioxidative Inhaltsstoffe ist ein deutlicher Abwärtstrend erkennbar. Der Gehalt an Gesamtphenolen sinkt um rund 33 % ab, auch TEAC und ORAC Werte nehmen in dieser Größenordnung ab. Die Summe der Anthocyane verändert sich im Zuge der Verarbeitung der Erdbeeren erheblich.

Allerdings muss beachtet werden, dass die Matrix der untersuchten Stufenprodukte starke Unterschiede aufweist. Ein saftähnliches Produkt liegt erst ab dem Dekanter vor. Die Maische nach dem Lödige-Gerät und nach der Enzymierung gleicht einem klassischen Püree. Der größte Verlust an Anthocyanen tritt bei der Trennung Fest-/Flüssig mittels Dekanter auf. Ein Großteil der Anthocyane verbleibt in der Trockenmasse, die im Dekanter ausgeschieden wird. Das antioxidative Potential der Trockensubstanz ist ebenfalls sehr hoch.

Bei der Heißfüllung kommt es zu einem Verlust an monomeren Anthocyanen, wobei der Anteil polymerer Anthocyane kaum zunimmt. Gleichzeitig tritt bei der Summe der Anthocyane ein Verlust von rund 12 % auf.

Ergebnisse

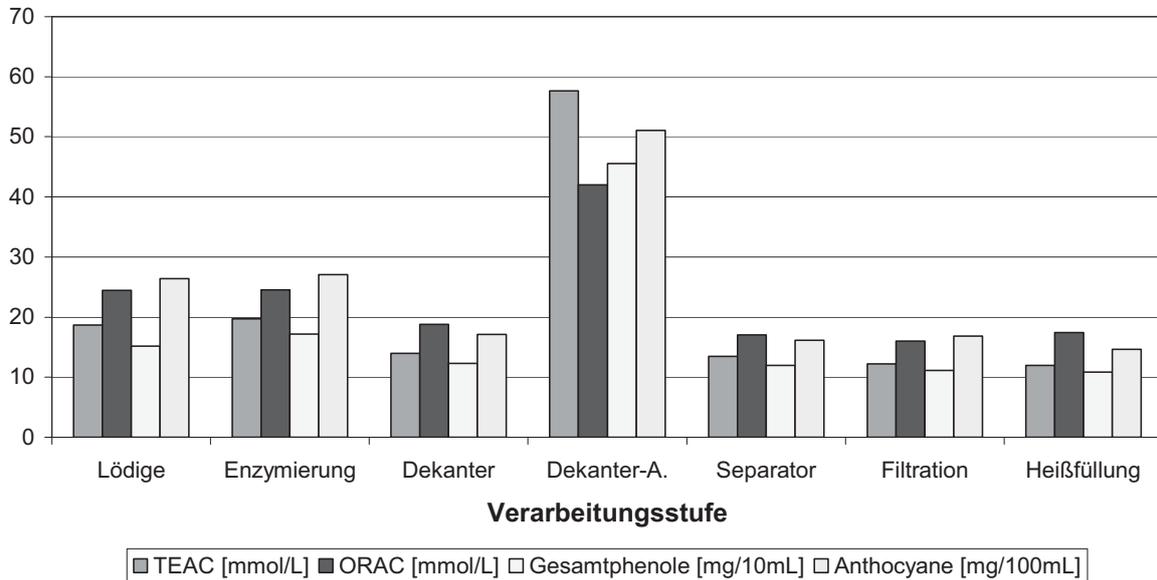
Tabelle 26: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeersaft 2010

Erdbeersaft 2010	Einheit	Lödige	Enz.	Dekanter	Dek.-A.	Separ.	Filtr.	Heißf.
Monomerindex		45,9	34,5	17,7	3,0	17,5	51,3	37,6
poly. Anthocyane	%	3,8	4,6	5,8	26,3	6,0	2,6	3,7
TEAC	mmol/L	18,7 ¹	19,7 ¹	14,0	57,7 ¹	13,4	12,3	12,0
ORAC	mmol/L	24,4 ¹	24,5 ¹	18,8	42,0 ¹	17,1	16,0	17,4
farblose Phenole	mg/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	633
Anthocyane	mg/L	264 ¹	271 ¹	171	510 ¹	162	168	147
CIE L*a*b*:								
Küvette	mm	Minolta	Minolta	2	Minolta	2	2	2
Farbintensität	Ext.	-	-	1,986	-	1,991	1,922	1,693
420 nm	Ext.	-	-	0,749	-	0,756	0,727	0,649
520 nm	Ext.	-	-	1,214	-	1,208	1,175	1,019
620 nm	Ext.	-	-	0,023	-	0,027	0,020	0,025
L*		34,40	31,94	71,26	34,08	70,94	72,04	73,15
a*		24,72	23,22	50,15	21,00	49,96	49,39	46,46
b*		15,47	13,62	45,24	9,89	44,97	44,74	38,78
Hue Angle		32,04	30,40	42,05	25,21	41,99	42,17	39,85
Chroma		29,15	26,92	67,54	23,21	67,22	66,64	60,52
Akzeptanzfaktor		0,77	0,76	1,19	0,83	1,19	1,17	1,17
RSK:								
Leitfähigkeit	µS/cm	2870	3090	3200	2600	3200	3190	3190
Dichte	20/20	1,02808	1,02917	1,02889	1,0382	1,02883	1,02847	1,02827
Brix	°	6,84	7,10	7,03	8,22	7,03	6,94	6,89
Gesamtextrakt	g/L	74,84	77,81	79,64	76,74	76,75	75,90	75,37
zuckerfr. Extrakt	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	31,04
Glucose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	18,25
Fructose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	21,49
Saccharose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,59
Glucose/Fructose		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,85
pH-Wert		3,36	3,28	3,23	3,26	3,24	3,21	3,28
GS pH 7,0 WS	g/L	10,67	10,92	11,19	11,40	10,82	10,98	10,70
GS pH 8,1 CS	g/L	9,45	9,85	9,88	10,25	9,55	9,69	9,39
GS pH 8,1 ÄS	g/L	9,90	10,31	10,35	10,73	10,00	10,14	9,83
Ascorbinsäure	mg/L	184	198	122	72	172	173	133
flüchtige Säure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,09
Ethanol	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,07
L-Milchsäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3,54
Citronensäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	7,17
Gesamtphenole	mg/L	1515	1715	1229	4555	1200	1116	1087
HMF	mg/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.n.

¹Werte berechnet je kg

Abbildung 58 zeigt die Veränderungen der antioxidativen Kapazität sowie die Summe der Anthocyane per HPLC-MS nach den einzelnen Verarbeitungsstufen.

**Antioxidative Kapazität und Anthocyane
Herstellung Erdbeersaft 2010¹**



¹Einheiten bei den Stufen Lödige, Enzymierung und Dekanter-Auswurf je kg, je 10 mg und je 100 mg

Abbildung 58: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Erdbeersaft 2010

Bei den Anthocyanen kommt es bei der Trennung Fest/Flüssig zu einer entscheidenden Produktveränderung. Antioxidatives Potential sowie der Gesamtanthocyangehalt nehmen stark ab, da sich die Matrix des Produktes massiv verändert. Die anschließende Separation und auch die Filtration sowie die Heißfüllung ändern hingegen wenig an der Zusammensetzung des Fruchtsaftes.

Die RSK Parameter zeigen bei Ascorbinsäure eine deutliche Veränderung. Im Zuge der Heißfüllung kommt es zu einem Verlust von rund 7,5 % des Ausgangsgehaltes, über die gesamte Verarbeitung sind es circa 27 % von rund 264 mg/L Ascorbinsäure in den Erdbeeren nach deren Zerkleinerung. Alle anderen Parameter bleiben weitgehend unverändert. Die Entstehung von HMF konnte während der Verarbeitung nicht nachgewiesen werden.

3.3.2.1 Einzelbetrachtung der Anthocyane während der Verarbeitung

Identifizierung der Anthocyane

Zur Erfassung der originären Anthocyane wurde der Erdbeersaft mittels HPLC-MSⁿ analysiert. Die Quantifizierung der Verbindungen erfolgte als Pelargonidin-3-glucosid, die Identifizierung erfolgte auf Basis von einschlägigen Literaturangaben.

Abbildung 59 zeigt das RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Erdbeersaftes nach der Filtration. Das Produkt hat zu diesem Zeitpunkt noch keine thermische Belastung durch eine Pasteurisation erfahren.

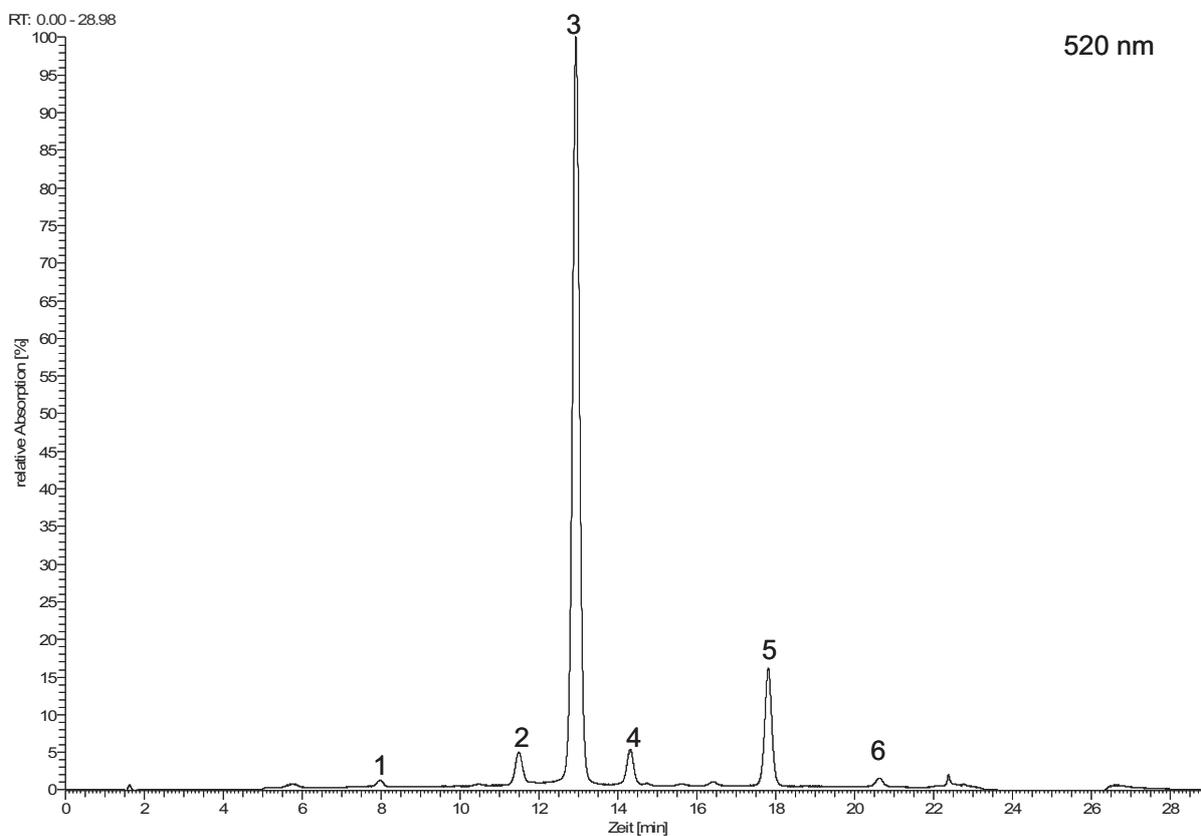


Abbildung 59: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Erdbeersaftes 2010. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 27.

Obige Abbildung 59 zeigt das Chromatogramm einer 1:10 Verdünnung des Saftes. Im späteren Verlauf der Analysen konnten die Proben aufgrund des geringeren Anthocyangehaltes direkt injiziert werden. Fünf originäre Anthocyane konnten unter

Ergebnisse

Verwendung von Literaturangaben und UV-VIS und MSⁿ Daten identifiziert werden. Peak Nummer eins wurde bereits in der Literatur beschrieben, jedoch wurde bisher keine Strukturaufklärung durchgeführt. Eine Übersicht gibt die folgende Tabelle 27.

Tabelle 27: Anthocyane in frischem Erdbeersaft 2010

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt	7,91	513	705	543 525	Aaby et al. (2007a)
2	Cyanidin-3-glucosid	11,45	513	449	287	Aaby et al. (2007a)
3	Pelargonidin-3-glucosid	12,88	500	433	271	Shikov et al. (2008)
4	Pelargonidin-3-rutinosid	14,27	503	579	433 271	Shikov et al. (2008)
5	Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	17,75	502	519	433 271	Shikov et al. (2008)
6	Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	20,57	498	475	271	Aaby et al. (2007a)

Tabelle 28 zeigt die Hauptanthocyane und deren Konzentrationen bei der Herstellung sowie ihre Veränderung über die verschiedenen Stufen der Verarbeitung der rollend gefrorenen Erdbeeren.

Tabelle 28: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyanengehalte [mg/L]

Herstellung Erdbeersaft 2010	Lödige ¹	Enz. ¹	Dek.	Dek.-A. ¹	Separ.	Filtr.	Heißf.
unbekannt	2	2	1	3	1	1	1
Cyanidin-3-glucosid	11	11	6	23	6	6	6
Pelargonidin-3-glucosid	206	214	135	390	127	133	116
Pelargonidin-3-rutinosid	8	8	6	10	6	6	6
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	35	33	21	78	20	21	17
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	2	3	2	6	2	2	1
Summe Anthocyane	264	271	171	510	162	169	147

¹Einheiten bei den Stufen Lödige, Enzymierung und Dekanter-Auswurf mg/kg

Die Anthocyanverluste während der einzelnen Verarbeitungsschritte betreffen alle Verbindungen gleichermaßen. Besonders ausgeprägt sind sie beim Hauptanthocyan Pelargonidin-3-glucosid. Der größte Verlust tritt bei der Fest/Flüssig Trennung im Dekanter auf. Ein vergleichsweise großer Anteil verbleibt dort im Auswurf des Gerätes, der Gesamtanthocyangehalt sinkt von 271 mg/kg auf 171 mg/L. Die dabei auftretenden Dichteunterschiede kompensieren diesen enormen Verlust nur teilweise.

3.3.2.2 Betrachtung der Kinetik bei Erdbeersaft 2010

Veränderung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane

Abbildung 60 zeigt den Einfluss der Lagerung auf die Monomerindices beim Erdbeersaft des Jahres 2010. Auch hier kann eine rasche Abnahme der Indices bei hohen Lager-temperaturen beobachtet werden.

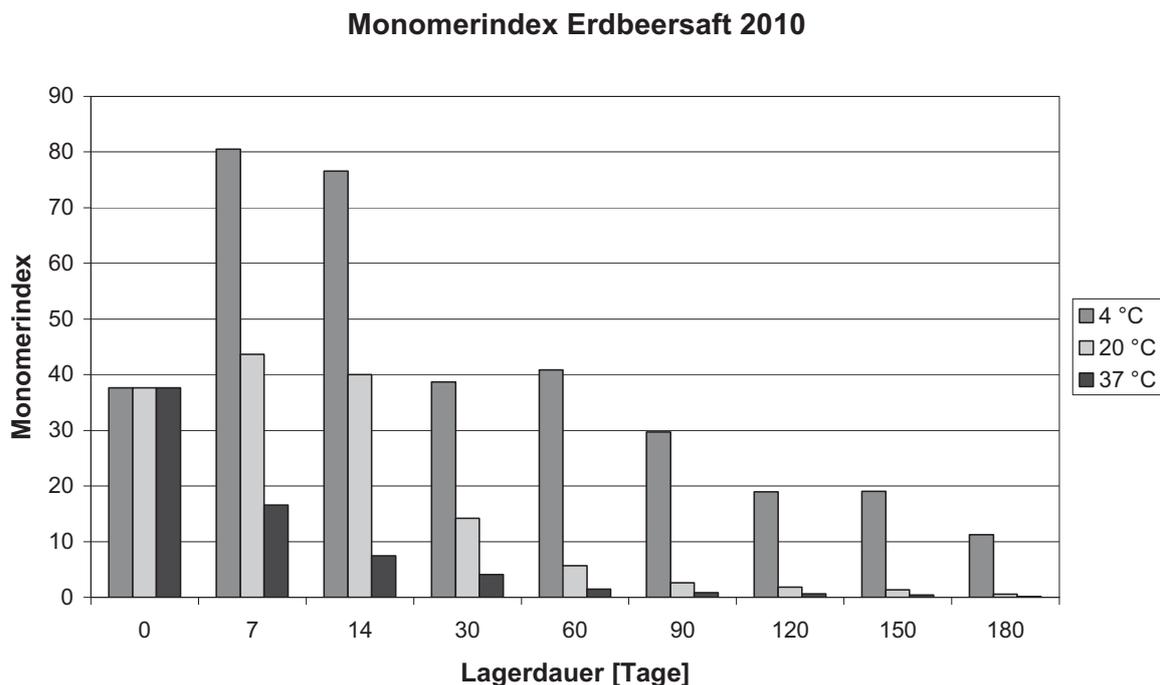


Abbildung 60: Veränderungen der Monomerindices bei Erdbeersaft 2010 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Das beste Verhältnis von monomeren Anthocyanen zu polymeren Anthocyanen bis zum Ende der Lagerung von sechs Monaten konnte bei Lagerung bei 4 °C beobachtet werden. Hier erscheinen drei Teilabschnitte nahezu konstant: Die Zeit von der Herstellung bis 14 Tage danach, darauf folgend bis 90 Tage nach Herstellung und am Ende die Zeit bis 180 Tage nach der Herstellung. Bei 20 °C Lagertemperatur konnte vor allem in den ersten vier Wochen ein günstiges Verhältnis, speziell im Vergleich zur 37 °C Variante, beobachtet werden. Die Relation wurde jedoch mit fortschreitender Zeit sehr ungünstig, sodass beide Varianten nahezu indifferent erschienen. Der geringe Startwert zum Zeit-

punkt null lässt den Schluss zu, dass bei der Erhitzung Veränderungen in den Anteilen monomerer zu polymeren Anthocyanen auftreten können, die bei nicht allzu hohen Lagertemperaturen reversibel erscheinen. Diese Beobachtungen spiegeln sich auch in der Entwicklung des Anteils polymerer Anthocyane wider, dargestellt in Abbildung 61.

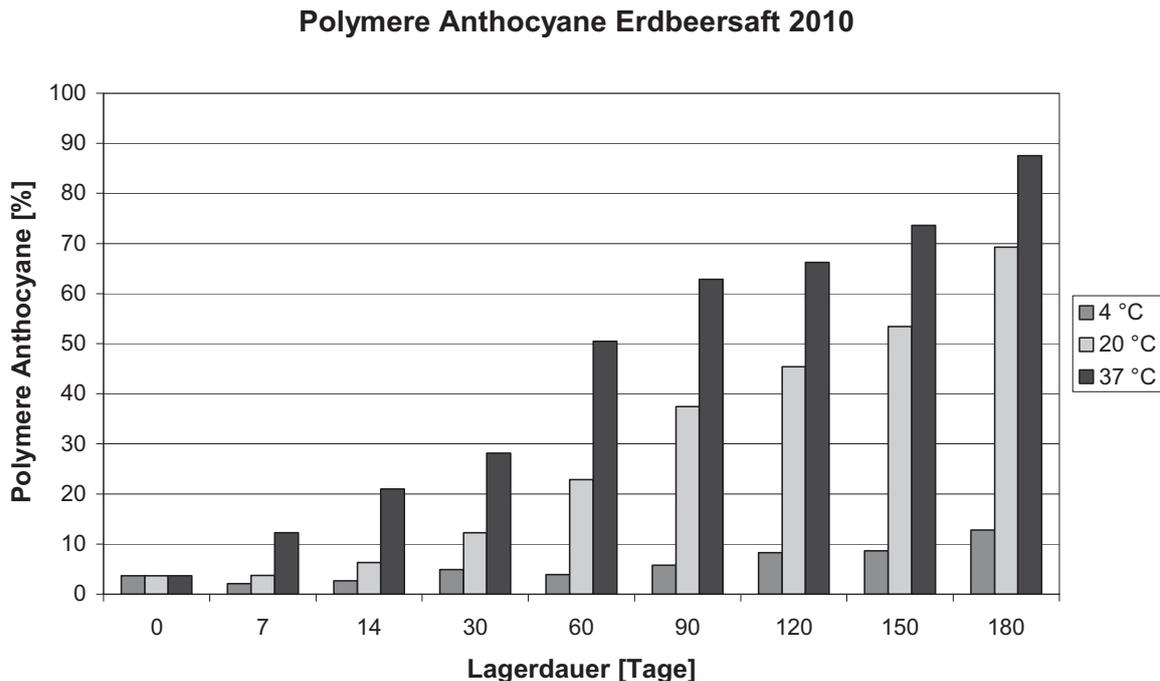


Abbildung 61: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Erdbeersaft 2010 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Beginnend mit knapp 4 % polymeren Anthocyanen bei 4 °C Lagertemperatur waren nach Ablauf der Lagerdauer von sechs Monaten rund 10 % polymere Anthocyane im Saft enthalten. Bei 20 °C waren es bereits rund 70 %, bei 37 °C fast 90 %.

Der größte Anteil an monomeren Anthocyanen am Gesamtanthocyanengehalt konnte am Ende der Lagerdauer bei 4 °C Lagertemperatur bestimmt werden. Die Summe der Anthocyane in diesem Produkt entsprach zu diesem Zeitpunkt 66 mg/L. Nach einer Woche Lagerung bei 4 °C zeigt sich auch hier ein geringerer Anteil polymerer Anthocyane als zum Zeitpunkt null. Dies stützt die Annahme reversibler Veränderungen von monomeren und polymeren Anthocyanen im Zuge der Heißfüllung.

Veränderung des antioxidativen Potentials

Der Verlauf der antioxidativen Potentiale bei den Tests TEAC, ORAC und Gesamtphe-nole erscheint über die Lagerung weitgehend stabil (Abbildungen 62 bis 64).

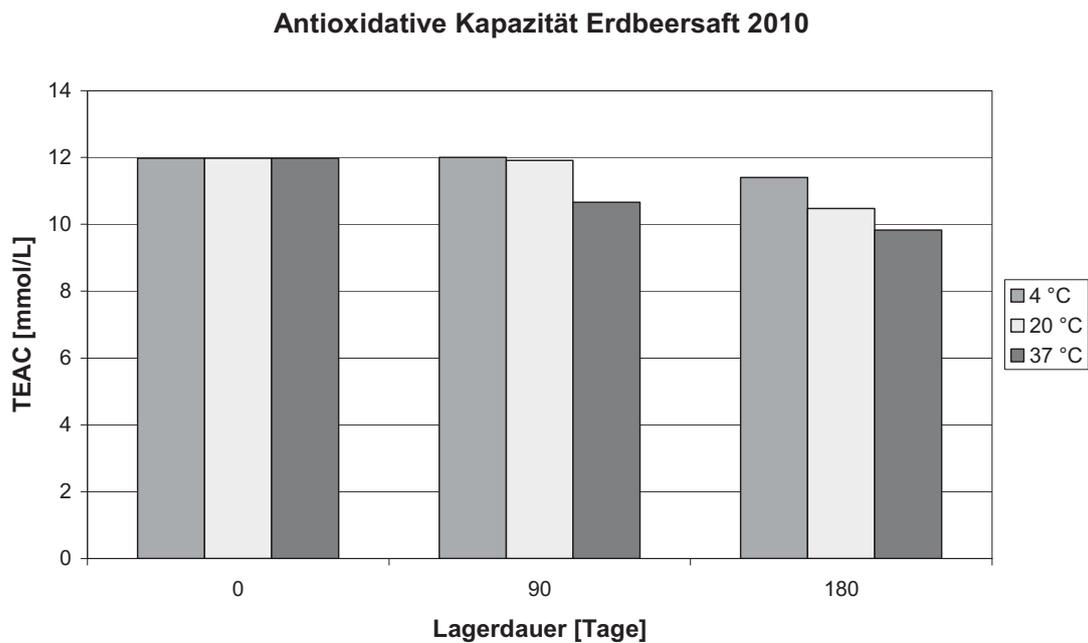


Abbildung 62: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeersaft 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

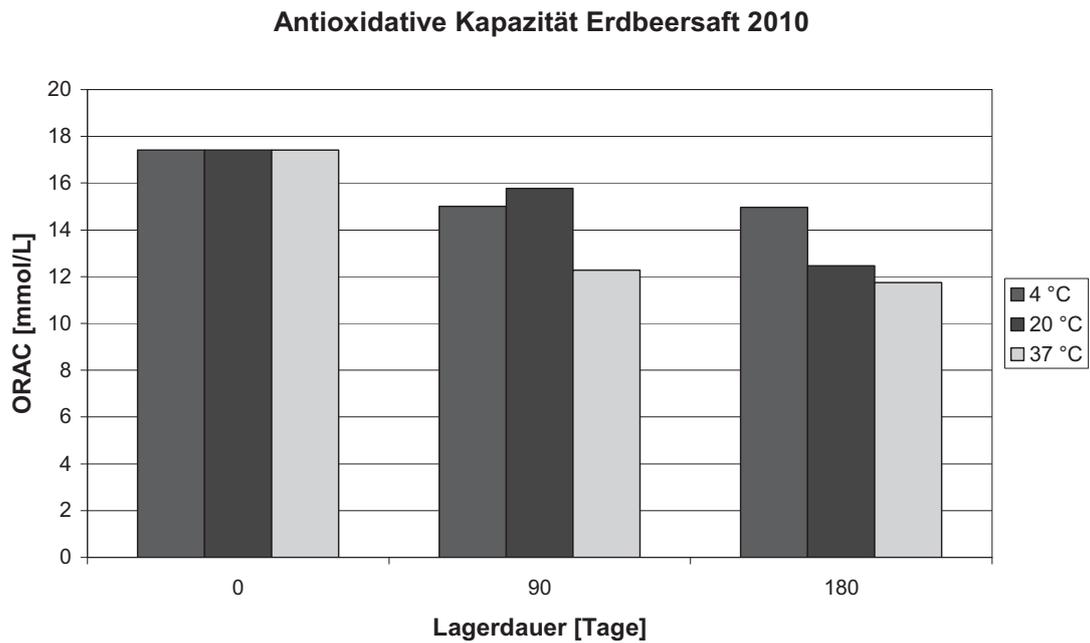


Abbildung 63: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeersaft 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

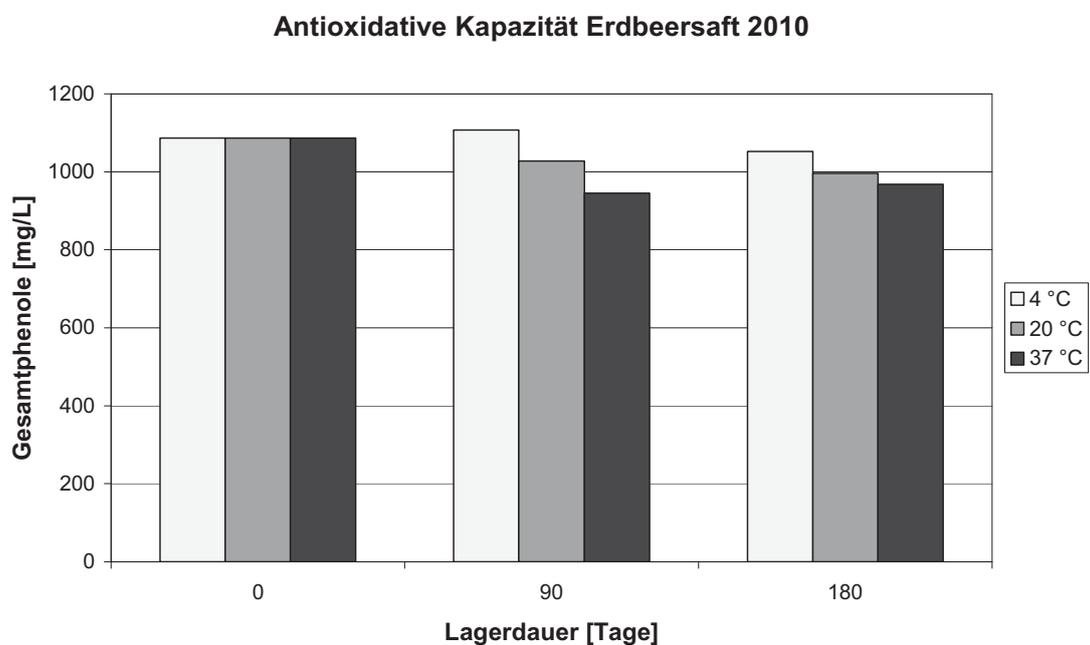


Abbildung 64: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Erdbeersaft 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Ergebnisse

Die antioxidative Kapazität der gelagerten Säfte ändert sich nur geringfügig bei Lagerung über sechs Monate. Die stärkeren Verluste bei Lagerung bei 37 °C sind gut erkennbar.

Veränderung der farblosen Phenole

Die Zuordnung der Substanzen erfolgte auf Basis der Arbeiten von Bonerz (2007) und Würth (2007). Die folgende Tabelle 29 zeigt die Veränderung der farblosen Phenole über die Lagerung.

Tabelle 29: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Erdbeersaft 2010 bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Erdbeersaft 2010	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C
280 nm				
Gallussäure	4	5	5	10
Procyanidin Dimer B1	15	9	6	5
(+)-Catechin	12	8	8	1
Procyanidin Dimer B2	3	4	3	2
Ellagtannin	433	421	381	80
320 nm				
p-Cumaroyl-glucose	128	128	121	43
Cumaroyl-Zuckerester	11	10	7	3
Cumarsäure	9	11	18	60
360 nm				
Ellagsäurederivat	3	3	2	1
Ellagsäure	6	12	13	5
Quercetin-3-O-glucosid	1	1	1	1
Quercetin-3-O-glucuronid	6	5	5	3
Quercetin-3-O-rhamnosid	0	0	0	0
Kämpferol-3-O-glucuronid	1	1	2	1
Kämpferol-3-(2 ^G -malonylglucosid)	1	1	0	0
Summe	633	619	572	215

Auch bei Erdbeersaft der Sorte Senga Sengana nimmt Cumarsäure bei 37 °C Lagertemperatur stark zu. Zeitgleich kommt es zu einer Abnahme der Flavonolderivate (Quercetine und Kämpferole). Sie bleiben bei 4 °C stabil, bereits bei 20 °C kommt es bei diesem Saft im Gegensatz zum Saft des Jahres 2009 bereits zu Verlusten in Höhe von rund 10 % der Ausgangskonzentration an Phenolen. Die Entstehung von HMF bei

37 °C Lagertemperatur (vgl. Tabelle 32, Seite 104) kann hingegen aufgrund der kurzen Lagerdauer von sechs Monaten nur in Spuren beobachtet werden. Die Analyse der Anthocyane erfolgte per HPLC-MS. In Abhängigkeit der Lagertemperatur zeit sich eine unterschiedlich schnelle Abnahme der Konzentrationen der Anthocyane. Die Kinetik der Summe der Anthocyane, berechnet als Pelargonidin-3-glucosid, zeigt Abbildung 65.

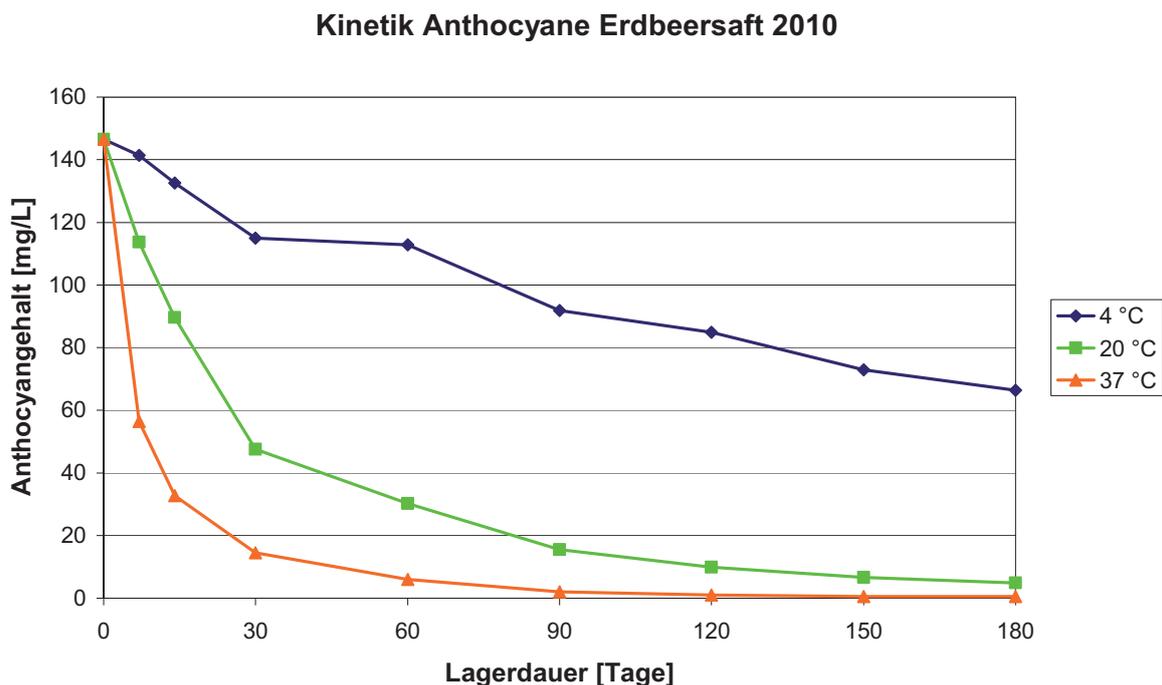


Abbildung 65: Kinetik der Anthocyane bei Erdbeersaft 2010

Auch hier wurde die beste Stabilität bei 4 °C Lagerung beobachtet. Die Halbwertszeit betrug bei 4 °C 150 Tage (2009: 233 Tage). Bereits bei 20 °C Lagertemperatur betrug die Halbwertszeit noch 24 Tage (60 Tage), bei 37 °C waren es noch acht Tage (15 Tage), bis die Hälfte der zu Beginn vorhandenen Anthocyane abgebaut war.

Die Anthocyane und die Veränderung ihrer Konzentrationen im Verlauf der Lagerung zeigt die folgende Tabelle 30. Der Abbau erfolgt sehr rasch. Selbst bei kühler Lagerung bei 4 °C sind nach sechs Monaten bereits 82 mg/L und damit rund 56 % des Ausgangsgehaltes an Anthocyanen abgebaut.

Ergebnisse

Tabelle 30: Veränderung der Konzentration einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C in Erdbeersaft 2010

Substanz	Nullprobe	3 Monate Lagerung			6 Monate Lagerung		
	Heißfüllung	4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
unbekannt	1	1	Sp.	n.n.	Sp.	Sp.	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	6	3	Sp.	n.n.	2	Sp.	n.n.
Pelargonidin-3-glucosid	116	74	13	2	53	4	1
Pelargonidin-3-rutinosid	6	4	1	Sp.	3	Sp.	n.n.
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	17	10	1	n.n.	6	Sp.	n.n.
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	1	1	Sp.	n.n.	1	Sp.	n.n.
Summe Anthocyane	147	93	15	2	65	4	1

Das RP-HPLC Chromatogramm eines sechs Monate gelagerten Erdbeersaftes der Sorte Senga Sengana zeigt Abbildung 66. Sieben neue Alterungspigmente konnten detektiert und mittels PDA- und MSⁿ-Spektren charakterisiert werden (siehe Tabelle 31).

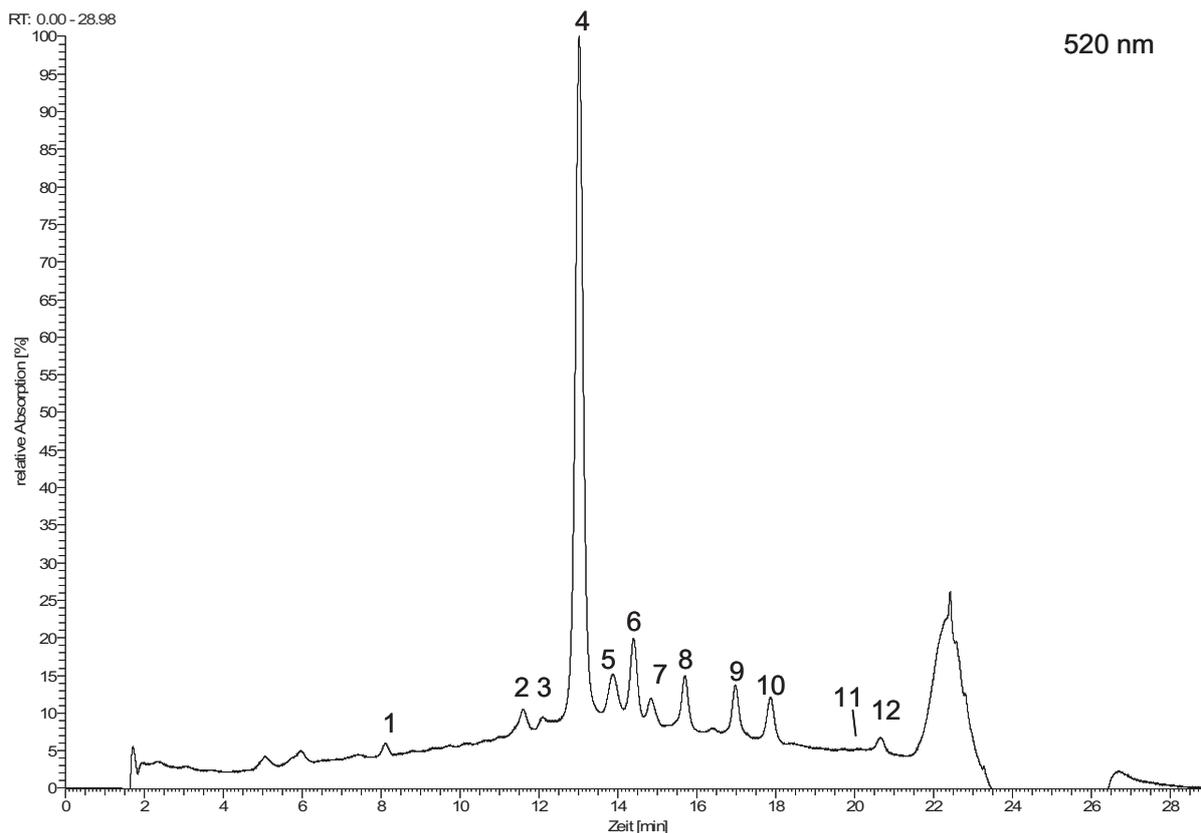


Abbildung 66: RP-HPLC Chromatogramm eines sechs Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeersaftes der Sorte Senga Sengana. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 31.



Ergebnisse

Fünf von zwölf Anthocyanen, konnten mittels UV-VIS und MSⁿ Daten unter Verwendung von Literaturangaben identifiziert werden. Peak Nummer eins wurde bereits in der Literatur beschrieben, aber noch keine Strukturaufklärung durchgeführt.

Tabelle 31: Anthocyane in gealtertem Erdbeersaft der Sorte Senga Sengana

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt	8,09	513	705	543, 525	Aaby et al. (2007a)
2	unbekannt	11,60	495	422	331, 263	
3	Cyanidin-3-glucosid	11,98	513	449	287	Aaby et al. (2007a)
4	Pelargonidin-3-glucosid	13,03	500	433	271	Shikov et al. (2008)
5	unbekannt	13,87	498	422	331, 263	
6	Pelargonidin-3-rutinosid	14,40	503	579	433, 271	Shikov et al. (2008)
7	unbekannt	14,84	495	540	331	
8	unbekannt	15,70	482	501	339, 273	
9	unbekannt	16,99	515	568	331, 263	
10	Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	17,87	502	519	433, 271	Shikov et al. (2008)
11	Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	20,09	498	475	271	Aaby et al. (2007a)
12	unbekannt	20,67	482	516	485, 352	

Zu den Peaks Nummer zwei, fünf, sieben bis neun und zwölf konnten keine bereits identifizierten Substanzen in der Literatur ermittelt werden. Es handelt sich um Alterungspigmente, die bisher nicht identifiziert wurden.

Die ermittelten Massen passen zu keinen bekannten, in Früchten unmittelbar vorkommenden Verbindungen oder Produkten daraus. Für eine genaue Identifizierung und Strukturaufklärung ist eine Analyse per NMR-Spektroskopie erforderlich.

Die Ergebnisse der RSK-Analysen des Erdbeersaftes unmittelbar nach der Herstellung, sowie über die Lagerung werden in Tabelle 32 vorgestellt. Auch bei Erdbeersaft der Sorte Senga Sengana tritt über die Zeit eine Inversion der Saccharose auf, was einen Anstieg der Hydrolyseprodukte Glucose und Fructose mit sich bringt. Der Verlust an Ascorbinsäure über die Lagerung ist ebenfalls sehr ausgeprägt. Binnen sechsmonatiger Lagerung nimmt der Gehalt an Ascorbinsäure von 133 mg/L auf 20 mg/L bei Lagerung bei 20 °C ab. Dies entspricht einem Verlust von rund 85 % des Ausgangsgehaltes.

Ergebnisse

Tabelle 32: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Erdbeersaftes 2010 nach 0 und 6 Monaten

Parameter	Einheit	Nullprobe	6 Monate Lagerung		
		Heißfüllung	4 °C	20 °C	37 °C
Leitfähigkeit	µS/cm	3190	3210	3250	3280
Dichte	20/20	1,02827	1,02824	1,02823	1,02821
Brix	°	6,89	6,88	6,87	6,84
Gesamtextrakt	g/L	75,37	75,06	75,06	75,06
zuckerfreier Extrakt	g/L	31,04	30,15	30,05	29,87
Glucose	g/L	18,25	18,78	19,76	21,20
Fructose	g/L	21,49	21,55	22,57	23,99
Saccharose	g/L	4,59	4,58	2,68	n.n.
Glucose/Fructose		0,85	0,87	0,88	0,88
pH-Wert		3,28	3,30	3,33	3,33
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	10,70	10,77	10,83	11,08
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	9,39	9,47	9,53	9,80
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	9,83	9,92	9,98	10,26
Ascorbinsäure	mg/L	133	78	20	6
flüchtige Säure	g/L	0,09	0,11	0,18	0,33
Ethanol	g/L	0,07	0,05	0,05	0,05
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	3,54	3,51	3,47	3,45
Citronensäure	g/L	7,17	7,25	7,22	7,13
Gesamtphenole	mg/L	1087	1053	996	968
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	n.n.	< 10

3.3.3 Verarbeitung und Kinetik Erdbeerpüree 2010

Bei der Herstellung des Erdbeerpürees erfolgte eine umfangreiche, stufenweise Beprobung der einzelnen Verarbeitungsschritte. Tabelle 33 und Tabelle 34 zeigen die Ergebnisse der untersuchten Parameter. Die Probenahme erfolgte nach dem Lödige-Gerät, der Enzymierung, der Passiermaschine jeweils nach beiden Stufen einschließlich des Auswurfs jeder Stufe, dem Hochdruckhomogenisator und der Heißfüllung. Auf Basis der Ergebnisse des Vorversuches (vgl. Kapitel 3.3.1, Seite 81) erfolgte die Verarbeitung bei 25 °C, wobei die tiefgefrorene Rohware auf diese Temperatur in einem Arbeitsschritt eingestellt und zusätzlich zerkleinert wurde.



Ergebnisse

Tabelle 33: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2010, Teil A

Erdbeerpüree 2010	Einheit	Lödige	Enzymierung	PassMa1,2	PassMa1,2A
Monomerindex		56,3	49,6	49,7	20,7
polymere Anthocyane	%	3,6	3,7	3,4	8,1
TEAC	mmol/kg	20,4	20,8	19,0	24,4
ORAC	mmol/kg	25,0	26,1	25,0	28,2
farblose Phenole	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Anthocyane	mg/kg	265	274	270	270
CIE L*a*b*:					
L*		34,07	33,92	33,43	32,26
a*		25,26	25,22	25,73	18,99
b*		15,59	15,01	14,89	11,24
Hue Angle		31,69	30,76	30,06	30,62
Chroma		29,68	29,34	29,72	22,07
Akzeptanzfaktor		0,80	0,82	0,86	0,62
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	2780	2810	2850	2450
Dichte	20/20	1,02887	1,02883	1,02882	1,02881
Brix	°	7,27	7,26	7,28	7,26
Gesamtextrakt	g/L	74,80	74,60	74,60	74,60
zuckerfreier Extrakt	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Glucose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Fructose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Saccharose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Glucose/Fructose		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
pH-Wert		3,36	3,30	3,26	3,26
Gesamt säure pH 7,0 WS	g/L	10,09	10,40	10,42	10,34
Gesamt säure pH 8,1 CS	g/L	8,74	8,90	8,86	8,89
Gesamt säure pH 8,1 ÄS	g/L	9,15	9,32	9,28	9,30
Ascorbinsäure	mg/L	211	194	122	36
flüchtige Säure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ethanol	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
L-Milchsäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
L-Äpfelsäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Citronensäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Gesamtphenole	mg/kg	1825	1815	1728	1943
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Im Auswurf der Passiermaschine mit 1,2 mm Sieblochung finden sich hauptsächlich phenolische Inhaltsstoffe und Anthocyane, wobei der Anteil polymerer Anthocyane mehr als doppelt so hoch ist wie im Püree. Das antioxidative Potential im Auswurf ist im Vergleich zum Püree leicht erhöht. Die folgende Tabelle zeigt die Analyseergebnisse der bei der Verarbeitung verbleibenden Schritte bis zum fertigen Püree.



Ergebnisse

Tabelle 34: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2010, Teil B

Erdbeerpüree 2010	Einheit	PassMa0,6	PassMa0,6A	Homo.	Heißfüllung
Monomerindex		43,9	26,8	39,0	42,9
polymere Anthocyane	%	3,6	6,0	3,9	4,4
TEAC	mmol/kg	18,7	21,2	18,7	17,3
ORAC	mmol/kg	24,5	26,8	24,4	24,7
farblose Phenole	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	588
Anthocyane	mg/kg	266	280	269	202
CIE L*a*b*:					
L*		33,67	32,02	35,27	32,18
a*		25,55	21,04	26,91	21,63
b*		14,98	12,17	16,68	11,28
Hue Angle		30,39	30,05	31,79	27,53
Chroma		29,61	24,31	31,65	24,39
Akzeptanzfaktor		0,84	0,70	0,85	0,79
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	2880	2720	2880	3090
Dichte	20/20	1,02941	1,03019	1,02922	1,02951
Brix	°	7,30	7,59	7,35	7,43
Gesamtextrakt	g/L	75,10	78,20	75,60	76,40
zuckerfreier Extrakt	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	27,80
Glucose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	19,34
Fructose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	23,58
Saccharose	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	5,68
Glucose/Fructose		n.b.	n.b.	n.b.	1,56
pH-Wert		3,239	3,23	3,241	3,26
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	10,35	10,80	10,71	10,54
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	8,85	9,23	9,12	8,97
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	9,27	9,66	9,55	9,39
Ascorbinsäure	mg/L	141	44	198	101
flüchtige Säure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	0,08
Ethanol	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	0,06
L-Milchsäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	0,01
L-Äpfelsäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	3,76
Citronensäure	g/L	n.b.	n.b.	n.b.	7,29
Gesamtphenole	mg/kg	1638	1840	1613	1510
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	n.n.	< 10

Auf der Stufe des 0,6 mm Siebeinsatzes der Passiermaschine kommt es zu Effekten, die bereits bei 1,2 mm Sieblochung beobachtet werden konnten. Im Zuge der Heißfüllung sinkt der Gehalt an Anthocyanen von 269 mg/kg auf 202 mg/kg. Der Parameter Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu sinkt folgerichtig geringfügig. Alle anderen Parameter bleiben weitgehend unverändert. Der Verlust an Anthocyanen über die Stufen der Herstellung beträgt insgesamt 63 mg/kg, das entspricht rund 24 % der Ausgangskon-

zentration. Der Anteil monomerer Anthocyane bleibt dabei auf relativ hohem Niveau, während polymere Anthocyane hauptsächlich in den beiden Passiersiebausträgen in erhöhten Mengen gefunden wurden. Dort wurden im Vergleich zu den anderen Verarbeitungsstufen die geringsten Konzentrationen an Ascorbinsäure ermittelt. Das antioxidative Potential des Pürees geht leicht zurück, die Farbe ändert sich hauptsächlich durch die Heißfüllung am Ende der Herstellung. Der Ascorbinsäuregehalt sinkt im Zuge der Heißfüllung von fast 200 mg/kg auf rund 100 mg/kg sehr stark ab. HMF kann im Endprodukt erstmals in Spuren nachgewiesen werden.

Abbildung 67 zeigt die Veränderungen der antioxidativen Kapazität TEAC, ORAC und Gesamtphenole, sowie die Summe der Anthocyane per HPLC-MS in Erdbeerpüree der Sorte Senga Sengana.

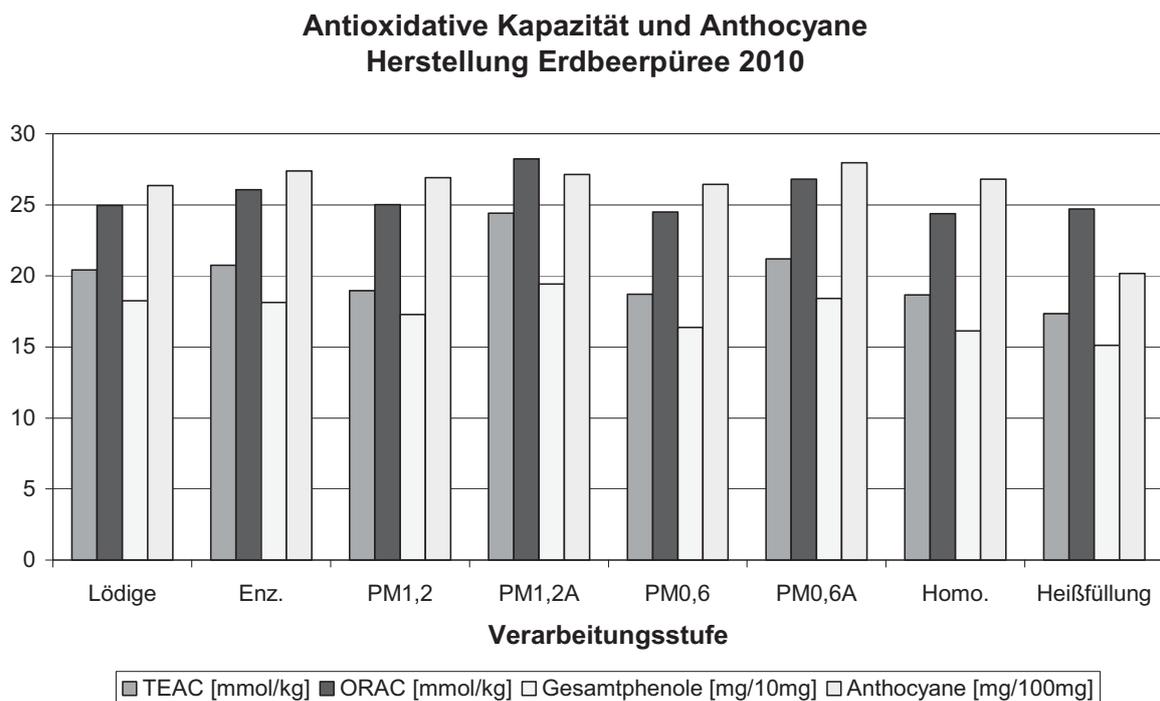


Abbildung 67: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Erdbeerpüree 2010

Der leichte Rückgang an antioxidativer Kapazität geht einher mit einer leichten Abnahme der Gesamtanthocyane. Der Austrag der Passiermaschine bei Verwendung des 1,2 mm Passiersiebes zur Abtrennung der Nüsschen zeigt leicht erhöhte Werte bei die-

sen Parametern, ein geringfügiger Verlust Wert gebender Inhaltsstoffe muss bei Verwendung einer Passiermaschine folglich hingenommen werden.

3.3.3.1 Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung

Identifizierung der Anthocyane

Die Analyse des Erdbeerpüreeextraktes erfolgte per HPLC-MSⁿ. Abbildung 68 zeigt das RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes aus frischem Erdbeerpüree nach der Heißfüllung.

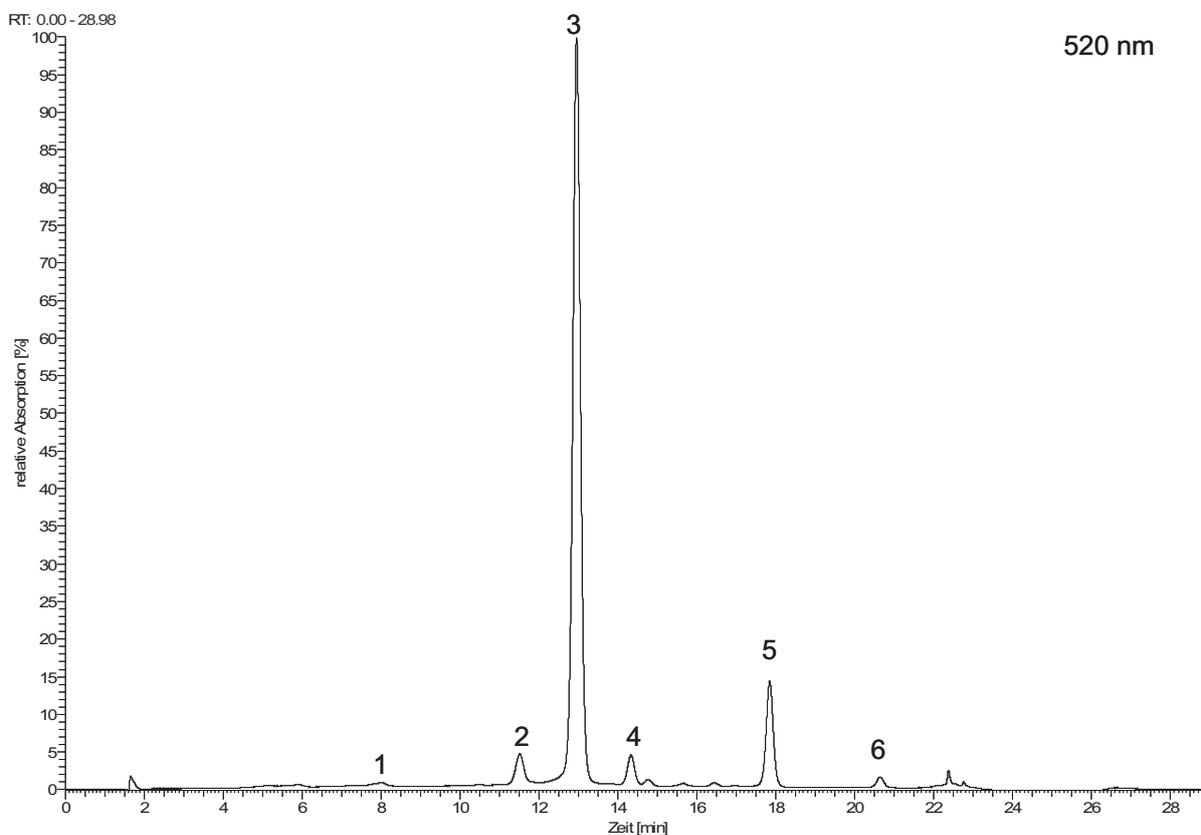


Abbildung 68: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes aus frischem Erdbeerpüree der Sorte Senga Sengana. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 35.

Das in Abbildung 68 gezeigte Chromatogramm entspricht bedingt durch die Extraktion einer 1:5 Verdünnung des Pürees. Das Chromatogramm entspricht im Wesentlichen jenem des Saftes, lediglich die im Püree vorhandenen Konzentrationen sind etwas grö-

ber als beim Saft. Fünf originäre Anthocyane konnten mit Hilfe von Literaturdaten mittels UV-Vis und MSⁿ Daten identifiziert werden. Sie sind mit jenen des Saftes identisch. Peak Nummer eins wurde bereits in der Literatur beschrieben, aber noch keine Strukturauflklärung durchgeführt.

Tabelle 35: Anthocyane in frischem Erdbeerpüree der Sorte Senga Sengana

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt	7,96	513	705	543 525	Aaby et al. (2007a)
2	Cyanidin-3-glucosid	11,52	513	449	287	Aaby et al. (2007a)
3	Pelargonidin-3-glucosid	12,96	500	433	271	Shikov et al. (2008)
4	Pelargonidin-3-rutinosid	14,34	503	579	433 271	Shikov et al. (2008)
5	Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	17,85	502	519	433 271	Shikov et al. (2008)
6	Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	20,65	498	475	271	Aaby et al. (2007a)

Tabelle 36 zeigt die Hauptanthocyane mit ihren Konzentrationen und deren Veränderung über die verschiedenen Prozesse der Herstellung.

Tabelle 36: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyanengehalte [mg/kg]

Herstellung Erdbeerpüree 2010	Löd.	Enz.	Pm _{1,2}	Pm _{1,2A}	Pm _{0,6}	Pm _{0,6A}	Hom.	Hf.
unbekannt	1	2	2	1	2	1	2	1
Cyanidin-3-glucosid	11	11	11	11	11	12	11	8
Pelargonidin-3-glucosid	209	216	213	215	210	222	212	163
Pelargonidin-3-rutinosid	8	8	8	7	8	8	8	7
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	33	34	33	33	32	34	33	21
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	3	3	3	3	3	3	3	2
Summe Anthocyane	265	274	270	270	266	280	269	202

Das Erdbeerpüree bleibt in der Zusammensetzung der Anthocyane über die gesamte Verarbeitung unverändert. Auch die aus der Passiermaschine bei beiden Lochgrößen ausgetragenen Anteile der Früchte zeigen eine dem Püree gleichwertige Zusammensetzung. Im letzten Schritt, der Heißfüllung des Pürees, kommt es jedoch zu einem deutlichen Verlust an Anthocyanen in Höhe von 67 mg/kg oder rund 25 % gegenüber der Stufe der Hochdruckhomogenisation.

3.3.3.2 Betrachtung der Kinetik bei Erdbeerpüree 2010

Veränderung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane

In Abbildung 69 wird der Einfluss der Lagerung auf die Monomerindices von Erdbeerpüree gezeigt.

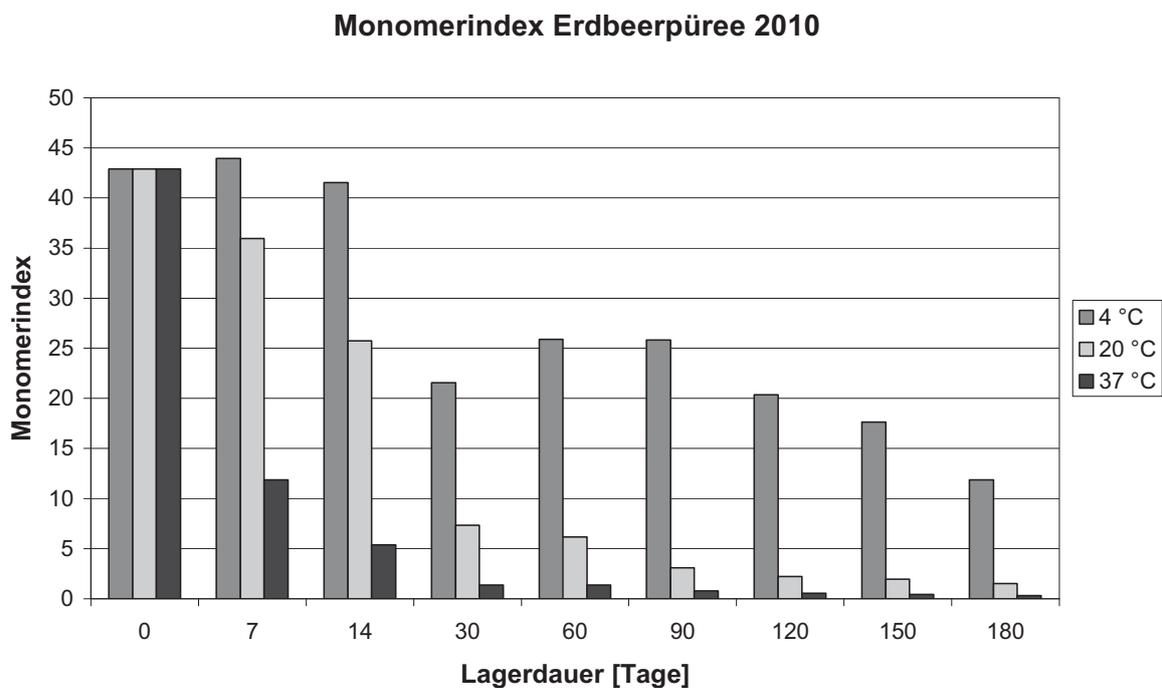


Abbildung 69: Veränderungen der Monomerindices bei Erdbeerpüree 2010 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Das beste Verhältnis von monomeren Anthocyanen zu polymeren Anthocyanen bis zum Ende der Lagerung von sechs Monaten konnte bei Lagerung bei 4 °C beobachtet werden. Bei 20 °C Lagertemperatur konnte vor allem in den ersten 14 Tagen ein sehr günstiges Verhältnis im Vergleich zur 37 °C Variante beobachtet werden. Die Relation wurde jedoch mit fortschreitender Zeit sehr ungünstig, so dass der Unterschied zwischen beiden Lagertemperaturen nur noch sehr gering erschien.

Diese Beobachtung spiegelt sich auch in der Entwicklung des Anteils polymerer Anthocyane wider, dargestellt in der folgenden Abbildung 70.

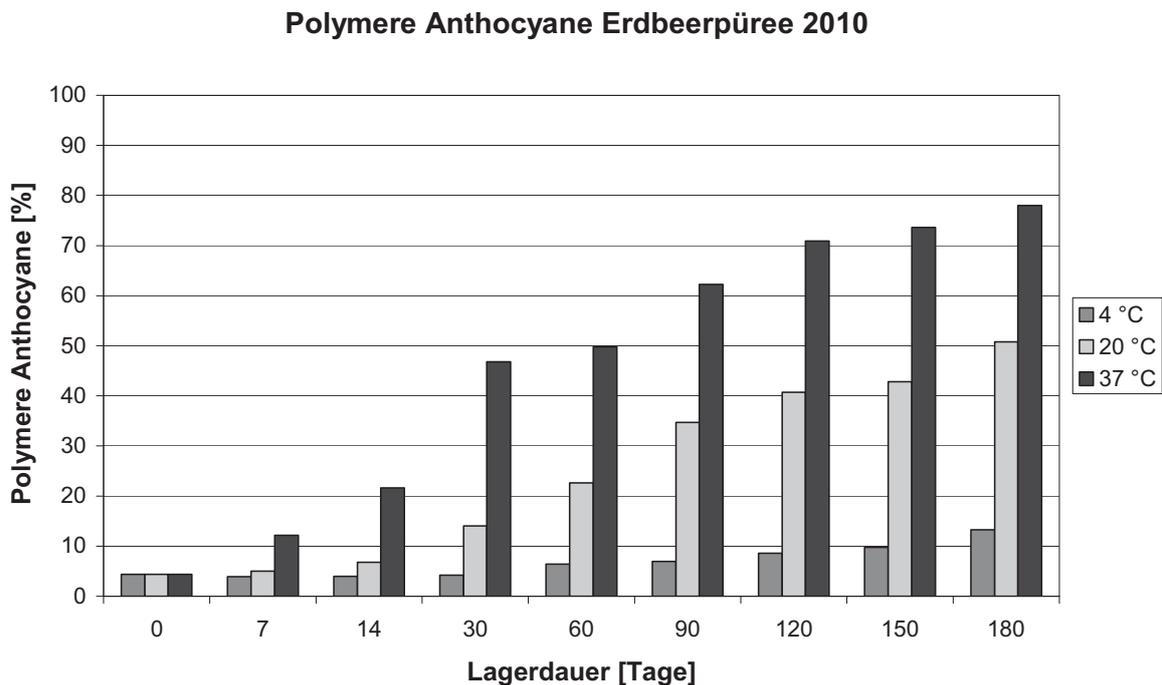


Abbildung 70: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Erdbeerpüree 2010 in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Beginnend mit knapp 5 % polymeren Anthocyanen bei 4 °C Lagertemperatur waren nach Ablauf der Lagerdauer von sechs Monaten rund 15 % polymere Anthocyane im Püree enthalten. Bei 20 °C waren es bereits rund 50 %, bei 37 °C fast 80 %.

Der größte Anteil an monomeren Anthocyanen am Gesamtanthocyanengehalt konnte am Ende der Lagerdauer bei 4 °C Lagertemperatur festgestellt werden, wobei die Summe der Anthocyane in diesem Produkt zu diesem Zeitpunkt 96 mg/kg entsprach und damit selbst unter Berücksichtigung der Dichte deutlich über der des Saftes (66 mg/L) lag.

Veränderung des antioxidativen Potentials

Die Tests auf antioxidatives Potential zeigen beim Püree einen über die Lagerung von sechs Monaten stabilen Verlauf, vorgestellt in den folgenden drei Abbildungen 71 bis 73.

Ergebnisse

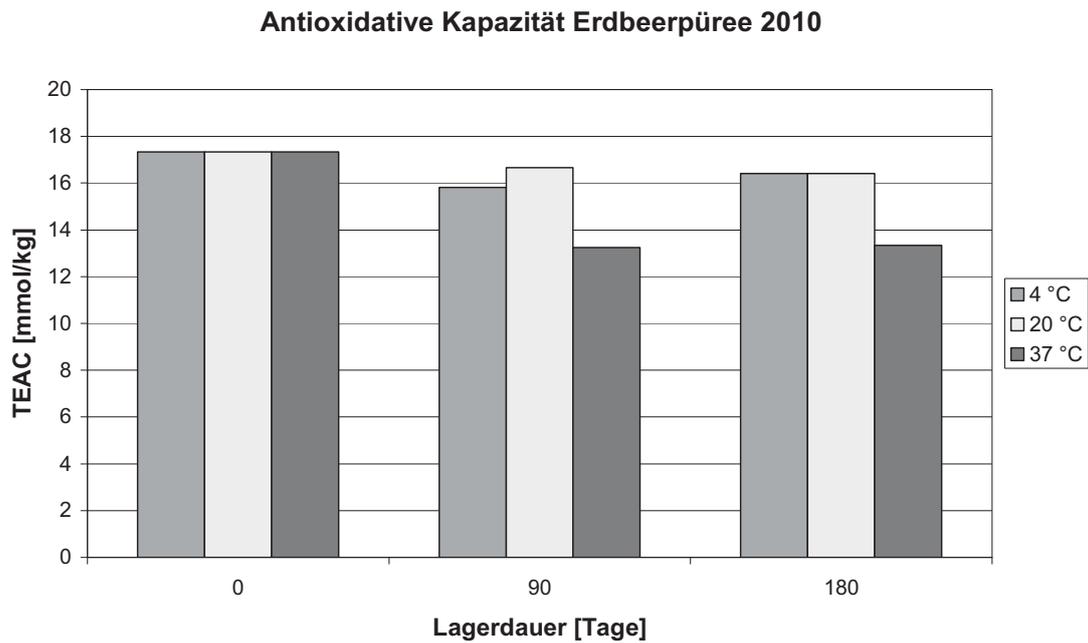


Abbildung 71: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeerpüree 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

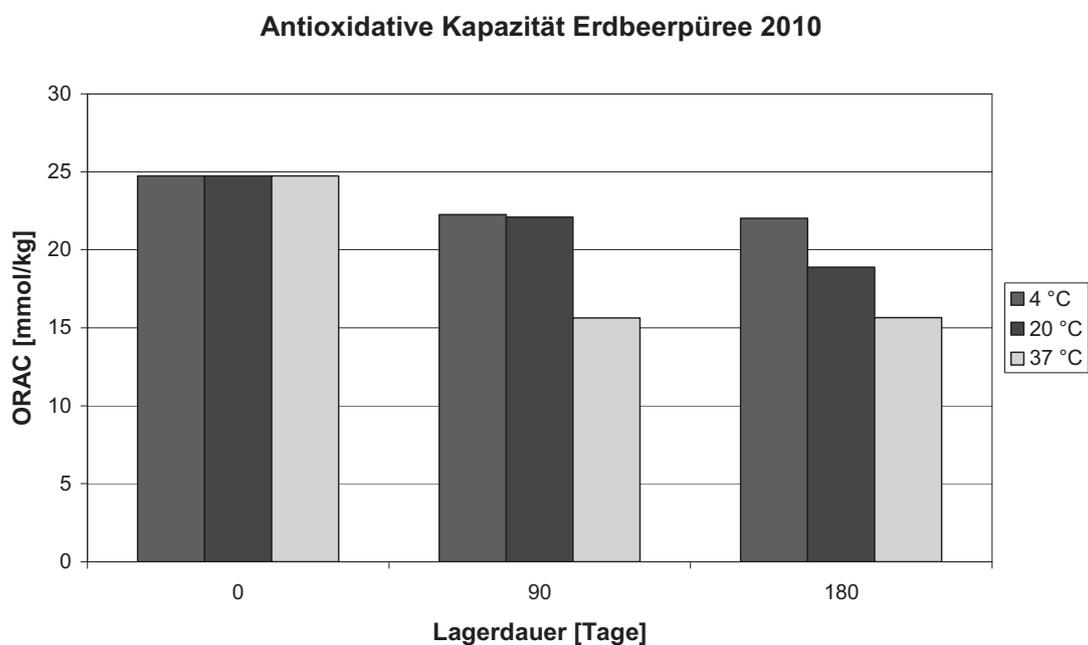


Abbildung 72: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Erdbeerpüree 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

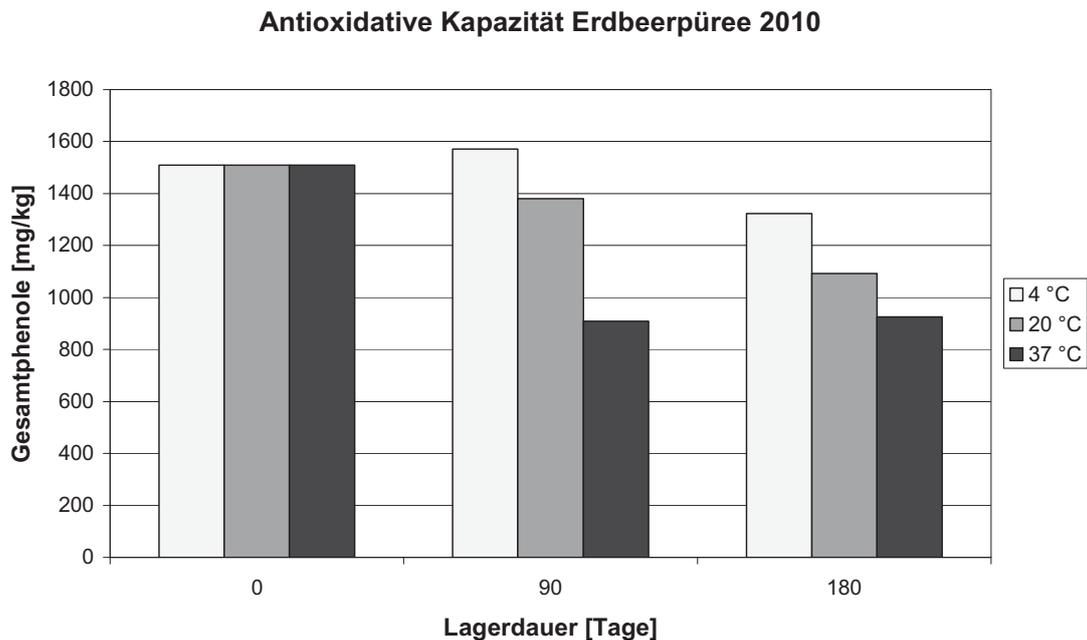


Abbildung 73: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Erdbeerpüree 2010 über sechs Monate Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C

Der Einfluss der Temperatur auf das antioxidative Potential des Pürees ist deutlich erkennbar. Alle drei Tests zeigen eine geringe Abnahme über die Lagerung, welche bei höherer Temperatur stärker ausgeprägt erscheint.

Veränderung der farblosen Phenole

Die Zusammensetzung der Phenole und ihre Veränderung über die Lagerdauer von sechs Monaten bei 4 °C, 20 °C und 37 °C werden in der folgenden Tabelle vorgestellt. Basis für die Zuordnung der Verbindungen bilden die Arbeiten von Bonerz (2007) und Würth (2007).

Bei Erdbeerpüree der Sorte Senga Sengana nimmt Cumarsäure bei 37 °C Lagertemperatur stark zu. Dieser Effekt konnte auch bei Erdbeerpüree der Sorte Korona aus dem Jahr 2009 beobachtet werden. Die Flavonolderivate (Quercetine und Kämpferole) nehmen über die Lagerung nicht ab.

Ergebnisse

Tabelle 37: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Erdbeerpüree 2009 bei 4 °C, 20 °C und 37 °C [mg/kg]

Erdbeerpüree 2010	Nullprobe	6 Monate Lagerung		
	Heißfüllung	4 °C	20 °C	37 °C
280 nm				
Gallussäure	5	4	8	14
Procyanidin Dimer B1	15	19	14	4
(+)-Catechin	16	10	2	2
Procyanidin Dimer B2	0	0	0	0
Ellagtannin	375	385	337	75
320 nm				
p-Cumaroyl-glucose	75	74	66	22
Cumaroyl-Zuckerester	10	11	7	0
Cumarsäure	16	12	21	65
360 nm				
Ellagsäurederivat	7	8	6	4
Ellagsäure	51	61	56	64
Quercetin-3-O-glucosid	1	2	2	2
Quercetin-3-O-glucuronid	13	13	13	10
Quercetin-3-O-rhamnosid	0	0	0	0
Kämpferol-3-O-glucuronid	2	2	4	4
Kämpferol-3-(2 ^G -malonylglucosid)	2	2	0	0
Summe	588	603	536	266

Darüber hinaus kommt es zu einem leichten Anstieg von HMF bei 37 °C Lagertemperatur (vgl. Tabelle 39, Seite 117). Diese Ergebnisse bestätigen wiederholt die Beobachtungen von Bonerz (2007).

Der Einfluss der Lagertemperatur zeigt sich auch bei der Betrachtung der Summe der Anthocyane. Die folgende Abbildung 74 präsentiert die Kinetik der Anthocyane bei Erdbeerpüree der Sorte Senga Sengana als Summenparameter über einen Beobachtungszeitraum von sechs Monaten.

Die Halbwertszeit bei Lagerung bei 4 °C betrug 167 Tage, bei 20 °C 30 Tage und bei 37 °C noch sieben Tage. Diese Werte entsprechen der Größenordnung der Halbwertszeiten des Erdbeerpürees aus dem Jahr 2009. Bei 4 °C wurden dort 163 Tage, bei 20 °C 47 Tage und bei 37 °C elf Tage ermittelt.

Kinetik Anthocyane Erdbeerpüree 2010

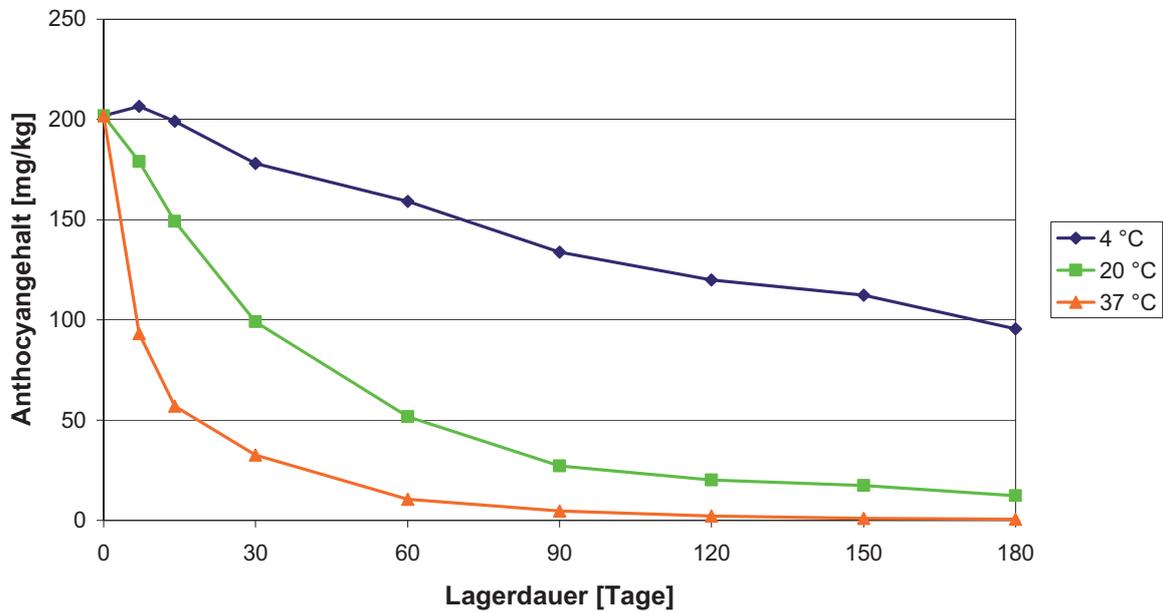


Abbildung 74: Kinetik der Anthocyane bei Erdbeerpüree 2010

Die Veränderungen der einzelnen Anthocyane über die Lagerung zeigt Tabelle 38.

Tabelle 38: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C, 20 °C und 37 °C bei Erdbeerpüree 2010 [mg/kg]

Substanz	Nullprobe Heißfüllung	3 Monate Lagerung			6 Monate Lagerung		
		4 °C	20 °C	37 °C	4 °C	20 °C	37 °C
unbekannt	1	1	n.n.	n.n.	0	n.n.	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	8	5	1	n.n.	3	0	n.n.
Pelargonidin-3-glucosid	163	108	23	4	78	11	1
Pelargonidin-3-rutinosid	7	4	1	0	3	1	n.n.
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	21	14	2	n.n.	9	0	n.n.
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	2	2	0	n.n.	1	0	n.n.
Summe Anthocyane	202	134	27	4	94	12	1

Das Chromatogramm des Extraktes eines sechs Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeerpürees der Sorte Senga Sengana zeigt die folgende Abbildung 75. Eine Übersicht zu den Anthocyanen gibt Tabelle 31 auf Seite 103.

Ergebnisse

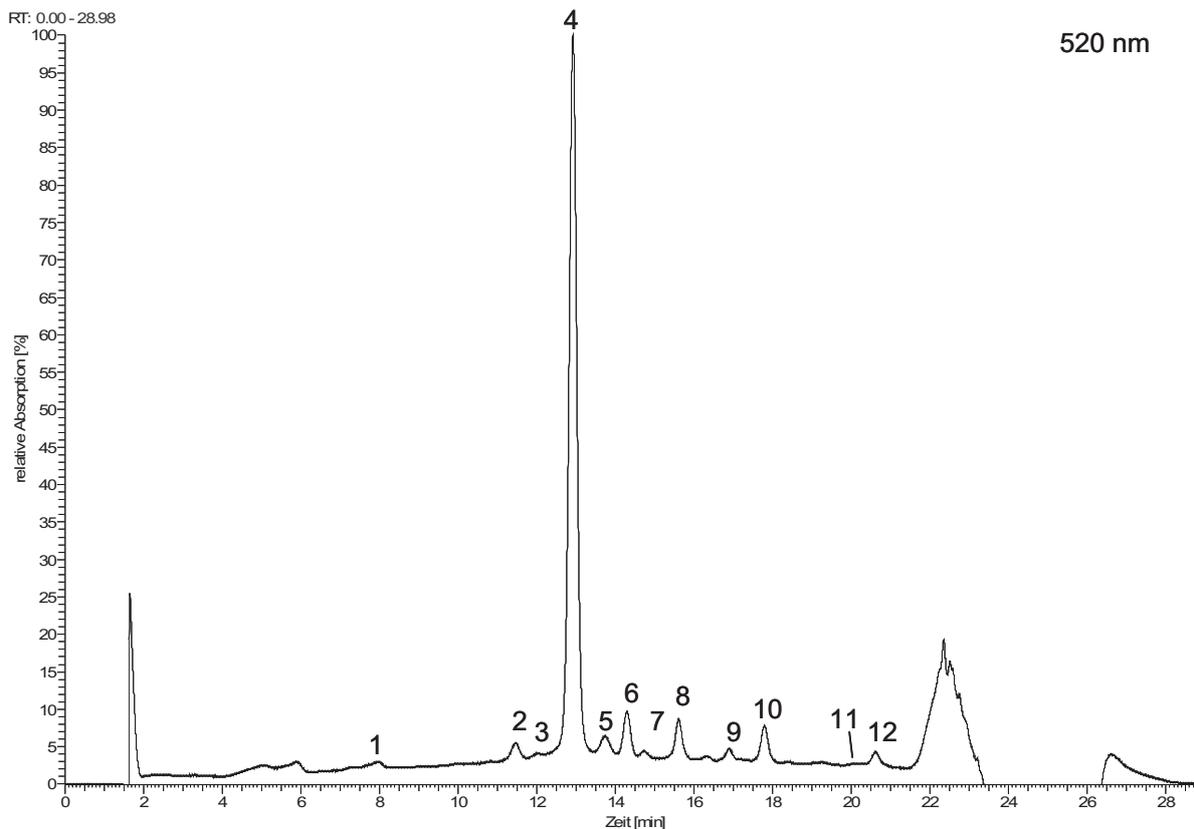


Abbildung 75: RP-HPLC Chromatogramm des Extraktes eines sechs Monate bei 20 °C gelagerten Erdbeerpürees 2010. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 31.

Fünf von zwölf Anthocyanen konnten identifiziert werden. Peak Nummer eins wurde bereits in der Literatur beschrieben, aber noch keine Strukturaufklärung durchgeführt. Bei sechs Weiteren handelt es sich um während der Lagerung gebildete Alterungspigmente. Die Zuordnung entspricht jener des gealterten Saftes. Die detektierten Substanzen sind im Püree in höheren Konzentrationen enthalten als beim Saft. Die Ergebnisse der RSK-Analysen zum Zeitpunkt der Herstellung und über die Lagerung zeigt Tabelle 39. Die Basisparameter bleiben über die Lagerung weitgehend unverändert. Saccharose wurde über die Zeit zu Glucose und Fructose invertiert. Bei der Ascorbinsäure kam es zu großen Verlusten, selbst bei 4 °C Lagertemperatur wurden innerhalb der ersten sechs Monate rund 60 % abgebaut. Zusätzlich kam es zu einem Anstieg der flüchtigen Säure und an HMF, wobei hier ebenfalls eine mit steigender Temperatur höhere Konzentration festgestellt werden konnte.

Ergebnisse

Tabelle 39: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Erdbeerpürees 2010 nach 0 und 6 Monaten

Parameter	Einheit	Nullprobe	6 Monate Lagerung		
		Flg.	4 °C	20 °C	37 °C
Leitfähigkeit	µS/cm	3090	3050	3000	3150
Dichte	20/20	1,02950	1,02920	1,02934	1,02953
Brix	°	7,43	7,33	7,41	7,51
Gesamtextrakt	g/L	76,40	75,60	75,90	76,50
zuckerfreier Extrakt	g/L	27,80	28,35	28,19	28,32
Glucose	g/L	19,34	19,11	20,42	22,04
Fructose	g/L	23,58	22,75	24,60	25,34
Saccharose	g/L	5,68	5,39	2,69	0,81
Glucose/Fructose		1,56	0,84	0,83	0,87
pH-Wert		3,26	3,29	3,29	3,29
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	10,54	10,46	10,60	10,98
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	8,97	8,95	9,05	9,38
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	9,39	9,37	9,47	9,82
Ascorbinsäure	mg/L	101	39	24	25
flüchtige Säure	g/L	0,08	0,10	0,19	0,38
Ethanol	g/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Milchsäure	g/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
L-Äpfelsäure	g/L	3,76	3,68	3,71	3,68
Citronensäure	g/L	7,29	7,29	7,35	7,32
Gesamtphenole	mg/L	1510	1340	1210	1076
HMF	mg/L	< 10	< 10	< 10	< 10

3.3.4 Sonderversuch Statistische Versuchsplanung (Design of Experiments)

Der für diesen Versuch verwendete Erdbeersaft der Sorte Senga Sengana wurde bei der Herstellung des Erdbeersaftes 2010 gewonnen. Der gesamte Versuch wurde zeitversetzt mit einer Wiederholung durchgeführt. Der zeitliche Versatz betrug 24 Stunden. Der Saft wurde in drei Teile aufgeteilt:

- A: Saft, aus dem die Kolloide per Ultrafiltration entfernt wurden,
- B: Saft, der unverändert verwendet wurde,
- C: Saft, dem die abgetrennten Kolloide aus A hinzugefügt wurden.

Anschließend erfolgten Lagerversuche mit A, B, und C in 0,33 L Braunglasflaschen im Dunkeln für vier Wochen bei 20 °C. Als Zielgrößen diente die Farbe des Saftes, die

anhand der Spektraldaten beobachtet wurde. Folgende Abbildung 76 zeigt das Ergebnis der photometrischen Spektren der drei Säfte.

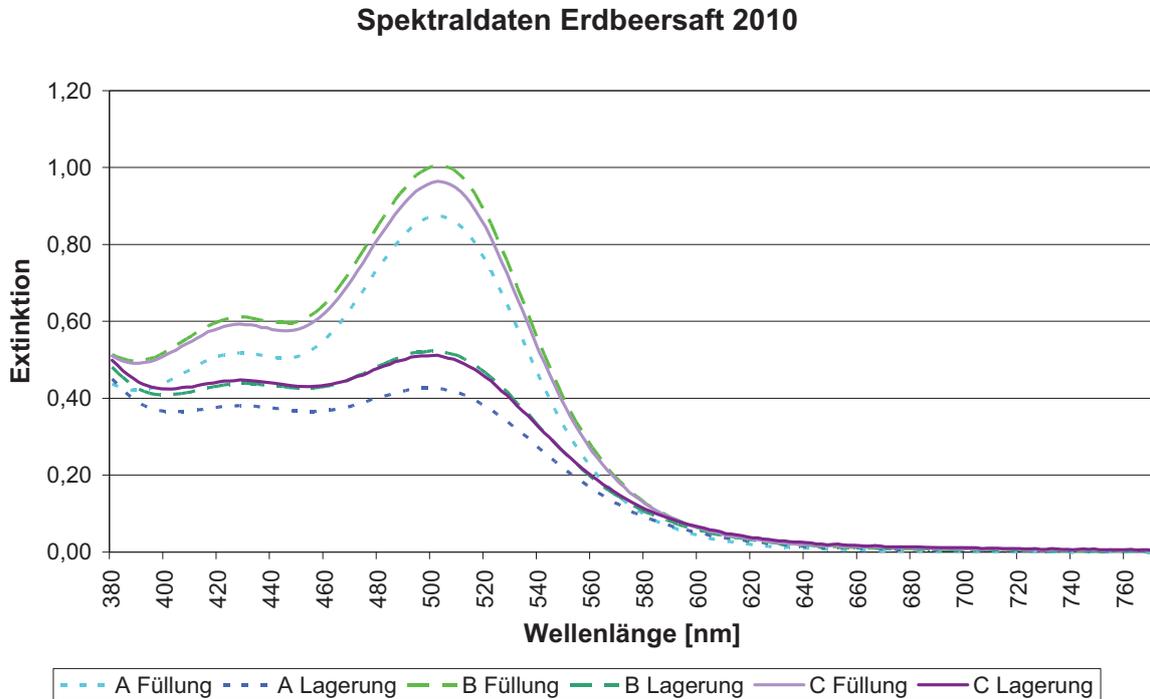


Abbildung 76: Photometrische Spektren von kolloidfreiem Erdbeersaft (A), originalem Erdbeersaft (B) und mit safteigenen Kolloiden angereichertem Erdbeersaft (C) zum Zeitpunkt der Heißfüllung und nach der Lagerung

Die Spektren des Kontrollsaftes (B) zeigen jeweils die höchste Intensität im Bereich von 500 nm, dem Extinktionsmaximum von Pelargonidin-3-glucosid. Alle behandelten Säfte wiesen vor und nach der Lagerung eine geringere Farbintensität als die Kontrolle (B) auf. Als Erweiterung des Versuches wurden zu (B) und (C) jeweils Pektinsäure, Carboxymethylcellulose und Ascorbinsäure im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung hinzugefügt. Eine Übersicht zum Versuchsaufbau gibt Abbildung 77.

Die Zusätze erfolgten in 0,33 L Braunglasflaschen vor der Heißfüllung. Diese Flaschen wurden anschließend für vier Wochen bei 20 °C im Dunkeln gelagert. Eine Übersicht zu den Konzentrationen der einzelnen Zusatzstoffe in Saft B und C gibt Tabelle 115 auf Seite 258.

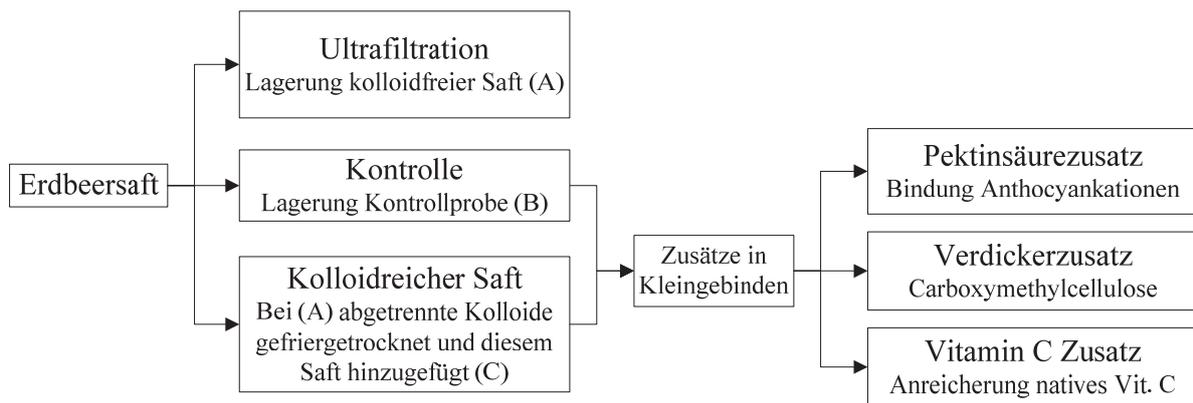


Abbildung 77: Fließschema des Versuchsaufbaus zur Erfassung des Einflusses von nativen Kolloiden und Zusatzstoffen

Der frische Erdbeersaft enthielt 2468 mg/L Kolloide (Saft B), die Variante mit Kolloidzusatz (Saft C) 3668 mg/L. Der Zusatz an Pektinsäure, Carboxymethylcellulose sowie Vitamin C erfolgte in Mengen von umgerechnet 200 mg/L Endkonzentration im Saft, wobei im Fall von Ascorbinsäure eine Erhöhung des nativen Ascorbinsäuregehaltes (29 mg/L zum Zeitpunkt des Versuchsbeginns) um 200 mg/L vorgenommen wurde. Ascorbinsäure wird in der Literatur mehrfach durch die Bildung von Dehydroascorbinsäure als prooxidative Substanz beschrieben. Im vorliegenden Beispiel sind im Erdbeersaft trotz Lagerung bei 4 °C nach 18 Tagen nur noch 29 mg/L Ascorbinsäure, kommend von 133 mg/L nach Heißfüllung des Saftes, vorhanden, obwohl gleichzeitig der Anthocyangehalt von 147 mg/L auf rund 126 mg/L abnahm. Die Konzentration an Ascorbinsäure blieb in den Folgemonaten bis zum sechsten Monat auf diesem geringen Niveau, während die Summe der Anthocyane nach sechs Monaten bei 4 °C nur noch 65 mg/L betrug und damit deutlich kleiner wurde. Die bei Vitamin C auftretenden Reaktionen setzen folglich sehr rasch ein, während der Verlust an Farbpigmenten zeitversetzt dazu auftritt. Der Farbverlust kann folglich nicht alleine durch den Gehalt an Ascorbinsäure im Produkt entstehen.

Folgende Abbildung 78 zeigt die Ergebnisse der Anthocyananalytik per HPLC-MS als Summe der Anthocyane bei allen Produkten des Versuches. Beide Versuchsdurchgänge zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

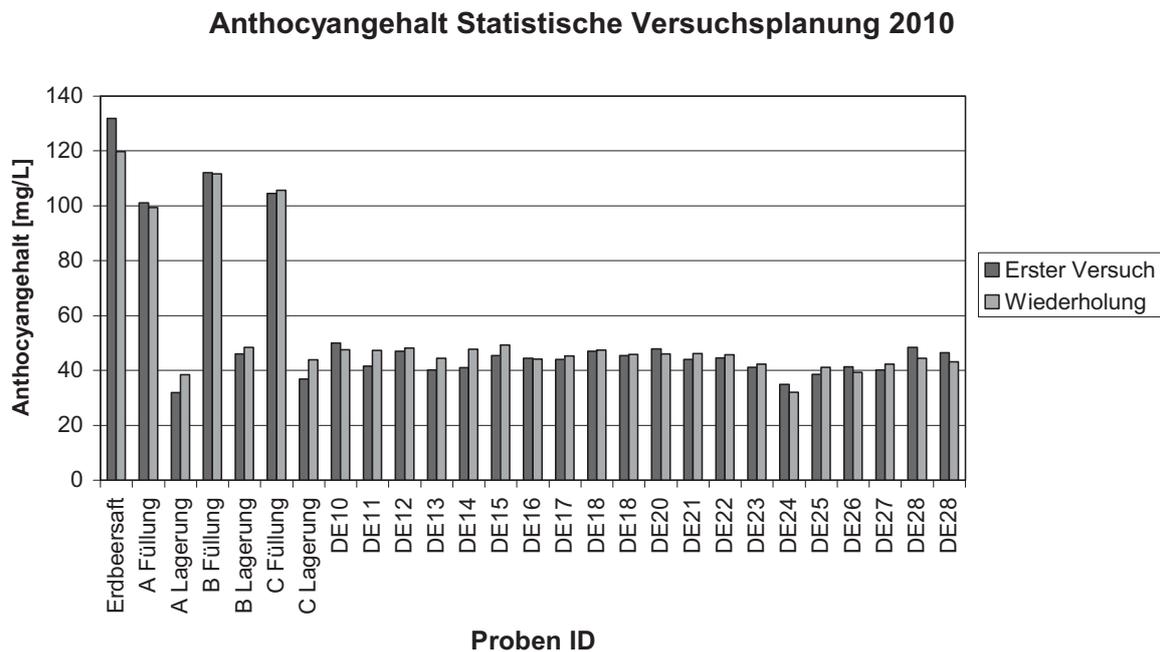


Abbildung 78: Summe der Anthocyane bei allen Produkten der statistischen Versuchsplanung 2010 [mg/L]

Die Ergebnisse der multiplen Linearen Regression werden nachfolgend vorgestellt. Es gilt:

$$y = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_1x_2 + x_1x_4 + c$$

y: Farbe, Extinktion bei 520 nm

x₁: Konzentration an nativen Kolloiden

x₂: Konzentration an Pektinsäure

x₃: Konzentration an Carboxymethylcellulose

x₄: Konzentration an Ascorbinsäure (zugeetzt)

x₁x₂, x₁x₄: Multiplikativ verknüpfte Terme x_n zur Prüfung von Wechselwirkungen zwischen den Substanzen; nicht gezeigte Kombinationen waren insignifikant

c: Konstante des Modells

Ergebnisse

Die Auswertung ergab, dass der Zusatz an Carboxymethylcellulose bei einem 99 %igen Konfidenzintervall signifikant die Farbintensität bei 520 nm erniedrigte. Zusätzlich wurde festgestellt, dass der Kolloidzusatz bei einem 99 % Konfidenzintervall Wechselwirkungen mit Pektinsäure, sowie bei einem 95 % Konfidenzintervall mit Ascorbinsäure zeigte. Beide Wechselwirkungen führten ebenfalls zu einer Abnahme der Extinktion bei 520 nm. Die Wechselwirkungen werden in den folgenden Abbildungen 79 und 80 dargestellt. Die Kurvenschar zeigt jeweils die photometrisch gemessenen Extinktionen bei 520 nm der Säfte.

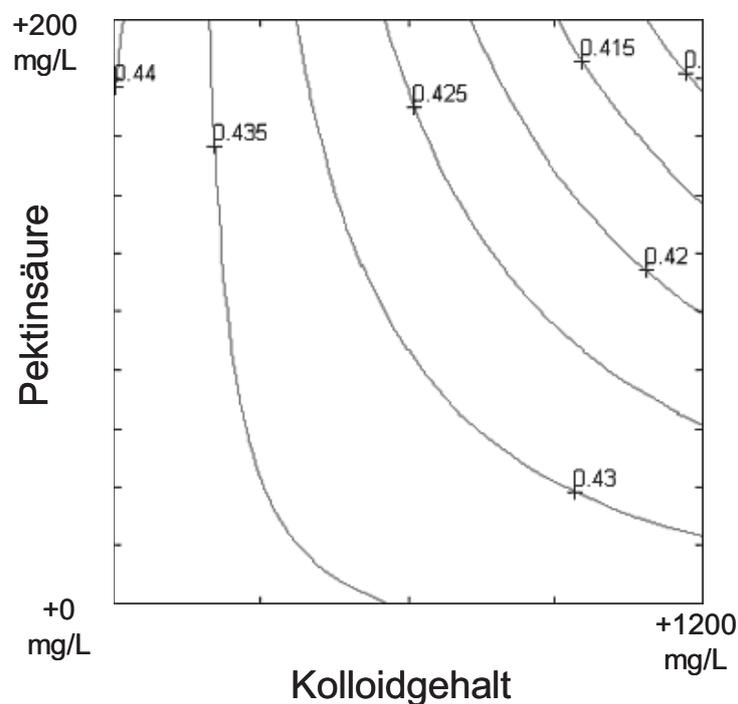


Abbildung 79: Wechselwirkungen zwischen den zugesetzten Mengen an Kolloiden und Pektinsäure und ihr Einfluss auf die Farbe des Erdbeersaftes

Auf Basis dieser Betrachtung würde man das farbintensivste Produkt bei diesem Saft erhalten, wenn man weder Pektinsäure noch fruchtsaftteigene Kolloide hinzufügt.

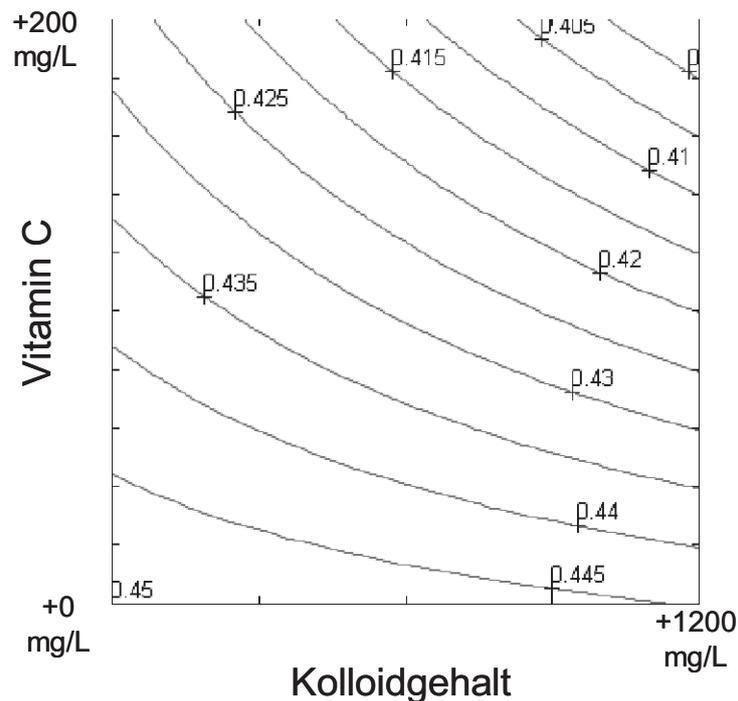


Abbildung 80: Wechselwirkungen zwischen den zugesetzten Mengen an Kolloiden und Vitamin C und ihr Einfluss auf die Farbe des Erdbeersaftes

Das farbintensivste Produkt würde man bei dieser Betrachtung erhalten, wenn man den Saft weder mit Vitamin C noch fruchtsaftigen Kolloiden versetzt.

Die Überprüfung der Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung erfolgte durch die Punkte im Zentrum der Datenmatrix. Der Vergleich der kalkulatorischen Daten mit den experimentell ermittelten Werten erfolgt im Rahmen eines statistischen Tests. Die Ergebnisse zeigt Tabelle A 1 in Anhang A. Die experimentelle Standardabweichung konnte mit 0,0106 ermittelt werden. Sie wird für die Validierung des Modells verwendet (vgl. Tabelle A 2). Darin konnte festgestellt werden, dass sich die beiden experimentell ermittelten Werte der Testpunkte nicht signifikant vom Vorhersagewert unterscheiden. Das Modell wurde damit erfolgreich auf Gültigkeit überprüft. Auf Basis der vorliegenden Informationen kann die Hypothese, dass das Modell korrekt ist, nicht widerlegt werden. Weder native Kolloide, noch Pektinsäure, Carboxymethylcellulose oder Ascorbinsäure können folglich alleine oder in beliebiger Kombination einen stabilisierenden Beitrag zum Farberhalt in Erdbeersaft leisten.

3.3.5 Herstellung Erdbeerpüree 2010 mit Inaktivierung der nativen Enzyme

Um den Einfluss nativer Enzyme bei der Lagerung des Pürees auf die Veränderung des Produktes auszuschließen, wurden rollend gefrorene Erdbeeren der Sorte Senga Sengana im Labormaßstab zu Erdbeerpüree verarbeitet. Dabei wurden die bei -20 °C gefrorenen Erdbeeren zunächst mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C tiefgefroren. Anschließend erfolgte die Zerkleinerung der gefrorenen Früchte mit Hilfe eines Mörsers auf eine Partikelgröße kleiner zwei Millimeter. Diese Bruchstücke wurden danach schrittweise direkt in 100 °C kochend heißes Wasser überführt. Daraus ergibt sich ein Temperatursprung von 296 K , der sich binnen Sekundenbruchteilen auf die Erdbeerstückchen auswirkt. Zum Vergleich wurde Erdbeerpüree analog zum Vorversuch 2010 (vgl. Kapitel 3.3.1, Seite 81) hergestellt. Eine Übersicht zum Versuchsaufbau gibt Abbildung 81. Da beim vorliegenden Versuch eine Verdünnung des Pürees beim Kochen auftrat, wurden beide Produkte bei $5,28\text{ °Brix}$ heiß in 370 mL Konfitüregläsern abgefüllt. Dazu musste beim Püree der klassischen Herstellung eine Verdünnung von $6,98\text{ °Brix}$ auf $5,28\text{ °Brix}$ mit Wasser erfolgen. Ziel des Versuches war die vollständige Inaktivierung aller nativen Enzyme vor Beginn der Lagerung des stickstoffbehandelten Pürees.

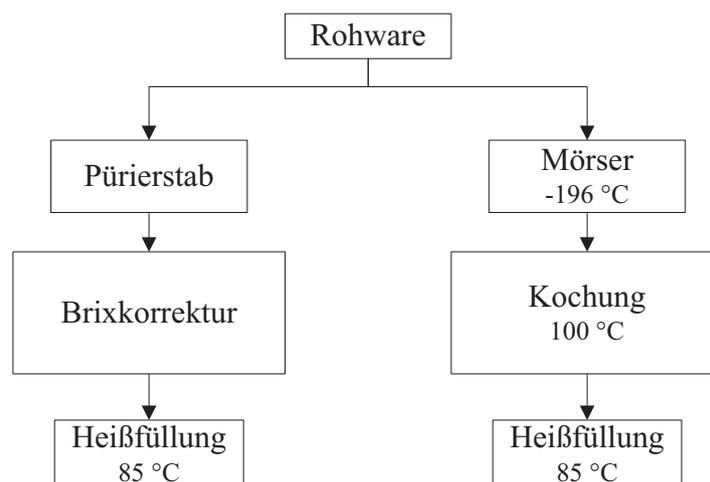


Abbildung 81: Verarbeitungsschritte Stickstoffversuch Erdbeerpüree 2010

Ergebnisse

Die frisch hergestellten Pürees wurden anschließend für vier Wochen bei 20 °C im Dunkeln gelagert. Während der einzelnen Verarbeitungsstufen beider Varianten wurden stets Proben für spätere Analysen gewonnen und bei -20 °C eingefroren. Diese wurden nach Abschluss der Lagerung aufgetaut, extrahiert und mit den Extrakten der gelagerten Pürees analysiert. Die Ergebnisse zeigen die nachfolgenden Tabellen und Abbildungen.

Tabelle 40: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2010, Stickstoffversuch

Erdbeerpüree 2010		Kontrolle			Temperatursprung		
Parameter	Einheit	Pürierstab	Brixkorr.	Heißf.	Mörser	Kochung	Heißf.
Monomerindex		28,0	32,8	23,9	18,5	20,0	18,9
polym. Anthocy.	%	7,2	7,2	7,6	7,3	8,7	8,5
TEAC	mmol/kg	28,7	23,2	20,8	27,9	23,0	22,0
ORAC	mmol/kg	30,3	23,1	24,6	30,2	27,4	26,5
farblose Phenole	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Anthocyane	mg/kg	184	134	113	164	89	87
CIE L*a*b*:							
L*		35,97	35,59	34,55	33,27	29,59	29,76
a*		23,19	22,18	19,20	22,25	14,86	14,78
b*		15,25	14,43	13,08	14,56	8,31	8,44
Hue Angle		33,34	33,05	34,26	33,20	29,21	29,73
Chroma		27,75	26,46	23,23	26,58	17,03	17,02
Akzeptanzfaktor		0,70	0,67	0,56	0,67	0,51	0,50
RSK:							
Leitfähigkeit	µS/cm	3380	2800	2920	3100	2690	2820
Dichte	20/20	1,02749	1,01991	1,02092	1,02753	1,02092	1,02071
Brix	°	6,95	5,04	5,28	6,93	5,29	5,26
Gesamtextrakt	g/L	71,35	52,01	54,83	69,30	54,90	54,52
zuckerfr. Extrakt	g/L	30,41	21,97	23,89	27,30	23,72	23,46
Glucose	g/L	18,94	13,95	14,37	19,23	14,46	13,61
Fructose	g/L	21,99	16,09	16,58	22,77	16,72	15,91
Saccharose	g/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		0,86	0,87	0,87	0,84	0,86	0,86
pH-Wert		3,32	3,28	3,27	3,20	3,25	3,26
GS pH 7,0 WS	g/L	10,46	7,42	7,82	9,33	7,12	7,10
GS pH 8,1 CS	g/L	9,44	6,81	7,10	8,69	6,58	6,52
GS pH 8,1 ÄS	g/L	9,89	7,13	7,44	9,09	6,89	6,82
Ascorbinsäure	mg/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
flüchtige Säure	g/L	0,06	0,06	0,06	0,26	0,06	0,07
Ethanol	g/L	0,15	0,08	0,05	0,14	0,05	< 0,05
L-Milchsäure	g/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
L-Äpfelsäure	g/L	2,15	1,51	1,56	2,17	1,51	1,42
Citronensäure	g/L	8,72	6,22	6,54	7,76	5,96	5,41
Gesamtphenole	mg/kg	2560	1828	1768	2490	1715	1730
HMF	mg/L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Ergebnisse

Infolge der hohen Temperaturbelastung liegen die Werte des Monomerindex und der Anthocyane zum Zeitpunkt der Heißfüllung bei der stickstoffbehandelten Variante unter jenen der Kontrolle. Das stickstoffbehandelte Produkt wirkt insgesamt deutlich dunkler als die Kontrolle, was sich auch in L^* und a^* zeigt. In den RSK-Werten sind zwischen beiden Produktvarianten am Ende der Herstellung kaum Unterschiede erkennbar. Die nachfolgende Abbildung 82 zeigt Aufnahmen der frisch hergestellten Pürees.



Abbildung 82: Digitalfotografien Erdbeerpürees 2010, links per Pürrierstab, rechts per Stickstoff und Mörser hergestellt

Das mit Stickstoff hergestellte Püree wirkt deutlich dunkler als die Kontrolle.

Die antioxidativen Potentiale TEAC und ORAC erscheinen in der Variante mit dem Temperaturensprung höher als in der Kontrolle, während die Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu gleichwertig erscheinen (vgl. Abbildung 83).

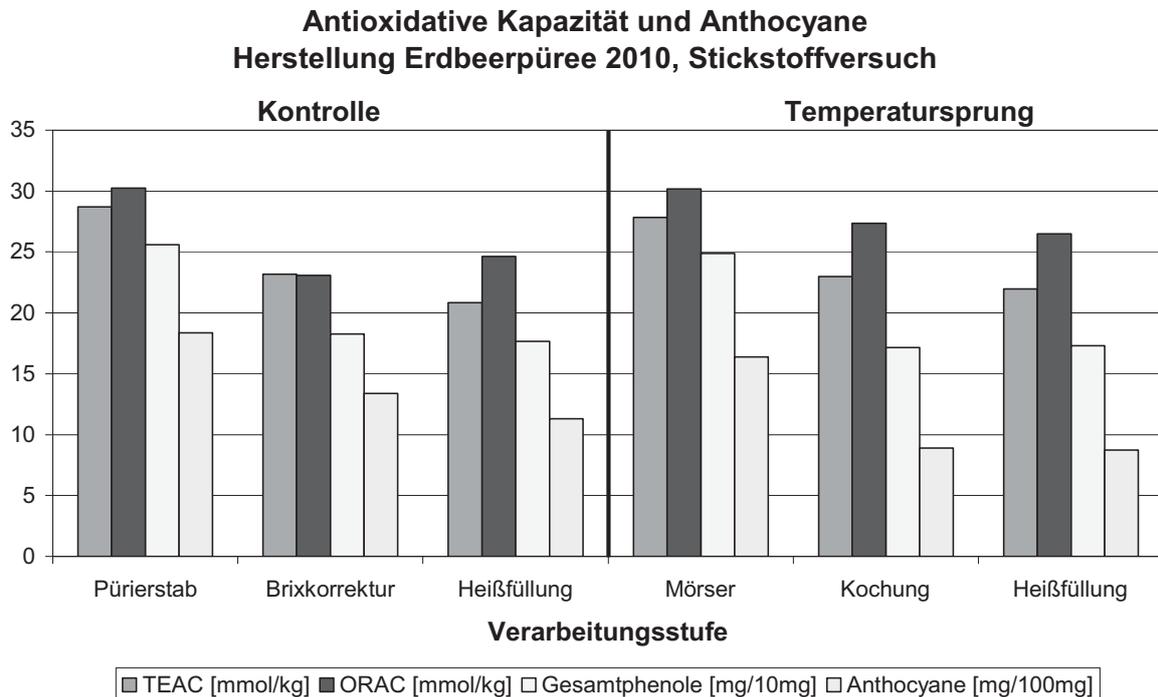


Abbildung 83: Veränderung der antioxidativen Kapazität und der Summe der Anthocyane während der Herstellung von Erdbeerpüree 2010 im Rahmen des Stickstoffversuches

3.3.5.1 Einzelbetrachtung Anthocyane während der Verarbeitung

Die Identifizierung der Anthocyane erfolgte bereits in Tabelle 27 auf Seite 95. Die nachfolgende Tabelle 41 zeigt die Konzentrationen der einzelnen Anthocyane während der Verarbeitung.

Tabelle 41: Einfluss der Verarbeitung auf die Anthocyangehalte [mg/kg]

Erdbeerpüree 2010 Substanz	Kontrolle			Temperatursprung		
	Pürierstab	Brixkorr.	Heißf.	Mörser	Kochung	Heißf.
unbekannt	Sp.	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	8	6	5	6	3	3
Pelargonidin-3-glucosid	150	109	92	138	73	72
Pelargonidin-3-rutinosid	17	12	11	10	8	7
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	7	5	4	8	4	4
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	1	1	1	1	1	1
Summe Anthocyane	183	133	113	164	89	87

Ergebnisse

Die größten Verluste traten bei Pelargonidin-3-glucosid bei der Variante mit Temperatursprung im Zuge der Kochung und der Heißfüllung auf.

Den Einfluss der Lagerung auf die beiden Produkte zeigt die nachfolgende Tabelle 42.

Tabelle 42: Einfluss der Lagerung auf die Qualität von Erdbeerpüree 2010, Stickstoffversuch

Erdbeerpüree 2010	Einheit	Kontrolle	Temperatursprung
Monomerindex		7,8	8,6
polymere Anthocyane	%	19,6	17,4
TEAC	mmol/kg	19,6	19,4
ORAC	mmol/kg	21,0	23,0
farblose Phenole	mg/kg	n.b.	n.b.
Anthocyane	mg/kg	41	40
CIE L*a*b*:			
L*		34,37	30,05
a*		15,41	12,59
b*		11,46	7,92
Hue Angle		36,64	32,17
Chroma		19,20	14,87
Akzeptanzfaktor		0,42	0,39
RSK:			
Leitfähigkeit	μS/cm	2970	2900
Dichte	20/20	1,02051	1,02072
Brix	°	5,20	5,25
Gesamtextrakt	g/L	55,23	55,38
zuckerfreier Extrakt	g/L	24,50	23,60
Glucose	g/L	14,29	14,65
Fructose	g/L	16,44	17,13
Saccharose	g/L	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		0,87	0,86
pH-Wert		3,25	3,29
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	7,72	7,19
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	7,01	6,55
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	7,34	6,86
Ascorbinsäure	mg/L	n.b.	n.b.
flüchtige Säure	g/L	0,08	0,08
Ethanol	g/L	< 0,05	< 0,05
L-Milchsäure	g/L	n.n.	n.n.
L-Äpfelsäure	g/L	1,56	1,49
Citronensäure	g/L	6,69	6,06
Gesamtphenole	mg/kg	1346	1298
HMF	mg/L	n.b.	n.b.

Der Anteil polymerer Anthocyane erscheint im mit Stickstoff behandelten Produkt niedriger als in der Kontrolle, während gleichzeitig der Anteil monomerer Anthocyane hö-

Ergebnisse

her liegt. Beide Produkte weisen einen innerhalb des analytischen Fehlers identischen Gehalt an Anthocyanen auf. Helligkeit L^* und der Anteil roter Pigmente a^* liegen jedoch bei der Kontrolle günstiger, was sich beim Akzeptanzfaktor entsprechend auswirkt. Alle anderen Parameter sind vergleichbar. Die Konzentration an Ascorbinsäure konnte aufgrund der hohen Verdünnungen der Produkte während der Analytik nicht quantifiziert werden.

Tabelle 43: Einfluss der Lagerung auf die Anthocyangehalte [mg/kg]

Erdbeerpüree 2010 Substanz	Kontrolle		Temperatursprung	
	Heißfüllung	Lagerung	Heißfüllung	Lagerung
unbekannt	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	5	1	3	1
Pelargonidin-3-glucosid	92	34	72	34
Pelargonidin-3-rutinosid	11	5	7	4
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	4	1	4	1
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	1	Sp.	1	Sp.
Summe Anthocyane	113	41	87	40

Im Rahmen des Stickstoffversuches lag aufgrund des geringeren Startwertes der Summe der Anthocyane das stabilere Produkt vor. Während die Kontrolle einen Verlust an Anthocyanen in Höhe von 72 mg/kg aufwies, kam es bei der Stickstoffvariante lediglich zu einem Verlust von 47 mg/kg (Tabelle 43). Die nachfolgende Abbildung 84 zeigt die beiden Varianten nach der Lagerung für vier Wochen bei 20 °C.



Abbildung 84: Digitalfotografien Erdbeerpürees 2010, Stickstoffversuch nach Lagerung, links per Pürierstab, rechts per Stickstoff und Mörser hergestellt

Beide Produkte sind farblich stark angenähert, aber noch immer erscheint das unter extremen Temperaturbedingungen erzeugte Püree dunkler als die Kontrolle.

Der Versuch zeigt, dass die Verarbeitung von Erdbeeren zu Erdbeerpüree unter Verwendung von flüssigem Stickstoff zur Inaktivierung der nativen Enzyme zu unterschiedlichen Produkten führt. Dabei herrschen die größten Unterschiede in der Farbe, sowohl im Erscheinungsbild des Pürees, als auch analytisch vor. Antioxidative Potentiale, sowie die Basisparameter beider Produkte waren innerhalb der analytischen Fehler identisch. Am Ende der Lagerung wiesen beide Produkte identische Gehalte an Anthocyanen auf, dennoch war das farbliche Erscheinungsbild unterschiedlich. Die Retention der Anthocyane war im stickstoffbehandelten Püree besser als in der Kontrolle, wobei der Farbverlust insgesamt bei beiden Produkten noch immer sehr hoch erscheint, vor allem im Vergleich mit anderen roten Buntsäften oder auch Pürees, wie zum Beispiel Brombeerpüree.

3.4 Sauerkirchsaft 2009

Im Jahr 2009 wurden Sauerkirschen der Sorte Favorit zu Saft verarbeitet. Während der Verarbeitung wurde nach der groben Filtration des Saftes mit UK-Schichten der Firma Begerow eine Teilung der Charge vorgenommen. Die Heißfüllung in zwei 30 L Keg-Fässer Saft erfolgte unmittelbar nach der groben Filtration, die Gewinnung des phenolischen Extraktes erfolgte ohne Erhitzung des Saftes, jedoch nach weiterer Filtration mit feinen BECO PAD 350 Filterschichten. Ziel war hierbei, den Einfluss der Erhitzung auf die Inhaltsstoffe des Saftes zu ermitteln, sowie ein schonend erzeugtes Produkt für die Gewinnung des phenolischen Extraktes zu verwenden.

3.4.1 Verarbeitung Sauerkirchsaft 2009

Die Probenahme während der Verarbeitung der Sauerkirschen erfolgte nach der Heißfüllung, sowie nach der Feinfiltration des Saftes. Die Lagerversuche erfolgten mit den beiden 30 L Keg-Fässern, welche ein Jahr bei 4 °C und 20 °C gelagert wurden.

Die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle 44.

Die Parameter Monomerindex, polymere Anthocyane, Summe der Anthocyane, sowie L^* und a^* zeigen deutlich, dass die Heißfüllung negative Auswirkungen auf die Qualität des Sauerkirchsaftes hatte. Die antioxidative Kapazität erscheint in beiden Produkten bei allen drei Tests identisch. Auch die RSK-Parameter zeigen keine auffälligen Unterschiede.

Die Summe der Anthocyane liegt nach der Heißfüllung mit 243 mg/L rund 13 % geringer als beim nicht erhitzten, feinfiltrierten Saft, welcher rund 281 mg/L Gesamtanthocyanengehalt aufweist. Der Anteil an monomeren Anthocyanen im erhitzten Saft entspricht der Hälfte der monomeren Anthocyane im nicht erhitzten Saft. Der Anteil polymerer Anthocyane ist durch die Erhitzung ebenfalls leicht angestiegen.

Ergebnisse

Tabelle 44: Einfluss der Verarbeitung auf die Qualität von Sauerkirschsaft 2009

Sauerkirschsaft 2009	Einheit	Heißfüllung	Feinfiltration
Monomerindex		69,0	142,2
polymere Anthocyane	%	4,0	2,8
TEAC	mmol/L	17,3	17,9
ORAC	mmol/L	28,3	28,8
farblose Phenole	mg/L	643	n.b.
Anthocyane	mg/L	243	281
CIE L*a*b*:			
Küvette	mm	2	2
Farbintensität	Ext.	3,436	3,565
420 nm	Ext.	0,886	0,892
520 nm	Ext.	2,450	2,578
620 nm	Ext.	0,100	0,095
L*		53,31	53,26
a*		67,46	68,30
b*		34,28	35,46
Hue Angle		26,94	27,44
Chroma		75,67	76,96
RSK:			
Leitfähigkeit	µS/cm	3570	3620
Dichte	20/20	1,06668	1,07173
Brix	°	16,25	17,39
Gesamtextrakt	g/L	173,51	186,61
zuckerfreier Extrakt	g/L	51,01	54,08
Glucose	g/L	66,05	71,26
Fructose	g/L	56,45	61,27
Saccharose	g/L	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		1,17	1,16
pH-Wert		3,44	3,44
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	18,62	16,47
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	17,06	15,06
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	16,29	14,38
Ascorbinsäure	mg/L	85	74
flüchtige Säure	g/L	< 0,05	< 0,05
Ethanol	g/L	0,22	0,24
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	15,72	16,87
Citronensäure	g/L	0,05	0,06
Gesamtphenole	mg/L	1480	1524
HMF	mg/L	n.n.	n.n.

3.4.1.1 Einzelbetrachtung der Anthocyane während der Verarbeitung

Identifizierung der Anthocyane

Die Erfassung der Farbzusammensetzung durch originäre Anthocyane erfolgte durch Analyse des Saftes bei den verschiedenen Produkten per HPLC-MSⁿ. Die Quantifizierung der Verbindungen erfolgte als Cyanidin-3-glucosid, die Identifizierung erfolgte auf Basis einschlägiger Literatur. Abbildung 85 zeigt das RP-HPLC Chromatogramm des nicht erhitzten Sauerkirchsafte nach der Feinfiltration.

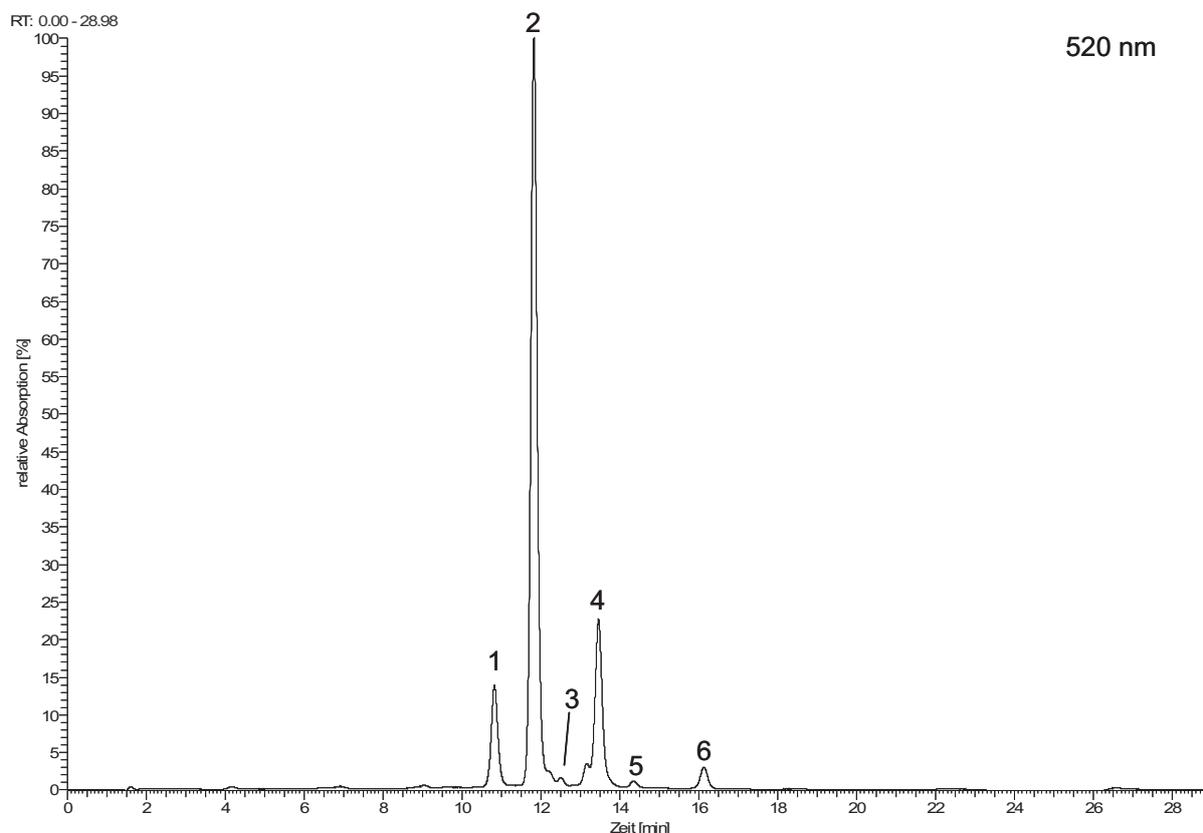


Abbildung 85: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Sauerkirchsafte der Sorte Favorit. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 45.

Obige Abbildung 85 zeigt das Chromatogramm eines 1:10 verdünnten Saftes. Bei den gelagerten Säften konnte teils eine unverdünnte Injektion erfolgen.

Sechs originäre Anthocyane konnten im frischen, unpasteurisierten Sauerkirchsafte identifiziert werden (Tabelle 45).

Tabelle 45: Anthocyane in frischem Sauerkirschsaft der Sorte Favorit

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	Cyanidin-3,5-sophorosid	10,83	517	611	287	Bonerz (2007)
2	Cya-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	11,83	514	757	611 287	Bonerz (2007)
3	5-Carboxypyrano-cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	12,51	505	825	355	Bonerz (2007)
4	Cyanidin-3-rutinosid	13,46	515	595	449 287	Wu und Prior (2005)
5	5-Carboxypyrano-cyanidin-3-rutinosid	14,35	506	663	517 355	Bonerz (2007)
6	Peonidin-3-rutinosid	16,14	519	609	463 301	Bonerz (2007)

Tabelle 46 zeigt die einzelnen Konzentrationen der Anthocyane in frischem Sauerkirschsaft nach Heißfüllung, sowie nach Feinfiltration ohne Heißfüllung.

Tabelle 46: Einfluss der Heißfüllung auf die Anthocyangehalte [mg/L]

Herstellung Sauerkirschsaft 2009	Heißfüllung	Feinfiltration
Cyanidin-3,5-sophorosid	23	28
Cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	159	192
5-Carboxypyrano-cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	5	2
Cyanidin-3-rutinosid	48	50
5-Carboxypyrano-cyanidin-3-rutinosid	1	2
Peonidin-3-rutinosid	7	7
Summe Anthocyane	243	281

Der quantitativ größte Unterschied zwischen den Anthocyangehalten beider Proben besteht bei Cyanidin-3-(2^G-glucosylrutinosid). Diese Verbindung scheint bei hohen Temperaturen besonders empfindlich zu reagieren und wird bei thermischen Verfahrensschritten wie der Pasteurisation schnell abgebaut.

Veränderung der farblosen Phenole

Die Zusammensetzung der Phenole zum Zeitpunkt der Heißfüllung und ihre Veränderung über die Lagerdauer von zwölf Monaten bei 4 °C und 20 °C Lagertemperatur werden in der folgenden Tabelle 47 vorgestellt. Flavan-3-ole wurden bei 280 nm, Phenolcarbonsäuren bei 320 nm, sowie Flavonole bei 360 nm detektiert und quantifiziert. Zur Identifizierung wurde die Arbeit von Bonerz (2007) verwendet.

Ergebnisse

Tabelle 47: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Sauerkirschsaft 2009 bei 4 °C und 20 °C [mg/L]

Sauerkirschsaft 2009	Nullprobe	12 Monate Lagerung	
	Heißfüllung	4 °C	20 °C
280 nm			
Procyanidin Dimer B1	13	10	9
(+)-Catechin	15	7	5
Procyanidin Dimer B2	70	47	35
Epicatechin	24	13	15
320 nm			
Neochlorogensäure	295	290	279
3-p-Cumaroylchinasäure	66	57	59
Chlorogensäure	35	54	52
Kryptochlorogensäure	16	31	47
Cumaroylchinasäurederivat 1	22	16	12
Cumaroylchinasäurederivat 2	65	50	48
360 nm			
Quercetin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	11	11	10
Quercetin-3-O-rutinosid	7	8	7
Quercetin-3-O-glucosid	1	1	1
Kämpferol-3-O-rutinosid	1	1	1
Isorhamnetin-3-O-glucosid	2	10	9
Summe	643	606	589

Über die Lagerung ansteigende Konzentrationen können bei 3-p-Cumaroylchinasäure sowie Chlorogensäure, Kryptochlorogensäure und Isorhamnetin 3-O-glucosid beobachtet werden. Bei Quercetin- und Kämpferolverbindungen hingegen kommt es zu keiner Veränderung. Die Konzentrationen aller anderen Substanzen werden über die Lagerung hinweg niedriger.

Bei der Lagerung bei 4 °C ist deutlich zu erkennen, dass der Phenolgehalt des Saftes nach zwölf Monaten Lagerung kaum abgenommen hat. Der Verlust entspricht rund 6 % des Ausgangsgehaltes. Selbst bei der 20 °C Lagerung ist die Konzentration der Phenole in Summe im Vergleich zum Startwert um lediglich rund 8 % zurückgegangen.

Die Analyse der Anthocyane in den ein Jahr lang gelagerten Sauerkirschsaften erfolgte analog zu jenen im frischen Saft. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle 48.

Ergebnisse

Tabelle 48: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 4 °C und 20 °C in Sauerkirchsaft der Sorte Favorit

Substanz	Nullprobe	12 Monate Lagerung	
	Heißfüllung	4 °C	20 °C
Cyanidin-3,5-sophorosid	23	9	3
Cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	159	76	30
5-Carboxypyrano-cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	5	3	2
Cyanidin-3-rutinosid	48	20	6
5-Carboxypyrano-cyanidin-3-rutinosid	1	1	1
Peonidin-3-rutinosid	7	3	1
Summe Anthocyane	243	112	43

Abbildung 86 zeigt das Chromatogramm des zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Sauerkirchsaftes. Sechs neue Alterungspigmente konnten detektiert werden und mittels PDA- und MSⁿ-Spektren charakterisiert werden.

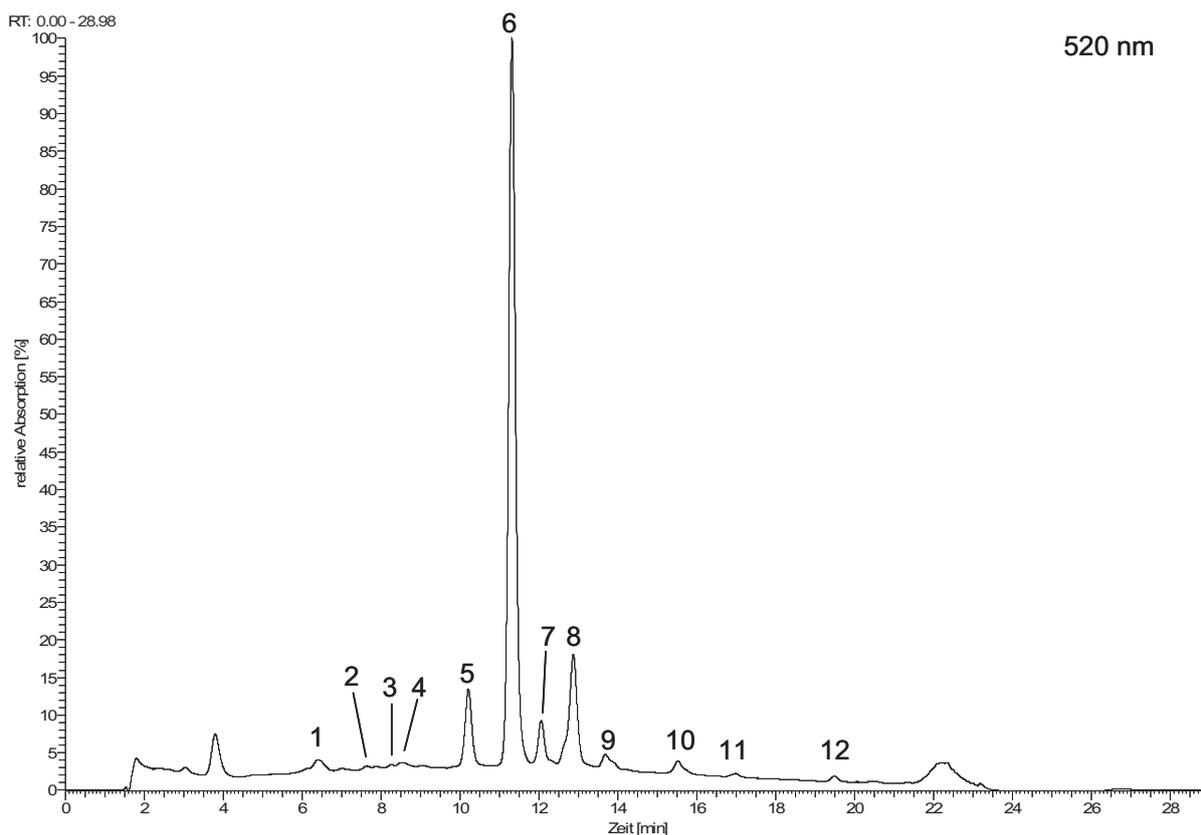


Abbildung 86: RP-HPLC Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Sauerkirchsaftes der Sorte Favorit. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 49.

Ergebnisse

Folgende Tabelle 49 gibt eine Übersicht zu den detektierten Anthocyanen.

Tabelle 49: Anthocyane in gelagertem Sauerkirschsaft der Sorte Favorit

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt	6,72	525	475	325	
2	unbekannt, ähnlich Procyanidin-trimer	7,63	522	867		Phenol-Explorer (2011)
3	unbekannt	8,26	522	797	617	
4	unbekannt	8,53	522	937		
5	Cyanidin-3,5-sophorosid	10,20	517	611	287	Bonerz (2007)
6	Cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	11,36	514	757	611, 287	Bonerz (2007)
7	5-Carboxypyrano-cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	12,06	505	825	355	Bonerz (2007)
8	Cyanidin-3-rutinosid	12,84	515	595	449, 287	Wu und Prior (2005)
9	5-Carboxypyrano-cyanidin-3-rutinosid	13,69	506	663	517, 355	Bonerz (2007)
10	Peonidin-3-rutinosid	15,53	519	609	463, 301	Bonerz (2007)
11	unbekannt, ähnlich Delphinidin-3-rutinosid	17,00	506	611	303	Phenol-Explorer (2011)
12	unbekannt	19,48	508	647		

Teile der Strukturidentifizierung erfolgten auf Basis der Daten der Webseite www.phenol-explorer.eu, einer Datenbank, die unter anderem vom INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) entwickelt wurde. Die strukturelle Ähnlichkeit reicht jedoch für eine sichere Identifizierung nicht aus. Weitere Untersuchungen mit NMR-Spektroskopie sind für eine Absicherung der Ergebnisse erforderlich. Die entstandenen Stoffe konnten zum Großteil bereits durch Bonerz (2007) identifiziert werden und bestätigen die dort vorgestellten Ergebnisse.

Die Ergebnisse der RSK-Analysen und weiterer Parameter des Sauerkirschsaftes zum Zeitpunkt der Herstellung, sowie des bei unterschiedlichen Temperaturen gelagerten Saftes zeigt Tabelle 50. Monomerindex und polymere Anthocyane zeigen deutlich die Veränderungen im Zuge der Produktalterung. Der gelagerte Saft selbst erscheint im Vergleich zum frischen Saft optisch in einer helleren, sowie schwächeren roten Farbe. Der Gesamtanthocyanengehalt nimmt mit rund 82 % der Ausgangskonzentration von 243 mg/L auf 43 mg/L insbesondere bei 20 °C Lagerung innerhalb eines Jahres stark ab.



Ergebnisse

Tabelle 50: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 4 °C und 20 °C gelagerten Sauerkirschsaftes 2009 nach 0 und 12 Monaten

Sauerkirschsaft 2009	Einheit	Nullprobe	12 Monate Lagerung	
		Heißfüllung	4 °C	20 °C
Monomerindex		69,0	10,5	4,4
polymere Anthocyane	%	4,0	12,1	24,9
TEAC	mmol/L	17,2	15,6	15,9
ORAC	mmol/L	28,3	27,0	26,5
farblose Phenole	mg/L	643	606	589
Anthocyane	mg/L	243	112	43
CIE L*a*b*:				
Küvette	mm	2	2	2
Farbintensität	Ext.	3,436	2,461	1,922
420 nm	Ext.	0,886	0,773	0,670
520 nm	Ext.	2,450	1,559	1,104
620 nm	Ext.	0,100	0,129	0,148
L*		53,31	55,12	58,10
a*		67,46	59,65	50,30
b*		34,28	24,42	16,40
Hue Angle		26,94	22,26	18,06
Chroma		75,67	64,46	52,90
RSK:				
Leitfähigkeit	µS/cm	3570	4140	4180
Dichte	20/20	1,06668	1,07730	1,07744
Brix	°	16,25	18,63	18,66
Gesamtextrakt	g/L	173,50	201,30	201,50
zuckerfreier Extrakt	g/L	51,01	59,44	59,00
Glucose	g/L	66,05	76,41	75,89
Fructose	g/L	56,45	65,46	64,58
Saccharose	g/L	n.n.	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		1,17	1,17	1,18
pH-Wert		3,44	3,32	3,35
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	18,62	16,39	16,21
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	17,06	15,01	14,85
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	16,29	14,34	14,18
Ascorbinsäure	mg/L	85	n.n.	n.n.
flüchtige Säure	g/L	< 0,05	0,11	0,13
Ethanol	g/L	0,22	0,24	0,23
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05
L-Äpfelsäure	g/L	15,72	17,37	17,32
Citronensäure	g/L	0,05	0,06	0,07
Gesamtphenole	mg/L	1480	1758	1709
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	< 10

Auch bei 4 °C Lagerung tritt ein Verlust von über 50 % der Ausgangskonzentration an Anthocyanen auf. Ascorbinsäure ist in den Lagerproben nicht mehr nachweisbar.

3.5 Sauerkirchsaft 2011

Im Jahr 2011 wurden frische Sauerkirschen der Sorte Schattenmorelle zu Saft und Konzentrat verarbeitet. Während der Verarbeitung wurde nach der Walzenmühle eine Teilung der Charge vorgenommen. Bei Teil A wurde eine Enzymierung vorgenommen, bei Teil B erfolgte die Entsaftung ohne Enzymierung. Bei beiden Teilen erfolgte darauf eine Saftenzymierung zur Depektinisierung. Anschließend wurden beide Saftvarianten separiert und erneut aufgeteilt. Ein Teil wurde heiß in Flaschen zu je 0,7 L gefüllt, der Rest wurde jeweils per Konzentratanlage entaromatisiert und später zu Fruchtsaftkonzentrat verarbeitet. Ziel des Versuches war die Erfassung möglicher positiver Effekte auf die Qualität des Endproduktes durch eine Enzymierung der Maische während der Verarbeitung, sowohl als Direktsaft als auch in Form von Konzentrat.

3.5.1 Verarbeitung Sauerkirchsaft 2011

Die Probenahme während der Verarbeitung der Sauerkirschen zu Direktsaft und Konzentrat erfolgte nach der Heißfüllung des Saftes, sowie nach Rückverdünnung des hergestellten Konzentrates. Die erzielten Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle 51.

Die Produkte ohne Maischeenzymierung zeigen einen im Vergleich geringeren Trockensubstanzgehalt. Der Gehalt an Gesamtphenolen sowie der TEAC-Wert liegen in den nicht maischeenzymierten Produkten höher. Dies gilt auch für den Gehalt an Phenolen.

Der Anthocyangehalt hingegen ist in den maischeenzymierten Säften erhöht, analog dazu sind auch die Werte des Monomerindex, der Farbintensität sowie der a^* Wert aus der Farbmessung erhöht. Der Zellaufschluss während der Maischeenzymierung vor der Pressung hat folglich positive Auswirkungen auf die Farbeigenschaften der frischen Säfte, bei den Konzentraten besteht hinsichtlich des Anthocyangehaltes kein Unterschied.

Tabelle 51: Einfluss der Maischeenzymierung auf die Qualität von Sauerkirschsaft 2011

Sauerkirschsaft 2011	Einheit	mit Maischeenzymierung		ohne Maischeenzymierung	
		Heißfüllung	Konzentrat	Heißfüllung	Konzentrat
Monomerindex		39,3	42,5	37,8	42,3
TEAC	mmol/L	33,8	30,0	35,1	33,5
farblose Phenole	mg/L	1136	n.b.	1227	n.b.
Anthocyane	mg/L	689	576	665	575
CIE L*a*b*:					
Küvette	mm	0,5	0,5	0,5	0,5
Farbintensität	Ext.	6,545	n.b.	6,394	n.b.
420 nm	Ext.	1,289	n.b.	1,226	n.b.
520 nm	Ext.	3,476	n.b.	3,308	n.b.
620 nm	Ext.	1,780	n.b.	1,860	n.b.
L*		7,41	n.b.	5,42	n.b.
a*		37,32	n.b.	34,08	n.b.
b*		40,37	n.b.	36,92	n.b.
Hue Angle		47,25	n.b.	47,29	n.b.
Chroma		54,97	n.b.	50,25	n.b.
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	4230	3920	3960	3720
Dichte	20/20	1,06022	1,05239	1,05826	1,05165
Brix	°	14,87	13,01	14,51	12,91
Gesamtextrakt	g/L	156,50	136,10	151,50	134,20
zuckerfreier Extrakt	g/L	56,88	49,84	53,78	48,05
Glucose	g/L	54,95	47,48	53,52	47,01
Fructose	g/L	44,68	38,79	44,21	39,15
Saccharose	g/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		1,23	1,22	1,21	1,20
pH-Wert		3,32	3,34	3,36	3,39
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	13,75	11,66	12,18	10,53
Ascorbinsäure	mg/L	< 5	< 5	< 5	< 5
flüchtige Säure	g/L	0,05	0,05	0,06	0,05
L-Äpfelsäure	g/L	17,56	15,02	15,45	13,54
Citronensäure	g/L	0,12	0,10	0,11	0,10
Gesamtphenole	mg/L	3718	3283	3862	3381

3.5.1.1 Einzelbetrachtung der Anthocyane während der Verarbeitung

Identifizierung der Anthocyane

Die Erfassung der Farbzusammensetzung durch originäre Anthocyane wurde wie beim Sauerkirschsaft des Jahres 2009 umgesetzt. Abbildung 87 zeigt das RP-HPLC Chromatogramm des heißgefüllten Sauerkirschsaftes der maischeenzymierten Variante.

Ergebnisse

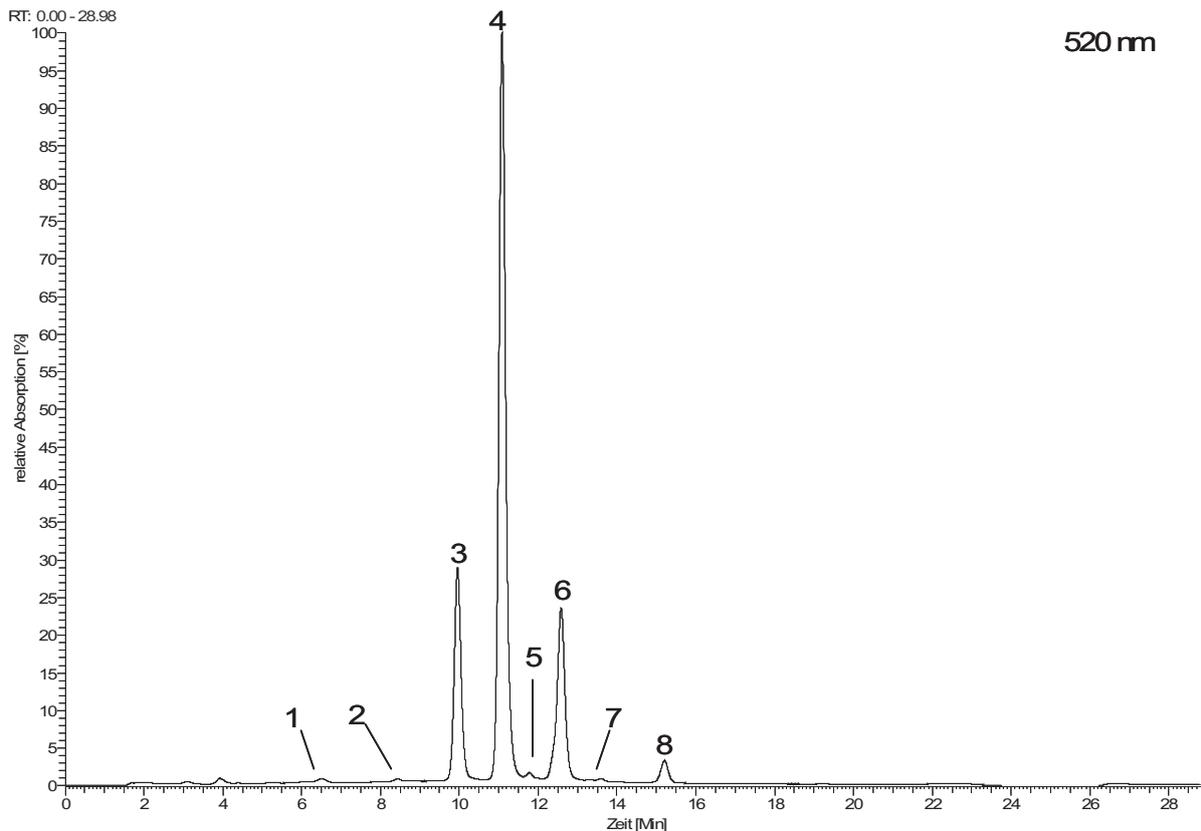


Abbildung 87: RP-HPLC Chromatogramm eines frischen Sauerkirschsaftes des Jahres 2011. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 52.

Obige Abbildung 87 zeigt das Chromatogramm eines 1:10 verdünnten Saftes.

Acht originäre Anthocyane konnten im frischen Sauerkirschsaft detektiert, fünf davon konnten anhand von Literaturangaben identifiziert werden.

Tabelle 52: Anthocyane in frischem Sauerkirschsaft des Jahres 2011

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt	6,52	525	443		
2	Cyanidin-3,5-diglucosid	8,44	517	611	287	Bonerz (2007)
3	Cyanidin-3-sophorosid	9,96	515	611	287	Bonerz (2007)
4	Cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	11,08	517	757	611, 287	Bonerz (2007)
5	unbekannt	11,78	509	495		
6	Cyanidin-3-(2 ^G -xylosylrutinosid)	12,58	517	727	581, 287	Bonerz (2007)
7	unbekannt	13,58	516	396		
8	Peonidin-3-rutinosid	15,21	517	609	463, 301	Bonerz (2007)

Die folgende Tabelle 53 zeigt die einzelnen Konzentrationen der Anthocyane in frischem Sauerkirschsaft unmittelbar nach der Heißfüllung, sowie im rückverdünnten Konzentratsaft für beide Varianten.

Tabelle 53: Einfluss der Maischeenzymierung auf die Anthocyangehalte [mg/L]

Substanz	mit Maischeenzymierung		ohne Maischeenzymierung	
	Heißfüllung	Konzentrat	Heißfüllung	Konzentrat
unbekannt	3	1	4	2
Cyanidin-3,5-diglucosid	1	1	2	1
Cyanidin-3-sophorosid	120	99	116	99
Cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	428	355	408	353
unbekannt	6	6	5	5
Cyanidin-3-(2 ^G -xylosylrutinosid)	115	100	115	102
unbekannt	2	2	2	1
Peonidin-3-rutinosid	14	12	13	12
Summe Anthocyane	689	576	665	575

Der quantitativ größte Unterschied zwischen den Anthocyangehalten der Proben besteht bei Cyanidin-3-(2^G-glucosylrutinosid). Diese Verbindung scheint bei hohen Temperaturen besonders empfindlich zu reagieren und wird bei thermischen Verfahrensschritten wie der Konzentrierung schnell abgebaut. Zwischen den beiden Varianten ergeben sich keine großen Unterschiede hinsichtlich der Anthocyanzusammensetzung. Mit Maischeenzymierung sind im frischen Saft etwas mehr Anthocyane (+ 24 mg/L) nachweisbar als ohne Maischeenzymierung. Diese Beobachtungen entsprechen den Erkenntnissen aus Bonerz (2007) und Will et al. (2007).

Veränderung der farblosen Phenole

Die Zusammensetzung der Phenole zum Zeitpunkt der Heißfüllung beider Saftvarianten wird in der folgenden Tabelle 54 vorgestellt. Flavan-3-ole wurden bei 280 nm, Phenolcarbonsäuren bei 320 nm, sowie Flavonole bei 360 nm detektiert und quantifiziert. Zur Identifizierung wurde auch hier die Arbeit von Bonerz (2007) verwendet.

Tabelle 54: Einfluss der Maischeenzymierung auf die farblosen Phenole in Sauerkirschsaft 2011 [mg/L]

Sauerkirschsaft 2011	Maischeenzymierung	
	mit	ohne
280 nm		
Procyanidin Dimer B1	23	19
(+)-Catechin	18	21
Procyanidin Dimer B2	44	54
320 nm		
Neochlorogensäure	396	402
p-Cumaroylglucose	229	197
Chlorogensäure	162	269
Kryptochlorogensäure	30	57
4-Cumaroylchinasäure	120	97
360 nm		
Quercetin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	49	47
Quercetin-3-O-rutinosid	38	37
Quercetin-3-O-glucosid	7	7
Kämpferol-3-O-rutinosid	12	11
Isorhamnetin-3-O-glucosid	10	10
Summe	1138	1228

Zwischen beiden Varianten bestehen Unterschiede in den Gehalten von Chlorogensäure, Kryptochlorogensäure und 4-Cumaroylchinasäure. Chlorogensäure und Kryptochlorogensäure liegen in der Variante mit Maischeenzymierung in deutlich geringeren Konzentrationen vor, wobei gleichzeitig der Gehalt an 4-Cumaroylchinsäure erhöht vorliegt. Bedingt durch die zusätzliche Standzeit im Zuge der Maischeenzymierung kann es zu geringfügigen Verlusten der genannten Verbindungen kommen.

3.6 Roter Traubensaft 2009

Im Herbst 2009 wurde roter Traubensaft aus der anthocyanreichen Rebsorte Accent hergestellt (Dietrich et al., 2009). Es wurde ein Lagerversuch bei einer Temperatur von 20 °C über einen Beobachtungszeitraum von zwölf Monaten mit Untersuchungsintervallen von 30 Tagen durchgeführt.

3.6.1 Verarbeitung und Kinetik roter Traubensaft 2009

Bei der Verarbeitung wurde nach der Heißfüllung eine Probe zur späteren Analyse tiefgefroren. Die Präsentation der ermittelten Parameter folgt in Tabelle 59 auf Seite 153. Der Saft wurde am Ende der Herstellung in einem Keg-Fass per Heißfüllung eingelagert und bei 4 °C aufbewahrt, bevor das Produkt drei Tage später in 0,7 L Braunglasflaschen ein zweites Mal heiß abgefüllt wurde. Nach Herstellung des Saftes wurden Proben im Dunkeln bei 20 °C für einen Zeitraum von einem Jahr gelagert. Im Abstand von 30 Tagen wurden aus dem Lagerversuch Proben bei -20 °C eingefroren und später zeitgleich analysiert. Die Identifizierung der Anthocyane erfolgte nach Dietrich et al. (2009). Abbildung 88 zeigt das RP-HPLC Chromatogramm aus frischem Traubensaft der Rebsorte Accent nach der Heißfüllung in einer 1:10 Probenverdünnung.

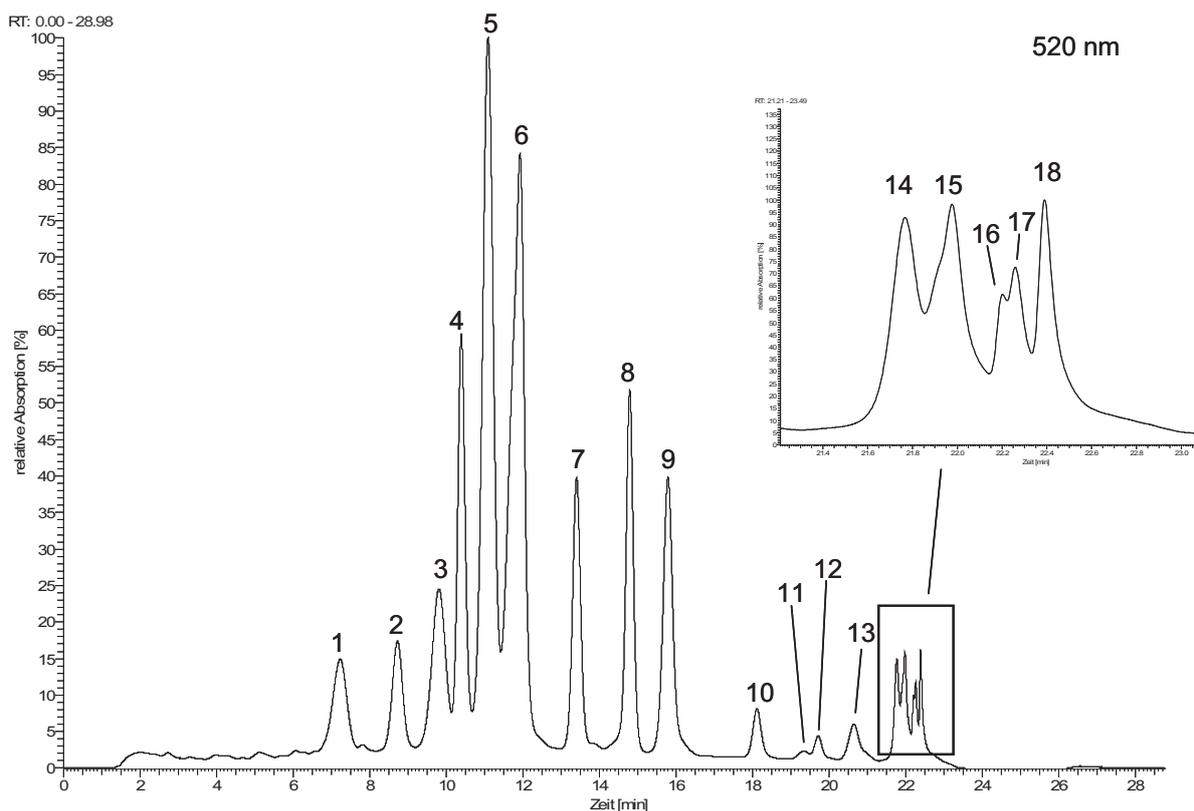


Abbildung 88: RP-HPLC Chromatogramm von frischem Traubensaft der Rebsorte Accent. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 55.

Die Anthocyanverbindungen zeigt Tabelle 55. Die Ergebnisse der Quantifizierung werden in Tabelle 56 vorgestellt.



Ergebnisse

Tabelle 55: Anthocyane in frischem Traubensaft der Sorte Accent. Identifizierung nach Dietrich et al. (2009).

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente
1	Delphinidin-3,5-diglucosid	7,24	520	627	465, 303
2	Cyanidin-3,5-diglucosid	8,73	513	611	449, 287
3	Petunidin-3,5-diglucosid	9,81	521	641	479, 317
4	Delphinidin-3-glucosid	10,40	522	465	303
5	Peonidin-3,5-diglucosid	11,10	513	625	463, 301
6	Malvidin-3,5-diglucosid	11,93	521	655	493, 331
7	Petunidin-3-glucosid	13,41	524	479	317
8	Peonidin-3-glucosid	14,79	516	463	301
9	Malvidin-3-glucosid	15,79	525	493	331
10	Delphinidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	18,11	527	507	303
11	unbekannt	19,34	529	453	435
12	Cyanidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	19,71	520	491	287
13	Petunidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	20,65	526	521	317
14	Malvidin-3-(p-cumaroyl)-5-diglucosid	21,77	525	801	639, 493, 331
15	Peonidin-3-(p-cumaroyl)-5-diglucosid	21,98	531	771	609, 463, 301
16	unbekannt	22,20	527	611	303
17	unbekannt	22,23	533	595	449, 287
18	unbekannt	22,39	530	625	463, 301

Tabelle 56: Konzentrationen der Anthocyane in frischem Traubensaft der Sorte Accent

Herstellung Traubensaft Accent 2009	Heißfüllung
Delphinidin-3,5-diglucosid	96
Cyanidin-3,5-diglucosid	88
Petunidin-3,5-diglucosid	159
Delphinidin-3-glucosid	223
Peonidin-3,5-diglucosid	540
Malvidin-3,5-diglucosid	562
Petunidin-3-glucosid	165
Peonidin-3-glucosid	196
Malvidin-3-glucosid	188
Delphinidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	32
unbekannt	8
Cyanidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	18
Petunidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	39
Malvidin-3-(p-cumaroyl)-5-diglucosid	40
Peonidin-3-(p-cumaroyl)-5-diglucosid	44
unbekannt	18
unbekannt	15
unbekannt	50
Summe Anthocyane	2481

Der Traubensaft der farbintensiven Rebsorte Accent zeigt sehr hohe Werte bei den für Traubensaft typischen Anthocyanen.

3.6.1.1 Betrachtung der Kinetik bei rotem Traubensaft 2009

Veränderung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane

Abbildung 89 zeigt den Einfluss der Lagerung auf die Monomerindices von Traubensaft der Rebsorte Accent.

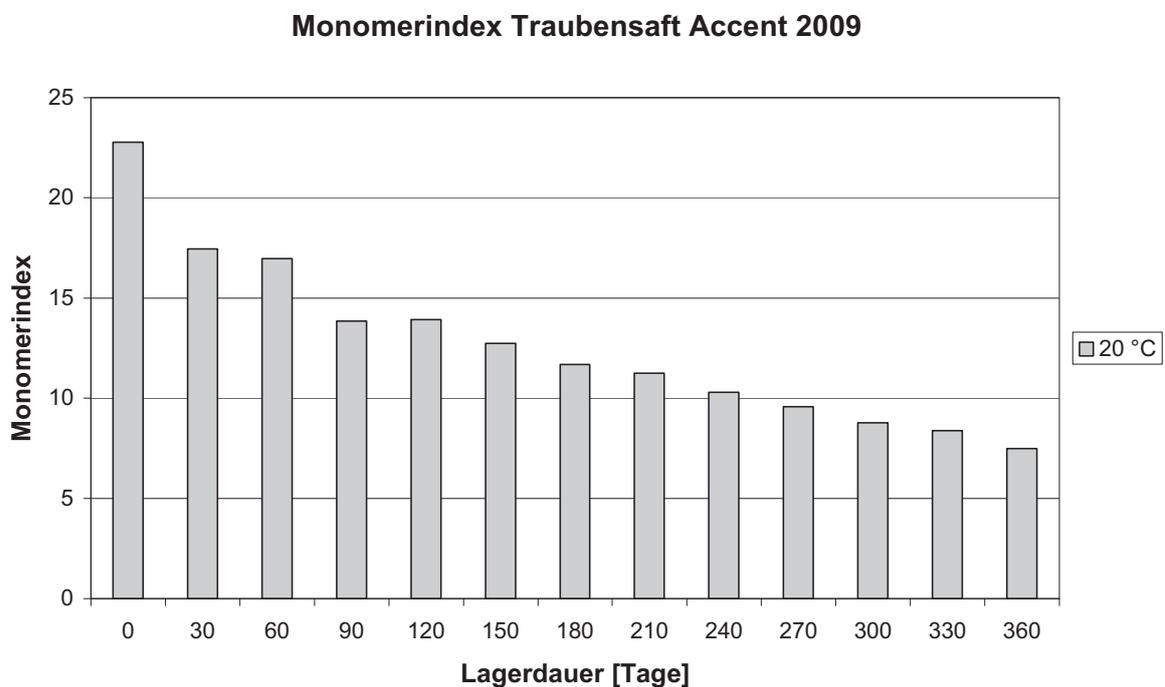


Abbildung 89: Veränderungen der Monomerindices bei Traubensaft der Rebsorte Accent in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Trotz des hohen Gesamtanthocyanengehaltes zu Beginn der Lagerung kommt es zu einer ausgeprägten Veränderung des Verhältnisses von monomeren Anthocyanen zu polymeren Anthocyanen bis zum Ende der Lagerung von einem Jahr.

Besonders in der Entwicklung des Anteils polymerer Anthocyane kann man die Veränderungen der Anthocyane verfolgen.

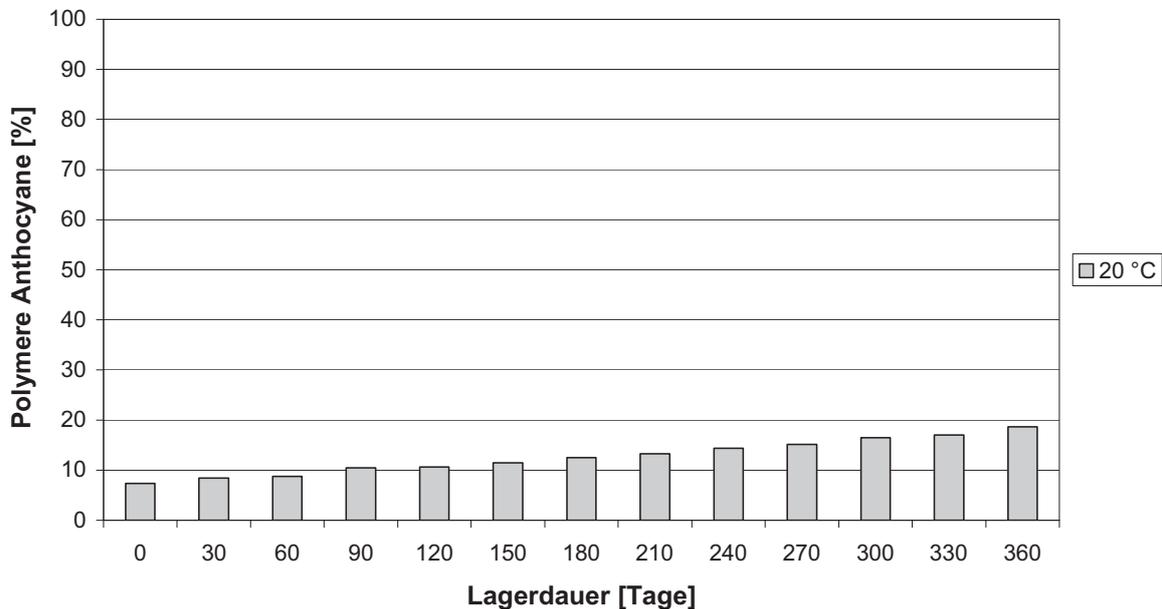
Polymere Anthocyane Traubensaft Accent 2009

Abbildung 90: Veränderungen des Anteils polymerer Anthocyane bei Traubensaft der Rebsorte Accent in Abhängigkeit der Lagertemperatur

Hier zeigt sich, dass der Anteil der polymeren Anthocyane von knapp 8 % nach der Herstellung des Saftes auf knapp 20 % am Ende der einjährigen Lagerung bei 20 °C gestiegen ist. In Kombination mit dem zuvor präsentierten Monomerindex und dem Gesamtanthocyangehalt (vgl. Abbildung 94, Seite 150) zeigt sich, dass im Produkt verstärkt monomere Anthocyane abgebaut werden. Der damit verbundene Farbverlust tritt aber aufgrund des hohen Gesamtanthocyangehaltes von über 500 mg/L am Ende der Lagerung nicht so stark in den Vordergrund wie bei anderen Fruchtarten, beispielsweise Erdbeere.

Veränderung des antioxidativen Potentials

TEAC, ORAC und Gesamtphenole zeigten eine über die gesamte Lagerung sehr hohe und weitgehend stabile antioxidative Kapazität der Produkte mit nur geringen Verlusten (Abbildungen 91 bis 93).

Ergebnisse

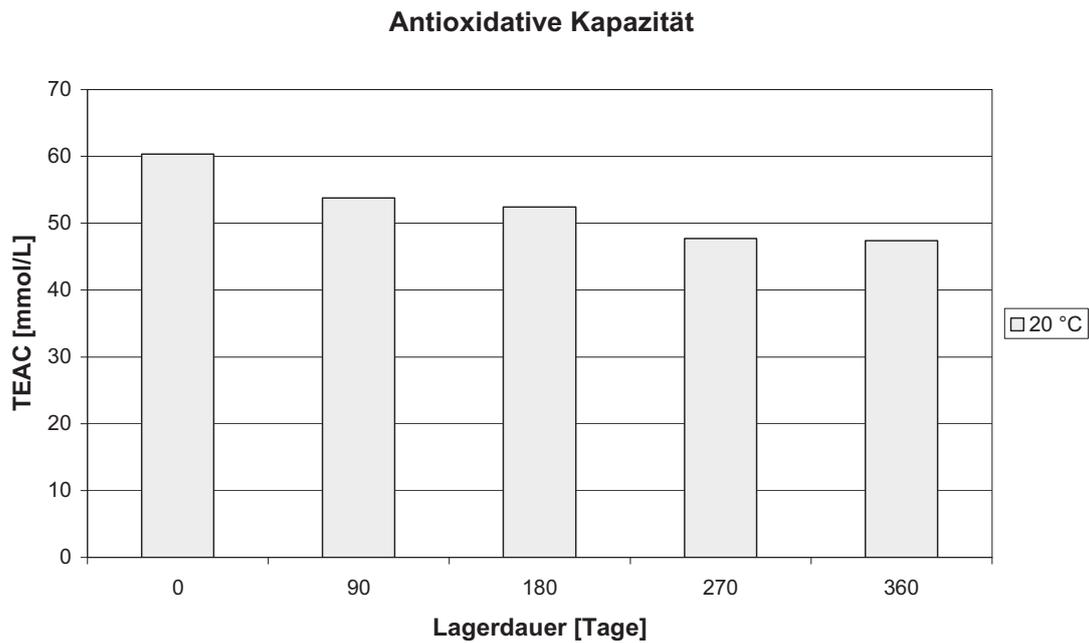


Abbildung 91: Antioxidative Kapazität TEAC, ber. als Troloxäquivalente, von Traubensaft Accent über ein Jahr Lagerung bei 20 °C

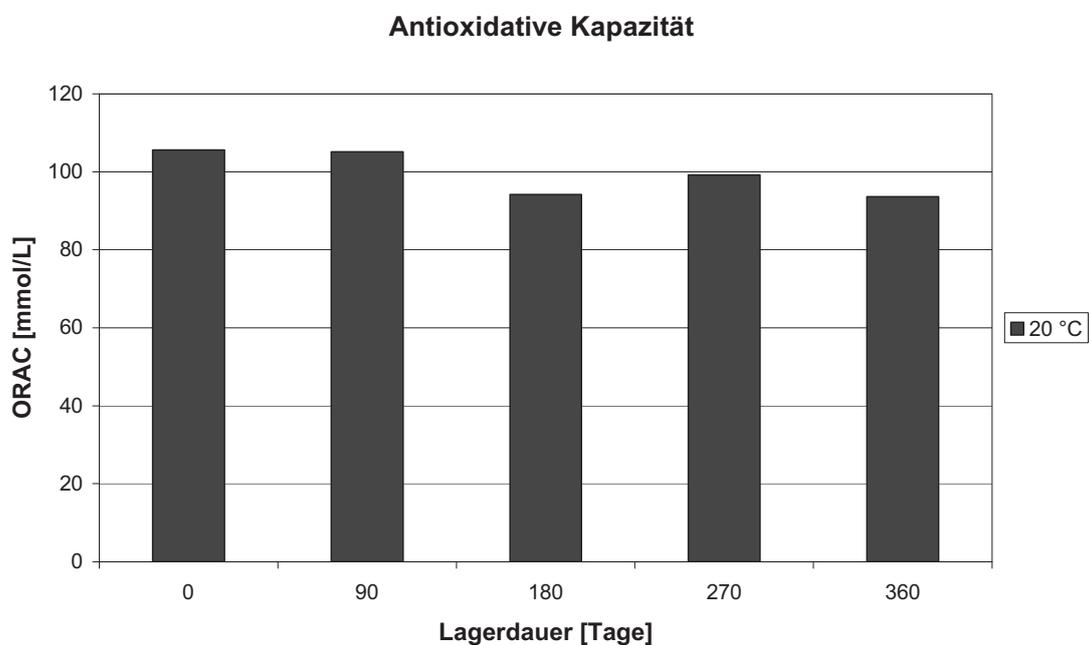


Abbildung 92: Antioxidative Kapazität ORAC, ber. als Troloxäquivalente, von Traubensaft Accent über ein Jahr Lagerung bei 20 °C

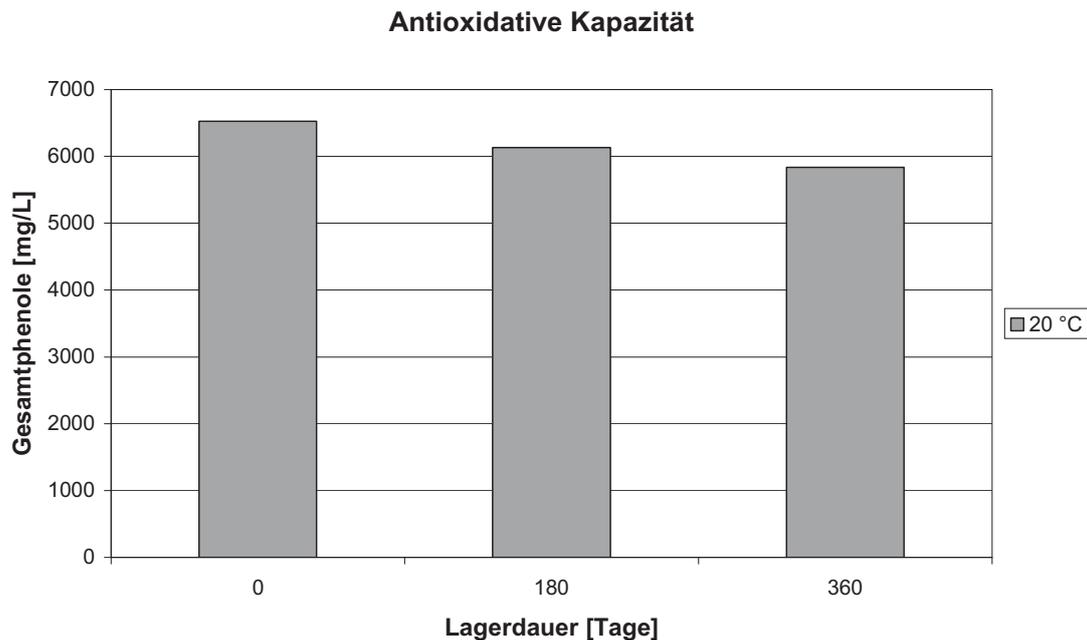


Abbildung 93: Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, ber. als wasserfreies Catechin, von Traubensaft Accent über ein Jahr Lagerung bei 20 °C

Auch hier zeigt ein Vergleich mit der Arbeit von Würth (2007), dass einerseits eine Sortenabhängigkeit bezüglich der antioxidativen Kapazität über die Lagerzeit besteht, andererseits wurde darauf hingewiesen, dass eine Korrelation zwischen den Werten der Antioxidantientests und den Ergebnissen der Phenolanalytik per HPLC nicht vorlag. Dies lässt den Schluss zu, dass die ablaufenden Reaktionen in der Matrix Fruchtsaft bezüglich des Farbverlustes sowie des antioxidativen Potentials sehr vielschichtig und durchaus komplex sind.

Veränderungen der farblosen Phenole

Die Veränderung der phenolischen Zusammensetzung des Traubensaftes vom Zeitpunkt der Herstellung über die Lagerdauer von zwölf Monaten bei 20 °C zeigt die folgende Tabelle 57. Zur Identifizierung wurde die Arbeit von Bonerz (2007) verwendet.

Ergebnisse

Tabelle 57: Einfluss der Lagerung auf die farblosen Phenole in Traubensaft der Rebsorte Accent 2009 bei 20 °C [mg/L]

Traubensaft Accent 2009	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung 20 °C	12 Monate Lagerung 20 °C
280 nm			
Procyanidin Dimer B1	13	12	15
(+)-Catechin	n.b. ¹		
Procyanidin Dimer B2	n.b. ¹		
(-)-Epicatechin	n.b. ¹		
320 nm			
p-Cumaroyl-glucose	1	0	1
Caftarsäure	12	9	9
GRP	4	3	3
p-Cumaroylweinsäure	5	4	4
Cutarsäure	8	6	6
Cumarsäurederivat	45	35	30
Cumarsäure	6	8	15
360 nm			
Quercetin-3-O-galactosid	3	3	3
Quercetin-3-O-glucosid	6	5	5
Quercetin-3-O-glucuronid	1	1	1
Quercetin-3-O-rhamnosid	3	3	3
Summe	107	89	95

¹nicht bestimmt, da Substanz überlagert

Bei der Lagerung des Traubensaftes bei 20 °C kommt es zu einem Anstieg an Cumarsäure von 6 auf 15 mg/L nach zwölf Monaten. Caftarsäure, GRP, p-Cumaroylweinsäure, Cutarsäure sowie das Cumarsäurederivat hingegen zeigen eine Abnahme der Konzentration. Bis zum Ende der Lagerung treten bei diesen Substanzen Verluste von bis zu 30 % der Ausgangskonzentration auf. Die Konzentration an Phenolen insgesamt bleibt jedoch über den Zeitraum von zwölf Monaten sehr gut erhalten. Lediglich 12 % der Ausgangskonzentration an Phenolen ist nach der Lagerung nicht mehr enthalten.

Die folgende Abbildung 94 zeigt die Kinetik der Anthocyane, berechnet als Malvidin-3-glucosid, bei Lagerung des Saftes bei 20 °C als Summenparameter über einen Beobachtungszeitraum von zwölf Monaten und Messung im Abstand von 30 Tagen.

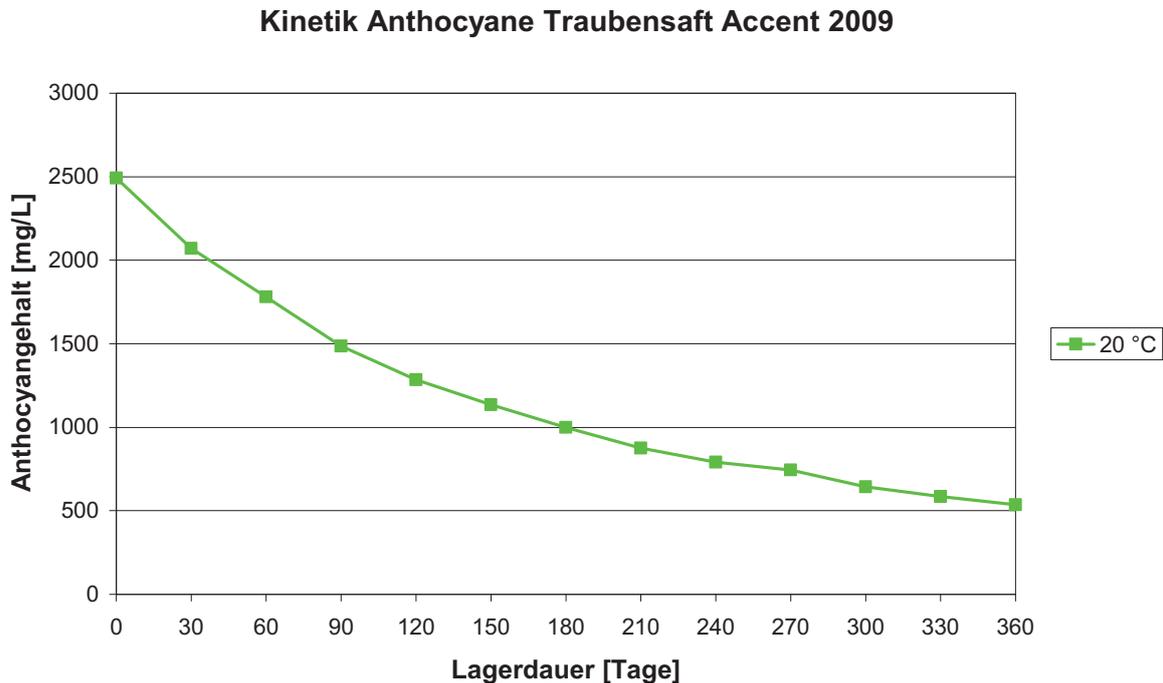


Abbildung 94: Kinetik der Anthocyane bei Traubensaft Accent 2009

Die Halbwertszeit der Anthocyane betrug bei diesen Lagerbedingungen 150 Tage. Im Vergleich mit Brombeersaft (72 Tage) und Erdbeersaft (60 Tage), ebenfalls bei 20 °C gelagert, ergab sich eine deutlich höhere Stabilität. Allerdings waren auch hier bereits nach einem Jahr ca. 80 % des Ausgangsgehaltes an Anthocyanen abgebaut. Der Vergleich mit herkömmlichen Traubensäften aus roten Traubensorten, möglich per Datenvergleich mit den Ergebnissen aus Würth (2007), gibt Hinweise auf eine Sortenabhängigkeit der Anthocyankinetik. Bei Spätburgunder betrug die ermittelte Halbwertszeit bei 20 °C Lagertemperatur 40 Tage, bei Rotberger 68 Tage und bei Dunkelfelder 125 Tage. In jener Arbeit wurde auf mögliche Zusammenhänge der Konzentrationen an Anthocyanen und farblosen Phenolen zu Beginn der Lagerung hingewiesen. Auffällig waren insbesondere die hohen Halbwertszeiten bei gleichzeitig niedrigen Ausgangskonzentrationen einzelner Anthocyane. Dies lässt den Schluss zu, dass zu einem bestimmten Maß die Kollisionswahrscheinlichkeit der Anthocyane mit für ihren Abbau verantwortlichen Reaktionspartnern, zum Beispiel Metallkationen oder Enzymen, eine wichtige Rolle spielt.

Ergebnisse

Die Veränderungen der einzelnen Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 20 °C zeigt nachfolgende Tabelle 58.

Tabelle 58: Veränderung der Konzentrationen einzelner Anthocyane im Verlauf der Lagerung bei 20 °C in Traubensaft Accent 2009 [mg/L]. Identifizierung nach Dietrich et al. (2009).

Substanz	Nullprobe Heißfüllung	6 Monate Lagerung 20 °C	12 Monate Lagerung 20 °C
Delphinidin-3,5-diglucosid	96	47	28
Cyanidin-3,5-diglucosid	88	39	26
Petunidin-3,5-diglucosid	159	74	44
Delphinidin-3-glucosid	223	83	39
Peonidin-3,5-diglucosid	540	236	124
Malvidin-3,5-diglucosid	562	230	122
Petunidin-3-glucosid	165	59	32
Peonidin-3-glucosid	196	68	34
Malvidin-3-glucosid	188	70	35
Delphinidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	32	10	4
unbekannt	8	0	0
Cyanidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	18	6	2
Petunidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	39	7	3
Malvidin-3-(p-cumaroyl)-5-diglucosid	40	13	7
Peonidin-3-(p-cumaroyl)-5-diglucosid	44	28	13
unbekannt	18	15	16
unbekannt	15	9	8
unbekannt	50	33	31
Summe Anthocyane	2.481	1.027	568

Abbildung 95 zeigt das Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Traubensaftes der Rebsorte Accent aus dem Jahr 2009.

Ergebnisse

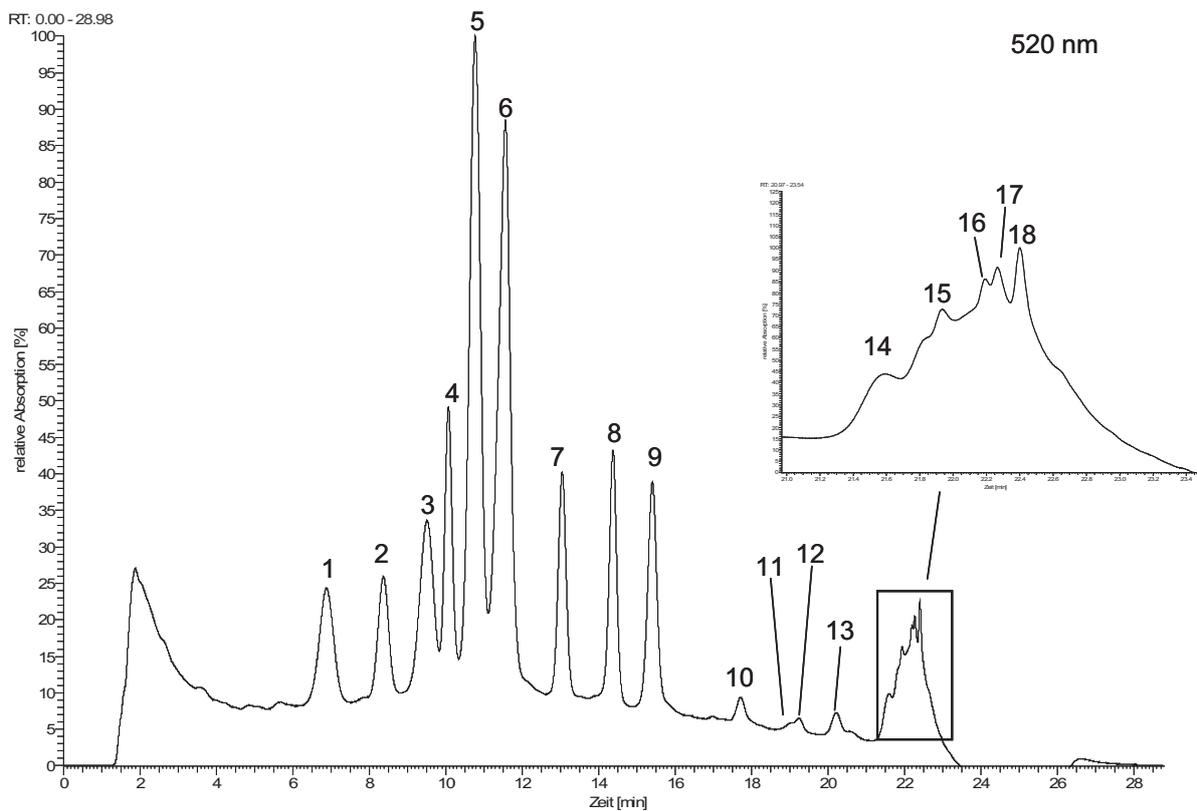


Abbildung 95: RP-HPLC Chromatogramm eines zwölf Monate bei 20 °C gelagerten Traubensaftes der Rebsorte Accent. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 55.

Die identifizierten Anthocyane sind identisch mit jenen des frischen Traubensaftes (Tabelle 55). Eine Einzeldarstellung der Verbindungen im gelagerten Saft erfolgt aus diesem Grund nicht.

Die Ergebnisse der RSK-Analysen des Traubensaftes zum Zeitpunkt der Heißfüllung, sowie im Vergleich mit den gelagerten Säften nach sechs und zwölf Monaten Lagerdauer bei 20 °C zeigt die nachfolgende Tabelle 59.



Ergebnisse

Tabelle 59: Basisparameter (RSK-Analytik) des bei 20 °C gelagerten Traubensaftes der Rebsorte Accent nach 0, 6 und 12 Monaten

Parameter	Einheit	Nullprobe	6 Monate Lagerung	12 Monate Lagerung
		Heißfüllung	20 °C	20 °C
Monomerindex		22,8	11,7	7,5
polymere Anthocyane	%	7,3	12,5	18,7
TEAC	mmol/L	60,4	52,4	47,4
ORAC	mmol/L	105,6	94,2	93,6
farblose Phenole	mg/L	105	89	95
Anthocyane	mg/L	2481	1027	568
CIE L*a*b*:				
Küvette	mm	1	1	1
Farbintensität	Ext.	7,671	4,202	3,107
420 nm	Ext.	1,820	1,189	0,979
520 nm	Ext.	5,078	2,497	1,714
620 nm	Ext.	0,774	0,517	0,415
L*		20,92	30,76	37,85
a*		51,42	56,84	54,07
b*		25,97	10,50	5,15
Hue Angle		26,80	10,47	5,44
Chroma		57,60	57,80	54,32
RSK:				
Leitfähigkeit	µS/cm	2340	2720	2610
Dichte	20/20	1,10275	1,10574	1,10647
Brix	°	24,70	25,30	25,40
Gesamtextrakt	g/L	268,41	276,01	278,21
zuckerfreier Extrakt	g/L	34,15	34,71	33,40
Glucose	g/L	112,94	115,38	116,69
Fructose	g/L	121,32	125,92	128,12
Saccharose	g/L	n.n.	n.n.	n.n.
Glucose/Fructose		0,93	0,92	0,91
pH-Wert		3,50	3,56	3,54
GS pH 7,0 WS	g/L	7,35	7,55	7,61
GS pH 8,1 CS	g/L	6,98	7,08	7,15
GS pH 8,1 ÄS	g/L	7,30	7,41	7,48
flüchtige Säure	g/L	< 0,05	0,07	0,06
Ethanol	g/L	0,43	0,40	0,38
L-Milchsäure	g/L	4,67	4,87	4,88
L-Äpfelsäure	g/L	0,11	0,06	0,05
Citronensäure	g/L	0,30	0,35	0,35
Gesamtphenole	mg/L	6448	6321	6150
HMF	mg/L	n.n.	n.n.	n.n.

Fallender Monomerindex und steigende Werte bei den polymeren Anthocyanen zeigen deutlich die Veränderungen in der Zusammensetzung der Anthocyanformen. Das antioxidative Potential des Saftes nimmt in allen drei Tests nur geringfügig ab, obwohl

bis zum Ende der Lagerung nur noch rund 20 % des ursprünglichen Anthocyangehaltes vorhanden ist. Obwohl die Farbintensität sinkt, bleibt der optische Eindruck bei der Farbbewertung im CIE L*a*b* Farbsystem nahezu unverändert positiv. Der Saft weist am Ende der Lagerung noch immer eine dunkelrote, kräftige Farbe auf. Die primären Analysenparameter blieben innerhalb analytischer Schwankungen konstant.

3.7 Analytik aus Fruchtsäften isolierter Kolloide, kolloidfreier Säfte und phenolischer Extrakte

Zur Charakterisierung des unterschiedlichen Alterungsverhaltens von Fruchtsäften in Abhängigkeit der Lagertemperatur unter besonderer Berücksichtigung der Anthocyane und ihrer Wechselwirkung mit Kolloiden wurden aus den unterschiedlich gelagerten Säften per Ultrafiltration Kolloide gewonnen und auf Anthocyane sowie weitere Parameter analysiert. Zusätzlich wurden die bei der Kolloidisolierung entstehenden kolloidfreien Säfte auf ihre Zusammensetzung untersucht und mit dem ursprünglichen, gelagerten Saft verglichen. Darüber hinaus wurde aus jedem gelagerten Saft ein phenolischer Extrakt gewonnen. Dieser sollte zusätzliche, ergänzende Informationen über enthaltene Anthocyane, insbesondere Alterungspigmente liefern.

3.7.1 Brombeersaft 2009

Brombeersaft des Jahres 2009 wurde in Keg-Fässern mit je 30 L Füllmenge bei 4 °C und 20 °C über einen Zeitraum von zwölf Monaten gelagert. Am Ende der Lagerung wurden aus jedem Saft per Ultrafiltration die Kolloide isoliert, gefriergetrocknet und untersucht. Der dabei entstehende kolloidfreie Saft wurde ebenfalls analysiert. Zusätzlich wurde zeitgleich aus jedem Saft ein phenolischer Extrakt gewonnen, der Aufschluss auf die Veränderungen in der phenolischen Zusammensetzung geben soll.

Die nachfolgende Tabelle 60 zeigt die grundlegenden Analysenparameter des gelagerten Brombeersaftes und des nach der Lagerung entstandenen kolloidfreien Brombeersaftes.

Ergebnisse

Tabelle 60: Grundparameter gelagerter Brombeersaft 2009 und kolloidfrier Saft

Parameter	Einheit	Originalsaft		kolloidfrier	
		12 Monate 4 °C	12 Monate 20 °C	12 Monate 4 °C	12 Monate 20 °C
Monomerindex		3,4	23,6	0,6	3,7
polymere Anthocyane	%	29,0	8,0	70,2	36,6
TEAC	mmol/L	31,8	15,7	28,1	17,0
ORAC	mmol/L	27,6	12,6	29,9	16,0
Anthocyane	mg/L	117	77	8	5
CIE L*a*b*:					
Küvette	mm	2	2	2	10
Farbintensität	Ext.	5,160	1,382	3,124	2,364
420 nm	Ext.	1,709	0,451	1,283	1,269
520 nm	Ext.	3,030	0,891	1,494	0,995
620 nm	Ext.	0,421	0,040	0,347	0,100
L*		32,55	69,96	42,13	62,02
a*		60,24	49,10	50,00	45,22
b*		38,19	13,82	28,33	49,60
Hue Angle		32,37	15,72	29,54	47,64
Chroma		71,32	51,01	57,47	67,12
Akzeptanzfaktor		1,86	3,12	1,69	0,95
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	4490	4190	4530	4300
Dichte	20/20	1,05259	1,04718	1,05249	1,04952
Brix	°	12,89	11,54	12,82	12,05
Gesamtextrakt	g/L	136,70	122,50	136,40	128,50
zuckerfreier Extrakt	g/L	48,89	n.b.	48,29	n.b.
Glucose	g/L	41,55	n.b.	42,02	n.b.
Fructose	g/L	46,26	n.b.	46,09	n.b.
Saccharose	g/L	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.
Glucose/Fructose		0,90	n.b.	0,91	n.b.
pH-Wert		3,23	3,04	3,22	3,03
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	16,65	15,28	16,60	16,04
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	14,78	13,48	14,74	14,18
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	15,48	14,11	15,43	14,84
Ascorbinsäure	mg/L	18	< 10	19	< 10
flüchtige Säure	g/L	0,10	n.b.	0,20	n.b.
Ethanol	g/L	1,57	n.b.	1,55	n.b.
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	n.b.	< 0,05	n.b.
L-Äpfelsäure	g/L	3,40	n.b.	3,40	n.b.
Citronensäure	g/L	0,68	n.b.	0,68	n.b.
Gesamtphenole	mg/L	2877	1215	2535	1327
HMF	mg/L	n.n.	n.b.	< 10	n.b.

Die Entfernung der Kolloide aus dem originären Brombeersaft am Ende der Lagerung wirkt sich hauptsächlich auf die Farbe des Saftes aus. Dies zeigt sich in den Parametern Summe der Anthocyane, Monomerindex und den L*, a* und b* Daten, die abnehmen.

Ergebnisse

Der Anteil polymerer Anthocyane erscheint im kolloidfreien Saft ebenfalls verringert, was auf den sehr niedrigen Anteil an Gesamtanthocyanen zurückzuführen ist. Der Anteil an Gesamtphenolen ist im kolloidfreien Permeat um rund die Hälfte oder mehr geringer als im originalen Saft, gleiches gilt für das antioxidative Potential. Die Parameter Dichte und °Brix sind in den kolloidfreien Säften aufgrund der entfernten Trockensubstanz geringer als in den Originalsäften. Auch die pH-Werte erscheinen etwas niedriger. Interessante Veränderungen ergeben sich im Bereich der Elementzusammensetzung. Eine Übersicht der TRFA-Analysen gibt Tabelle 61.

Tabelle 61: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des originalen Brombeersaftes, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes

Parameter	Einheit	Originalsaft		Kolloide		phen. Extrakte	
		4 °C	20 °C	4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Asche	g/kg	n.b.	n.b.	27,4	21,8	Sp.	Sp.
Elemente:							
K	mg/kg	1437	1411	538	2193	5,7	4,5
Ca	mg/kg	154	168	2892	3527	120	89,0
Mn	mg/kg	9,3	10,1	34,8	91,6	n.n.	n.n.
Fe	mg/kg	0,2	0,2	124	74,1	55,4	67,9
Ni	mg/kg	0,4	0,5	0,8	2,5	2,0	25,2
Cu	mg/kg	0,0	0,1	10,7	3,5	14,1	22,2
Zn	mg/kg	1,1	1,3	1,9	9,3	2,9	5,1
Rb	mg/kg	0,9	1,0	0,5	1,3	n.n.	n.n.
Sr	mg/kg	0,4	0,5	185	143	10,0	8,6
Y	mg/kg	0,1	0,2	1,0	0,4	1,1	0,9
Ba	mg/kg	0,1	0,3	243	190	5,7	n.n.
Pb	mg/kg	0,1	0,1	10,0	9,5	4,0	3,4
Mg	mg/kg	n.b.	n.b.	432	1243	n.n.	n.n.
Kationen	mg/kg	1605	1594	4476	7491	221	227

Die Zusammensetzung der gelagerten Säfte erscheint bei beiden Lagertemperaturen identisch. Betrachtet man die aus beiden Säften gewonnenen Kolloide, so gibt es dort erhebliche Unterschiede in Abhängigkeit der Lagertemperatur. Bei 20 °C liegt die Summe der Kationen im Kolloidmaterial deutlich über dem des bei 4 °C gelagerten Saftes. Dabei ist der Anteil des bei 20 °C gelagerten Saftes an Kaliumionen rund vier Mal höher, der Anteil an Magnesiumionen rund drei Mal höher als bei 4 °C. Dies gilt näherungsweise auch für Mangan. Auch bei anderen Elementen gibt es erhebliche Unter-

schiede. Bei Eisen und Kupfer liegt bei der kühlen Lagertemperatur ein höherer Gehalt in den Kolloiden vor als bei 20 °C. Die Bindung von Metallen durch Kolloide wie Pektinsäure wurde bereits in der Literatur beschrieben (vgl. u.a. Kern et al., 1992).

Bei den phenolischen Extrakten sind die Unterschiede wiederum geringer ausgeprägt als bei den Kolloiden. Die Summe der Kationen in beiden Extrakten erscheint nahezu identisch, die größten Unterschiede zeigen sich bei Calcium, Eisen, Nickel, Kupfer und Zink. Die Kolloidmaterialien des Brombeersaftes wurden zusätzlich auf ihr Proteinprofil untersucht. Das Ergebnis der Bestimmung der Aminosäuren zeigt die nachfolgende Tabelle 62.

Tabelle 62: Aminosäurezusammensetzung der Kolloide aus Brombeersaft [Gew.%]

Parameter	4 °C	20 °C
Asparaginsäure	0,18	0,18
Threonin	0,12	0,10
Serin	0,14	0,12
Glutaminsäure	0,26	0,26
Glycin	0,16	0,14
Alanin	0,17	0,16
Valin	0,10	0,08
Cystin	0,00	0,00
Methionin	0,00	0,00
Isoleucin	0,06	0,05
Leucin	0,08	0,08
Tyrosin	0,05	0,04
Phenylalanin	0,04	0,03
Histidin	0,03	0,03
Lysin	0,11	0,09
Ammonium	0,07	0,08
Arginin	0,06	0,07
Prolin	0,10	0,09
Summe	1,72	1,61

Beide Kolloidmaterialien zeigen ein weitgehend übereinstimmendes Aminosäureprofil. Ein Einfluss der Lagertemperatur auf die Aminosäurezusammensetzung kann nicht festgestellt werden. Tabelle 63 zeigt das Ergebnis der Zuckerbausteinanalytik der Kolloide und der phenolischen Extrakte.

Ergebnisse

Tabelle 63: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und phenolischen Extrakte aus Brombeersaft [Gew.-%]

Parameter	Kolloide		phen. Extrakte	
	4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Fucose	0,4	0,4	0,2	0,3
Rhamnose	3,9	2,9	0,5	0,7
Arabinose	23,0	20,6	8,0	9,8
Galactose	9,3	8,4	0,9	1,2
Glucose	4,0	4,1	12,5	11,9
Xylose	1,0	1,0	1,9	2,4
GalA	6,8	8,6	1,0	1,1
GlucA	0,3	0,2	< NWG	0,2
Summe	48,6	46,1	25,0	27,6

Auch hier zeigt sich eine große Übereinstimmung der Zusammensetzung der Kolloide, wie auch der phenolischen Extrakte bei beiden Lagertemperaturen.

Die Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte zeigt Tabelle 64.

Tabelle 64: Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte von Brombeersaft 2009

Parameter	Einheit	Kolloide		phen. Extrakte	
		4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Anthocyane	mg/kg	6620	194	18216	1665
Gesamtphenole	mg/kg	104668	115053	413814	341586
CIE L*a*b*:					
Konzentration Trockensubstanz	mg/L	1,0605	1,0430	2,4975	1,0905
Küvette	mm	10	10	10	10
Farbintensität	Ext.	2,413	2,403	3,093	2,962
420 nm	Ext.	0,888	0,948	1,168	1,246
520 nm	Ext.	1,130	1,124	1,653	1,378
620 nm	Ext.	0,395	0,331	0,272	0,338
L*		45,58	47,97	44,54	44,15
a*		38,90	41,15	55,91	46,89
b*		9,59	18,34	27,20	28,77
Hue Angle		13,85	24,02	25,94	31,53
Chroma		40,06	45,05	62,18	55,01
Molekulargewicht	kDa	822,5	814,6	< 10k	< 10k
pH-Wert		4,3	3,9	3,3	3,3

Die Anthocyangehalte liegen sowohl in den Kolloiden als auch in den phenolischen Extrakten erwartungsgemäß hoch. Besonders deutlich wird jedoch der Einfluss einer hohen Lagertemperatur auf die Summe der Anthocyane. Die Bestimmung der Gesamt-

phenole nach Folin-Ciocalteu zeigt bei 20 °C gelagertem Saft jedoch einen höheren Wert als bei 4 °C, während das Gegenteil bei den phenolischen Extrakten der Fall ist. Dennoch ist das antioxidative Potential in den vier unterschiedlichen Produkten generell sehr hoch, wobei es bei den phenolischen Extrakten rund drei bis vier Mal höher liegt als bei den Kolloidmaterialien. Die Farbbetrachtung konnte analytisch nur in wässriger Lösung erfolgen, was aufgrund unterschiedlicher Einwaagen der Trockensubstanz zu konzentrationsbedingten Unterschieden in der Farbe führt. Die Tabelle zeigt darum zusätzlich die Konzentration der Trockensubstanz in der Lösung an. Einen objektiveren Vergleich der Farbe zeigt Abbildung 96 unter zusätzlicher Angabe der oben gemessenen L^* , a^* und b^* Werte. Das Molekulargewicht des hochmolekularen Anteils der Kolloide erscheint in beiden Materialien nahezu identisch. Bei den phenolischen Extrakten konnten lediglich Molekulargewichte unterhalb 10.000 Dalton detektiert werden.

Die nachfolgende zusammenfassende Abbildung 96 zeigt fotografische Aufnahmen des frischen Saftes zum Zeitpunkt der Herstellung, der gelagerten Säfte, der daraus isolierten und gefriergetrockneten Kolloide, sowie der kolloidfreien, nach Lagerung ultrafiltrierten Säfte, sowie der gefriergetrockneten phenolischen Extrakte. Die Aufnahmen wurden unter identischem Licht erstellt und sollen einen Eindruck über die tatsächlichen Farbunterschiede geben, die aufgrund der Materialeigenschaften nur schwer mit physikalischen Messverfahren zu erfassen sind.

Ergebnisse

	Nullprobe	12 Monate 4 °C	kolloidfreier Saft	12 Monate 20 °C	kolloidfreier Saft
					
L*	40,39	32,55	69,96	42,13	62,02
a*	63,75	60,24	49,10	50,00	45,22
b*	33,30	38,19	13,82	28,33	49,60

	phenol. Extrakt	Kolloid	phenol. Extrakt	Kolloid
				
L*	44,54	45,58	44,15	47,97
a*	55,91	38,90	46,89	41,15
b*	27,20	9,59	28,77	18,34

Abbildung 96: Brombeermaterialien und ihre Farben

Bei Brombeersaft kommt es zu einer leichten Aufhellung des Saftes im Zuge der Lagerung. Die Helligkeit steigt mit zunehmender Lagertemperatur an, wobei dies nicht unbedingt ausschließlich am L* Wert abgelesen werden kann. Aufgrund der hohen Färbung spielen a* und b* eine nicht zu unterschätzende Rolle, der visuelle Eindruck wird daher nicht immer auf den ersten Blick in den L*, a* und b* Werten bestätigt.

Die Färbung der phenolischen Extrakte spiegelt die Zusammensetzung des jeweiligen Saftes wieder. Bei 4 °C sind Saft und phenolischer Extrakt farbreicher als bei 20 °C, dies zeigt sich in den höheren a* Werten bei der kühlen Lagerung. Interessante Farben ergeben sich beim Entfernen der Kolloide aus den gelagerten Säften. Die kolloidfreien Säfte gleichen nicht im Geringsten dem Originalsaft, bei 4 °C ergibt sich ein Saft, der einem frischen Erdbeersaft ähnlich ist, bei 20 °C dominieren orange Farbtöne.

3.7.2 Erdbeersaft 2009

Erdbeersaft des Jahres 2009 wurde in 30 L Keg-Fässern bei 4 °C und 20 °C ein Jahr lang gelagert. Aus dem gealterten Saft wurden jeweils per Ultrafiltration die Kolloide isoliert, der dabei entstehende Saft wurde zusätzlich analysiert. Zusätzlich wurde aus den gelagerten Säften jeweils ein phenolischer Extrakt gewonnen und anschließend analysiert.

Tabelle 65 zeigt die analysierten Parameter des gelagerten Erdbeersaftes und des nach der Lagerung gewonnenen kolloidfreien Erdbeersaftes.

Auch bei Erdbeersaft wirkt sich die Entfernung der Kolloide aus dem originären Saft am Ende der Lagerung hauptsächlich auf die Farbeigenschaften aus. Die Summe der Anthocyane, der Monomerindex, sowie L*, a* und b* Daten nehmen allesamt ab. Zusätzlich erscheint der Anteil polymerer Anthocyane im kolloidfreien Saft verringert, bedingt durch den insgesamt sehr geringen Anteil an Gesamtanthocyanen. Der Anteil an Gesamtphenolen nach Folin-Ciocalteu ist in den kolloidfreien Säften nur um rund 30 bis 36 % geringer als in den originären Lagersäften. Dies gilt auch für das jeweilige antioxidative Potential. Im Vergleich zu Brombeersaft wirkt Erdbeersaft der Sorte Korona stabiler, denn dort lagen die Verluste mit 50 % und darüber beim antioxidativen Potential deutlich höher. Dichte und °Brix sind in den kolloidfreien Säften aufgrund der Veränderungen in der Trockensubstanz geringer als in den Originalsäften nach der Lagerung. Die pH-Werte erscheinen in den kolloidfreien Erdbeersäften identisch zu den Originalsäften, im Gegensatz zu den Unterschieden bei den Brombeersäften. Die Ascorbinsäuregehalte in den Erdbeersäften sind bei höherer Lagertemperatur kleiner, jedoch verringern sich die Gehalte durch die Kolloidisolierung jeweils um rund 30 %, unabhängig von der Ausgangskonzentration. Bemerkenswert ist die relativ hohe Konzentration an Ascorbinsäure in Höhe von 99 mg/L in Erdbeersaft nach zwölf Monaten Lagerung bei 4 °C.

Ergebnisse

Tabelle 65: Grundparameter gelagerter Erdbeersaft 2009 und kolloidfreier Saft

Parameter	Einheit	Originalsaft		kolloidfrei	
		12 Monate 4 °C	12 Monate 20 °C	12 Monate 4 °C	12 Monate 20 °C
Monomerindex		5,7	19,8	1,7	6,1
polymere Anthocyane	%	19,4	7,6	45,2	23,0
TEAC	mmol/L	12,6	8,8	10,6	7,2
ORAC	mmol/L	16,4	12,3	12,8	10,4
Anthocyane	mg/L	56	53	8	7
CIE L*a*b*:					
Küvette	mm	10	10	10	10
Farbintensität	Ext.	4,478	1,950	2,779	1,005
420 nm	Ext.	2,132	0,973	1,530	0,600
520 nm	Ext.	2,153	0,930	1,102	0,375
620 nm	Ext.	0,193	0,047	0,147	0,030
L*		48,51	70,35	59,58	82,97
a*		58,41	42,35	43,63	19,44
b*		73,77	54,39	65,99	39,01
Hue Angle		51,63	52,10	56,53	63,51
Chroma		94,09	68,93	79,11	43,58
Akzeptanzfaktor		1,13	0,81	0,77	0,31
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	3110	2860	3030	2840
Dichte	20/20	1,03355	1,02972	1,03235	1,02986
Brix	°	8,22	7,31	7,92	7,33
Gesamtextrakt	g/L	87,10	76,90	83,90	77,40
zuckerfreier Extrakt	g/L	20,48	n.b.	20,40	n.b.
Glucose	g/L	24,46	n.b.	26,40	n.b.
Fructose	g/L	27,88	n.b.	29,82	n.b.
Saccharose	g/L	14,28	n.b.	7,28	n.b.
Glucose/Fructose		0,88	n.b.	0,89	n.b.
pH-Wert		3,50	3,51	3,51	3,52
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	7,19	6,61	6,99	6,52
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	6,45	5,91	6,24	5,82
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	6,75	6,19	6,54	6,09
Ascorbinsäure	mg/L	99	68	31	23
flüchtige Säure	g/L	0,11	n.b.	0,15	n.b.
Ethanol	g/L	0,05	n.b.	0,05	n.b.
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	n.b.	< 0,05	n.b.
L-Äpfelsäure	g/L	1,47	n.b.	1,40	n.b.
Citronensäure	g/L	6,48	n.b.	6,27	n.b.
Gesamtphenole	mg/L	1090	755	925	590
HMF	mg/L	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.

Tabelle 66 gibt eine Übersicht zu den Veränderungen in der Elementzusammensetzung der Produkte in Abhängigkeit der Lagertemperatur.

Ergebnisse

Tabelle 66: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des originalen Erdbeersaftes 2009, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes

Parameter	Einheit	Originalsaft		Kolloide		phen. Extrakte	
		4 °C	20 °C	4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Asche	g/kg	n.b.	n.b.	56,7	55,6	Sp.	Sp.
Elemente:							
K	mg/kg	1030	980	2101	4240	14,0	17,3
Ca	mg/kg	104	107	3013	4579	102	119
Mn	mg/kg	1,6	1,5	30,3	50,2	n.n.	n.n.
Fe	mg/kg	4,4	3,6	76,0	79,4	46,0	28,4
Ni	mg/kg	0,3	0,3	0,5	1,4	n.n.	0,8
Cu	mg/kg	0,0	0,1	51,5	45,6	46,7	50,7
Zn	mg/kg	0,7	0,7	5,5	12,4	4,2	8,3
Rb	mg/kg	0,1	0,1	0,5	0,6	n.n.	n.n.
Sr	mg/kg	0,3	0,3	64,2	61,2	4,5	5,5
Y	mg/kg	0,1	0,0	0,8	1,3	n.n.	0,4
Ba	mg/kg	0,3	0,2	171	150	10,6	n.n.
Pb	mg/kg	0,1	0,1	18,2	17,6	4,3	4,9
Mg	mg/kg	n.b.	n.b.	1275	2069	n.n.	n.n.
Kationen	mg/kg	1142	1094	6807	11308	233	236

Die Zusammensetzung der bei 4 °C und 20 °C gelagerten Säfte erscheint innerhalb der üblichen analytischen Schwankungen identisch.

Bei den aus beiden Säften gewonnenen Kolloiden gibt es wie bei Brombeersaft starke Unterschiede in Abhängigkeit der Lagertemperatur. Auch bei Erdbeersaft weist das aus bei 20 °C gelagertem Saft isolierte Material den höchsten Metallgehalt auf. Der Anteil an Kaliumionen des bei 20 °C gelagerten Saftes ist mehr als doppelt so hoch als bei 4 °C gelagertem Saft. Deutlich erhöht sind auch die Gehalte an Calcium, Mangan und Zink, sowie Magnesium. Die Gehalte an Eisen und Kupfer hingegen sind bei den Kolloiden aus Erdbeersaft im Gegensatz zu jenen bei Brombeersaft bei beiden Lagertemperaturen ausgeglichen. Lediglich Barium und Blei sind in der 4 °C Variante des Erdbeersaftes höher konzentriert als bei 20 °C.

Bei den phenolischen Extrakten sind die Unterschiede geringer ausgeprägt als bei den Kolloiden. Die Kationensummen beider Extrakte erscheinen nahezu identisch, die größten Unterschiede bei den einzelnen Kationen bestehen bei Kalium, Calcium, vor allem jedoch Eisen, Zink und Barium.

Das Proteinprofil der Kolloidmaterialien in Form der Aminosäuren zeigt Tabelle 67.

Ergebnisse

Tabelle 67: Aminosäurezusammensetzung der Kolloide aus Erdbeersaft 2009 [Gew.-%]

Parameter	4 °C	20 °C
Asparaginsäure	0,23	0,23
Threonin	0,13	0,13
Serin	0,16	0,16
Glutaminsäure	0,37	0,36
Glycin	0,25	0,23
Alanin	0,18	0,18
Valin	0,14	0,15
Cystin	0,00	0,00
Methionin	0,00	0,00
Isoleucin	0,07	0,07
Leucin	0,11	0,10
Tyrosin	0,08	0,05
Phenylalanin	0,04	0,05
Histidin	0,04	0,04
Lysin	0,24	0,24
Ammonium	0,07	0,07
Arginin	0,09	0,10
Prolin	0,15	0,18
Summe	2,36	2,34

Mit rund 2,35 % der Probenmasse liegt der Proteinanteil der Erdbeerkolloide deutlich über jeden der Brombeerkolloide mit rund 1,6 bis 1,7 %. Beide Erdbeerkolloidmaterialien zeigen ein weitgehend übereinstimmendes Aminosäureprofil, ein Einfluss der Lagertemperatur ist nicht feststellbar. Das Ergebnis der Zuckerbausteinanalytik der Kolloide und der phenolischen Extrakte zeigt Tabelle 68.

Tabelle 68: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und phenolischen Extrakte aus Erdbeersaft 2009 [Gew.-%]

Parameter	Kolloide		phen. Extrakte	
	4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Fucose	0,4	0,4	0,3	0,5
Rhamnose	2,3	2,5	0,8	1,8
Arabinose	5,7	5,2	3,5	4,1
Galactose	5,2	5,6	1,4	1,7
Glucose	2,6	2,3	10,0	19,2
Xylose	0,5	2,6	3,1	4,2
GalA	14,2	16,3	2,2	3,0
GlucA	0,1	0,1	< NWG	0,2
Summe	31,1	34,9	21,3	34,5

Die Kolloidmaterialien, welche aus den beiden unterschiedlich gelagerten Säften isoliert wurden, zeigen eine erhöhte Konzentration an Galacturonsäure bei höherer Lagertemperatur des Saftes. Bei den phenolischen Extrakten sind bei erhöhter Lagertemperatur alle Monosaccharide etwas erhöht, besonders die Konzentration an Glucose liegt jedoch bei 20 °C fast verdoppelt vor.

Die Basisparameter der Kolloidmaterialien und der phenolischen Extrakte zeigt die nachfolgende Tabelle 69.

Tabelle 69: Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte von Erdbeersaft 2009

Parameter	Einheit	Kolloide		phen. Extrakte	
		4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Anthocyane	mg/kg	425	82	16804	3564
Gesamtphenole	mg/kg	49157	38191	248332	286171
CIE L*a*b*:					
Konzentration Trockensubstanz	mg/L	1,0375	0,9950	0,9745	1,8765
Küvette	mm	10	10	10	10
Farbintensität	Ext.	0,388	0,355	1,601	1,229
420 nm	Ext.	0,188	0,180	0,753	0,657
520 nm	Ext.	0,168	0,143	0,744	0,497
620 nm	Ext.	0,032	0,032	0,104	0,075
L*		90,09	91,24	69,97	76,26
a*		9,24	7,07	33,96	24,29
b*		9,41	10,53	36,41	36,12
Hue Angle		45,53	56,12	46,99	56,09
Chroma		13,19	12,68	49,79	43,53
Molekulargewicht	kDa	847,4	896,1	< 10k	< 10k
pH-Wert		3,9	3,9	3,5	3,3

In den phenolischen Extrakten liegen die Anthocyanengehalte erwartungsgemäß sehr hoch. Bei den Kolloiden, die optisch eine leicht rote Färbung zeigen, sind die Gehalte im Vergleich mit den Brombeerkolloiden jedoch sehr gering. Der Einfluss der Lagertemperatur auf die Summe der Anthocyane ist dennoch sehr gut erkennbar. Bei den Gesamtphenolen nach Folin-Ciocalteu liegt bei den Kolloiden eine höhere Konzentration bei 4 °C Lagerung vor, bei den Extrakten ist die Konzentration bei 20 °C höher. Dies entspricht in beiden Fällen dem Gegenteil der Ergebnisse bei Brombeersaft und dessen Kolloiden und phenolischen Extrakten. Das antioxidative Potential der phenolischen Extrakte aus Erdbeersaft liegt bis zu sieben Mal über dem Wert des Kolloidmaterials,

Ergebnisse

wobei alle Konzentrationen sehr hoch sind. Die Farbbetrachtung der Materialien folgt im nächsten Abschnitt. Das Molekulargewicht des hochmolekularen Anteils der Kolloide erscheint in beiden Materialien mit rund 850.000 Da und 900.000 Da vergleichbar. Die phenolischen Extrakte wiesen Molekulargewichte unterhalb 10.000 Dalton auf. Die nachfolgende Abbildung 97 zeigt fotografische Aufnahmen des frischen Saftes zum Zeitpunkt der Herstellung, der gelagerten und kolloidfreien Säfte, der isolierten Kolloide, sowie der phenolischen Extrakte.

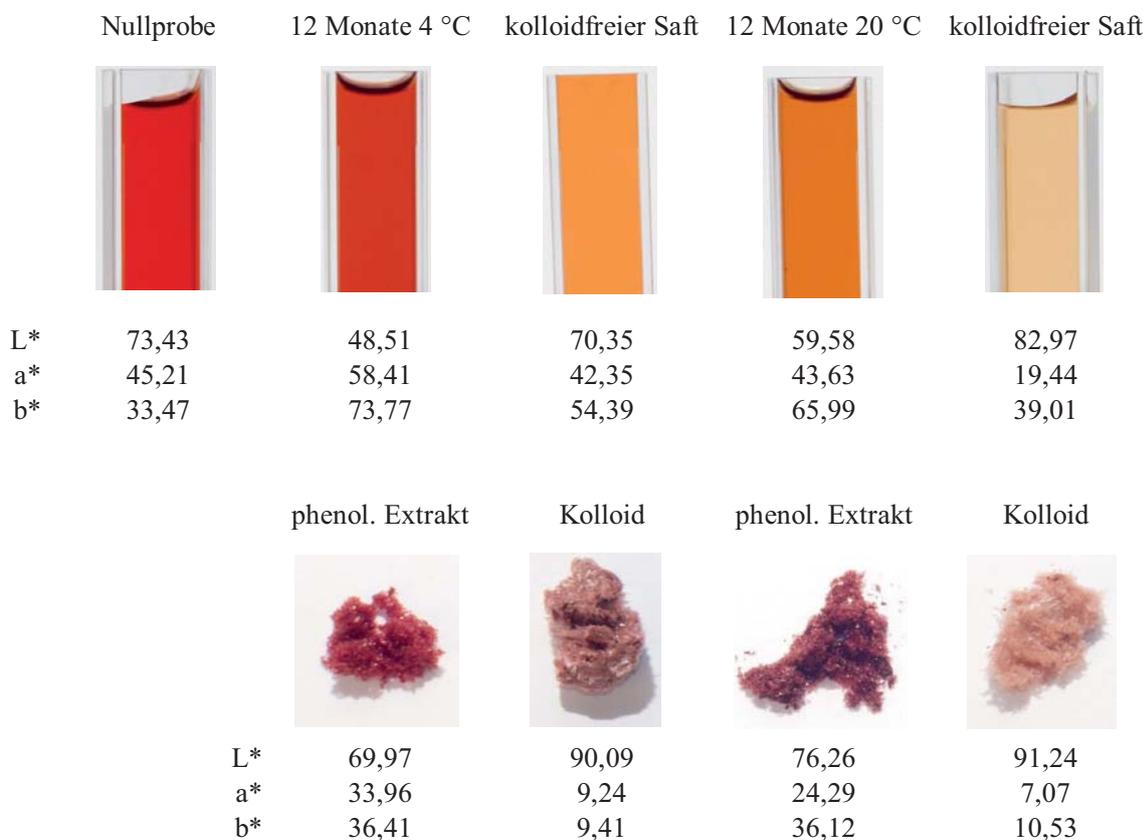


Abbildung 97: Erdbeermaterialien 2009 und ihre Farben

Bei Erdbeersaft der Sorte Korona kommt es während der Lagerung zu einer deutlichen Aufhellung des Saftes. Insbesondere bei warmer Lagerung ergibt sich ein heller, leicht braun gefärbter Erdbeersaft. Die Färbung der phenolischen Extrakte weicht etwas von jener des zugehörigen Saftes ab, wirkt aufgrund der roten Farbanteile jedoch ansprechender als der Saft selbst. Bei 4 °C Lagerung zeigt sich bei Erdbeersaft die beste Farb-

stabilität und die ansprechendste Produktfarbe, obwohl bei Entfernung der Kolloide deutlich wird, dass der kolloidfreie Saft nichts mehr mit einer typisch roten Erdbeerfarbe gemeinsam hat. Orange Farbtöne dominieren, gleichzeitig zeigt das Kolloid eine eher braune Farbe. Bei den Produkten aus der 20 °C Lagerung wirkt bereits der originale Saft eher orange gefärbt, wobei braune Farbpigmente intensiver wahrnehmbar sind als bei 4 °C Lagerung. Der kolloidfreie Saft zeigt eine beige Farbe, das Kolloidmaterial erscheint leicht hellbraun gefärbt. Die Ergebnisse beider Lagertemperaturen zeigen vor allem bei den phenolischen Extrakten ansprechende rote Farbpigmente, was bereits in Tabelle 69 auf Seite 165 anhand der Anthocyangehalte erkennbar ist.

3.7.3 Erdbeersaft 2010

Bei Erdbeersaft des Jahres 2010 wurden direkt nach der Herstellung, nach 18 Tagen Lagerung bei 4 °C im Keg-Fass, sowie nach je sechs Monaten Lagerung bei 4 °C und 20 °C im Keg-Fass Kolloide und – mit Ausnahme des Saftes nach 18 Tagen Lagerung – phenolische Extrakte gewonnen. Die Analysenparameter des gelagerten Erdbeersaftes und des nach der Lagerung entstandenen kolloidfreien Erdbeersaftes zeigt Tabelle 70. Bereits nach einer Lagerdauer von 18 Tagen bei 4 °C treten starke Veränderungen in der Farbe des Erdbeersaftes auf. Rund 24 % der Summe der Anthocyane ist bereits nicht mehr vorhanden, das photometrische Spektrum zeigt bei 520 nm deutlich geringere Absorption und auch der a^* Wert des Saftes ist deutlich verringert, was auf einen raschen Farbverlust hindeutet. Bei den Gesamtphenolen ist jedoch keine Abnahme erkennbar, sowohl in den Originalsäften, als auch in den kolloidfreien Säften liegen vergleichbare Werte vor. Bei Ascorbinsäure zeigt sich eine rasche Abnahme von 133 mg/L auf 29 mg/L nach dieser relativ kurzen Lagerdauer. Obwohl damit rund 78 % des Ausgangsgehaltes abgebaut sind, hat sich die Farbe des Saftes nicht in einem derartigen Ausmaß verschlechtert, erkennbar an den Farbparametern, der Summe der Anthocyane, sowie dem Monomerindex.



Ergebnisse

Tabelle 70: Grundparameter frischer und 18 Tage gelagerter Erdbeersaft 2010 und kolloidfreier Saft

Parameter	Einheit	Originalsaft		Originalsaft	
		kolloidfrei	Originalsaft	kolloidfrei	Originalsaft
		Herstellung		18 Tage 4 °C	
Monomerindex		37,6	107,0	33,8	50,0
polymere Anthocyane	%	3,7	1,7	3,1	3,0
TEAC	mmol/L	12,0	10,2	n.b.	10,5
ORAC	mmol/L	17,4	15,1	n.b.	14,7
Anthocyane	mg/L	147	157	112	124
CIEL L*a*b*:					
Küvette	mm	2	2	2	2
Farbintensität	Ext.	1,693	1,552	1,505	1,173
420 nm	Ext.	0,649	0,588	0,596	0,462
520 nm	Ext.	1,019	0,945	0,880	0,688
620 nm	Ext.	0,025	0,019	0,030	0,023
L*		73,15	74,83	74,28	78,22
a*		46,46	44,97	42,84	37,34
b*		38,78	36,20	34,41	26,97
Hue Angle		39,85	38,84	38,77	35,84
Chroma		60,52	57,73	54,95	46,06
Akzeptanzfaktor		1,17	1,16	1,11	1,04
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	3190	3160	3340	3160
Dichte	20/20	1,02827	1,02701	1,02672	1,02677
Brix	°	6,89	6,59	6,56	6,53
Gesamtextrakt	g/L	75,37	69,90	69,10	69,40
zuckerfreier Extrakt	g/L	31,04	n.b.	n.b.	n.b.
Glucose	g/L	18,25	n.b.	n.b.	n.b.
Fructose	g/L	21,49	n.b.	n.b.	n.b.
Saccharose	g/L	4,59	n.b.	n.b.	n.b.
Glucose/Fructose		0,85	n.b.	n.b.	n.b.
pH-Wert		3,28	3,22	3,23	3,32
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	10,70	10,40	10,04	10,06
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	9,39	9,16	8,94	8,87
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	9,83	9,59	9,30	9,28
Ascorbinsäure	mg/L	133	99	29	45
flüchtige Säure	g/L	0,09	n.b.	n.b.	n.b.
Ethanol	g/L	0,07	n.b.	n.b.	n.b.
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	n.b.	n.b.	n.b.
L-Äpfelsäure	g/L	3,54	n.b.	n.b.	n.b.
Citronensäure	g/L	7,17	n.b.	n.b.	n.b.
Gesamphenole	mg/L	1087	961	1082	949
HMF	mg/L	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.

Die Ergebnisse des sechs Monate gelagerten Saftes zeigt die folgende Tabelle 71.

Ergebnisse

Tabelle 71: Grundparameter sechs Monate gelagerter Erdbeersaft 2010 und kolloidfreier Saft

Parameter	Einheit	Originalsaft		kolloidfrei	
		6 Monate 4 °C	6 Monate 20 °C	6 Monate 4 °C	6 Monate 20 °C
Monomerindex		7,3	26,5	0,8	3,7
polymere Anthocyane	%	17,5	8,9	67,3	34,5
TEAC	mmol/L	11,4	6,8	10,6	6,5
ORAC	mmol/L	15,0	8,5	13,2	6,4
Anthocyane	mg/L	51	42	5	3
CIE L*a*b*:					
Küvette	mm	10	10	10	10
Farbintensität	Ext.	4,746	2,208	3,244	0,775
420 nm	Ext.	2,185	1,014	1,907	0,495
520 nm	Ext.	2,393	1,160	1,132	0,260
620 nm	Ext.	0,168	0,034	0,205	0,020
L*		50,11	69,41	56,77	87,36
a*		59,71	48,24	40,64	12,84
b*		77,34	56,55	74,49	34,31
Hue Angle		52,33	49,53	61,39	69,48
Chroma		97,70	74,33	84,85	36,64
Akzeptanzfaktor		1,14	0,97	0,66	0,18
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	3360	3110	3370	3210
Dichte	20/20	1,02800	1,02512	1,02786	1,02561
Brix	°	6,82	6,14	6,78	6,26
Gesamtextrakt	g/L	72,50	65,00	72,20	66,30
zuckerfreier Extrakt	g/L	46,21	n.b.	45,71	n.b.
Glucose	g/L	19,03	n.b.	19,86	n.b.
Fructose	g/L	22,10	n.b.	22,90	n.b.
Saccharose	g/L	5,09	n.b.	2,95	n.b.
Glucose/Fructose		0,86	n.b.	0,87	n.b.
pH-Wert		3,27	3,44	3,28	3,57
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	10,22	9,80	10,29	9,86
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	9,03	8,65	9,11	8,69
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	9,47	9,06	9,54	9,10
Ascorbinsäure	mg/L	21	14	26	< 10
flüchtige Säure	g/L	0,14	n.b.	0,20	n.b.
Ethanol	g/L	0,09	n.b.	0,08	n.b.
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	n.b.	< 0,05	n.b.
L-Äpfelsäure	g/L	3,59	n.b.	3,58	n.b.
Citronensäure	g/L	6,87	n.b.	6,82	n.b.
Gesamtphenole	mg/L	1050	627	956	528
HMF	mg/L	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.

Beim sechs Monate bei 4 °C gelagerten Saft können weitere starke Farbveränderungen beobachtet werden. Rund 62 % der Ausgangskonzentration der Anthocyane sind am Ende der Lagerung nicht mehr im Saft vorhanden. Bei den Gesamtphenolen ist jedoch

Ergebnisse

in den Originalsäften bei beiden Lagertemperaturen noch keine Abnahme erkennbar. Bei den kolloidfreien Säften liegen vergleichbare Werte vor, diese sind jedoch rund 30 % geringer als in den Originalsäften. Bei Ascorbinsäure ist nur eine marginale Abnahme im Vergleich zur Lagerung innerhalb der ersten 18 Tage erkennbar, insgesamt sind nach sechs Monaten Lagerung rund 84 % des ursprünglichen Gehaltes abgebaut. Das bedeutet, dass innerhalb der ersten Tage der Lagerung mit rund 78 % der Ascorbinsäurekonzentration der Großteil der Reaktionen, an denen Ascorbinsäure beteiligt ist, abläuft, während danach über Monate hinweg nur sehr wenig Ascorbinsäure abgebaut wird. Die Farbe des Saftes verändert sich nach den ersten Wochen noch immer sehr schnell, so dass am Ende der sechsmonatigen Lagerperiode bei 20 °C nur noch rund 4 % des Ausgangsanthocyangehaltes im Saft nachweisbar ist, bei 4 °C sind es noch rund 38 %, was etwa der zehnfachen Konzentration des bei 20 °C gelagerten Saftes entspricht. Beide Lagerproben unterscheiden sich bezüglich des Ascorbinsäuregehaltes kaum voneinander. Tabelle 72 zeigt die Veränderungen im Bereich der Elementzusammensetzung der sechs Monate gelagerten Produkte.

Tabelle 72: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des gelagerten originalen Erdbeersaftes 2010, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes

Parameter	Einheit	Fllg.	Originalsaft			Fllg.	Kolloide			phen. Extrakte		
			18d	4 °C	20 °C		18d	4 °C	20 °C	Fllg.	4 °C	20 °C
Asche	g/kg	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	42,5	n.b.	49,6	45,1	Sp.	Sp.	Sp.
Elemente:												
K	mg/kg	1042	1096	1016	1081	1398	3257	8698	5270	12	3	5
Ca	mg/kg	93,8	99,0	87,3	91,8	4659	5129	3991	3975	116	102	139
Mn	mg/kg	3,1	3,1	2,8	2,9	34,2	98,6	107	95,7	n.n.	n.n.	n.n.
Fe	mg/kg	1,6	1,6	1,3	1,3	16,5	57,9	74,0	56,0	5,4	13,3	25,4
Ni	mg/kg	0,1	0,1	0,1	0,1	n.n.	0,6	0,9	0,7	0,5	n.n.	0,4
Cu	mg/kg	0,1	0,1	0,1	0,1	80,8	52,9	19,4	15,3	33,3	38,1	24,7
Zn	mg/kg	0,9	0,9	0,8	0,9	3,5	17,4	27,1	19,9	1,0	1,9	2,6
Rb	mg/kg	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	1,1	2,2	1,0	n.n.	n.n.	n.n.
Sr	mg/kg	0,4	0,5	0,5	0,6	498	276	114	120	28,1	14,3	14,0
Y	mg/kg	Sp.	0,1	0,1	Sp.	0,7	1,0	1,8	1,8	1,0	1,2	1,5
Ba	mg/kg	0,2	0,3	0,3	0,5	924	475	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pb	mg/kg	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	23,5	14,5	6,4	8,3	1,8	1,6	1,9
Mg	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	719	2011	2375	2126	n.n.	n.n.	n.n.
Kationen	mg/kg	1142	1202	1110	1179	8357	11391	15417	11690	199	175	215

Die Zusammensetzung des frischen Saftes ist mit jener des bei verschiedenen Temperaturen und über unterschiedliche Dauer gelagerten Saftes identisch.

Bei den zu verschiedenen Zeitpunkten und Temperaturen gewonnenen Kolloiden zeigen sich interessante Veränderungen in Abhängigkeit der Zeit, aber auch der Lagertemperatur. Der Kaliumgehalt steigt über die Lagerdauer auf ein Vielfaches des Ausgangsgehaltes an. Bei 4 °C Lagerung über sechs Monate steigt er auf mehr als das sechsfache von rund 1400 mg/kg auf rund 8700 mg/kg an. Bei Calcium ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Nach 18 Tagen ist die Konzentration an Calciumionen deutlich erhöht, nach sechs Monaten ist der Gehalt jedoch mit rund 4000 mg/kg in beiden Temperaturvarianten identisch und liegt damit unter der Ausgangskonzentration von rund 4700 mg/kg. Der Gehalt an Mangan im Kolloidmaterial steigt innerhalb von 18 Tagen sprunghaft von 34,2 auf rund 100 mg/kg an und bleibt bis zum Ende der Lagerung auf diesem Niveau. Dies gilt auch für den Gehalt an Eisen, Zink, Nickel, Rubidium, Ytrium und Magnesium. Kupfer, Strontium, Barium und Blei hingegen liegen bereits nach 18 Tagen in deutlich verringerter, nach sechs Monaten Lagerdauer in stark verringerter Konzentration vor, wobei Barium in den Kolloiden nicht mehr nachweisbar ist. Offenbar kommt es zu einem Austausch zweiwertiger Metallkationen zwischen den Kolloiden und der wässrigen Matrix der Säfte während der Lagerung. Auch einwertige Metallkationen sind an diesen Austauschvorgängen beteiligt, allerdings spielen sie bei oxidativen Prozessen wie der Fenton-Reaktion keine Rolle. Die Summe der Kationen bei den Kolloiden steigt im Zuge der Lagerung deutlich an, wobei die meisten Kationen wie bereits bei Brombeersaft 2009 und Erdbeersaft 2009 in den Kolloiden des bei 20 °C gelagerten Saftes gefunden werden.

Bei den phenolischen Extrakten können Unterschiede bei Kalium und Strontium, welche im Zuge der Lagerung offenbar in verringertem Umfang nachweisbar sind, sowie Eisen, Zink und Ytrium, welche in steigenden Konzentrationen vorliegen, festgestellt werden. Eisen, Zink, Strontium und Ytrium verhalten dabei sich in den phenolischen Extrakten wie in den Kolloiden.

Das Proteinprofil des frischen Kolloidmaterials des Erdbeersaftes 2010 zeigt die nachfolgende Tabelle 73 in Form der einzelnen Aminosäuren nach Hydrolyse.

Tabelle 73: Aminosäurezusammensetzung der frischen Kolloide aus Erdbeersaft 2010 [Gew.-%]

Parameter	Heißfüllung
Asparaginsäure	0,46
Threonin	0,26
Serin	0,31
Glutaminsäure	0,53
Glycin	0,59
Alanin	0,46
Valin	0,28
Cystin	0,00
Methionin	0,01
Isoleucin	0,19
Leucin	0,32
Tyrosin	0,18
Phenylalanin	0,17
Histidin	0,08
Lysin	0,30
Ammonium	0,10
Arginin	0,27
Prolin	0,44
Summe	4,94

Der Proteinanteil am Kolloidmaterial unmittelbar nach der Herstellung des Erdbeersaftes ist mit rund 4,9 % im Vergleich sehr hoch. Das Aminosäureprofil der Sorte Senga Sengana unterscheidet sich qualitativ und quantitativ deutlich von jenem der Sorte Korona aus dem Jahr 2009. Eine Untersuchung der aus den gelagerten Säften gewonnenen Kolloidmaterialien fand nicht statt.

Tabelle 74 zeigt Veränderungen in der Zusammensetzung der Monosaccharide und Zuckersäuren im Laufe der Lagerung. Die Temperatur hat dabei offenbar einen sehr geringen Einfluss, da sich die Bausteinmuster nach 4 °C und 20 °C Lagerung kaum unterscheiden. Bemerkenswert ist jedoch die auftretende Abnahme an Galactose und Glucuronsäure, deren Konzentrationen bereits nach 18 Tagen Lagerung um rund 30 % verringert sind und bis zum Ende der Lagerung auf rund 30 % beziehungsweise 16 % der Ausgangskonzentration sinken. Parallel dazu kommt es zu einem Anstieg an Glucose, Xylose und Galacturonsäure. Bei den phenolischen Extrakten steigt der Anteil an Glucose im Zuge der Lagerdauer an, am Ende liegt eine Steigerung in Höhe von rund 30 % von 12 auf rund 19 Gewichtsprozent vor. Auch bei Xylose kann ein Anstieg von bis zu rund 30 % beobachtet werden.

Ergebnisse

Tabelle 74: Zuckerbausteинverteilung der Kolloide und phenolischen Extrakte [Gew.-%]

Parameter	Fllg.	Kolloide			phen. Extrakte		
		18 d	4 °C	20 °C	Fllg.	4 °C	20 °C
Fucose	0,4	0,2	0,3	0,1	0,4	0,1	0,6
Rhamnose	6,3	7,1	3,2	3,3	1,1	1,8	1,9
Arabinose	7,3	12,0	6,8	7,3	7,0	7,8	10,1
Galactose	9,8	6,6	3,2	3,4	1,3	1,4	1,8
Glucose	0,4	1,0	4,6	2,8	12,0	18,7	19,3
Xylose	0,2	0,8	1,7	1,4	2,9	3,4	3,8
GalA	13,8	13,9	20,8	18,9	7,4	4,8	3,6
GlucA	0,6	0,4	0,1	0,1	n.n.	0,1	0,1
Summe	38,8	42,0	40,6	37,3	32,1	38,1	41,3

Der Anteil an Rhamnose steigt fast auf das Doppelte des Ausgangsgehaltes an. Der Anteil an Galacturonsäure hingegen ist am Ende der Lagerung nur noch halb so groß. Dabei ist zu beachten, dass die Anteile an Polysacchariden im phenolischen Extrakt offenbar im Zuge der Lagerung ansteigen, was an der Summe der Monosaccharidanteile beobachtet werden kann. Der Verlust an Galacturonsäure wird durch die Zunahme der anderen Substanzen überkompensiert. Die Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte zeigt die folgende Tabelle 75.

Tabelle 75: Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte von Erdbeersaft 2010

Parameter	Einheit	Kolloide			phen. Extrakte			
		Fllg.	18 d	4 °C	20 °C	Fllg.	4 °C	20 °C
Anthocyane	mg/kg	25	50	1185	136	51340	21694	1975
Gesamtphenole	mg/kg	6972	7972	32803	40916	223122	249351	251686
CIE L*a*b*:								
Konzentration Trockensubstanz	mg/L	1,0040	1,1290	1,0060	1,0265	1,1115	1,1550	1,1860
Küvette	mm	10	10	10	10	10	10	10
Farbintensität	Ext.	0,018	0,092	0,245	0,457	2,880	1,771	1,499
420 nm	Ext.	0,010	0,048	0,120	0,247	1,142	0,862	0,868
520 nm	Ext.	0,006	0,030	0,103	0,161	1,676	0,842	0,534
620 nm	Ext.	0,002	0,014	0,022	0,049	0,062	0,067	0,097
L*		99,62	97,81	93,87	89,71	64,08	69,80	73,85
a*		0,18	0,71	5,37	6,00	54,30	39,57	23,55
b*		0,50	2,21	6,10	15,47	60,45	43,77	47,45
Hue Angle		69,62	72,25	48,63	68,79	48,06	47,89	63,60
Chroma		0,53	2,32	8,13	16,60	81,26	59,01	52,98
Molekulargewicht	kDa	818,6	874,6	852,3	847,0	24,0	< 10k	< 10k
pH-Wert		3,9	3,8	3,7	3,8	3,3	3,4	3,4



Die aus dem frischen Saft, sowie aus dem nach 18 Tagen gelagerten Saft gewonnenen Kolloide enthalten eine nur sehr geringe Konzentration an Anthocyanen. Im Verlauf der Lagerung kommt es jedoch zu einem Anstieg des Anthocyangehaltes, denn bereits nach 18 Tagen Lagerung bei 4 °C hat sich die Konzentration offenbar verdoppelt, nach sechs Monaten Lagerung bei 4 °C liegt sie um den Faktor 47 höher als zum Zeitpunkt der Herstellung. Die Wechselwirkungen der Anthocyane mit den Kolloiden bieten jedoch offenbar keinen Schutz vor Farbverlust, denn bei 20 °C Lagerung ist nach sechs Monaten nur ein Bruchteil der bei 4 °C vorhandenen Anthocyankonzentrationen in den Kolloiden nachweisbar. Auch der Anteil an Gesamtphenolen nach Folin-Ciocalteu steigt im Zuge der Lagerung an. Hier gibt es jedoch keine temperaturbedingten, nachteiligen Effekte einer Lagerung bei 20 °C gegenüber einer 4 °C Lagerung.

Bei der Farbbetrachtung erweist sich das aus dem sechs Monate bei 20 °C gelagertem Saft isolierte Kolloid als sehr farbintensiv, allerdings beruht die Intensität auf einer starken Färbung in den gelben Teilen des Spektrums, die hier doppelt so hoch vorliegen als bei den Kolloiden des bei 4 °C gelagerten Saftes. Dennoch ist die Absorption bei 520 nm des Kolloidmaterials des bei 20 °C gelagerten Saftes rund 60 % höher als bei 4 °C. Auch der a^* Wert liegt bei 20 °C über dem der 4 °C Variante, doch auch der b^* Wert liegt deutlich höher und gibt Hinweise auf die in höherer Konzentration enthaltenen braunen und gelben Farbanteile. Das Molekulargewicht des hochmolekularen Anteils der Kolloide steigt bereits nach 18 Tagen Lagerung leicht an und bleibt auf einem etwas erhöhten Niveau gegenüber dem Molekulargewicht bei der Herstellung.

In den phenolischen Extrakten kommt besonders der Verlust an Anthocyanen im Zuge der Lagerung zum Ausdruck. Die Gesamtphenole steigen im Zuge der Lagerung weiter an, wenn auch der Anstieg mit rund 11 % des Ausgangsgehaltes nicht besonders hoch ist. Die Veränderungen der Farbe sind vor allem auf die Anthocyanverluste zurückzuführen. Das Molekulargewicht des hochmolekularen Anteils liegt nach der Herstellung noch bei 24.000 Dalton, allerdings sinkt es im Zuge der Lagerung unter die Grenze von 10.000 Dalton und kann daher mit der verwendeten Methode nicht mehr präzise ermittelt werden.

Ergebnisse

Die nachfolgende Abbildung 98 zeigt Aufnahmen des frischen Saftes zum Zeitpunkt der Herstellung, nach 18 Tagen Lagerung bei 4 °C, der sechs Monate bei 4 °C und 20 °C gelagerten Säfte, sowie der Kolloidmaterialien und der gewonnenen phenolischen Extrakte.

	Nullprobe	kolloidfreier Saft	18 d 4 °C	kolloidfreier Saft	6 Monate 4 °C	kolloidfreier Saft	6 Monate 20 °C	kolloidfreier Saft
								
L*	73,15	74,83	74,28	78,22	50,11	69,41	56,77	87,36
a*	46,46	44,97	42,84	37,34	59,71	48,24	40,64	12,84
b*	38,78	36,20	34,41	26,97	77,34	56,55	74,49	34,31
	phenol. Extrakt	Kolloid	Kein Extrakt gewonnen.	Kolloid	phenol. Extrakt	Kolloid	phenol. Extrakt	Kolloid
								
L*	66,08	99,62		97,81	69,80	93,87	73,85	89,71
a*	54,30	0,18		0,71	39,57	5,37	23,55	6,00
b*	60,45	0,50		2,21	43,77	6,10	47,45	15,47

Abbildung 98: Erdbeermaterialien 2010 und ihre Farben

Bei Erdbeersaft der Sorte Senga Sengana wird die Farbe mit zunehmender Lagerdauer immer brauner. Der zu den verschiedenen Zeiten gewonnene kolloidfreie Saft erscheint bei den frischen Proben typisch Erdbeerfarben, im späteren Verlauf jedoch ockerfarben und hellbeige, während die zugehörigen Originalsäfte zunächst typisch rot, später jedoch zunehmend braun erscheinen. Die aus frischem Erdbeersaft gewonnenen Kolloide erscheinen fast weiß, nur minimalste rote Färbung ist erkennbar. Bereits nach 18 Tagen Lagerung bei 4 °C sind die am Kolloidmaterial anhaftenden roten Pigmente auch mit bloßem Auge sehr gut erkennbar. Die nach der Lagerung bei 4 °C aus dem Saft gewonnenen Kolloide zeigen eine ansprechende, typisch rote Farbe, während bei 20 °C Lagerung des Saftes deutlich braun gefärbte Kolloide isoliert werden konnten. Auch die phenolischen Extrakte beider Lagertemperaturen spiegeln die Farbe des originalen Lageraftes wieder.

Die zwischen Anthocyanen und Kolloiden auftretenden Wechselwirkungen entstehen also nicht sofort im Saft, sondern im Laufe mehrerer Wochen. Das bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering ist. Wie sich an den aus bei verschiedenen Temperaturen gelagerten Säften gewonnenen Kolloiden erkennen lässt, sind die roten Pigmente nach Eingehen der Wechselwirkungen mit den Kolloiden nicht vor Bräunungsreaktionen geschützt.

3.7.4 Sauerkirschsaft 2009

Aus Sauerkirschsaft des Jahres 2009, Sorte Favorit, wurde nach einjähriger Lagerung des Saftes in Keg-Fässern bei 4 °C und 20 °C jeweils Kolloidmaterial und ein phenolischer Extrakt gewonnen.

Tabelle 76 zeigt die Ergebnisse der gelagerten Sauerkirschsäfte und des nach der Lagerung jeweils entstandenen kolloidfreien Sauerkirschsaftes.

Die Entfernung der Kolloide aus den gelagerten Säften führt in beiden Fällen zu einer Abnahme des Gesamtanthocyanengehaltes in Höhe von je rund 30 %, sowie einem sehr starken Rückgang des jeweiligen antioxidativen Potentials um rund 50 %. Der optisch auftretende Farbverlust zeigt sich auch in sehr stark abnehmendem a^* Wert, sowie einer deutlich schwächeren Absorption bei 520 nm. Beide Produkte wirken nach Entfernung der Kolloide heller, anhand des L^* Wertes bestätigt sich diese visuelle Beobachtung. Die RSK Parameter Dichte und °Brix liegen in den kolloidfreien Säften wegen des geringeren Trockensubstanzgehaltes etwas verringert vor, alle anderen Parameter sind nahezu identisch.

Ergebnisse

Tabelle 76: Grundparameter gelagerter Sauerkirschsaft 2009 und kolloidfreier Saft

Parameter	Einheit	Originalsaft		Originalsaft	
		kolloidfrei	12 Monate 4 °C	kolloidfrei	12 Monate 20 °C
Monomerindex		4,6	27,2	2,2	11,7
polymere Anthocyane	%	0,2	0,1	0,4	0,1
TEAC	mmol/L	15,3	7,8	14,7	7,7
ORAC	mmol/L	23,9	16,3	24,4	16,3
Anthocyane	mg/L	112	79	43	33
CIE L*a*b*:					
Küvette	mm	2	2	2	2
Farbintensität	Ext.	2,491	0,994	1,954	0,557
420 nm	Ext.	0,782	0,279	0,681	0,184
520 nm	Ext.	1,576	0,694	1,121	0,357
620 nm	Ext.	0,133	0,021	0,152	0,016
L*		54,72	76,96	57,58	85,33
a*		59,76	43,11	50,50	25,90
b*		24,56	7,72	16,49	4,74
Hue Angle		22,34	10,15	18,08	10,38
Chroma		64,61	43,79	53,12	26,33
RSK:					
Leitfähigkeit	µS/cm	4020	3900	4050	3930
Dichte	20/20	1,07744	1,07456	1,07753	1,07606
Brix	°	18,67	17,95	18,68	18,28
Gesamtextrakt	g/L	201,50	194,20	201,80	198,10
zuckerfreier Extrakt	g/L	59,50	n.b.	58,99	n.b.
Glucose	g/L	76,86	n.b.	77,25	n.b.
Fructose	g/L	65,14	n.b.	65,56	n.b.
Saccharose	g/L	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.
Glucose/Fructose		1,18	n.b.	1,18	n.b.
pH-Wert		3,34	3,44	3,35	3,45
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	15,28	14,80	15,15	15,14
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	13,51	13,08	13,40	13,36
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	14,15	13,69	14,03	13,99
Ascorbinsäure	mg/L	< 10	< 10	< 10	< 10
flüchtige Säure	g/L	0,13	n.b.	0,14	n.b.
Ethanol	g/L	0,28	n.b.	0,27	n.b.
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	n.b.	< 0,05	n.b.
L-Äpfelsäure	g/L	18,43	n.b.	18,09	n.b.
Citronensäure	g/L	0,06	n.b.	0,06	n.b.
Gesamtphenole	mg/L	1619	808	1625	809
HMF	mg/L	n.n.	n.b.	< 10	n.b.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Elementzusammensetzung der Kolloide und phenolischen Extrakte zeigt Tabelle 77.

Ergebnisse

Tabelle 77: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des originalen Sauerkirchsafte, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes

Parameter	Einheit	Originalsaft		Kolloide		phen. Extrakte	
		4 °C	20 °C	4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Asche	g/kg	n.b.	n.b.	7,6	6,2	Sp.	Sp.
Elemente:							
K	mg/kg	1152	1228	993	563	4,4	19,3
Ca	mg/kg	96,8	102	790	613	22,6	30,9
Mn	mg/kg	0,8	0,7	1,8	0,7	n.n.	n.n.
Fe	mg/kg	0,9	1,1	130	58,9	103	41,1
Ni	mg/kg	0,0	0,1	1,0	n.n.	n.n.	n.n.
Cu	mg/kg	0,5	0,4	18,8	44,4	69,0	108
Zn	mg/kg	0,9	0,9	1,8	1,2	4,0	5,3
Rb	mg/kg	0,8	0,9	0,5	0,4	0,3	n.n.
Sr	mg/kg	0,2	0,2	39,0	35,9	1,3	1,3
Y	mg/kg	0,3	0,1	n.n.	1,4	1,8	1,3
Ba	mg/kg	n.n.	n.n.	15,5	14,5	n.n.	n.n.
Pb	mg/kg	0,1	0,1	10,7	9,2	0,8	1,0
Mg	mg/kg	n.b.	n.b.	230	133	n.n.	n.n.
Kationen	mg/kg	1254	1334	2232	1475	207	208

Bei den gelagerten Sauerkirchsäften ist keine Abhängigkeit der Metallzusammensetzung von der Lagertemperatur erkennbar. Bei den isolierten Kolloiden zeigen sich erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung. In dem aus bei 4 °C gelagerten Saft isolierten Material ist der Kaliumgehalt doppelt so hoch wie bei jenem aus 20 °C gelagertem Saft isolierten Material, bei Calcium sind es rund 30 % mehr, bei Eisen ist der Gehalt mehr als verdoppelt. Bei Kupfer hingegen liegen in der 4 °C Variante gerade einmal 18,8 mg/kg vor, während es bei 20 °C Kolloidmaterial 44,4 mg/kg sind. Die Summe der Kationen liegt bei 4 °C Kolloidmaterial rund 51 % höher als bei 20 °C Material. Die Unterschiede bei den phenolischen Extrakten zeigen sich in den Konzentrationen der einzelnen Elemente, jedoch nicht in der Summe der Kationen. Kalium, Calcium, Kupfer und Zink liegen in dem aus 20 °C gelagertem Saft gewonnenen phenolischen Extrakt im Vergleich in höherer Konzentration vor, bei dem aus 4 °C gelagertem Saft gewonnenen phenolischen Extrakt ist einzig der Gehalt an Eisen höher als bei 20 °C Extrakt. Es tritt folglich bei Sauerkirchsafft vor allem bei zweiwertigen Metallkationen eine Substitution in Abhängigkeit der Lagerbedingungen auf. Die Ergebnisse der Proteinanalytik bei den Kolloidmaterialien zeigt Tabelle 78.

Ergebnisse

Tabelle 78: Aminosäurezusammensetzung der Kolloide aus Sauerkirschsaft [Gew.-%]

Parameter	4 °C	20 °C
Asparaginsäure	0,46	0,41
Threonin	0,28	0,27
Serin	0,26	0,27
Glutaminsäure	0,62	0,52
Glycin	0,30	0,30
Alanin	0,35	0,32
Valin	0,21	0,19
Cystin	0,03	0,03
Methionin	0,00	0,00
Isoleucin	0,10	0,10
Leucin	0,17	0,18
Tyrosin	0,09	0,14
Phenylalanin	0,11	0,11
Histidin	0,05	0,04
Lysin	0,24	0,21
Ammonium	0,13	0,13
Arginin	0,09	0,08
Prolin	0,27	0,26
Summe	3,79	3,56

Ein möglicher Einfluss der Lagertemperatur auf die Aminosäurezusammensetzung kann nicht festgestellt werden. Die Bausteinverteilung der Polysaccharide zeigt Tabelle 79.

Tabelle 79: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und phenolischen Extrakte aus Sauerkirschsaft [Gew.-%]

Parameter	Kolloide		phen. Extrakte	
	4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Fucose	0,2	0,1	< NWG	< NWG
Rhamnose	6,9	3,6	3,2	3,5
Arabinose	20,6	20,1	12,8	11,8
Galactose	8,4	5,2	0,9	1,0
Glucose	9,1	8,2	10,7	10,6
Xylose	1,6	1,2	1,2	1,3
GalA	3,4	1,6	0,4	0,5
GlucA	0,4	0,2	< NWG	< NWG
Summe	50,7	40,3	29,2	28,8

Beim 4 °C Kolloidmaterial liegen die Monosaccharide Rhamnose, Galactose, Glucose und Xylose, sowie die Zuckersäuren Galacturonsäure und Glucuronsäure in ihrer Kon-

Ergebnisse

zentration gegenüber dem 20 °C Material erhöht vor. In Summe ergibt dies 20 % mehr Zucker- und Zuckersäurebausteine gegenüber des 20 °C Kolloidmaterials.

Die phenolischen Extrakte zeigen große Übereinstimmung in der Zusammensetzung. Tabelle 80 zeigt die Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte.

Tabelle 80: Basisparameter der Kolloide und phenolischen Extrakte aus Sauerkirschsaft 2009

Parameter	Einheit	Kolloide		phen. Extrakte	
		4 °C	20 °C	4 °C	20 °C
Anthocyane	mg/kg	1294	227	31970	11724
Gesamtphenole	mg/kg	162879	175930	404633	383886
CIE L*a*b*:					
Konzentration Trockensubstanz	mg/L	1,0560	1,0885	1,0145	1,0550
Küvette	mm	10	10	10	10
Farbintensität	Ext.	1,974	2,110	3,016	2,671
420 nm	Ext.	0,794	0,816	1,091	1,019
520 nm	Ext.	0,922	1,002	1,703	1,405
620 nm	Ext.	0,258	0,292	0,222	0,247
L*		54,98	51,63	47,98	48,64
a*		36,82	39,05	56,66	51,44
b*		17,71	14,89	32,60	26,61
Hue Angle		25,69	20,87	29,92	27,35
Chroma		40,86	41,79	65,38	57,92
Molekulargewicht	kDa	127,9	132,3	< 10k	< 10k
pH-Wert		4,0	4,1	3,6	3,6

Die Anthocyangehalte der Kolloide und phenolischen Extrakte liegen erwartungsgemäß hoch. Die Gesamtphenole zeigen weit weniger Unterschiede in der Konzentration als die Anthocyane, liegen bei beiden Lagertemperaturen innerhalb der Materialien auf vergleichbarem Niveau vor. Die Molekulargewichte des hochmolekularen Anteils der Kolloide erscheinen auch bei Sauerkirschkolloiden nahezu identisch. Bei den phenolischen Extrakten liegen sie unterhalb 10.000 Dalton.

Die nachfolgende Abbildung 99 zeigt Aufnahmen der verschiedenen Säfte und Materialien. Die Helligkeit (L*) des Saftes steigt im Zuge der Lagerung bei beiden Temperaturen an, während die roten Farbanteile (a*) abnehmen. Die Säfte erscheinen bedingt durch den Pigmentverlust und die Lagertemperatur leicht braun. Bei Entfernung der Kolloide entsteht ein sehr hellroter, nicht an Sauerkirschsaft erinnernder Saft.

Ergebnisse

	Nullprobe	12 Monate 4 °C	kolloidfreier Saft	12 Monate 20 °C	kolloidfreier Saft
					
L*	53,31	54,72	76,96	57,58	85,33
a*	67,46	59,76	43,11	50,50	25,90
b*	34,28	24,56	7,72	16,49	4,74

	phenol. Extrakt	Kolloid	phenol. Extrakt	Kolloid
				
L*	47,98	54,98	48,64	51,63
a*	56,66	36,82	51,44	39,05
b*	32,60	17,71	26,61	14,89

Abbildung 99: Sauerkirschmaterialien und ihre Farben

Die daraus isolierten Kolloide zeigen die beim Originalsaft zu beobachtenden braunen Farbtöne. Bei den phenolischen Extrakten kommen diese nicht zum Ausdruck, sie wirken intensiv rot und zeigen eine für Sauerkirchsaft typische Farbe, obwohl sie aus gelagerten Säften, die deutliche Alterungserscheinungen zeigen, isoliert wurden.

3.7.5 Roter Traubensaft

Traubensaft der roten Rebsorte Dakapo des Jahres 2009 wurde in braunen Glasflaschen zu je 0,7 L bei 20 °C über einen Zeitraum von zwölf Monaten gelagert. Am Ende der Lagerung erfolgte die Gewinnung eines phenolischen Extraktes und von Kolloidmaterial. Die nachfolgende Tabelle 81 zeigt die Parameter des gelagerten Traubensaftes und des bei der Kolloidisolierung entstandenen Saftes.

Ergebnisse

Tabelle 81: Grundparameter gelagerter roter Traubensaft 2009 und kolloidfreier Saft

Parameter	Einheit	Originalsaft	
		12 Monate 20 °C	kolloidfrei
Monomerindex		1,9	17,6
polymere Anthocyane	%	42	11
TEAC	mmol/L	12,7	5,7
ORAC	mmol/L	27,5	11,1
Anthocyane	mg/L	39	34
CIE L*a*b*:			
Küvette	mm	2	10
Farbintensität	Ext.	2,163	2,043
420 nm	Ext.	0,753	0,761
520 nm	Ext.	1,115	1,127
620 nm	Ext.	0,295	0,155
L*		49,41	56,25
a*		45,40	51,75
b*		6,84	15,19
Hue Angle		8,57	16,36
Chroma		45,91	53,94
RSK:			
Leitfähigkeit	µS/cm	2600	2510
Dichte	20/20	1,08263	1,08033
Brix	°	19,72	19,15
Gesamtextrakt	g/L	215,21	209,20
zuckerfreier Extrakt	g/L	16,92	n.b.
Glucose	g/L	96,93	n.b.
Fructose	g/L	101,36	n.b.
Saccharose	g/L	n.n.	n.b.
Glucose/Fructose		0,96	n.b.
pH-Wert		3,56	3,61
Gesamtsäure pH 7,0 WS	g/L	5,64	5,58
Gesamtsäure pH 8,1 CS	g/L	5,05	4,94
Gesamtsäure pH 8,1 ÄS	g/L	5,29	5,17
Ascorbinsäure	mg/L	14	< 10
flüchtige Säure	g/L	0,07	n.b.
Ethanol	g/L	0,36	n.b.
L-Milchsäure	g/L	< 0,05	n.b.
L-Äpfelsäure	g/L	4,62	n.b.
Citronensäure	g/L	0,25	n.b.
Gesamtphenole	mg/L	1356	614
HMF	mg/L	n.n.	n.b.

Die Entfernung der Kolloide aus gelagertem roten Traubensaft führt zu einer Verringerung des Gesamtanthocyangehaltes von 39 auf 34 mg/L, gleichzeitig kommt es zu einer starken Veränderung der Farbe, da die Absorption bei 520 nm nur durch Messung in

Ergebnisse

einer Küvette, deren Durchmesser 1 cm beträgt, auf vergleichbarem Niveau mit jenem des Originalsaftes liegt, welcher in einer 2 mm Küvette auf die farblichen Parameter untersucht wurde. Der Anteil polymerer Anthocyane im kolloidfreien Saft ist deutlich verringert, der Monomerindex analog dazu erhöht. Das antioxidative Potential ist durch die Ultrafiltration um rund 55 % auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Niveaus gefallen. Die Veränderungen von Dichte und °Brix stimmen mit jenen der anderen Fruchtarten überein.

Veränderungen im Bereich der Elementzusammensetzung der Produkte zeigt die nachfolgende Tabelle 82.

Tabelle 82: Aschegehalt und Elementzusammensetzung des originalen Traubensaftes, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes

Parameter	Einheit	Originalsaft	Kolloide	phen. Extrakt
		20 °C	20 °C	20 °C
Asche	g/kg	n.b.	9,62	Sp.
Elemente:				
K	mg/kg	768	1410	46,3
Ca	mg/kg	64,8	935	55,4
Mn	mg/kg	0,5	2,0	n.n.
Fe	mg/kg	0,3	41,7	13,0
Ni	mg/kg	0,0	0,4	0,4
Cu	mg/kg	0,3	51,4	82,1
Zn	mg/kg	0,7	1,7	5,4
Rb	mg/kg	0,9	1,0	0,3
Sr	mg/kg	0,0	41,4	1,5
Y	mg/kg	0,2	1,8	1,4
Ba	mg/kg	n.n.	45,5	n.n.
Pb	mg/kg	0,1	18,9	1,0
Mg	mg/kg	n.b.	211	< KAL
Kationen	mg/kg	836	2761	207

Die aus dem originalen Lagersaft gewonnenen Kolloide und der phenolische Extrakt zeigen jeweils eine charakteristische Elementzusammensetzung. Das Kolloidmaterial weist dabei den höchsten Elementgehalt von allen drei Materialien auf, wobei insbesondere Eisen und Kupfer in vergleichsweise hohen Konzentrationen vorliegen, aber auch Barium und Blei liegen in hoher Konzentration vor. Der phenolische Extrakt hingegen besteht zu rund 40 % des Gesamtmetallgehaltes aus Kupferionen. Neben Kupfer ist

Ergebnisse

auch Zink in erhöhter Konzentration vertreten, im Vergleich mit den anderen Materialien tritt hier die höchste Konzentration an Zink auf. Des Weiteren ist Eisen mit 13 mg/kg in erhöhter Konzentration enthalten.

Eine Analyse der Aminosäurezusammensetzung des Kolloidmaterials wurde nicht vorgenommen.

Die nachfolgende Tabelle 83 zeigt das Ergebnis der Bausteinanalytik von Polysacchariden auf die Zusammensetzung der Monosaccharide und Zuckersäuren.

Tabelle 83: Zuckerbausteinverteilung der Kolloide und des phenolischen Extraktes [Gew.-%]

Parameter	Kolloide	phen. Extrakt
	20 °C	20 °C
Fucose	0,1	0,1
Rhamnose	1,6	0,3
Arabinose	4,9	1,6
Galactose	6,5	0,3
Glucose	16,5	22,6
Xylose	1,7	0,4
GalA	3,0	< NWG
GlucA	0,2	< NWG
Summe	34,6	25,2

Der hohe Anteil von 22,6 Gew.-% Glucose am phenolischen Extrakt lässt Rückschlüsse auf den hohen Anteil an glycosidisch gebundenen Anthocyanen zu.

Tabelle 84 zeigt die Basisparameter des Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes. Trotz der hohen Lagertemperatur von 20 °C enthalten beide Materialien um etwa den Faktor zehn mehr Anthocyane als beispielsweise Brombeersaft nach gleicher Lagerdauer bei gleicher Temperatur. Der Gehalt an Gesamtphenolen ist ebenfalls außergewöhnlich hoch, insbesondere hinsichtlich der hohen Lagertemperatur.

Tabelle 84: Basisparameter des Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes von Traubensaft 2009

Parameter	Einheit	Kolloid	phen. Extrakt
		20 °C	20 °C
Anthocyane	mg/kg	2105	17394
Gesamtphenole	mg/kg	297595	488394
CIE L*a*b*:			
Konzentration Trockensubstanz	mg/L	0,9980	1,0770
Küvette	mm	10	10
Farbintensität		4,858	4,861
420 nm		1,768	1,817
520 nm		2,193	2,339
620 nm		0,897	0,705
L*		21,21	25,05
a*		42,55	49,73
b*		17,17	24,70
Hue Angle		21,97	26,41
Chroma		45,89	55,53
Molekulargewicht	kDa	512,3	< 10k
pH-Wert		4,3	3,7

Die nachfolgende Abbildung 100 zeigt zusammenfassend die fotografischen Aufnahmen des Saftes zu verschiedenen Zeitpunkten des Produktlebenszyklus, des isolierten Kolloidmaterials und des phenolischen Extraktes.

Auch bei rotem Traubensaft kommt es durch die Lagerung, insbesondere aber durch die Entfernung der Kolloide aus dem gelagerten Saft, zu einer optischen Aufhellung des jeweiligen Saftes. Während der phenolische Extrakt an den originalen gelagerten Saft erinnert, wirkt die Farbe des Kolloidmaterials rotbraun und erinnert nur wenig an die Farbe des gelagerten Saftes.

Ergebnisse

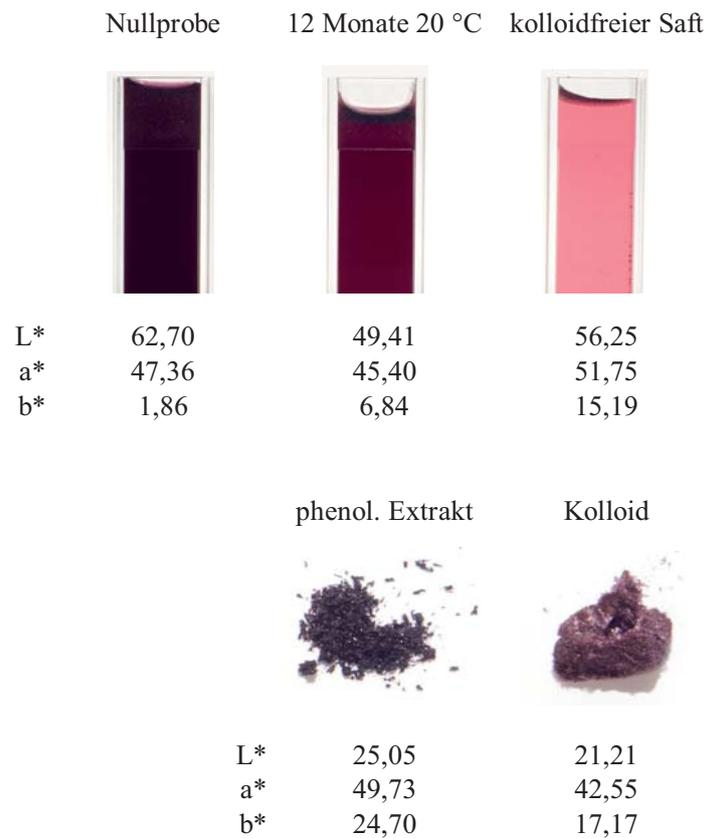


Abbildung 100: Traubensaftmaterialien und ihre Farben

3.8 Sonderversuch Kolloid-Anthocyan-Wechselwirkung

Alle gewonnenen Kolloidmaterialien wurden per GPC analysiert. Bei der Analyse wurden ein RI- und ein 546 nm UV-Filterdetektor gekoppelt. Durch die spektrale Nähe zu 520 nm und die simultane Erfassung beider Signale konnte die Pigmentierung des Kolloidmaterials über den gesamten gröbenselektiven Trennvorgang beobachtet werden. Die dabei erzielten Ergebnisse, sowie die zugehörigen Informationen über relatives Molekulargewicht, Anthocyane und die Zuckerbausteinverteilung, werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

3.8.1 Brombeerkolloidmaterial 2009

Die nachfolgende Abbildung 101 zeigt das Ergebnis der Gelpermeationschromatographie des Brombeerkolloidmaterials, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft.

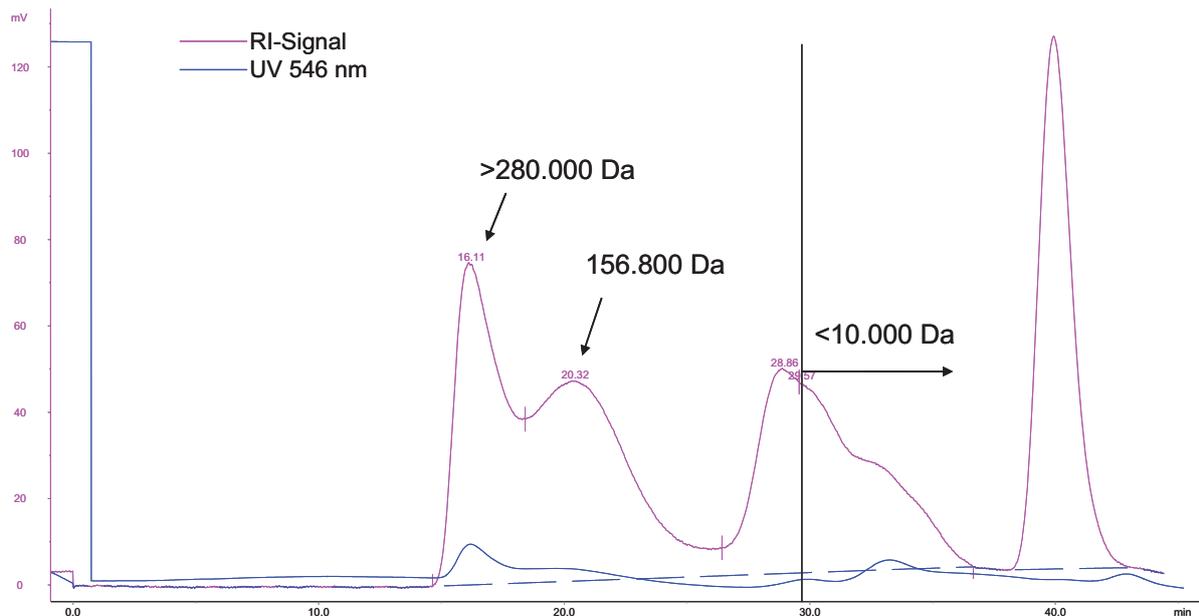


Abbildung 101: Molekulargewichtsverteilung Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft

Am ersten Peak mit relativem Molekulargewicht von über 280.000 Dalton ist ein Anstieg des 546 nm UV-Signals erkennbar. Mit fallendem Molekulargewicht fällt auch dieses Signal ab. Im Bereich kleiner 10.000 Dalton kann erneut ein Anstieg des UV-Signals beobachtet werden. Ein Teil der an die Kolloidstruktur gebundenen Anthocyane liegt offenbar am hochmolekularen Anteil vor, andere Teile des Kolloidmaterials weisen ebenfalls einen Gehalt an Anthocyanen auf. Die Detektion erlaubt keine Rückschlüsse auf quantitative Beziehungen und gibt lediglich qualitative Informationen wieder.

Die zugehörige Verteilung der Monosaccharide und Zuckersäuren zeigt Tabelle 85.

Ergebnisse

Tabelle 85: Monosaccharide und Zuckersäuren in Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	4 °C
Fucose	0,4
Rhamnose	3,9
Arabinose	23,0
Galactose	9,3
Glucose	4,0
Xylose	1,0
GalA	6,8
GlucA	0,3
Summe	48,6

Die hohen Gehalte an Arabinose und Galactose sowie Galacturonsäure lassen darauf schließen, dass es sich hauptsächlich um Arabinogalactanketten handelt, die aus der primären Zellwand stammen. Zusätzlich ist das PektinGrundgerüst aus langkettiger Galacturonsäure enthalten.

Zusätzlich wurde das Kolloidmaterial auf die Zusammensetzung bezüglich der Anthocyane untersucht. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle 86.

Tabelle 86: Anthocyane in Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [mg/kg]

Brombeerkolloidmaterial	12 Monate 4 °C
Cyanidin-3-galactosid	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	5063
unbekannt, ähnlich Cya-3-glucosid	472
Cyanidin-3-arabinosid	151
Pelargonidin-3-glucosid	n.n.
Cyanidin-3-xylosid	282
Cyanidin-3-(6"-O-malonoyl)glucosid	63
Cyanidin-3-dioxaloylglucosid	589
Summe Anthocyane	6620

Das Hauptanthocyan Cyanidin-3-glucosid weist die höchste Konzentration am Kolloidmaterial auf.

Die Molekulargewichtsverteilung des isolierten Kolloidmaterials aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft zeigt folgende Abbildung 102.

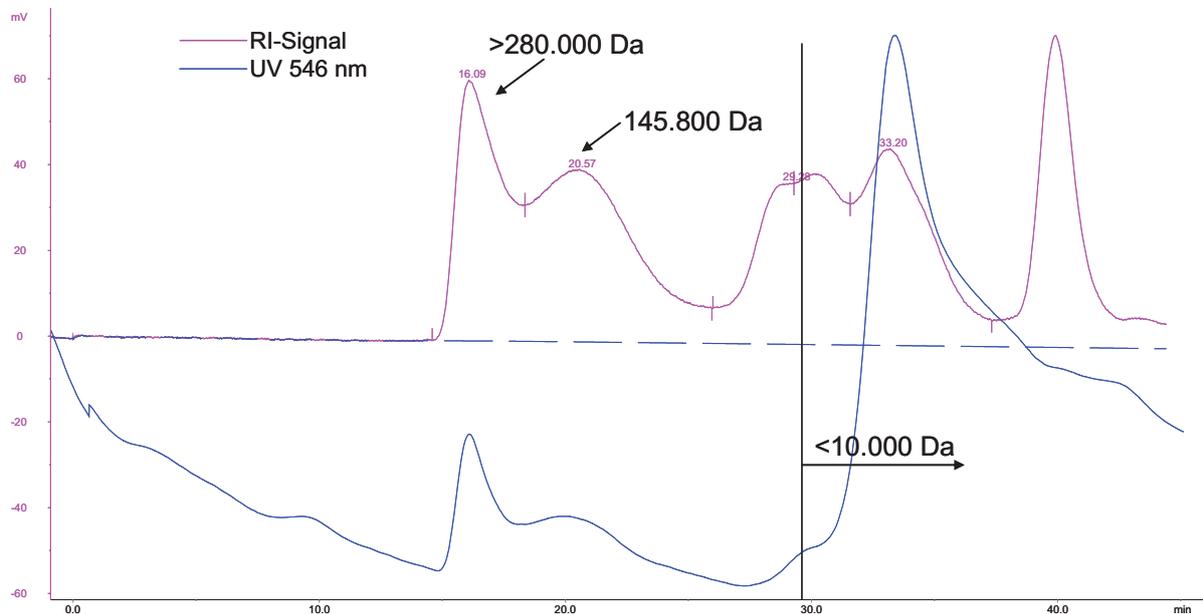


Abbildung 102: Molekulargewichtsverteilung Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft

Der Anstieg des UV-Signals bei 546 nm ist beim Kolloidmaterial aus dem bei 20 °C gelagertem Saft über alle Molekulargewichte ausgeprägter als bei der 4 °C Variante. Die Molekulargewichte beider Varianten unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, da die Unterschiede innerhalb der bei dieser Methode auftretenden analytischen Schwankungen liegen.

Die Bausteinverteilung der Monosaccharide und Zuckersäuren des Materials zeigt folgende Tabelle 87.

Ergebnisse

Tabelle 87: Monosaccharide und Zuckersäuren in Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	20 °C
Fucose	0,4
Rhamnose	2,9
Arabinose	20,6
Galactose	8,4
Glucose	4,1
Xylose	1,0
GalA	8,6
GlucA	0,2
Summe	46,1

Zuckerbausteine und Zuckersäuren gleichen der Zusammensetzung des aus 4 °C gelagertem Saft isolierten Kolloidmaterials. Auch hier besteht das Material überwiegend aus Arabinogalactanketten.

Die Zusammensetzung der an das Kolloidmaterial gebundenen Anthocyane wurde zusätzlich analysiert. Das Ergebnis zeigt die nachfolgende Tabelle 88.

Tabelle 88: Anthocyane in Brombeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg]

Brombeerkolloidmaterial	12 Monate 20 °C
Cyanidin-3-galactosid	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	194
unbekannt, ähnlich Cya-3-glucosid	n.n.
Cyanidin-3-arabinosid	n.n.
Pelargonidin-3-glucosid	n.n.
Cyanidin-3-xylosid	n.n.
Cyanidin-3-(6"-O-malonoyl)glucosid	n.n.
Cyanidin-3-dioxaloylglucosid	n.n.
Summe Anthocyane	194

Als einziges Anthocyan kann Cyanidin-3-glucosid im Kolloidmaterial nachgewiesen werden.

3.8.2 Erdbeerkolloidmaterial 2009

Abbildung 103 zeigt das Ergebnis der Gelpermeationschromatographie des Erdbeerkolloidmaterials der Sorte Korona des Jahrgangs 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft.

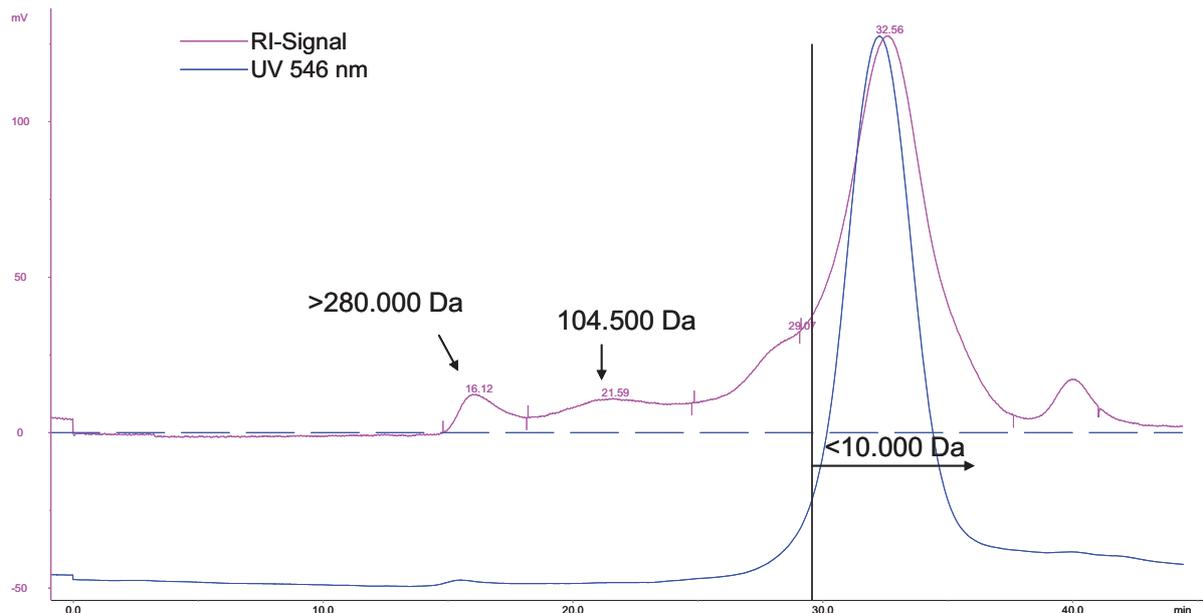


Abbildung 103: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft

Das Molekulargewicht des ersten Peaks ist deutlich höher als jenes des Brombeerkolloidmaterials. Der Anstieg des UV-Signals bei 546 nm wiederum ist bei Erdbeerkolloidmaterial deutlich schwächer ausgeprägt als bei Brombeermaterial. Die meisten Anthocyane sind offenbar an Kolloidbestandteile mit einem Molekulargewicht kleiner 10.000 Dalton gebunden.

Die Analysenergebnisse der Zuckerbausteinanalytik zeigt die nachfolgende Tabelle 89.

Ergebnisse

Tabelle 89: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	4 °C
Fucose	0,4
Rhamnose	2,3
Arabinose	5,7
Galactose	5,2
Glucose	2,6
Xylose	0,5
GalA	14,2
GlucA	0,1
Summe	31,1

Der Hauptbestandteil dieses Kolloidmaterials ist Galacturonsäure. Der Anteil an Arabinogalactanketten ist deutlich geringer als bei Brombeerkolloidmaterial.

Das Kolloidmaterial wurde darüber hinaus auf die Zusammensetzung an Anthocyanen untersucht. Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle 90.

Tabelle 90: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [mg/kg]

Erdbeerkolloidmaterial	12 Monate 4 °C
unbekannt	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	58
Pelargonidin-3-glucosid	300
Pelargonidin-3-rutinosid	24
Cyanidin-3-O-malonylglucosid	10
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	34
Summe Anthocyane	426

Analog zum Brombeerkolloidmaterial weist auch das aus bei 4 °C gelagertem Saft gewonnene Erdbeerkolloidmaterial den höchsten Anthocyangehalt beim Hauptanthocyan der Fruchtart, hier Pelargonidin-3-glucosid, auf.

Das aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft isolierte Kolloidmaterial wurde ebenfalls per Gelpermeationschromatographie auf Molekulargewichte analysiert. Das Ergebnis zeigt die nachfolgende Abbildung 104.

Ergebnisse

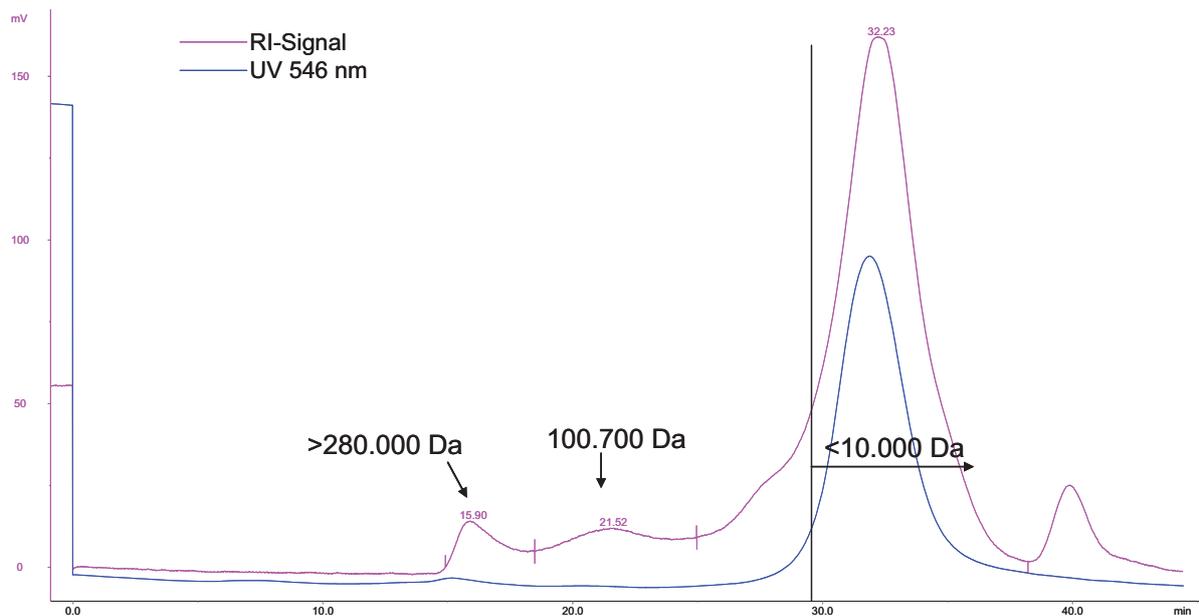


Abbildung 104: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft

Auch die 20 °C Variante zeigt ähnlich wie die 4 °C Variante nur einen leichten Anstieg des UV-Signals bei 546 nm im hochmolekularen Abschnitt. Bei Molekulargewichten unter 10.000 Dalton ist die Absorption am größten, folglich liegen hier die meisten kolloidal gebundenen Anthocyane vor. Die zugehörige Verteilung der Zuckerbausteine und Zuckersäuren zeigt die nachfolgende Tabelle 91.

Tabelle 91: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	20 °C
Fucose	0,4
Rhamnose	2,5
Arabinose	5,2
Galactose	5,6
Glucose	2,3
Xylose	2,6
GalA	16,3
GlucA	0,1
Summe	34,9

Auch bei 20 °C Lagerung des Saftes kann hauptsächlich Galacturonsäure im Kolloid nachgewiesen werden. Das Material ist dem aus 4 °C gelagertem Saft isolierten Kolloid sehr ähnlich.

Zusätzlich wurde das Kolloidmaterial auf die Anthocyanzusammensetzung untersucht. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle 92.

Tabelle 92: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2009, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg]

Erdbeerkolloidmaterial	12 Monate 20 °C
unbekannt	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	26
Pelargonidin-3-glucosid	56
Pelargonidin-3-rutinosid	n.n.
Cyanidin-3-O-malonylglucosid	n.n.
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	n.n.
Summe Anthocyane	82

Lediglich Cyanidin-3-glucosid und Pelargonidin-3-glucosid sind in diesem Kolloidmaterial nachweisbar.

3.8.3 Erdbeerkolloidmaterial 2010

Nachfolgende Abbildung 105 zeigt das Resultat der Molekulargewichtsanalyse des Erdbeerkolloidmaterials 2010, isoliert aus frisch hergestelltem Erdbeersaft der Sorte Senga Sengana. Bereits der frische Erdbeersaft zeigt einen Anstieg der Absorption bei 546 nm im hochmolekularen Kolloidanteil. Des Weiteren ist ein deutlicher Anstieg des Signals an der Grenze zu 10.000 Dalton erkennbar.

Ergebnisse

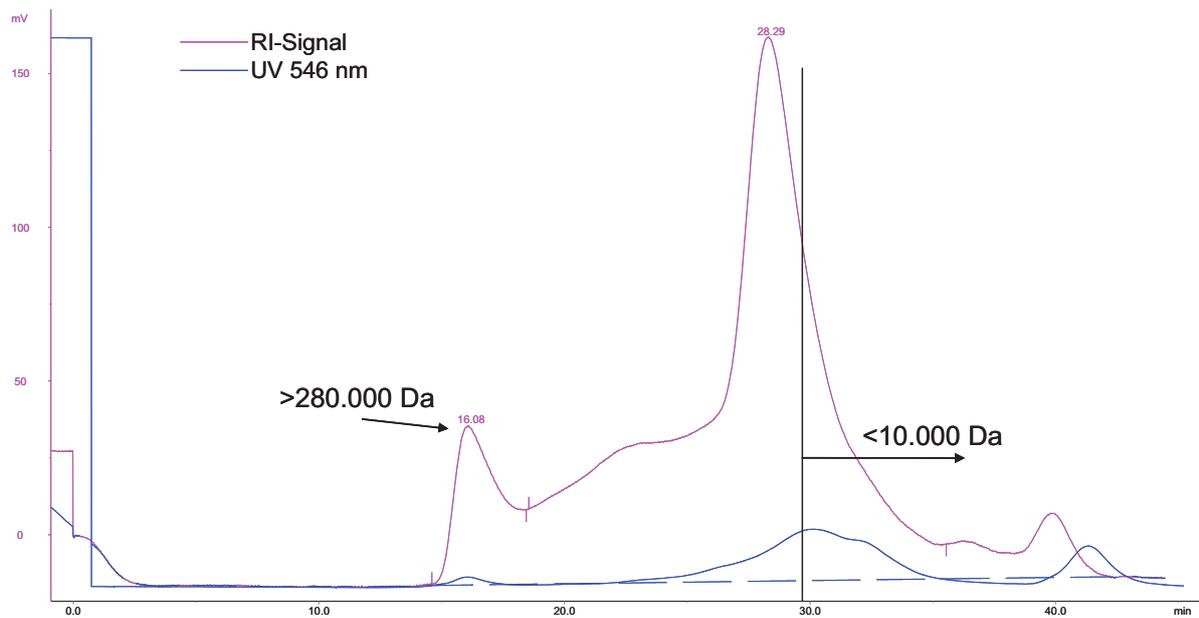


Abbildung 105: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus frisch hergestelltem Saft

Obwohl das Kolloidmaterial an sich nahezu farblos erscheint, besteht dennoch bereits bei der Herstellung eine Bindung mit Anthocyanen, die sich im Zuge der Lagerung in der Konzentration erhöht, was zu einer Farbvertiefung des Kolloidmaterials führt.

Die Verteilung der Monosaccharide und Zuckersäuren des Kolloidmaterials zeigt die nachfolgende Tabelle 93.

Tabelle 93: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus frisch hergestelltem Saft [Gew.-%]

Parameter	Heißfüllung
Fucose	0,4
Rhamnose	6,3
Arabinose	7,3
Galactose	9,8
Glucose	0,4
Xylose	0,2
GalA	13,8
GlucA	0,6
Summe	38,8

Ergebnisse

Die Bausteinverteilung lässt den Schluss zu, dass Rhamnogalacturonanketten, Arabinogalactanketten sowie Galacturonsäure die Hauptbestandteile dieses Kolloidmaterials sind. Die Galacturonsäure stammt dabei vermutlich aus dem PektinGrundgerüst der primären Zellwand.

Das Ergebnis der Anthocyananalytik zeigt die nachfolgende Tabelle 94.

Tabelle 94: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus frisch hergestelltem Saft [mg/kg]

Erdbeerkolloidmaterial 2010	Heißfüllung
unbekannt	Sp.
Cyanidin-3-glucosid	14
Pelargonidin-3-glucosid	12
Pelargonidin-3-rutinosid	Sp.
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	Sp.
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	Sp.
Summe Anthocyane	26

Neben dem Hauptanthocyan Pelargonidin-3-glucosid kann lediglich Cyanidin-3-glucosid im aus frisch hergestelltem Erdbeersaft gewonnenen Kolloidmaterial nachgewiesen werden. Die Konzentrationen sind dabei äußerst gering, insbesondere im Vergleich mit den Kolloidmaterialien aus gelagerten Säften.

Die Molekulargewichtsverteilung des isolierten Kolloidmaterials aus 18 Tage bei 4 °C gelagertem Saft zeigt die nachfolgende Abbildung 106.

Ergebnisse

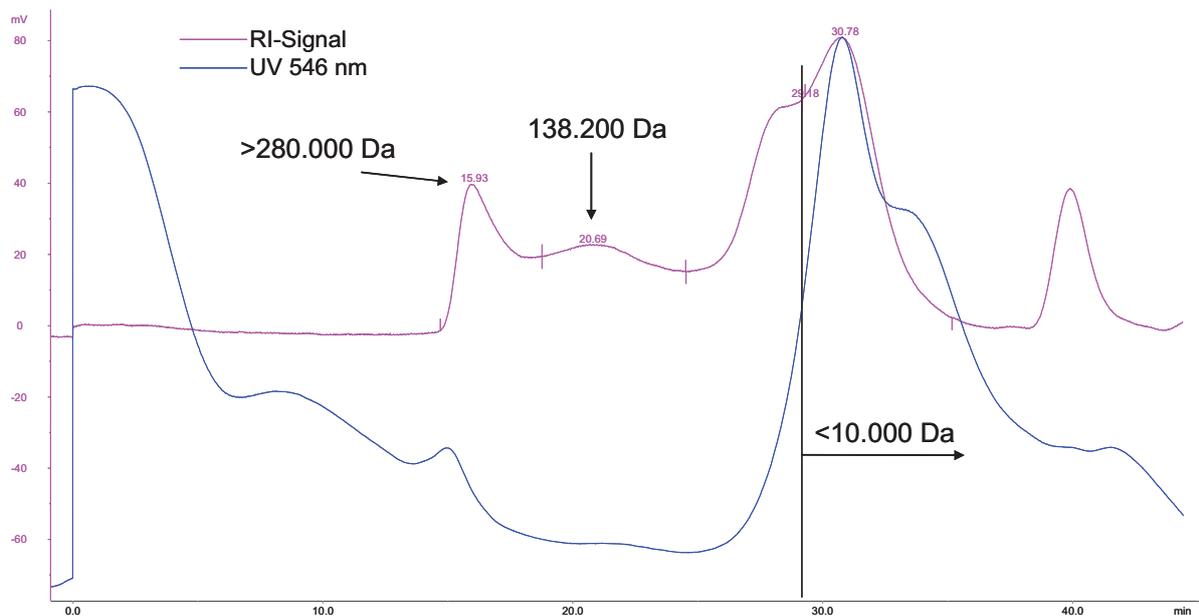


Abbildung 106: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus 18 Tage bei 4 °C gelagertem Saft

Auch bei dieser Untersuchung zeigen sich Anteile von Farbpigmenten im hochmolekularen und niedermolekularen Bereich des Kolloidmaterials. Die Absorption bei 546 nm erscheint dabei höher als bei dem aus frischem Saft gewonnenen Material. Die Ergebnisse der Zuckerbausteinanalytik zeigt die folgende Tabelle 95.

Tabelle 95: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus 18 Tage bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	18 Tage 4 °C
Fucose	0,2
Rhamnose	7,1
Arabinose	12,0
Galactose	6,6
Glucose	1,0
Xylose	0,8
GalA	13,9
GlucA	0,4
Summe	42,0

Ergebnisse

In diesem Kolloidmaterial ist der Baustein Arabinose im Vergleich zum aus frischem Saft isolierten Kolloid in erhöhter Konzentration enthalten. Alle weiteren Bausteine sind in ähnlicher Verteilung enthalten.

Das Ergebnis der Anthocyananalyse des Kolloidmaterials zeigt folgende Tabelle 96.

Tabelle 96: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus 18 Tage bei 4 °C gelagertem Saft [mg/kg]

Erdbeerkolloidmaterial 2010	18 Tage 4 °C
unbekannt	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	5
Pelargonidin-3-glucosid	45
Pelargonidin-3-rutinosid	n.n.
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	n.n.
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	n.n.
Summe Anthocyane	50

Das Hauptanthocyan Pelargonidin-3-glucosid weist die mit Abstand höchste Konzentration im Kolloidmaterial auf. Cyanidin-3-glucosid konnte in Höhe von 10 % des Gesamtanthocyangehaltes detektiert werden. Der Gesamtanthocyangehalt liegt nach 18 Tagen Lagerdauer bei 4 °C rund doppelt so hoch wie unmittelbar nach der Herstellung.

Die Molekulargewichtsverteilung des isolierten Kolloidmaterials aus sechs Monate bei 4 °C gelagerten Saftes zeigt die nachfolgende Abbildung 107.

Ergebnisse

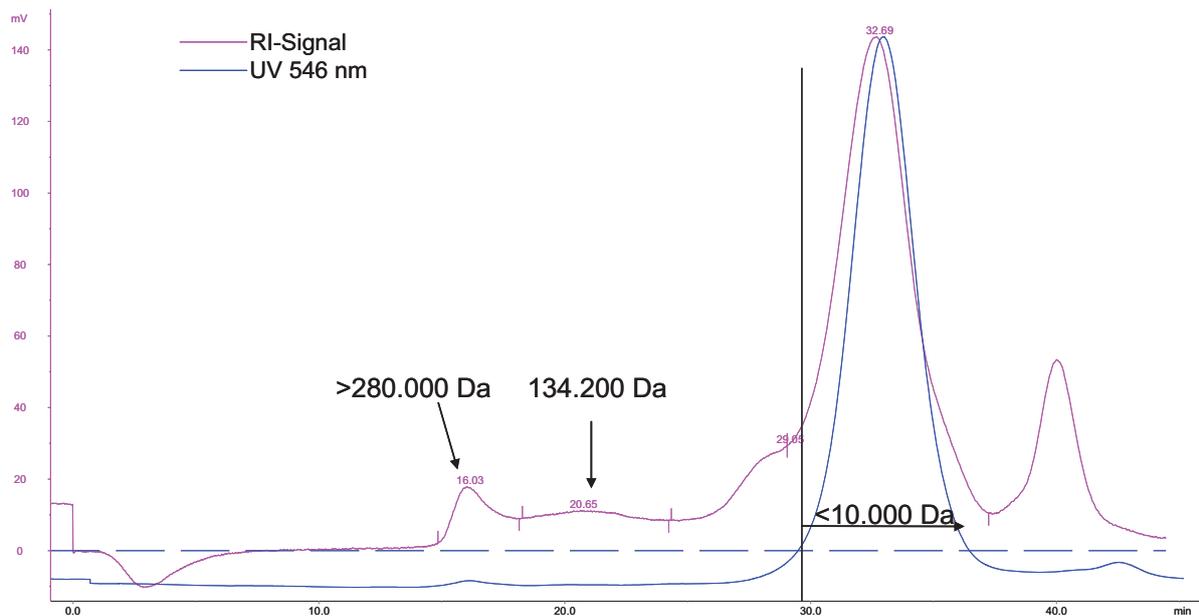


Abbildung 107: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 4 °C gelagertem Saft

Auch nach sechs Monaten Lagerung sieht die Verteilung der Molekulargewichte im Vergleich zum frischen Produkt nahezu unverändert aus, sofern man ausschließlich den vorderen, hochmolekularen Anteil mit einem Gewicht über 280.000 Dalton beobachtet. Bei den kurzkettigen Polymeren mit einem Gewicht unter 10.000 Dalton kann ein Anstieg der Absorption gegenüber dem frischen Produkt beobachtet werden. Die Verteilung der Monosaccharide und Zuckersäuren zeigt die nachfolgende Tabelle 97.

Tabelle 97: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	6 Monate 4 °C
Fucose	0,3
Rhamnose	3,2
Arabinose	6,8
Galactose	3,2
Glucose	4,6
Xylose	1,7
GalA	20,8
GlucA	0,1
Summe	40,6

Galacturonsäure, aber auch Arabinose bilden die Hauptbestandteile dieses Kolloidmaterials.

Das Ergebnis der Anthocyananalytik zeigt Tabelle 98.

Tabelle 98: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 4 °C gelager-tem Saft [mg/kg]

Erdbeerkolloidmaterial 2010	6 Monate 4 °C
unbekannt	Sp.
Cyanidin-3-glucosid	73
Pelargonidin-3-glucosid	922
Pelargonidin-3-rutinosid	58
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	20
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	111
Summe Anthocyane	1184

Das Hauptanthocyan in Erdbeeren, Pelargonidin-3-glucosid, ist im Kolloidmaterial aus Saft nach sechs Monaten Lagerung bei 4 °C anteilig mit rund 78 % am höchsten konzentriert enthalten. Der Gesamtanthocyangehalt liegt mit 1184 mg/kg deutlich unter jener Konzentration, die bei Brombeerkolloidmaterial nach 12 Monaten Lagerung bei 4 °C des Saftes nachgewiesen werden konnte (6620 mg/kg).

Die Molekulargewichtsverteilung des gewonnenen Kolloidmaterials aus sechs Monate bei 20 °C gelagertem Erdbeersaft des Jahres 2010 zeigt die nachfolgende Abbildung 108. Bei dieser Analyse zeigt sich ähnlich wie bei der 4 °C Variante ein starker Anstieg der Absorption bei 546 nm im Bereich unterhalb 10.000 Dalton. Im hochmolekularen Anteil, hier mit über 280.000 Dalton vorliegend, ist auch bei der 20 °C Variante noch ein Anstieg der Absorption im UV-Bereich um 546 nm erkennbar.

Ergebnisse

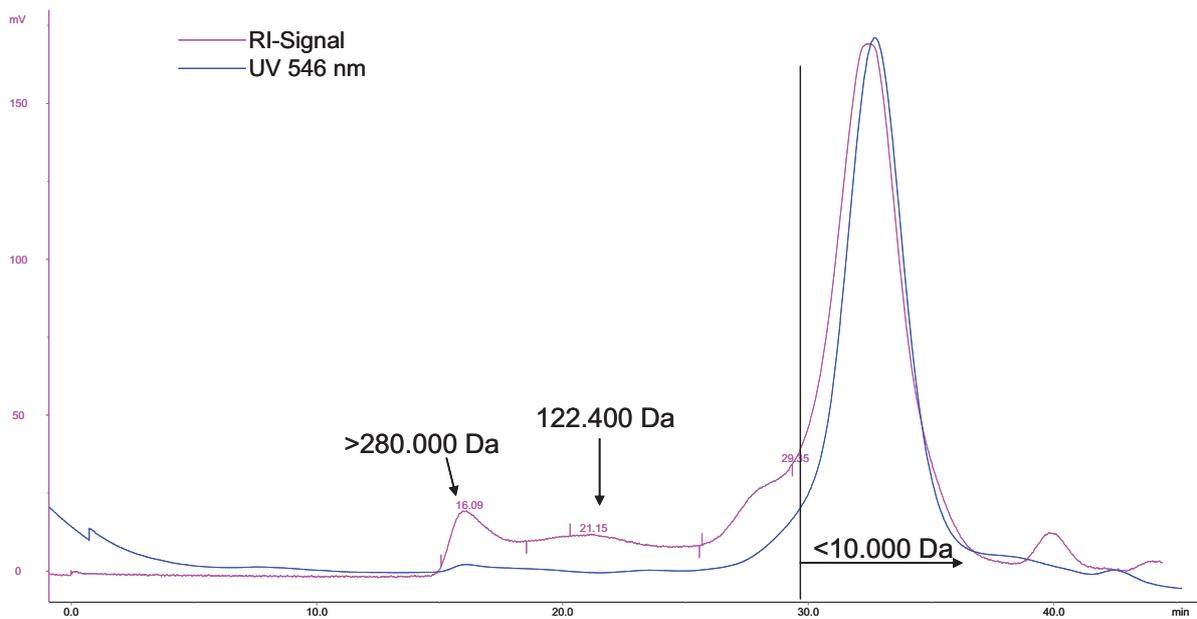


Abbildung 108: Molekulargewichtsverteilung Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 20 °C gelagertem Saft

Die Stabilität der Farbpigmente bei Erdbeerkolloidmaterial scheint daher unabhängig von der Kettenlänge oder der molaren Masse des Kolloids zu sein. Das Ergebnis der Zuckerbausteinanalytik zeigt die folgende Tabelle 99.

Tabelle 99: Monosaccharide und Zuckersäuren in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	6 Monate 20 °C
Fucose	0,1
Rhamnose	3,3
Arabinose	7,3
Galactose	3,4
Glucose	2,8
Xylose	1,4
GalA	18,9
GlucA	0,1
Summe	37,3

Die Bausteinverteilung gleicht jener des aus 4 °C gelagertem Saft isolierten Materials.

Das Kolloidmaterial wurde ergänzend auf den Gehalt an Anthocyanen analysiert. Das erzielte Ergebnis zeigt die folgende Tabelle 100.

Tabelle 100: Anthocyane in Erdbeerkolloidmaterial 2010, isoliert aus sechs Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg]

Erdbeerkolloidmaterial 2010	6 Monate 20 °C
unbekannt	n.n.
Cyanidin-3-glucosid	13
Pelargonidin-3-glucosid	113
Pelargonidin-3-rutinosid	7
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	n.n.
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	3
Summe Anthocyane	136

Trotz erheblich geringerer Anthocyankonzentrationen ist Pelargonidin-3-glucosid mit rund 83 % Anteil am Gesamtanthocyan Gehalt das in höchster Konzentration nachweisbare Anthocyan in diesem Kolloidmaterial.

3.8.4 Sauerkirschkolloidmaterial 2009

Das Ergebnis der Gelpermeationschromatographie des Sauerkirschkolloidmaterials, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft, zeigt die folgende Abbildung 109.

Das Sauerkirschkolloidmaterial zeigt eine sehr schwache, zu niedrigeren Molekularmassen steigende Absorption bei 546 nm. Der größte Teil der Anthocyane ist offenbar an Moleküle mit Massen kleiner 10.000 Dalton gebunden. Die Molekulargewichtsverteilung zeigt im Vergleich mit Brombeer- oder Erdbeerkolloidmaterial ein geringeres RI-Signal im gesamten Analysenverlauf.

Ergebnisse

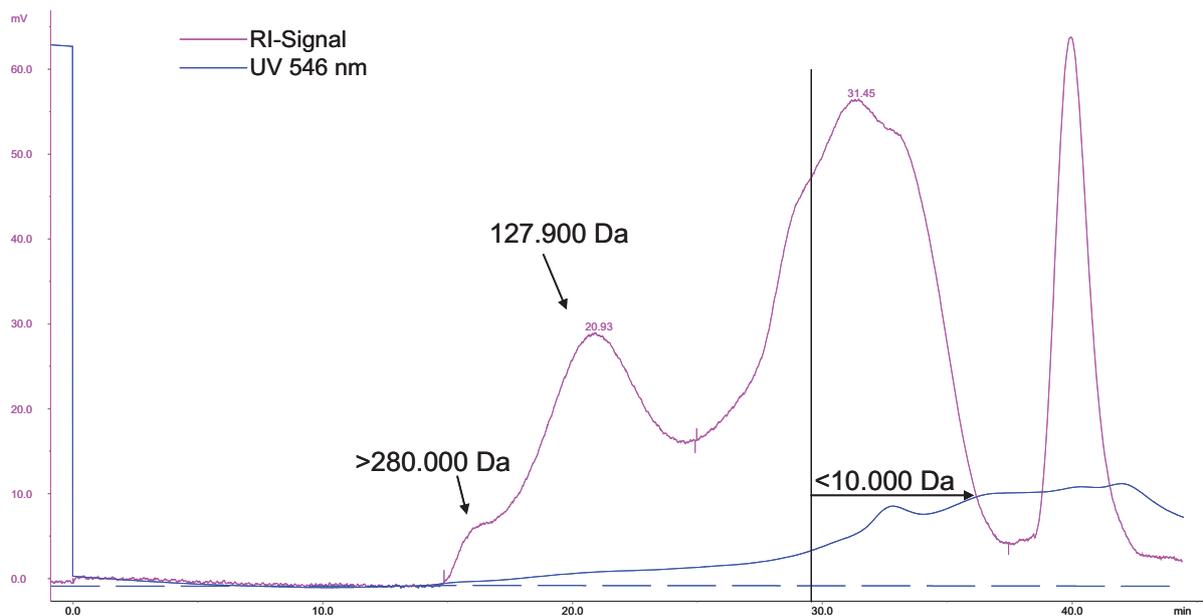


Abbildung 109: Molekulargewichtsverteilung Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft

Der hochmolekulare Anteil über 280.000 Dalton ist nur gering ausgeprägt, während der mittlere und niedermolekulare Anteil jeweils stärker ausgeprägt erscheint. Die Zusammensetzung des Kolloidmaterials aus Monosacchariden und Zuckersäuren zeigt die folgende Tabelle 101.

Tabelle 101: Monosaccharide und Zuckersäuren in Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	4 °C
Fucose	0,2
Rhamnose	6,9
Arabinose	20,6
Galactose	8,4
Glucose	9,1
Xylose	1,6
GalA	3,4
GlucA	0,4
Summe	50,7

Die Konzentration an Arabinose im Kolloidmaterial aus Sauerkirschsaft ist sehr hoch, während die Zuckersäuren wie Galacturonsäure und Glucuronsäure im Vergleich mit Kolloiden anderer Fruchtarten in sehr geringen Konzentrationen enthalten sind.

Das Kolloidmaterial wurde auf die Zusammensetzung der Anthocyane analysiert. Das Resultat zeigt Tabelle 102.

Tabelle 102: Anthocyane in Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 4 °C gelager-tem Saft [mg/kg]

Sauerkirschkolloidmaterial	12 Monate 4 °C
Cyanidin-3,5-sophorosid	472
Cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	512
5-Carboxypyrano-cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	151
Cyanidin-3-rutinosid	100
5-Carboxypyrano-cyanidin-3-rutinosid	26
Peonidin-3-rutinosid	33
Summe Anthocyane	1294

Trotz des im Vergleich mit Brombeerkolloidmaterial (6620 mg/kg) geringen Gesamtanthocyanengehaltes, welcher sich in der Größenordnung von Erdbeerkolloidmaterial aus sechs Monate bei 4 °C gelagertem Saft wiederfindet, erscheint das Sauerkirschkolloidmaterial in roter, für Sauerkirsche nach dieser Lagerdauer typischen Farbe mit einem dezenten braunen Farbton.

Die Molekulargewichtsverteilung des aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft isolierten Kolloidmaterials zeigt die nachfolgende Abbildung 110.

Ergebnisse

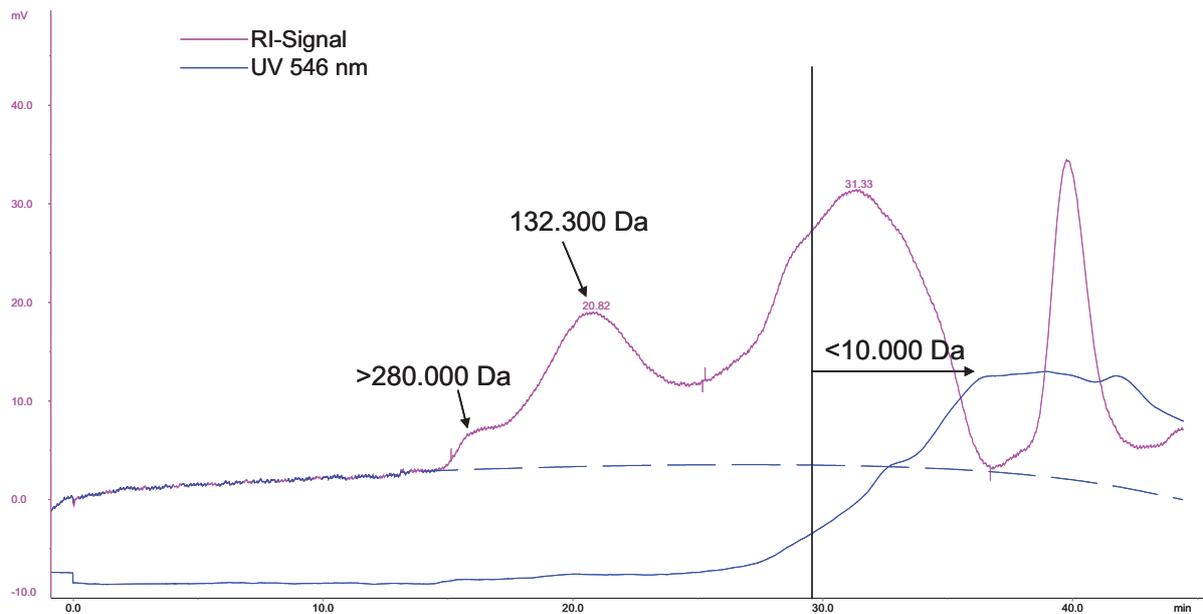


Abbildung 110: Molekulargewichtsverteilung Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft

Das Ergebnis gleicht dem bei 4 °C isolierten Sauerkirschkolloidmaterial erzielten Resultat. RI- und UV-Signal sind jedoch schwächer, die Farbpigmente befinden sich auch hier hauptsächlich im Bereich unter 10.000 Dalton. Das Ergebnis der Bestimmung der Zuckerbausteine und Zuckersäuren zeigt die folgende Tabelle 103.

Tabelle 103: Monosaccharide und Zuckersäuren in Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	20 °C
Fucose	0,1
Rhamnose	3,6
Arabinose	20,1
Galactose	5,2
Glucose	8,2
Xylose	1,2
GalA	1,6
GlucA	0,2
Summe	40,3

Die Bausteinverteilung gleicht stark jener des aus 4 °C gelagertem Sauerkirschsaft isolierten Kolloidmaterials. Der Anteil an Rhamnose ist bei 20 °C offenbar geringer als bei 4 °C. Dies gilt auch für Galactose.

Das Ergebnis der Anthocyananalytik dieses Kolloidmaterials zeigt Tabelle 104.

Tabelle 104: Anthocyane in Sauerkirschkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg]

Sauerkirschkolloidmaterial	12 Monate 20 °C
Cyanidin-3,5-sophorosid	5
Cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	153
5-Carboxypyrano-cyanidin-3-(2 ^G -glucosylrutinosid)	41
Cyanidin-3-rutinosid	27
5-Carboxypyrano-cyanidin-3-rutinosid	n.n.
Peonidin-3-rutinosid	n.n.
Summe Anthocyane	226

Das Hauptanthocyan der Sauerkirsche, Cyanidin-3-(2^G-glucosylrutinosid), bildet mit rund 68 % den größten Anteil am Gesamtanthocyanengehalt in diesem Kolloidmaterial. Das Material selbst zeigt noch rote Farbpigmente, diese werden jedoch von braunen Elementen stark überlagert.

3.8.5 Traubensaftkolloidmaterial

Abbildung 111 zeigt das Resultat der Gelpermeationschromatographie des Traubensaftkolloidmaterials, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft.

Bei Traubensaftkolloidmaterial zeigt sich ein mit keiner der anderen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fruchtarten vergleichbares Ergebnis. Einerseits zeigt sich beim RI-Signal, dass offensichtlich mehrere einheitliche Fraktionen unterschiedlichen Molekulargewichtes in der Probe enthalten sind. Aufgrund der engen Begrenzung der Trennleistung der bei der Analyse verwendeten Säule kann eine präzisere Angabe leider nicht erfolgen. Der Hauptanteil der Farbpigmente befindet sich auch bei diesem Kolloidmaterial in den Fraktionen mit Molekulargewichten unter 10.000 Dalton.

Ergebnisse

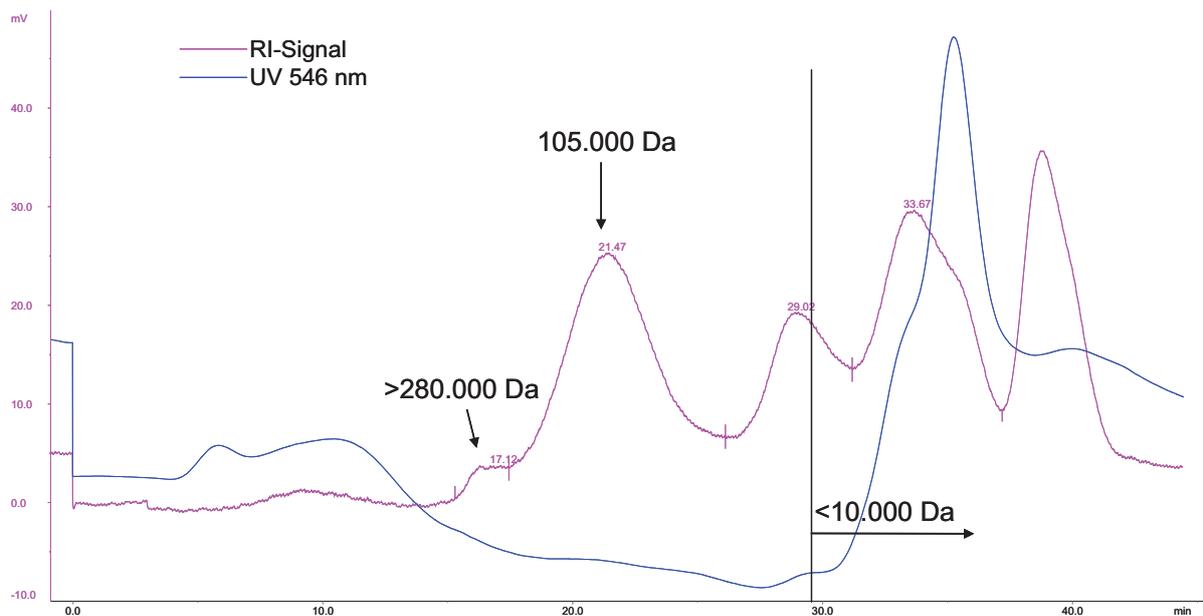


Abbildung 111: Molekulargewichtsverteilung Traubensaftkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft

Ein Teil der Pigmente befindet sich aber auch im hochmolekularen Bereich oberhalb 280.000 Dalton, sowie im Bereich um 105.000 Dalton. Die Verteilung der Zuckerbausteine und der Zuckersäuren zeigt die folgende Tabelle 105.

Tabelle 105: Monosaccharide und Zuckersäuren in Traubensaftkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [Gew.-%]

Parameter	20 °C
Fucose	0,1
Rhamnose	1,6
Arabinose	4,9
Galactose	6,5
Glucose	16,5
Xylose	1,7
GalA	3,0
GlucA	0,2
Summe	34,6

Arabinogalactanketten, sowie Galacturonsäure der primären Zellwand prägen die Zusammensetzung dieses Kolloidmaterials. Darüber hinaus ist ein vergleichsweise hoher Anteil Glucose enthalten.

Die im Kolloidmaterial detektierbaren Anthocyane und ihre Konzentrationen zeigt die nachfolgende Tabelle 106.

Tabelle 106: Anthocyane in Traubensaftkolloidmaterial, isoliert aus zwölf Monate bei 20 °C gelagertem Saft [mg/kg]

Traubensaftkolloidmaterial 2009	20 °C
Delphinidin-3,5-diglucosid	15
Cyanidin-3,5-diglucosid	24
Petunidin-3,5-diglucosid	68
Delphinidin-3-glucosid	135
Peonidin-3,5-diglucosid	101
Malvidin-3,5-diglucosid	327
Petunidin-3-glucosid	144
Peonidin-3-glucosid	444
Malvidin-3-glucosid	847
Delphinidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	n.n.
unbekannt	n.n.
Cyanidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	n.n.
Petunidin-3-(6"-O-acetyl)glucosid	n.n.
Malvidin-3-(p-cumaroyl)-5-diglucosid	n.n.
Peonidin-3-(p-cumaroyl)-5-diglucosid	n.n.
unbekannt	n.n.
unbekannt	n.n.
unbekannt	n.n.
Summe Anthocyane	2105

Das Hauptanthocyan in rotem Traubensaft, Malvidin-3-glucosid, ist auch im aus gelagertem Saft gewonnenen Kolloid in der anteilig höchsten Konzentration nachweisbar. Trotz des im Vergleich zu ebenso farbstarkem Brombeersaft geringen Anthocyangehaltes im Kolloidmaterial des Traubensaftes erscheint die Farbe des Kolloidmaterials typisch rot-violett.

Die Molekulargewichte der höhermolekularen Fraktion des Kolloidmaterials ändern sich über die Lagerung nur sehr geringfügig. Der Anteil der dort gebundenen Anthocyane steigt mit zunehmender Lagerdauer. Bei höheren Lagertemperaturen ist die Summe der Anthocyane geringer, da die Temperatur einen negativen Effekt auf die Stabilität der mit den Kolloiden in Wechselwirkung stehenden Anthocyane hat. Die Verteilung der Anthocyane über die Molekulargewichte hängt maßgeblich von der vorliegen-

den Fruchtart ab. Während Brombeere und Erdbeere einen Anstieg des Signals bei 546 nm im hochmolekularen Bereich zeigen, ist die Ausprägung bei Sauerkirsche und roter Traube viel geringer. Bei allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fruchtarten befinden sich die meisten Anthocyane jedoch im Bereich unterhalb von 10.000 Dalton.

Die Metallzusammensetzung der einzelnen Kolloide hängt neben der Fruchtart auch von der Lagertemperatur ab. Erdbeerkolloide zeigen in diesem Zusammenhang zwar keine auffälligen Konzentrationsunterschiede bezüglich der einzelnen Elemente, jedoch weisen sie im Vergleich mit den Kolloiden anderer Fruchtarten einen um rund Faktor zwei höheren Metallgehalt auf.

3.8.6 Analyse Hochmolekularpeak Brombeerkolloidmaterial 2009

Das in Kapitel 3.7.1 ab Seite 154 gezeigte Brombeerkolloidmaterial, gewonnen aus zwölf Monate bei 4 °C gelagertem Saft, wurde mehrfach per GPC getrennt und dabei die erste, hochmolekulare und pigmenthaltige Fraktion mittels Fraktionssammler aufgefangen. Das Probenmaterial wurde anschließend mit einem Rotationsverdampfer vorsichtig eingengt und das aus dem Fließmittel der GPC stammende Kochsalz per Entsalzersäule, Typ Sephadex G 25, entfernt. Das dabei erhaltene Material wurde gefriergetrocknet und anschließend per HPLC-MS analysiert. Ziel war dabei, Informationen über die Zusammensetzung des hochmolekularen Kolloidmaterials zu gewinnen, sowohl im Bereich Zuckerbausteine und Zuckersäuren, als auch in Bezug auf Anthocyane.

Keines der detektierten Anthocyane konnte mit Hilfe von Literaturangaben unter Verwendung von UV-VIS und MSⁿ Daten identifiziert werden. Die detektierten Verbindungen wurden charakterisiert, Tabelle 107 gibt eine Übersicht zu den ermittelten Daten.

Tabelle 107: Charakterisierung der Anthocyane im hochmolekularen Anteil des Brombeerkolloidmaterials

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt, ähnlich Cyanidin-3-sophorosid	9,01	520	611	449, 287	Wu und Prior (2005)
2	unbekannt	9,85	516	503	294	
3	unbekannt	10,68	520	918		
4	unbekannt	11,38	508	625	463	
5	unbekannt	12,19	522	655	493, 331	
6	unbekannt	13,05	513	1.354		
7	unbekannt	13,72	517	723		
8	unbekannt	15,00	518	713		
9	unbekannt, ähnlich Malvidin-3-glucosid	16,05	519	493	331	Dugo et al. (2001)

Die kalkulatorische Übereinstimmung einiger Peaks mit Anthocyanverbindungen auf Basis von Malvidin, welches normalerweise nicht in Brombeere vorkommt, führte zu einer Prüfung der verwendeten Rohware hinsichtlich einer möglichen Streckung durch preiswertere rote Trauben. Die Analyse auf Weinsäure im hergestellten Brombeersaft ergab keine Hinweise auf Weinsäure im Produkt, sowohl mit klassischer HPLC als auch mit Ionenaustauschchromatographie. Einzig Dugo et al. (2001) und Felgines et al. (2002) berichteten von Malvidin-3-glucosid in Brombeere. Auf Basis der vorliegenden Informationen kann die Existenz von Anthocyanverbindungen auf Basis von Malvidin in Brombeere nicht ausgeschlossen, aber auch nicht bestätigt werden.

Peak Nummer zwei entspricht rechnerisch Peonidin-3-O-(6"-acetyl-glucosid), Peak Nummer vier Petunidin-3-O-(6"-p-cumaroyl-glucosid) oder einer Kombination aus Malvidin + Hexose + Pentose, sowie Peak Nummer fünf Malvidin-3,5-O-diglucosid, wobei keine der beschriebenen Verbindungen in Brombeere typischer Weise enthalten ist. Für eine endgültige Absicherung der vorgestellten Ergebnisse ist eine zusätzliche Analyse per NMR-Spektroskopie erforderlich.

Das quantitative Ergebnis der Anthocyananalytik zeigt die folgende Tabelle 108.

Ergebnisse

Tabelle 108: Anthocyane im hochmolekularen Anteil des Brombeerkolloidmaterials [mg/kg]

Brombeerkolloidmaterial HM-Fraktion	12 Monate 4 °C
unbekannt, ähnlich Cyanidin-3-sophorosid	3
unbekannt	26
unbekannt	25
unbekannt	30
unbekannt	30
unbekannt	16
unbekannt	22
unbekannt	27
unbekannt, ähnlich Malvidin-3-glucosid	17
Summe Anthocyane	196

Der Anteil der Anthocyane am Gesamtanthocyangehalt des ursprünglichen Brombeerkolloidmaterials (6620 mg/kg) beträgt rund 3 %.

Die Ergebnisse der Zuckerbausteinanalytik zeigt die folgende Tabelle 109.

Tabelle 109: Monosaccharide und Zuckersäuren im hochmolekularen Anteil des Brombeerkolloidmaterials [Gew.-%]

Parameter	4 °C HM-Fraktion
Fucose	0,2
Rhamnose	9,3
Arabinose	16,1
Galactose	12,0
Glucose	1,0
Xylose	0,7
GalA	15,0
GlucA	< NWG
Summe	54,1

Der Gehalt an Arabinose ist im Vergleich zum originalen Brombeerkolloidmaterial verringert, während der Anteil an Galacturonsäure und Rhamnose erhöht vorliegt. Der hochmolekulare Anteil des Kolloidmaterials weist überwiegend Galacturonsäure aus der Primärzellwand auf. Einen graphischen Vergleich beider Kolloidmaterialien zeigt die nachfolgende Abbildung 112. Im Vergleich zur Bausteinverteilung des originalen Kolloidmaterials treten im hochmolekularen Anteil besonders hohe Anteile an Rhamnose und Galacturonsäure, sowie ein leicht erhöhter Gehalt an Galactose auf. Dies lässt darauf schließen, dass erhöhte Mengen an Rhamnogalacturonan Typ I vorliegen.

Ergebnisse

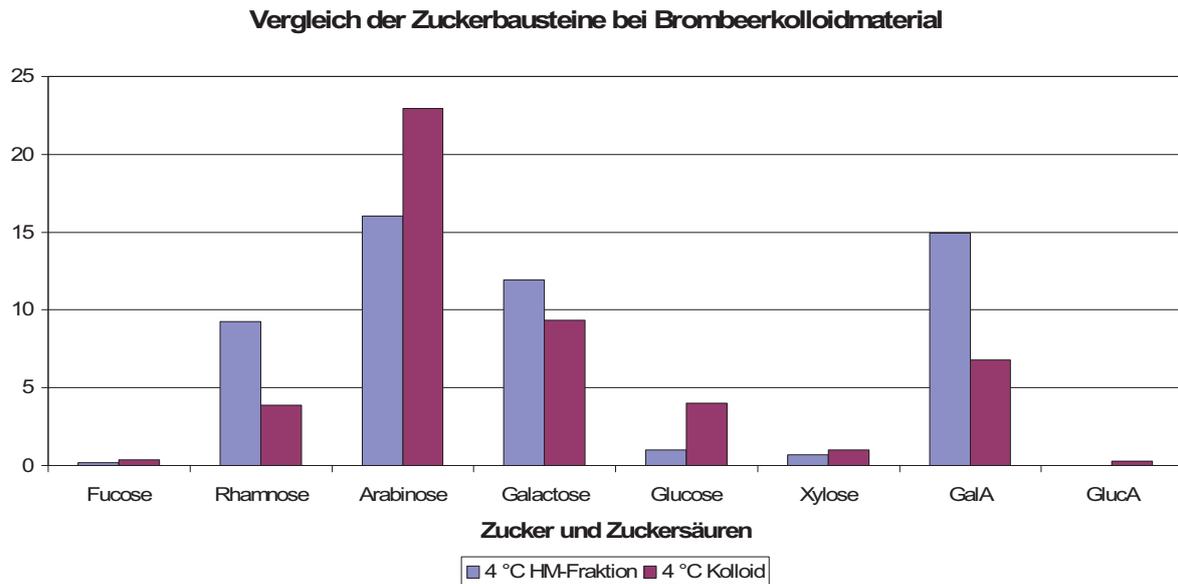
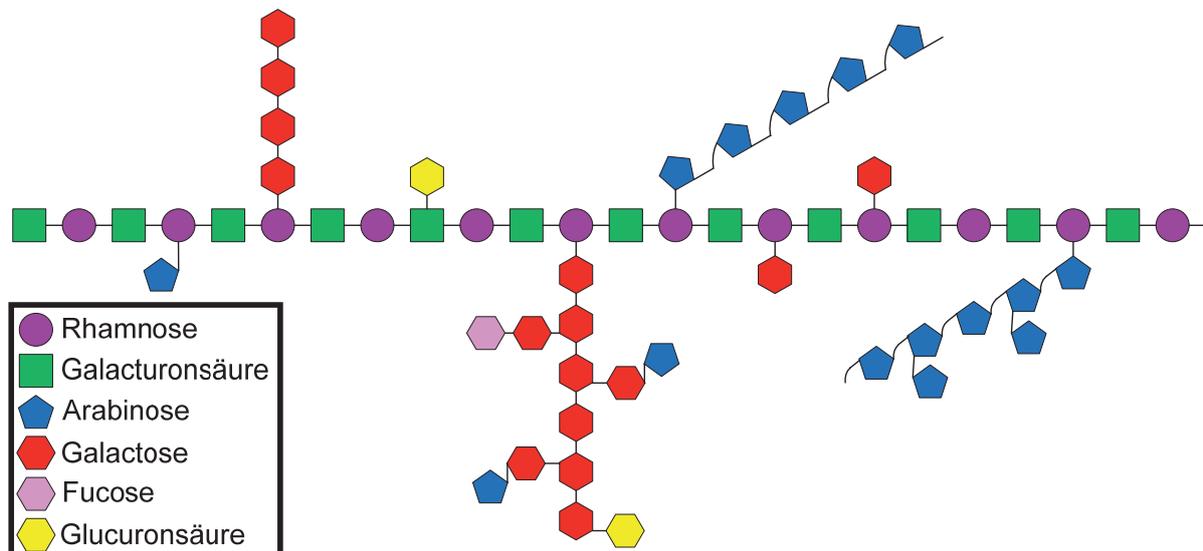


Abbildung 112: Vergleich der Zuckerbausteinverteilung [Gew.-%] der Hochmolekularfraktion mit jener des originalen Brombeerkolloides

In diesem Polymer befinden sich Seitenketten mit hohem Anteil an Galactose, erkennbar in der folgenden Abbildung 113.



Quelle: Eigene Darstellung basierend auf Darvill et al., Complex Carbohydrate Research Center, University of Georgia (www.ccrcc.uga.edu)

Abbildung 113: Struktur von Rhamnogalacturonan Typ I

Die Identifizierung potentieller Bindungen zwischen Anthocyanen und polymeren Bausteinen der Primärzellwand wäre per NMR-Analytik denkbar, jedoch wird dafür hochreines Material benötigt, was aufgrund der Vielzahl an Verzweigungsmöglichkeiten innerhalb von Pektin und der daraus resultierenden Heterogenität eines Kolloidisolates nicht einfach zu gewinnen ist. Weiterführende Informationen zur Komplexität von Pektin und der bisher verfügbaren Analytik liefern Lopes da Silva und Rao (2006).

3.8.7 Analyse Hochmolekularpeak Erdbeerkolloidmaterial 2010

Das hier beschriebene Erdbeerkolloidmaterial wurde analog zum in Kapitel 3.8.6 beschriebenen Verfahren aufgearbeitet und analysiert. Das Resultat der Anthocyananalytik zeigt die nachfolgende Tabelle 110.

Tabelle 110: Charakterisierung der Anthocyane im hochmolekularen Anteil des Erdbeerkolloidmaterials

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt	8,49	500	279		
2	unbekannt	9,87	510	279		
3	unbekannt	10,84	500	279		
4	unbekannt	11,66	495	1.355		
5	unbekannt	12,08	515	365	318, 152	
6	unbekannt	14,35	500	445	429	

Auch hier konnte keines der detektierten Anthocyane mit Hilfe von Literaturangaben identifiziert werden. Darüber hinaus war eine Zuordnung über kalkulatorische Übereinstimmungen nicht möglich.

Für eine Strukturaufklärung der vorgestellten Verbindungen ist eine zusätzliche Analyse per NMR-Spektroskopie erforderlich.

Das quantitative Resultat der Anthocyananalytik zeigt die nachfolgende Tabelle 111.

Tabelle 111: Anthocyane im hochmolekularen Anteil des Erdbeerkolloidmaterials [mg/kg]

Erdbeerkolloidmaterial 2010 HM-Fraktion	6 Monate 20 °C
unbekannt	1
unbekannt	3
unbekannt	2
Summe Anthocyane	6

Der Anteil der Anthocyane am Gesamtanthocyangehalt des ursprünglichen Erdbeerkolloidmaterials (136 mg/kg) beträgt rund 4 %. Dieses Ergebnis entspricht grob der Entwicklung bei Brombeerkolloidmaterial unter besonderer Berücksichtigung der Hochmolekularfraktion.

Aufgrund der extrem geringen Ausbeute an Kolloidmaterial in Höhe von insgesamt 8 mg war eine Analyse der Zuckerbausteine und Zuckersäuren nicht möglich.

Eine abschließende Bewertung, ob Anthocyane, die mit hochmolekularen Anteilen der fruchteigenen Kolloide in Wechselwirkung treten, eine bessere Stabilität aufweisen, als jene, welche Verbindungen oder Wechselwirkungen mit Molekülen mit Molekulargewichten unterhalb 10.000 Dalton eingehen, könnte erst durch einen Vergleich mit dem hochmolekularen Anteil des bei 4 °C für sechs Monate gelagerten Erdbeersaftes des Jahres 2010 geklärt werden. Dort sollte erwartungsgemäß der Anteil an Anthocyanen im hochmolekularen Bereich im Vergleich zum Anteil mit dem Bereich unter 10.000 Dalton ähnlich gering sein wie beim zuvor präsentierten Brombeerkolloidmaterial. Doch selbst wenn diese Hypothese bestätigt werden würde, wäre eine erfolgreiche Produktstabilisierung in der Praxis hinsichtlich einer Verbesserung der Farbstabilität durch den Zusatz fruchteigener Kolloide in den Saft fraglich, da dieses Vorhaben in Kapitel 3.3.4, nachzulesen ab Seite 117, bereits umgesetzt wurde und das Ergebnis unbefriedigend war.

3.9 Trennung Erdbeerextrakt 2010 mit LSRCCC

Der phenolische Extrakt aus sechs Monate bei 20 °C gelagertem Erdbeersaft wurde per Gegenstromverteilungschromatographie (Countercurrent Chromatographie) in einzelne Fraktionen getrennt. Das Ziel war es, Informationen zur genauen Stoffzusammensetzung des phenolischen Extraktes zu erhalten und die in diesem Gemisch enthaltenen Verbindungen nach Separation einzeln betrachten und besser charakterisieren zu können. Die Unterscheidung der einzelnen Fraktionen erfolgte dabei durch die visuelle Betrachtung der gesammelten Fraktionen nach Dünnschichtchromatographie unter grünem Licht (366 nm) und violetterem Licht (254 nm), sowie nach Behandlung mit Anisaldehyd und anschließender Erwärmung der DC-Platten. Die Platten wurden mittels Digitalkamera fotografiert, die Aufnahmen werden in den Abbildungen B 1 und B 2 in Anhang B vorgestellt. Es konnten 17 Einzelfraktionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung ermittelt werden. Die Anteile an stationärer und mobiler Phase wurden aus jeder Fraktion per Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand anschließend gefriergetrocknet. Die dabei gewonnenen Extraktfraktionen wurden auf ihre Metallzusammensetzung, Anthocyane, Zuckerbausteine, Monomerindex, polymere Anthocyane, $L^*a^*b^*$, pH-Wert und das antioxidative Potential untersucht. Auf den nachfolgenden Seiten wird für jede Fraktion eine Tabelle mit den Werten der einzelnen Analysenparameter vorgestellt. Abschließend erfolgt eine Auswertung der Daten per Hauptkomponentenanalyse, wobei verschiedene Teilaspekte einzeln betrachtet und die Ergebnisse einzeln vorgestellt werden.

3.9.1 Ergebnisse der Anthocyananalytik

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen zeigt Abbildung 114 exemplarisch das RP-HPLC Chromatogramm der Fraktion Nr. 9 des phenolischen Extraktes. Die Nummerierung der Peaks und die Zuordnung der Substanzen folgt dabei den Angaben in Tabelle 112.

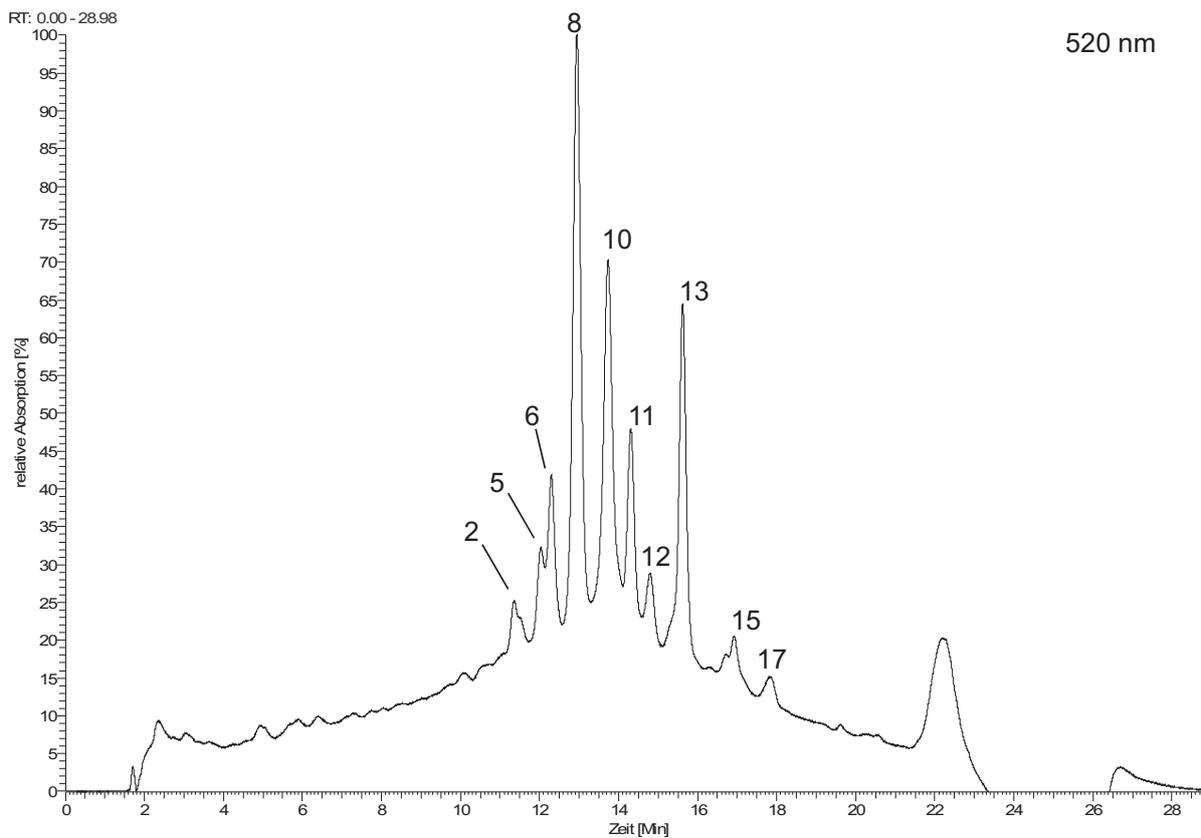


Abbildung 114: RP-HPLC Chromatogramm Fraktion Nr. 9 des phenolischen Extraktes. Peak-Nummerierung siehe Tabelle 112.

Sieben von 18 Anthocyanen konnten unter Verwendung von Literaturangaben anhand von UV-VIS und MSⁿ Daten identifiziert werden. Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle 112.

Die Peaks Nummer 2, 10, 14 und 15 wurden erstmals in den Fraktionen des phenolischen Extraktes erfasst. Eine direkte Erfassung im phenolischen Extrakt war zuvor nicht möglich. Zu den Peaks Nummer 1, 4 bis 7, 9, 10, 12, sowie 14 bis 16 konnten keine weiterführenden Informationen ermittelt werden. Es handelt sich um bisher nicht identifizierte Alterungspigmente, die auch durch kalkulatorische Lösungsansätze keiner in der Literatur bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten.

Tabelle 112: Anthocyane in den LSRCCC-Fractionen des phenolischen Extraktes

Peak	Substanz	RT [min]	λ_{\max} [nm]	m/z [M+H] ⁺	ESI-MS ² Fragmente	Literatur
1	unbekannt	7,98	509	705	543 525	Aaby et al. (2007a)
2	Cyanidin-3,5-O-diglucosid	11,35	501	611	449	Bonerz (2007)
3	Cyanidin-3-glucosid	11,50	513	449	287	Aaby et al. (2007a)
4	unbekannt	11,70	501	725		
5	unbekannt	12,03	502	977		
6	unbekannt	12,26	510	465	317	
7	unbekannt	12,53	497	279	205	
8	Pelargonidin-3-glucosid	12,75	500	433	271	Shikov et al. (2008)
9	unbekannt	13,75	501	422	331 263	
10	unbekannt	13,79	506	545	383	
11	Pelargonidin-3-rutinosid	14,26	503	579	433 271	Shikov et al. (2008)
12	unbekannt	14,68	502	540	331	
13	5-Pyranopelargonidin-3-glucosid	15,57	495	501	339 295	Aaby et al. (2007a)
14	unbekannt	16,34	500	479	303	
15	unbekannt	16,69	510	1139		
16	unbekannt	16,86	513	568	331 263	
17	Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	17,75	502	519	433 271	Shikov et al. (2008)
18	Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	20,54	505	475	271	Aaby et al. (2007a)

Basierend auf Erfahrungswerten aus anderen Arbeiten (Quast, 2008) sollte die Trennung eines phenolischen Extraktes in den ersten Fraktionen der Gegenstromverteilungs-chromatographie polymere Anteile, in den mittleren Fraktionen Anthocyane und schließlich in den zuletzt anfallenden Fraktionen copigmentierte Anthocyane in ange-reicherten Mengen liefern, was die Identifizierung der Substanzen mittels Massenspektrometrie erleichtert.

Die Ergebnisse der Anthocyananalytik, durchgeführt mittels HPLC-DAD-MSⁿ unter Angabe der einzelnen Verbindungen zeigt Tabelle C 1 in Anhang C.

Die Ergebnisse der Basisparameter, Farbmessung, Elementanalytik und Zuckerbau-steinanalytik aller 17 Fraktionen zeigt Tabelle C 2.

3.9.2 Statistische Datenauswertung aller Fraktionen

Das Ergebnis der Datenauswertung per Hauptkomponentenanalyse der Metallverteilung aller 17 Fraktionen des phenolischen Extraktes zeigt die nachfolgende Abbildung 115.

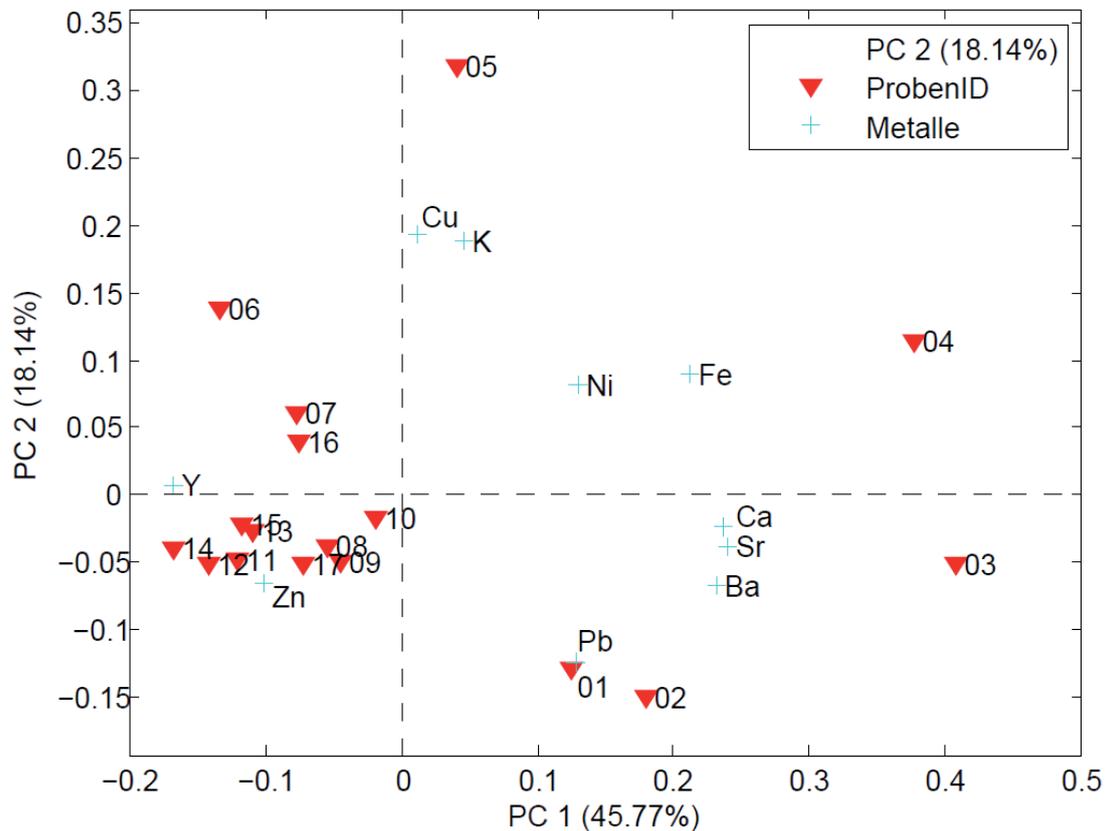


Abbildung 115: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Metallverteilung aller 17 LSRCCC-Fraktionen

Bei dieser Auswertung wurden die vorhandenen Daten unter Verwendung von vier Hauptkomponenten mit insgesamt 87,63 % kumulativer Varianz verrechnet. Die obige Abbildung 115 zeigt den Biplot, bestehend aus den Variablen (Ladungen, engl. Loadings), hier den einzelnen Metallgehalten, sowie den beiden Hauptkomponenten, welche die einzelnen Proben (Merkmalsträger, engl. Scores) zeigen. Die Fraktionen eins bis fünf zeigen eine gänzlich andere, aber auf ihre Art charakteristische Zusammensetzung bezüglich der Elemente Barium, Strontium, Calcium, Blei, Eisen, Nickel, Kalium und Kupfer. Die Fraktionen eins und zwei enthalten im Vergleich mit allen anderen sehr



viel Blei, erhöhte Gehalte an Barium, Strontium und Calcium, sowie geringe Werte an Kupfer, Kalium, Nickel und Eisen. Beide Proben sind sich in ihrer Zusammensetzung über alle Metalle hinweg betrachtet sehr ähnlich. Fraktion drei zeigt erhöhte Gehalte an Barium, Strontium und Calcium, während Fraktion vier zusätzlich erhöhte Gehalte an Eisen und Nickel zeigt. Fraktion fünf zeigt als einzige Fraktion besonders hohe Gehalte an Kupfer, aber auch die Kaliumkonzentration ist deutlich erhöht. Alle weiteren, im späteren Verlauf aus der Gegenstromverteilungschromatographie gewonnenen Fraktionen zeigen eine von Yttrium und Zink geprägte, ansonsten weitgehend identische Metallzusammensetzung. Die erhöhten Anteile an Calcium in den ersten Fraktionen bestätigen die Erwartung, dass dort der Anteil polymerer Inhaltsstoffe besonders hoch ist. Denkbar sind hierbei die möglichen Calcium-Verbrückungen (Egg-Box-Modell) innerhalb von Pektin oder dessen Teile.

Als wichtige Ergänzung zur Metallverteilung dient die Analyse der Zuckerbausteine in den einzelnen Fraktionen. Das Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Daten aller Fraktionen zeigt Abbildung 116 in Form eines Biplots. Die Daten der Zuckerbausteinanalyse wurden unter Verwendung von drei Hauptkomponenten mit einer kumulativen Varianz von 99,91 % verrechnet.

Auch hier sind besondere Bedingungen bei den ersten fünf, einschließlich der Fraktion Nummer sechs direkt erkennbar. Die ersten drei Fraktionen zeigen eine stark von Arabinose, sowie Galacturonsäure und Xylose geprägte Zusammensetzung. Fraktion vier zeigt erhöhte Gehalte an Xylose, Galactose, Rhamnose und etwas Galacturonsäure und Arabinose, während die Fraktionen fünf und sechs vor allem durch hohe Gehalte an Glucose gekennzeichnet sind. Alle weiteren, später gewonnenen Fraktionen zeigen in allen Konzentrationen der einzelnen Bausteine geringere, weitgehend identische Werte. Dieses Ergebnis lässt Rückschlüsse auf hohe Anteile an Arabinogalactan, Rhamnogalacturonan, sowie Xyloglucan insbesondere in den ersten vier Fraktionen zu. Dies bestätigt die Annahme eines hohen Anteils polymerer Verbindungen mit pektinähnlicher Zusammensetzung in den ersten Fraktionen der Trennung.

Ergebnisse

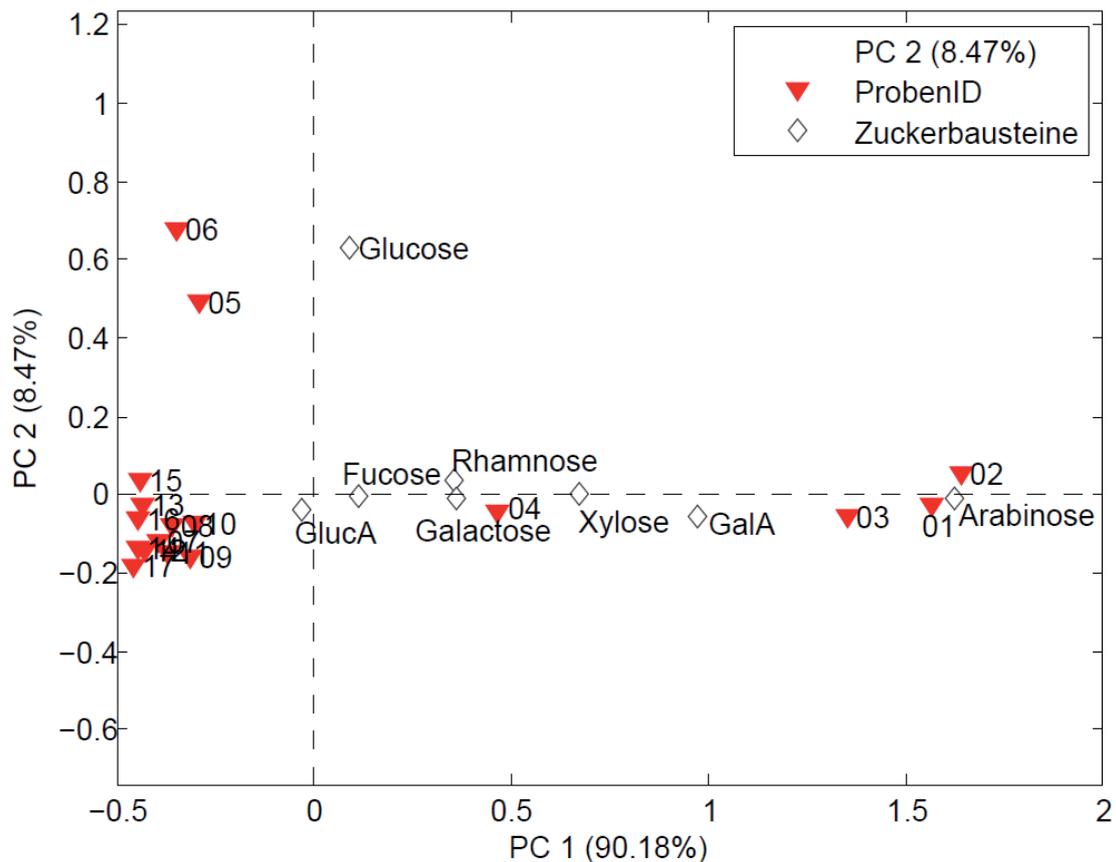


Abbildung 116: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Zuckerbausteine aller 17 LSRCCC-Fraktionen

Darüber hinaus wurde eine Analyse der Quantifizierung der Anthocyane, betrachtet als Einzelsubstanzen, durchgeführt. Das Ergebnis zeigt die folgende Abbildung 117 in Form eines Biplots. Die Daten der Anthocyananalytik wurden unter Verwendung von vier Hauptkomponenten mit 79,32 % kumulativer Varianz verrechnet.

Die Fraktionen 14, 15 und 16 zeichnen sich durch hohe Gehalte an Pelargonidin-3-glucosid aus. Die Fraktionen zwei bis vier, fünf bis sieben und acht bis zehn bilden jeweils einen Cluster links der Ursprungsordinate. Würde man nur die Anthocyangehalte zur Einteilung der Fraktionen heranziehen, so wären diese Cluster jeweils eine einzelne Fraktion.

Ergebnisse

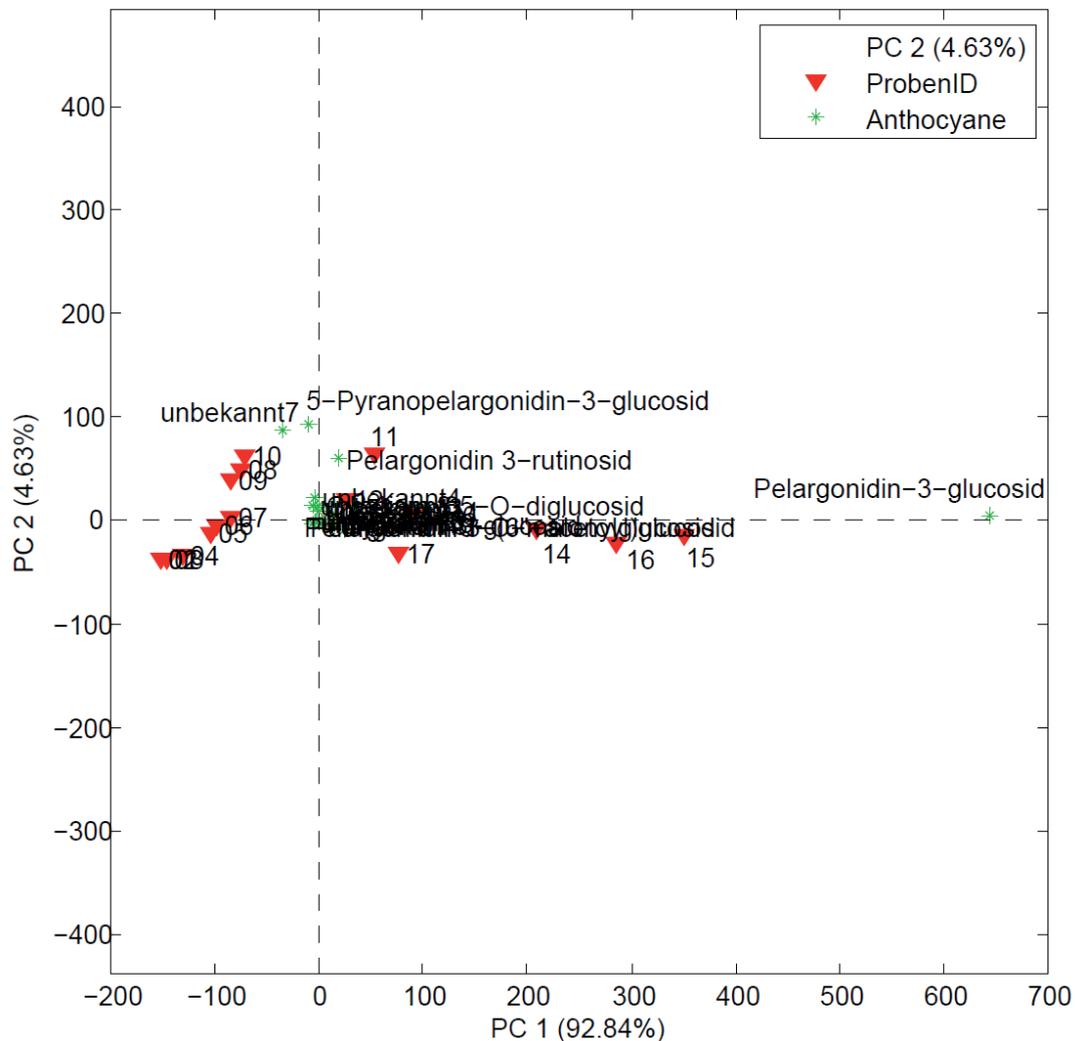


Abbildung 117: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Anthocyane aller 17 LSRCCC-Fractionen

Fraktion elf nimmt als einzige Fraktion eine Sonderstellung ein, da sie einen besonders hohen Gehalt an Pelargonidin-3-rutinosid zeigt. Alle weiteren Proben unterscheiden sich nur minimal in ihren Anthocyangehalten, die Variablen leisten keinen Beitrag, welcher eine Unterscheidung der Fraktionen auf Basis des Anthocyanprofils zulässt.

Eine im Zusammenhang mit den Wechselwirkungen von Anthocyanen mit polymeren Verbindungen interessante Betrachtung zeigt Abbildung 118. Dort wird das Ergebnis einer Hauptkomponentenanalyse unter Verwendung der Analysendaten der Anthocyananalytik und der Zuckerbausteinanalytik vorgestellt. Vier Hauptkomponenten ergaben dabei eine kumulative Varianz von 83,01 % der Daten.

Ergebnisse

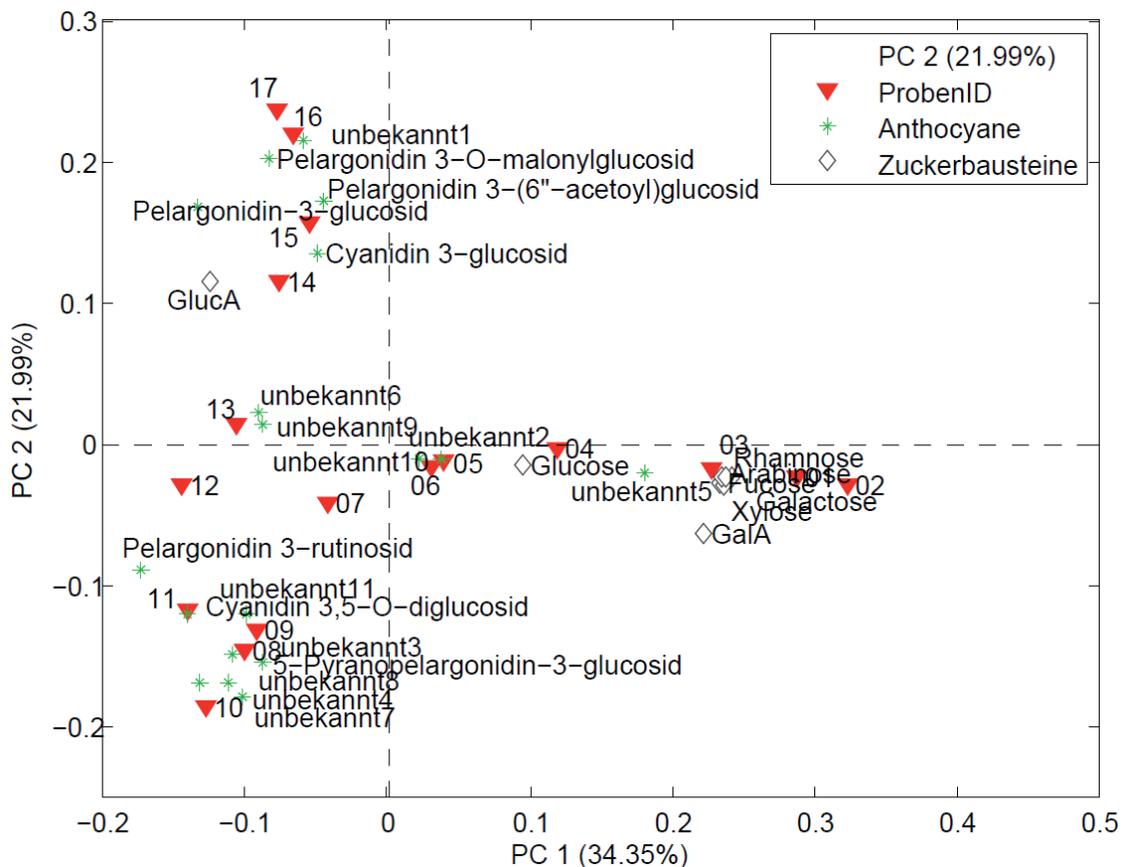


Abbildung 118: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Anthocyane und Zuckerbausteine aller 17 LSRCCC-Fractionen

Rhamnose, Arabinose, Fucose, Galactose, Xylose und Galacturonsäure treten bei den Fraktionen eins bis vier in Kombination mit dem unbekanntem Anthocyan Nummer fünf auf. Glucuronsäure tritt hingegen bei den Fraktionen 14 bis 17 in Kombination mit Cyanidin-3-glucosid, Pelargonidin-3-glucosid, Pelargonidin-3-O-malonylglucosid und Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid auf. Die Fraktionen acht bis elf zeichnen sich durch eine ähnliche Zusammensetzung der Gehalte an Cyanidin-3,5-O-diglucosid und 5-Pyranopelargonidin-3-glucosid aus, während einzelne Zuckerbausteine in diesen Fraktionen gleichermaßen enthalten sind.

Diese Betrachtung kann zusätzlich einschließlich der Metallverteilung in den Fraktionen erfolgen. Das Ergebnis unter Verwendung von vier Hauptkomponenten mit insgesamt 75,36 % kumulativer Varianz zeigt die folgende Abbildung 119.

Ergebnisse

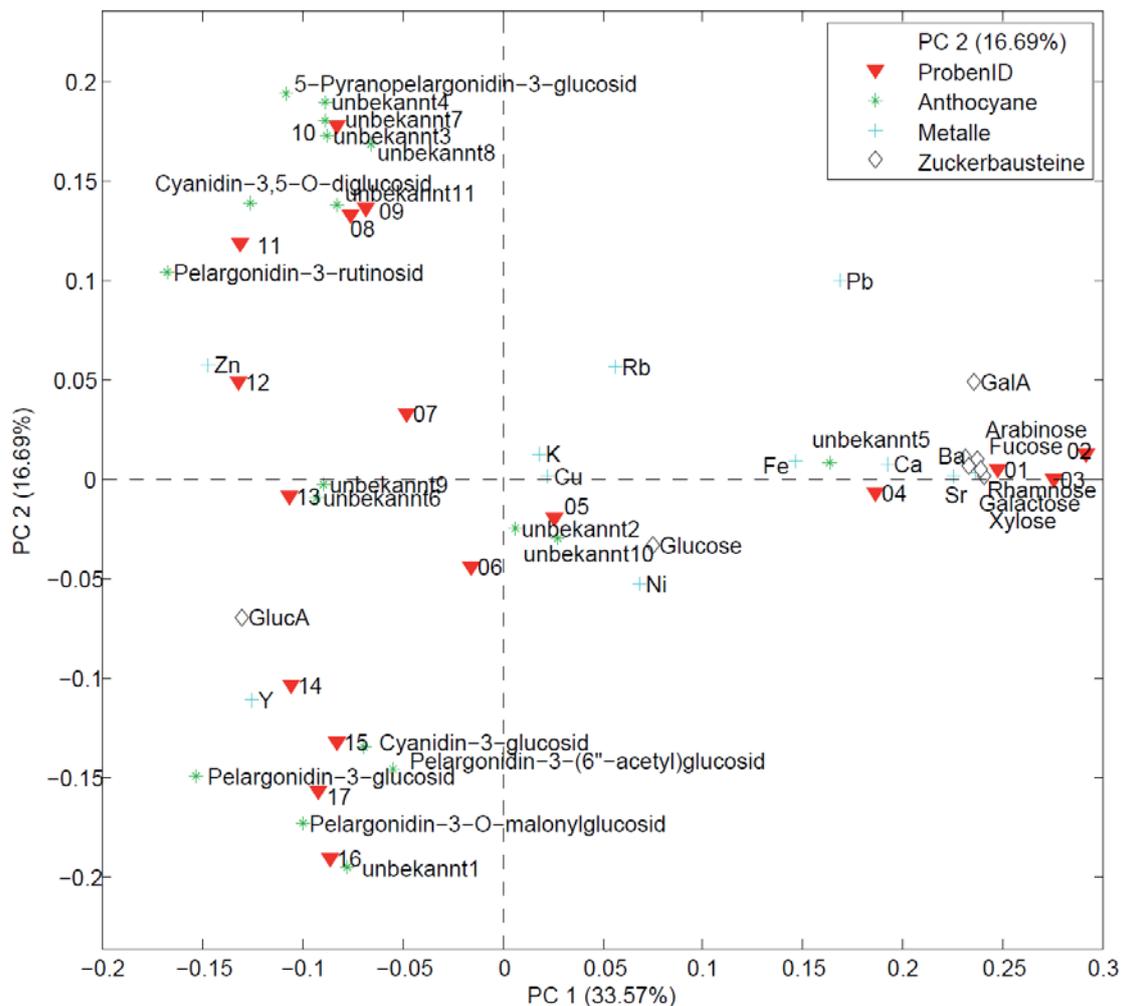


Abbildung 119: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Anthocyane, Zuckerbausteine und Metalle aller 17 LSRCCC-Fractionen

Das Resultat ist eine Zusammenfassung der vorangegangenen Einzelbetrachtungen, wobei die Auflistung der einzelnen Elemente, Zuckerbausteine und Anthocyane interessante Details zur Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen preisgibt. Im polymeren Anteil des Extraktes befinden sich neben den typischen Polysaccharidbausteinen vor allem Calcium, Eisen und Strontium, etwas Blei, sowie ein unbekanntes Anthocyan. Ein identisches Resultat ergibt sich für diese Betrachtung unter Verwendung der einzelnen Parameter in Form von Summen, als Ergänzung dargestellt in der folgenden Abbildung 120.

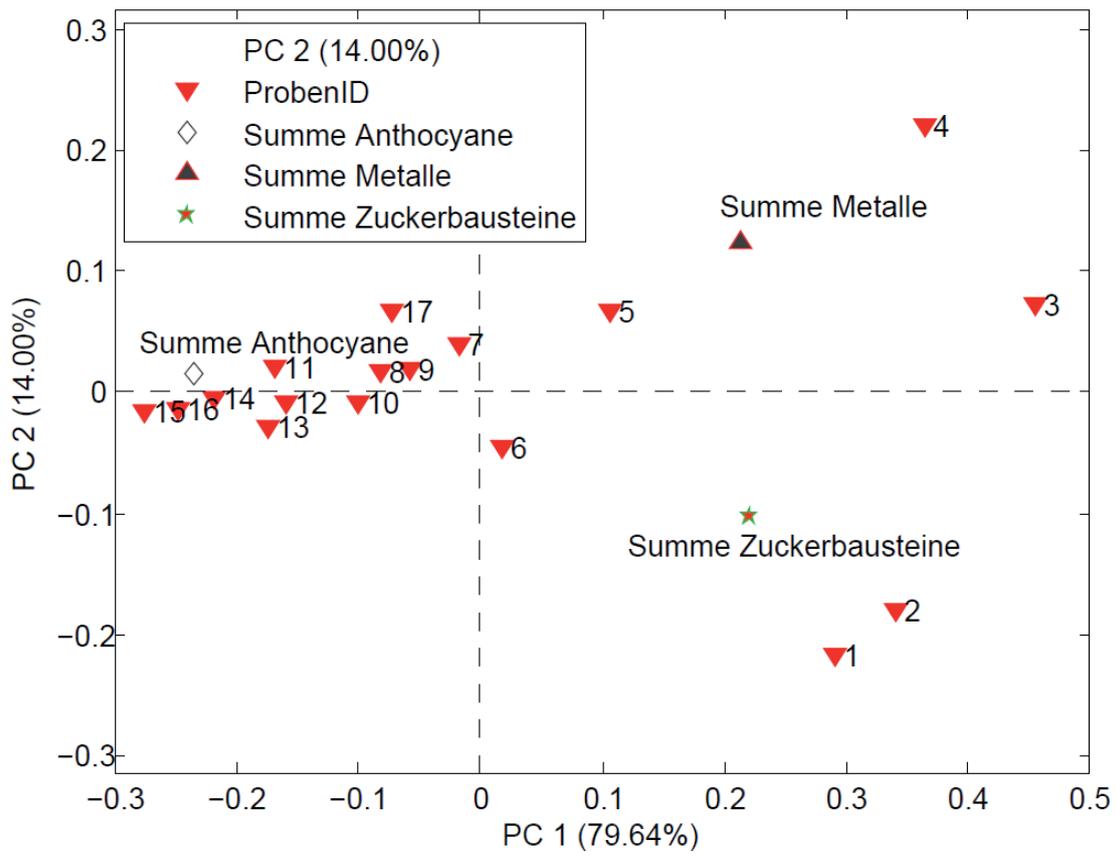


Abbildung 120: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Summen der Anthocyane, Zuckerbausteine und Metalle aller 17 LSRCCC-Fractionen

Weitere Information ergibt die zusätzliche Verwendung anderer Parameter, wie pH-Wert der wässrigen Lösung der einzelnen Fraktionen, Monomerindex, Anteil polymerer Anthocyane, sowie die Antioxidantientests, vorgestellt in der folgenden Abbildung 121. Die Grafik entstand unter Verwendung von vier Hauptkomponenten mit insgesamt 97,09 % kumulativer Varianz der Daten.

Ergebnisse

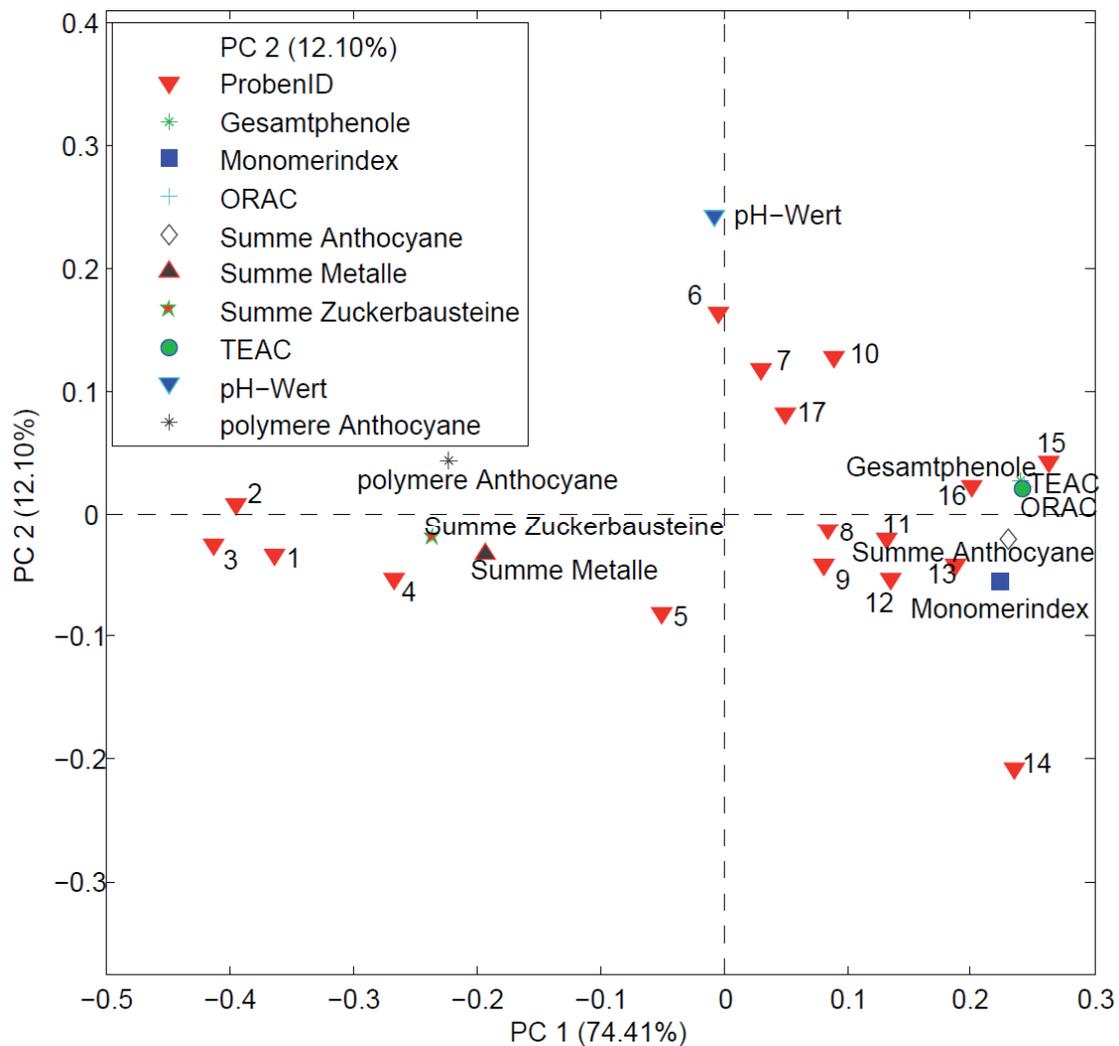


Abbildung 121: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der Summen der Anthocyane, Zuckerbausteine und Metalle, sowie ausgewählter Basisparameter aller 17 LSRCCC-Fraktionen

Fraktionen mit hohen Anthocyankonzentrationen zeigen auch einen hohen Anteil monomerer Anthocyane, sowie zugleich ein hohes antioxidatives Potential. Die Fraktionen mit hohem Anteil polymerer Verbindungen zeigen zugleich einen erhöhten Anteil polymerer Anthocyane. Dies kann einerseits ein Hinweis auf Wechselwirkungen von Anthocyanen mit Polysacchariden sein, andererseits könnte es sich aber auch um polymerisierte Anthocyane handeln, welche über van-der-Waals Kräfte in Verbindung mit Polysaccharidstrukturen stehen. Für eine präzise Aussage wäre eine Strukturaufklärung per NMR-Analyse erforderlich.



4 Material und Methoden

Die verwendeten Methoden entsprechen den Standardarbeitsvorschriften des Fachgebietes Weinanalytik und Getränkeforschung.

4.1 RSK-Analytik

Folgende Analysenparameter wurden im Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim ermittelt:

Leitfähigkeit:	Konduktometrisch bei 20 °C
Relative Dichte:	Biegeschwinger (Fa. Anton Paar) bei 20 °C; IFU-Methode Nr. 1
°Brix:	Refraktometrisch bei 20 °C
Gesamtextrakt:	in g/L, laut Alkohol- und Extrakttafel von Dr. Otto Reichard
Zuckerfreier Extrakt:	berechnet in g/L mittels Subtraktion der reduzierenden Zucker nach Inversion vom Gesamtextrakt; IFU-Methode Nr. 8
Zucker:	Enzymatisch; IFU-Methode Nr. 55
pH-Wert:	Potentiometrisch bei 20 °C; IFU-Methode Nr. 11
Gesamtsäure:	Potentiometrische Titration (Titrator, Fa. Schott); IFU-Methode Nr. 3; bis pH = 7,0 berechnet als Weinsäure, bis pH = 8,1 berechnet als Zitronensäure
Ascorbinsäure:	Potentiometrisch; IFU-Methode Nr. 17
Flüchtige Säure:	Wasserdampfdestillation (Vapodest, Fa. Gerhardt); IFU-Methode Nr. 5; berechnet als Essigsäure
Ethanol:	Enzymatisch; IFU-Methode Nr. 2
L-Milchsäure:	Enzymatisch; IFU-Methode Nr. 53
L-Äpfelsäure:	Enzymatisch; IFU-Methode Nr. 64
Citronensäure:	Enzymatisch; IFU-Methode Nr. 54

Gesamtphenole:	Photometrisch; Verwendung von (+)-Catechin als Bezugssubstanz; SOP-071-1, Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung
HMF:	Enzymatisch; SOP-083-1, Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung
Mineralstoffe:	Mg per HR-CS AAS; SOP-084-0, Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung; alle anderen Elemente per TRFA, Methode wie in Steinfeld (2011) beschrieben

Die enzymatischen Bestimmungen erfolgten mit Hilfe des Analysenautomaten Arena 20XTi (Fa. Thermo).

4.2 Bestimmung des Monomerindex und der polymeren Anthocyane

Die Methode Monomerindex ermöglicht Aussagen über die Verhältnisse der monomeren zu den „copigmentierten und polymeren“ Anthocyanen in einem anthocyanhaltigen Buntsaft oder Wein. Die Methode und dieser zugrunde liegenden Reaktionen wurden in den Arbeiten von Bonerz et al. (2006), Bonerz (2007) und Würth (2007) ausführlich beschrieben. Grundlage der Methode sind die Arbeiten von Giusti und Wrolstad (2001) sowie Mazza et al. (1999). Der Monomerindex wird als dimensionslose Zahl angegeben. Die Standardabweichung der Methode wurde in der Arbeit von Bonerz (2007) bereits ermittelt.

Das Ergebnis der Bestimmung der polymeren Anthocyane wird in Prozent angegeben. Grundlage dieser Berechnung bildet die Arbeit von Giusti und Wrolstad (2001).

4.3 Testsysteme zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität

In der vorliegenden Arbeit wurden der TEAC-, ORAC-Test und die Bestimmung der Gesamtphenole durchgeführt. Die Bestimmung der Gesamtphenole erfolgte nach Folin-Ciocalteu (Singleton und Rossi, 1965; Singleton et al., 1999) mittels Analyseautomaten

(Fa. Thermo, Arena 20XTi) gegen D(+)-Catechin-Hydrat, der Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC)-Test (Miller et al., 1993), wurde in seiner modifizierten Form nach Re et al. (1999) verwendet. Der Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) Test (Cao et al., 1993; Davalos et al., 2004; Huang et al., 2002a; Huang et al., 2002b; Ou et al., 2001; Ou et al., 2002) wurde wie der TEAC-Test per Mikroplattenlesegerät durchgeführt. Das wasserlösliche Vitamin E Derivat Trolox wurde beim ORAC- wie auch beim TEAC-Test als Bezugssubstanz verwendet (vgl. Josuttis et al., 2010).

Zum Lesen der Mikrotiterplatten wurde der Microplate Reader infinite M200 der Firma Tecan verwendet.

4.4 Bestimmung der Anthocyane und der farblosen Phenole

Die Bestimmung von Polyphenolen und Anthocyanen wurde mit den nachfolgend beschriebenen Methoden durchgeführt. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte an Hand von Literaturdaten, sowie mittels Standardsubstanzen.

4.4.1 Bestimmung der Anthocyane

Die Analytik der Anthocyane wurde für alle Säfte, Pürees, Kolloide sowie phenolischen Extrakte mit der nachfolgend beschriebenen Methode durchgeführt.

Geräte und Chemikalien

Membranfilter 0,45 µm (Fa. Whatman - Schleicher & Schuell)

Vials (2 mL) mit Deckel und Septen (Fa. Thermo)

Methanol (Fa. VWR)

Anthocyanstandards: Cyanidin-3-glucosid, Pelargonidin-3-glucosid, Malvidin-3-glucosid (jeweils Fa. Extrasynthèse)

HPLC-MS Anlage: Surveyor mit Autosampler, PDA Detektor, (ESI) LCQ-MS Detektor (Fa. Thermo)

Trennsäule: Reprosil Pur ODS-3 125 mm x 2 mm, 5µm (Fa. Dr. Maisch)

Probenvorbereitung

Die Säfte wurden über Membranfilter (0,45 µm) filtriert und nach Injektion auf der genannten analytischen Säule Reprosil Pur ODS-3 getrennt und analysiert. Bei Pürees wurden Extrakte zur Analyse verwendet. Deren Herstellung wird in Kapitel 4.5 - Gewinnung von Extrakten aus Pürees - beschrieben.

Kolloide und phenolische Extrakte wurden jeweils eingewogen und in wässrige Lösung überführt. Anschließend wurde jeweils wie bei Saft verfahren.

HPLC-Bedingungen

Fließmittel A:	Bidest. Wasser, Ameisensäure (95/5; v/v)
Fließmittel B:	Methanol
Flussrate:	200 µL/Min.
Säulentemperatur:	40 °C
Autosamplertemperatur:	10 °C
Injektionsvolumen:	4 µL
Gradientenprogramm:	siehe Tabelle 113

Tabelle 113: Gradientenprogramm HPLC-DAD-MS^a

Nr.	Zeit [min]	Flow [µL/min]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
1	0,00	200	90	10	0	0
2	1,00	200	90	10	0	0
3	19,00	200	60	40	0	0
4	21,00	200	0	100	0	0
5	23,00	200	0	100	0	0
6	24,00	200	90	10	0	0
7	29,00	200	90	10	0	0

Die Auswertung erfolgte mit der Software Xcalibur (Fa. Thermo). Die Quantifizierung erfolgte anhand einer externen Mehrpunktkalibrierung, wobei für Brombeer- und Sauerkirschprodukte Cyanidin-3-glucosid, für Erdbeerprodukte Pelargonidin-3-glucosid und für Traubensäfte Malvidin-3-glucosid als Bezugssubstanz verwendet wurde.

4.4.2 Bestimmung der farblosen Phenole

Geräte und Chemikalien

Membranfilter 0,2 µm (Fa. Whatman - Schleicher & Schuell)

Vials (2 mL) mit Deckel und Septen (Fa. Thermo)

Methanol (Fa. VWR)

Essigsäure (Fa. Merck)

Ameisensäure (Fa. Merck)

Acetonitril Lichrosolv (Fa. Merck)

HPLC-DAD Anlage: Surveyor mit Autosampler, PDA Detektor (Fa. Thermo)

Trennsäule: Reprosil Pur C18Aq 150 x 2 mm, mit passender Vorsäule
(Fa. Dr. Maisch)

Probenvorbereitung

Die Säfte wurden über Membranfilter (0,2 µm) filtriert und nach Injektion auf der genannten analytischen Säule getrennt und analysiert. Bei Pürees wurden wie bei der Anthocyananalytik methanolisch wässrige Extrakte verwendet.

Kolloide und phenolische Extrakte wurden jeweils eingewogen und in wässrige Lösung überführt. Anschließend wurde jeweils wie bei Saft verfahren.

HPLC-Bedingungen

Fließmittel A: Bidest. Wasser, Essigsäure (98/2; v/v)

Fließmittel B: Bidest. Wasser, Acetonitril, Eisessig (45/50/5; v/v/v)

Flussrate: 200 µL/Min.

Säulentemperatur: 40 °C

Autosamplertemperatur: 10 °C

Injektionsvolumen: 3 µL

Gradientenprogramm: siehe Tabelle 114

Tabelle 114: Gradientenprogramm HPLC-DAD

Nr.	Zeit [min]	Flow [$\mu\text{L}/\text{min}$]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]
1	0,00	200	90	10	0	0
2	26,00	200	60	40	0	0
3	35,00	200	20	80	0	0
4	42,00	200	0	100	0	0

Die Auswertung erfolgte mit der Software Chromquest 4.0 (Fa. Thermo). Die Quantifizierung erfolgte anhand einer externen Mehrpunktkalibrierung.

4.5 Gewinnung von Extrakten aus Pürees

Bei Pürees wurde zunächst ein methanol-wässriger Extrakt hergestellt. Die Extraktionslösung wird aus 80 mL Methanol und 20 mL Wasser hergestellt. Aufgrund der Volumenkontraktion werden die Volumina einzeln zugefügt. Anschließend werden 5 g Probe in ein Culture tube (50 mL, Fa. Sarstedt) eingewogen und mit 10 mL Extraktionslösung versetzt. Die Probe wird gevortext und anschließend 30 Minuten in einem mit Kühllakus gekühlten und mit Aluminiumfolie abgedeckten Ultraschallbad extrahiert. Danach erfolgt eine Zentrifugation bei 4500 RPM und 10 °C für 10 Minuten. Der Überstand wird in einen 25 mL Messkolben überführt, der Rückstand wird mit 7,5 mL Extraktionslösung versetzt und der Vorgang wiederholt. Der Überstand wird erneut in den 25 mL Messkolben überführt und dieser mit Extraktionslösung auf Eichmarke aufgefüllt. Die Konzentration des Pürees im Extrakt beträgt nun 200 g/L.

4.6 Farbmessung mittels CIE L*a*b* Farbraum

Die objektive Bewertung der Farbe eines klaren Saftes kann anhand von Spektraldaten oder im Fall von Pürees und anderen trüben Produkten durch Verwendung eines speziellen Farbmessgerätes erfolgen. Die Farbe wird dabei in numerischen Werten ausgedrückt. L* steht dabei für Helligkeit, a* für rot-grün Färbung, b* für blau-gelb Färbung. Alle drei Achsen des CIE-Farbraumes und deren numerische Ausprägung zeigt die folgende Abbildung 122.

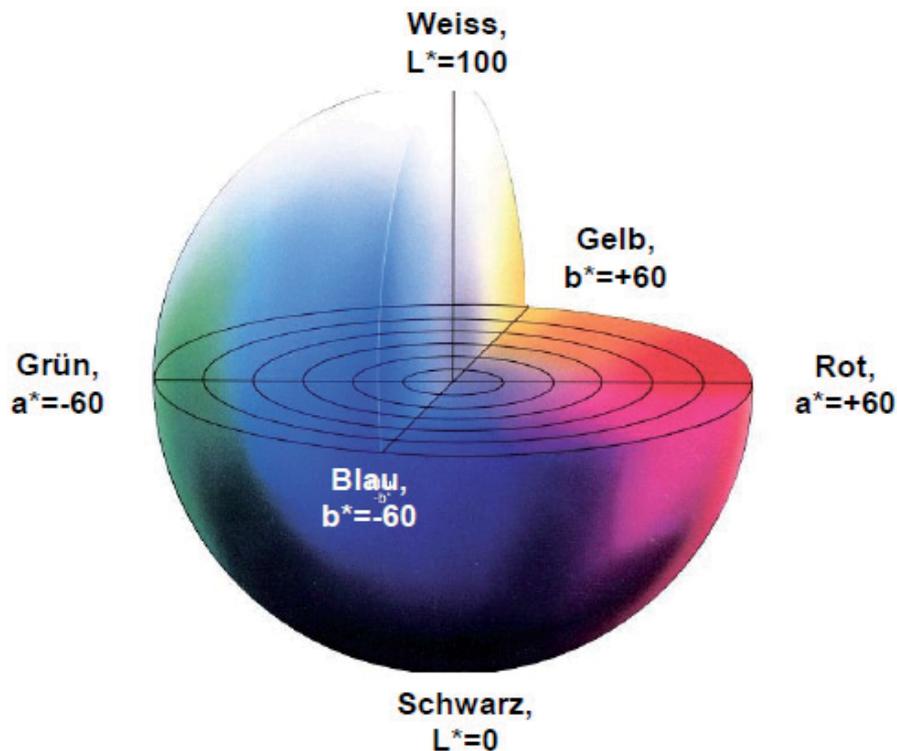


Abbildung 122: CIE-Farbraum (Wargalla, 1999)

Aus Spektraldaten kann eine Umrechnung in L^* , a^* und b^* erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass die Schichtdicke bei der Messung einen maßgeblichen Einfluss auf die zu beobachtende Farbe hat.

Eine Basis zur visuellen Bewertung von Erdbeerprodukten, speziell Erdbeernektar, bietet der Akzeptanzfaktor AF nach Gössinger et al. (2009a). Dabei steht die Akzeptanz des Produktes durch den Verbraucher im Vordergrund. Die Farbe spielt dabei insbesondere bei Erdbeernektar eine entscheidende Rolle. Es gilt:

$$AF = a^*/h^\circ$$

Die Akzeptanz von Erdbeernektar beim Verbraucher ist besonders hoch, wenn L^* , b^* und h° möglichst niedrige, sowie a^* und C^* möglichst hohe Werte aufweisen.

Weiterhin gilt:

$AF < 0,4$	inakzeptabel
$0,4 < AF < 0,7$	akzeptabel
$AF < 0,7$	exzellent

Der Akzeptanzfaktor bietet dadurch die Möglichkeit, die Marktchancen eines Erdbeernektars zu allen Zeitpunkten des Produktlebenszyklus objektiv zu bewerten. Eine Anpassung der vorgestellten Methode auf andere Produkte oder Fruchtarten ist denkbar.

Geräte und Materialien

Für klare Säfte:

Photometer Unicam UV 500 mit Wolframlampe und Sipper (Fa. Thermo)

Software Vision32 V1.25

Präzisionsküvetten aus Quarzglas 0,5 mm, 1 mm, 2 mm und 1 cm (Fa. Hellma)

Microsoft Excel mit Arbeitsblatt zur Berechnung von L^* a^* b^* aus Spektraldaten (Fa. ASTM Standards on Colour)

Für Pürees und trübe Produkte:

Farbmessgerät CR-300 (Fa. Minolta)

Reagenzgläser 50 mL (Fa. Schott)

Weißscheibe zur Kalibrierung

Messaufsatz

Standardabweichung der Farbwerte

Die Bestimmung der Varianz durch Bonerz (2007) führte bei fünfmaliger Wiederholung zu einer Standardabweichung für L^* , a^* und b^* von $< 1\%$.

Die Farbmessung der klaren Säfte erfolgte in Glasküvetten. Die Größen wurden wie folgt gewählt: Brombeersaft 1 mm, Erdbeersaft 2 mm, Sauerkirschsafte 2 mm und Traubensaft 1 mm, sofern nicht anders angegeben. Eine Verdünnung der Produkte wurde

nicht durchgeführt. Die nach Umrechnung erhaltenen Werte für L^* , a^* und b^* entsprechen der Normlichtart D 65.

Die Farbmessung der Pürees erfolgte in 50 mL Reagenzgläsern. Die Probe wird dabei mit genormtem D 65 Licht unter 0° Betrachtung bestrahlt. Das von der Probe reflektierte Licht wird mittels Photodioden aufgezeichnet und in Messwerte umgerechnet. Eine Probenvorbehandlung fand nicht statt.

Zum Farbvergleich von Kolloidmaterialien, phenolischen Extrakten und Säften wurden Aufnahmen mit einer Digitalkamera vom Typ DSLR-A550 (Fa. Sony) erstellt. Dabei wurde ISO200 als Belichtungsmodus gewählt. Außerdem wurde ein weißer Hintergrund mit einer zusätzlichen Fotolampe beleuchtet. Die Säfte wurden in Kunststoffküvetten 2,5 mL Makro, Schichtdicke 10 mm (Fa. Brand) fotografiert.

4.7 Bestimmung des Molekulargewichtes

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes bei Kolloidmaterialien und phenolischen Extrakten wurde das Verfahren der Gelpermeationschromatographie (GPC, auch bekannt als Size Exclusion Chromatography SEC) angewendet. Die Detektion erfolgte dabei nach klassischem Verfahren per RI- und UV-Detektor unter Berechnung eines relativen Molekulargewichtes. Die Kalibration erfolgte über externe Standards mit bekanntem Molekulargewicht. Die Vorgehensweise entsprach SOP-092-1, Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung.

Geräte und Materialien

ÄKTApurifier UPC 10, bestehend aus Monitor UPC-900, Pump P-903, Valve INV-907 mit 500 oder 1000 μ L Injektionsschleife, Flow Cell, Mixer M-925 und Conductivity Cell (Fa. GE Healthcare)

RI-Detektor 8120 (differentieller Brechzahl-detektor, analytisches Modell; Fa. Bischoff)

Software UNICORN 5.11 (Fa. GE Healthcare)

Fließmittel 0,1 M NaCl (aq)

Flussrate 0,5 mL/Min.



ZapCap Nylon Filter für Eluenten 0,45 µm (Fa. Whatman – Schleicher & Schuell)

1 Liter Schott Gewindeflasche, vakuumfest

Kunststoffspritzen, Membranfilter 0,45 µm (Fa. Schleicher & Schuell)

Dextranstandards mit verschiedenen Molekulargewichten zur Kalibrierung:

Dextran T-10, T-40, T-70, T-500 und T-2000 (Fa. Pharmacia)

Trennsäule: Superose 12 10/300 GL, Bettvolumen 24 ml (Fa. GE Healthcare Bio Sciences)

Ausschlussgrenze: $M_r = 2.000.000$ Dalton, Globular Proteins

Bei Kolloiden und phenolischen Extrakten wurden wässrige Lösungen mit einer Konzentration von 2 mg/mL angesetzt. Anschließend erfolgte eine 500 µL Injektion. Die Elution wurde mit einem RI-Detektor aufgenommen, zusätzlich wurde ein UV-Signal bei 546 nm aufgezeichnet, um rote Farbanteile, die durch mögliche Wechselwirkungen an Kolloide oder langkettige phenolische Verbindungen gebunden sind, mit zu erfassen. Die Auswertung erfolgte anhand der Retentionszeiten der Kalibrierstandards.

4.8 Analyse von Zuckerbausteinen und Zuckersäuren

Die zu untersuchenden Polysaccharide müssen zunächst aus dem Fruchtsaft isoliert werden. Dies kann beispielsweise durch Dialyse, alkoholische Fällung oder Ultrafiltration erfolgen. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich das Verfahren der Ultrafiltration angewendet. Die abgetrennten Polysaccharide werden anschließend durch schwefelsaure Hydrolyse (Saeman-Hydrolyse) in ihre Zuckerbausteine zerlegt. Dabei werden monomere Zucker und Zuckersäuren (Uronsäuren) frei und durch Ionenchromatographie getrennt. Die Verbindungen werden mit Hilfe der gepulsten amperometrischen Detektion erfasst und über Mehrpunktkalibrierungen quantifiziert. Zur Einwaage vor der Hydrolyse reichen 10 mg des zu untersuchenden Kolloidmaterials aus.

Geräte und Materialien

Hydrolysegefäße aus Glas, druckfest mit Deckel

Thermoblock mit TempController TR-L 288 (Fa. Gebrüder Liebisch)

Schwefelsäure 72 % (Fa. Merck)

Trennsäule: Dionex PA 100 mit Vorsäule PA 100

HPAEC: Dionex Bio-LC System bestehend aus Gradientenpumpe GS 40, Autosampler AS 40 mit AS 40 Thermal Compartment

Detektor: Dionex ED 40 Elektrochemischer Detektor mit Goldelektrode (Folienelektrode)

Detektion: Gepulste Amperometrie

Standardsubstanzen: L(-)-Fucose (Fa. Fluka), L(+)-Arabinose (Fa. Fluka), L(+)-Rhamnose Monohydrat (Fa. Fluka), D(+)-Galactose (Fa. Fluka), D(+)-Glucose (Fa. Fluka), D(+)-Xylose (Fa. Fluka), D(+)-Galacturonsäure (Fa. Fluka), D-Glucuronsäure (Fa. Fluka)

Die Quantifizierung erfolgt durch Auswertung der Chromatogramme mittels Integrationssoftware Chromeleon. Alle Analysen wurden auf Basis von SOP-045-01 des Fachgebietes Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim durchgeführt.

Standardabweichung der Methode

Die Bestimmung der Standardabweichung der Methode führte bei fünffacher Wiederholung zu einer Standardabweichung < 5 %.

4.9 Analyse von Aminosäuren

Die Bestimmung der Aminosäurezusammensetzung von Kolloiden und phenolischen Extrakten erfolgte nach salzsaurer Hydrolyse. In der Probe enthaltene Proteine werden dabei in einzelne Aminosäuren zerlegt. Die zur Hydrolyse verwendete Lösung wird aus konz. Salzsäure hergestellt und dabei mit 0,1 % Phenol versetzt. Es wird 50 mg Analysenmaterial in ein Hydrolysegefäß eingewogen, mit 2,5 mL Hydrolyselösung versetzt und mit N₂ 5.0 überschichtet. Das Gefäß wird verschlossen und im Trockenschrank bei

110 °C über 24 Stunden hydrolysiert. Die hydrolysierte Lösung wird über einen Schwarzbandfilter filtriert. Maximal 200 µL des Filtrates werden anschließend bei 135 °C für 60 Minuten bei geöffneten Gefäßen bis zur absoluten Trockenheit abgedampft. Auf diese Weise wird die Salzsäure aus den Proben entfernt. Anschließend wird 1 mL Probenverdünnungspuffer in jedes Gefäß pipettiert und der Hydrolyserückstand durch Behandlung im Ultraschallbad für 60 Minuten im Puffer gelöst. Der gelöste Hydrolyserückstand wird über einen 0,45 µm Spritzenfilter in ein Vial filtriert und anschließend auf dem Aminosäureanalysator untersucht.

Geräte und Materialien

Hydrolysegefäße aus Glas, druckfest mit Deckel; Thermoblock mit TempController TR-L 288 (Fa. Gebrüder Liebisch); Trockenschrank (Fa. Binder); Stickstoff 5.0; Schwarzbandfilter (Fa. Whatman); Trichter; Spritzenfilter 0,45 µm Nylon (Fa. Schleicher & Schuell)

Hydrolyselösung: 6 M HCl (p.a.) incl. 0,1 % Phenol

Probenverdünnungspuffer: Lithiumhydroxidlösung, pH = 2,2, mit L-Norleucin als internem Standard

Hydrolysatstandard

Aminosäureanalysator mit Lithiumpuffersystem zur Trennung und Ninhydrinreagenz zur Nachsäulenderivatisierung, bestehend aus Aminosäureanalysator S433 mit Analytischer- und Micropumpe

Trennsäule: Harzbett 4,6 x 150 mm

Flussrate: 0,45 mL/Min. Analytische Pumpe, 0,25 mL/Min. Micropumpe

Eluenten: Lithiumgradient für die Ionenaustauschchromatographie, Nachsäulenderivatisierungsreagenz Ninhydrin zur Anfärbung der Aminogruppen

Detektion: UV-Detektion bei 570 und 440 nm

Die Quantifizierung erfolgt durch Auswertung der Chromatogramme mittels Integrationssoftware Clarity anhand externer Kalibrierstandards. Die Primären Aminosäuren

werden bei 570 nm detektiert, während die sekundären Aminosäuren Prolin und Hydroxyprolin bei 440 nm detektiert werden.

Standardabweichung der Methode

Die Bestimmung der Standardabweichung der Methode führte bei fünffacher Wiederholung zu einer Standardabweichung $< 5 \%$.

4.10 Viskosimetrie

Die Viskosität von Pürees wurde mit einem Rotationsviskosimeter bei 20 °C bestimmt. Dazu werden 20 mL Püree in den Spalt des Messsystemadapters pipettiert, einige Minuten temperiert und anschließend die Messung gestartet. Bei Aufzeichnung der Fließkurve zeigt die Ordinate die Dynamische Viskosität und die Abszisse die Scherrate des Probenmaterials.

Geräte und Materialien

Physica Rheolab MC-1 (Fa. Anton Paar)

Messsystemadapter Z1 Double Gap mit Thermostatmantel (Fa. Anton Paar)

Software RheoPlus V2.81

Über die Software RheoPlus erfolgt automatisch die Berechnung der mittleren Dynamischen Viskosität.

4.11 Sensorik

Als Ergänzung zu den analytisch messbaren Veränderungen der Inhaltsstoffe der Produkte wurde eine sensorische Bewertung vorgenommen. Dabei wurden die sechs und zwölf Monate bei 4 °C, 20 °C und 37 °C gelagerten Proben mit der Nullprobe des jeweiligen Produktes verglichen. Die Sensorik der Säfte wurde am Ende der Lagerung von einem geschulten Prüferpanel mit 12 bis 14 Prüfern im Fachgebiet Weinanalytik

und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim quantitativ deskriptiv durchgeführt. Die Bewertungsskala erstreckte sich über 11 Punkte von sehr schlecht (1) bis sehr gut (11). Dabei wurden die Parameter Farbe, Geruch und Geschmack aus zusammen 17 Attributen einzeln bewertet. Die Begriffsfindung zur Charakterisierung von Farbe, Geruch und Geschmack durch geeignete Attribute wurde bereits in den Arbeiten von Bonerz (2007) und Würth (2007) durchgeführt und in der vorliegenden Arbeit unverändert angewandt. Zusätzlich wurde das Verfahren der Rangordnungsprüfung eingesetzt. Jeder Prüfer muss dabei die Produkte in die Reihenfolge der persönlichen Präferenz bringen. Das innerhalb des Prüferpanels am besten bewertete Produkt erreicht dabei den ersten Rang, das am schlechtesten bewertete Produkt den jeweils letzten Rang. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit der Software Fizz Acquisition for Windows V.2.10C und Fizz Calculation for Windows V.2.10H, die graphische Darstellung wurde in Microsoft Excel erstellt.

4.12 Fruchtprodukte

In der vorliegenden Arbeit wurden im Fruchtsaftbetrieb der Forschungsanstalt Geisenheim handelsübliche Früchte zu 100 % Fruchtsäften, Konzentraten, sowie 100 % Fruchtpürees verarbeitet und hieraus für weiterführende Untersuchungen Spezialprodukte wie Kolloide und phenolische Extrakte hergestellt.

4.12.1 Brombeeren 2009

Im Mai 2009 wurden aus tiefgefrorenen Brombeeren (Industrieware) ein Brombeersaft sowie ein Brombeerpüree hergestellt (Abbildung 123).

Für die Lagerversuche bei 4 °C, 20 °C und 37 °C wurden 108 Flaschen Brombeersaft zu je 0,33 L gefüllt, zusätzlich wurden 36 Flaschen 0,33 L für sensorische Untersuchungen abgefüllt. Des Weiteren wurden zwei Keg-Fässer mit einem Fassungsvermögen von je 30 L gefüllt, sowie Proben der Verarbeitungsstufen nach dem Dekanter (Z23, Fa. Flottweg), nach der Saftenzymierung (Novozym BeXXL, Fa. Begerow), nach der

Filtration (Beco BE, Fa. Begerow) und nach der Heißfüllung im Verlauf der Herstellung entnommen, die sofort für spätere Analysen tiefgefroren wurden.

Außerdem wurden 108 Gläser Brombeerpüree zu je 370 mL gefüllt, welche wie der Saft für oben beschriebene Lagerversuche verwendet wurden. Auch bei der Herstellung des Pürees wurden nach der Heißfüllung Proben tiefgefroren eingelagert, die für spätere Analysen dienten. Zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens wurden über die Beobachtungszeit von zwölf Monaten alle 30 Tage Proben zur späteren Analyse aus den bei 4 °C, 20 °C und 37 °C dunkel gelagerten Braunglasflaschen bei Saft beziehungsweise den dunkel gelagerten 370 ml Konfitüregläsern aus Weißglas entnommen und ebenso bei -20 °C tiefgefroren. Die Keg-Fässer wurden bei 4 °C und 20 °C gelagert und der gealterte Saft später für die Gewinnung von Kolloidmaterial und phenolischen Extrakten verwendet.

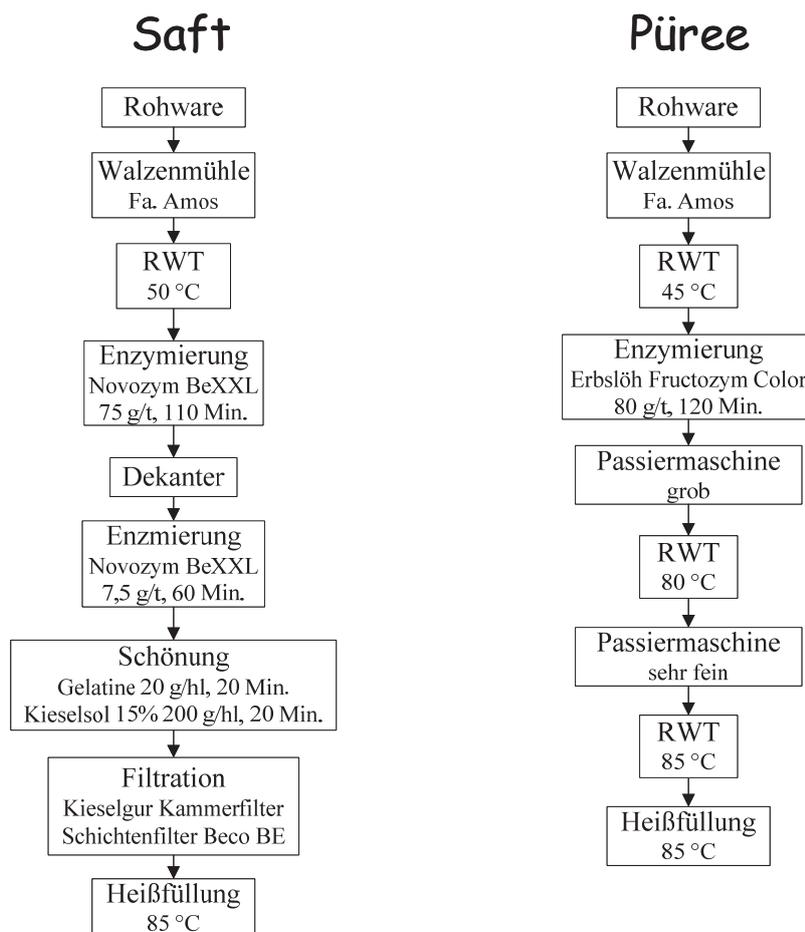


Abbildung 123: Verarbeitungsdiagramme Herstellung Brombeersaft und –püree 2009

Die Herstellung von Saft und Püree erfolgte an zwei aufeinanderfolgenden Tagen, wobei jedes Produkt am Ende des Tages fertiggestellt und abgefüllt vorlag.

4.12.2 Erdbeeren 2009

Erdbeersaft und Erdbeerpüree (Abbildung 124) wurden im Juni 2009 aus frischen Erdbeeren (Sorte „Korona“) hergestellt. Die Anzahl und das Volumen aller abgefüllten Gefäße beider Produktgruppen entsprachen den Mengen bei der Brombeerverarbeitung. Die gewählten Lagerbedingungen waren identisch.

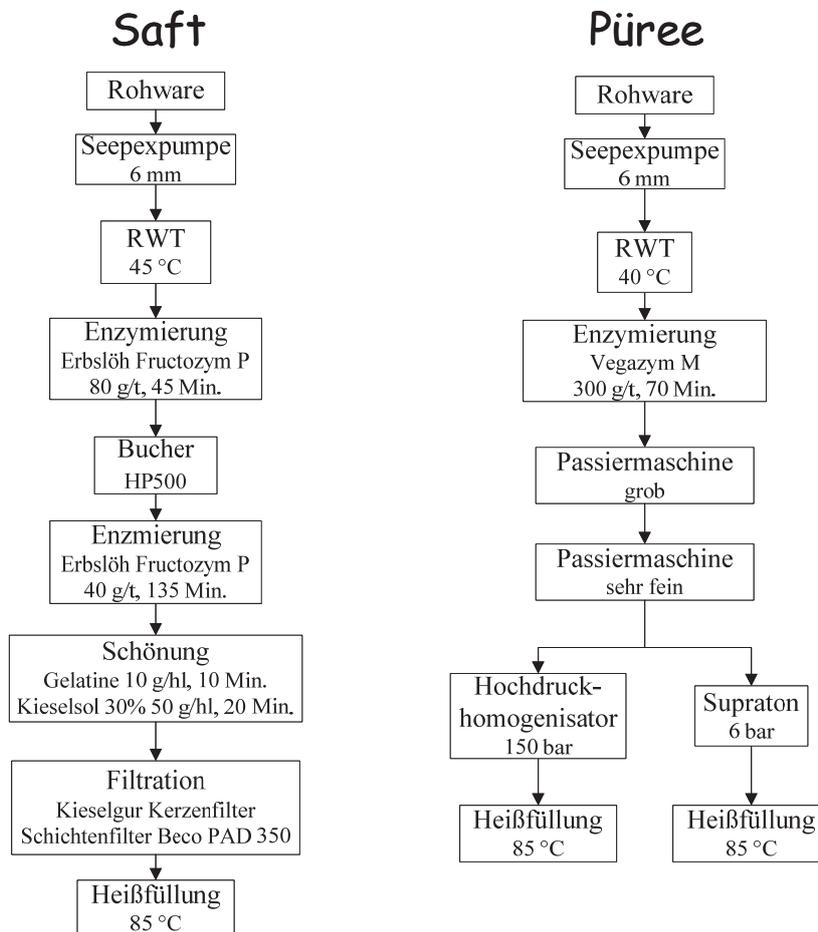


Abbildung 124: Verarbeitungsdiagramme Herstellung Erdbeersaft und –püree 2009

Die Probenahme während der Verarbeitung der Erdbeeren zum Saft erfolgte nach der Pressung (HP 500, Fa. Bucher), nach Saftenzymierung (Fructozym P, Fa. Erbslöh), nach Filtration (Beco PAD 350, Fa. Begerow) und Heißfüllung. Bei der Herstellung des Pürees wurden nach der Zerkleinerung per Seepexpumpe (Exzentrerschneckenpumpe mit speziellem 6 mm Schneidaufsatz, Fa. Seepex), nach der Passiermaschine (zweistufig oder einzeln verwendbar, 1,2 und 0,6 mm Sieblochung, Fa. Leonhardt), nach Hochdruckhomogenisator (SPX, Fa. APV), Supratoneinheit (S 200, Fa. BWS-Supraton) und Heißfüllung Proben für spätere Analysen tiefgefroren. Für den Lagerversuch Erdbeerpüree wurde hierbei ausschließlich homogenisiertes Material verwendet. Ein Vergleich von Hochdruckhomogenisator und Supratoneinheit erfolgte nur bei der Verarbeitung und nicht bei der Lagerung. Die Proben der Lagerversuche wurden im späteren Verlauf in dynamisch erfolgreichem zeitlichen Abstand entnommen und bis zur Analyse bei -20 °C tiefgefroren.

4.12.3 Erdbeeren 2010

Vorversuch im Labormaßstab – Einfluss der Enzymierungstemperatur

Für diesen Versuch wurden tiefgekühlte, rollend gefrorene Erdbeeren der Sorte Senga Sengana von der Firma Frickel in Wiesbaden erworben. Ziel des Versuches war die Gewinnung von Erkenntnissen über den Einfluss fruchteigener Enzymaktivität bei verschiedenen Temperaturbedingungen. Auf den Einsatz technischer Enzympräparate wurde aus diesem Grund verzichtet.

Als Zielgrößen dienten die Parameter Farbe, sensorische Qualität, sowie die Haltbarkeit des Pürees.

Die Durchführung des Versuches erfolgte im Labormaßstab. Dies erforderte Kompromisse bei der Abbildung der großtechnischen Geräte und Verfahren, die im Verarbeitungsdiagramm in Abbildung 125 dargestellt sind.

Material und Methoden

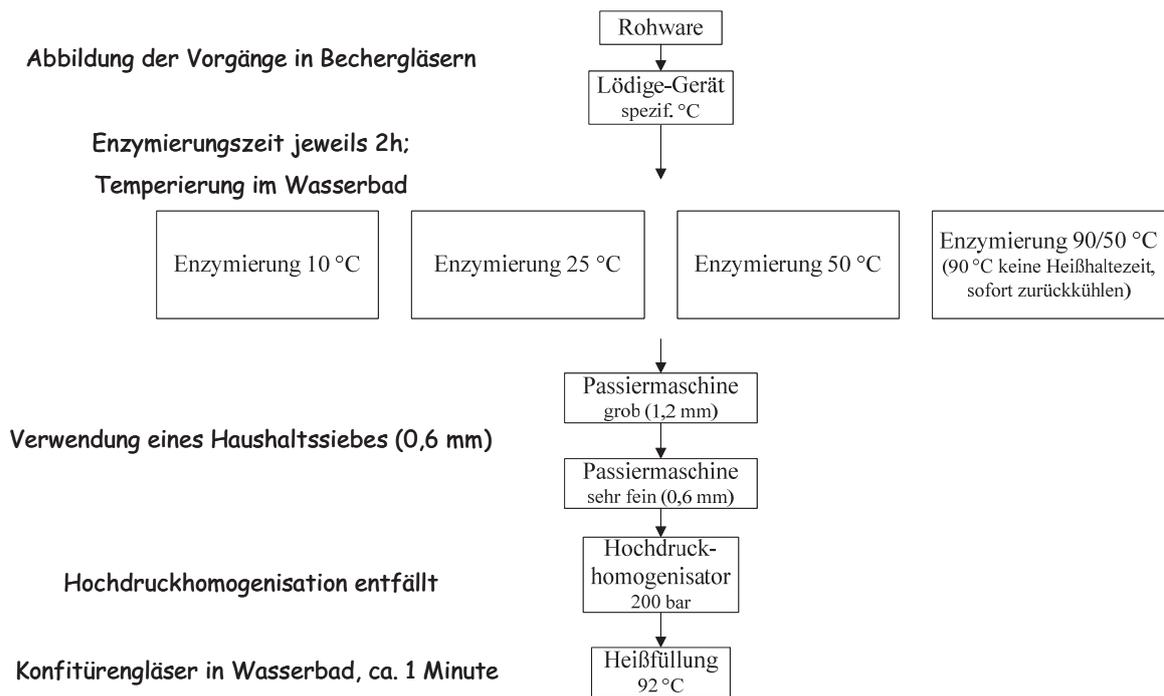


Abbildung 125: Verarbeitungsdiagramm Erdbeerpüreeherstellung 2010 Vorversuch

Alle Arbeitsschritte wurden in 2,5 L Bechergläsern der Fa. Schott durchgeführt. Das Lödige-Gerät wurde durch einen haushaltsüblichen Pürierstab der Firma Braun (Multiquick MR 6550 M) und Temperierung des Becherglases mit Wasser ersetzt. Anstelle der zweistufigen Passiermaschine wurde ein Haushaltssieb mit 0,6 mm Lochung verwendet. Die Hochdruckhomogenisation wurde nicht nachgestellt. Die Heißfüllung erfolgte über eine Heißhaltedauer von ca. einer Minute bei 92 °C im Wasserbad. Für alle vier Varianten waren diese Rahmenbedingungen identisch, sodass sich ausschließlich die Enzymierungstemperaturbedingungen unterschieden. Die bei den vier verschiedenen Enzymierungsbedingungen hergestellten Pürees wurden bei 20 °C für vier Wochen dunkel gelagert und später analysiert.

Erdbeersaft und –püree (Abbildung 126) wurden im Juni 2010 aus tiefgekühlten, rollend gefrorenen Erdbeeren der Sorte Senga Sengana hergestellt. Auftauen und Zerkleinern der Rohware erfolgte mit einem Pflugscharmischer (FM 300 D, Fa. Lödige). Aufgrund der Ergebnisse des Vorversuches wurde bei 25 °C Produkttemperatur enzymiert,



wobei bei der Püreeherstellung kein technisches Enzym verwendet wurde. Für die Lagerversuche über einen Zeitraum von sechs Monaten bei 4 °C, 20 °C und 37 °C wurden 87 Flaschen Erdbeersaft zu je 0,33 L gefüllt. Des Weiteren wurden Keg-Fässer mit einem Fassungsvermögen von zweimal je 30 L, zweimal 20 L und einmal 10 L gefüllt. Ein 30 L Fass wurde direkt bei 20 °C, alle anderen wurden bei 4 °C eingelagert. Aus deren Inhalt wurden im späteren Verlauf Kolloidmaterial und phenolische Extrakte gewonnen, sowie der Versuch mit Zusätzen an Pektinsäure, Carboxymethylcellulose (CMC), Vitamin C und safteigenen Kolloiden durchgeführt. Darüber hinaus wurden Proben der Verarbeitungsstufen nach dem Lödige Gerät, der Maischeenzymierung, dem Dekanter (Z23, Fa. Flottweg) sowie dessen Auswurf, nach Schönung und Separation, Filtration (Filterschichten UK und KD, Fa. Begerow), sowie Heißfüllung im Verlauf der Herstellung entnommen, die sofort für spätere Analysen tiefgefroren wurden.

Außerdem wurden 70 Gläser Erdbeerpüree gefüllt, welche wie der Saft für zuvor beschriebene Lagerversuche verwendet wurden. Auch bei der Herstellung des Pürees wurden während der Verarbeitung Proben der Zwischenprodukte nach dem Auftauen und Zerkleinern, der Maischestandzeit, der Passiermaschine (1,2 mm und 0,6 mm Sieb- lochung) und deren Auswurf, dem Hochdruckhomogenisator, sowie der Heißfüllung tiefgefroren eingelagert, die für spätere Analysen dienen.

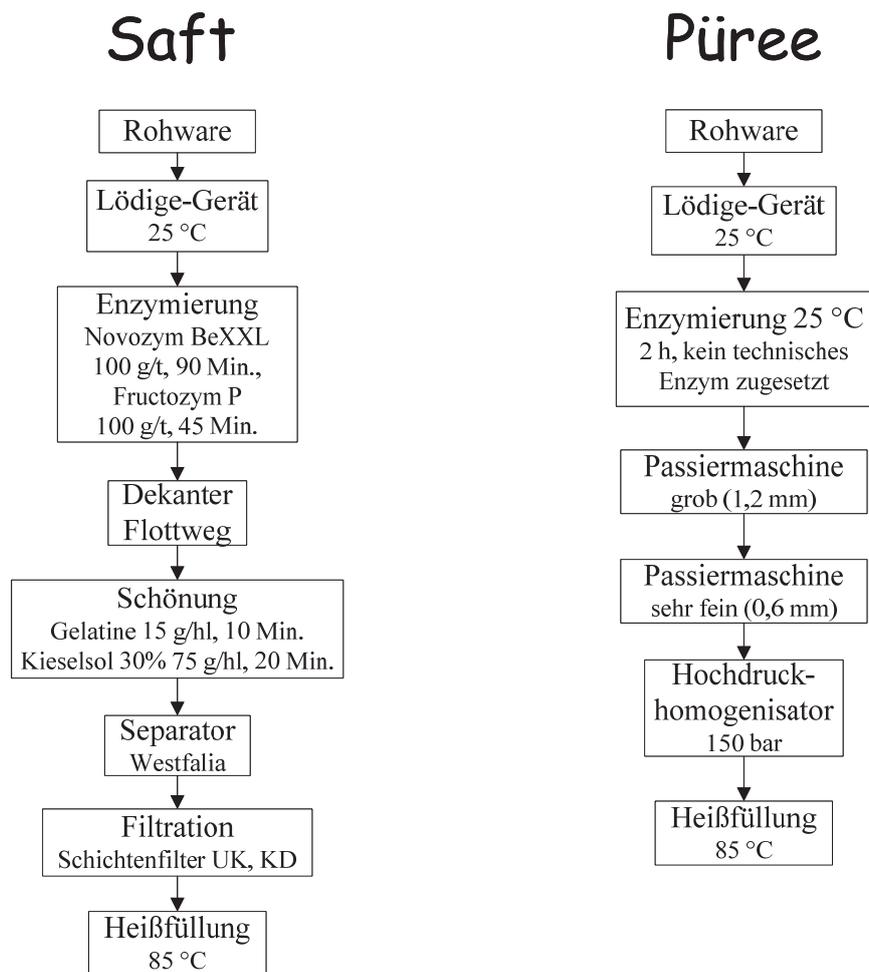


Abbildung 126: Verarbeitungsdiagramme Herstellung Erdbeersaft und –püree 2010

Zur Charakterisierung des Alterungsverhaltens wurden über die Beobachtungszeit von sechs Monaten in dynamisch erfolgenden zeitlichen Abständen Proben zur späteren Analyse aus den bei 4 °C, 20 °C und 37 °C dunkel gelagerten Braunglasflaschen bei Saft, beziehungsweise den dunkel gelagerten 370 ml Konfitüregläsern aus Weißglas entnommen und ebenso bei -20 °C tiefgefroren. Eine sensorische Bewertung der Produkte fand nicht statt.

4.12.4 Sauerkirschen 2009

Im Juli 2009 wurde aus Sauerkirschen der Region Geisenheim, Sorte Favorit, Sauerkirschsafft hergestellt (Abbildung 127).

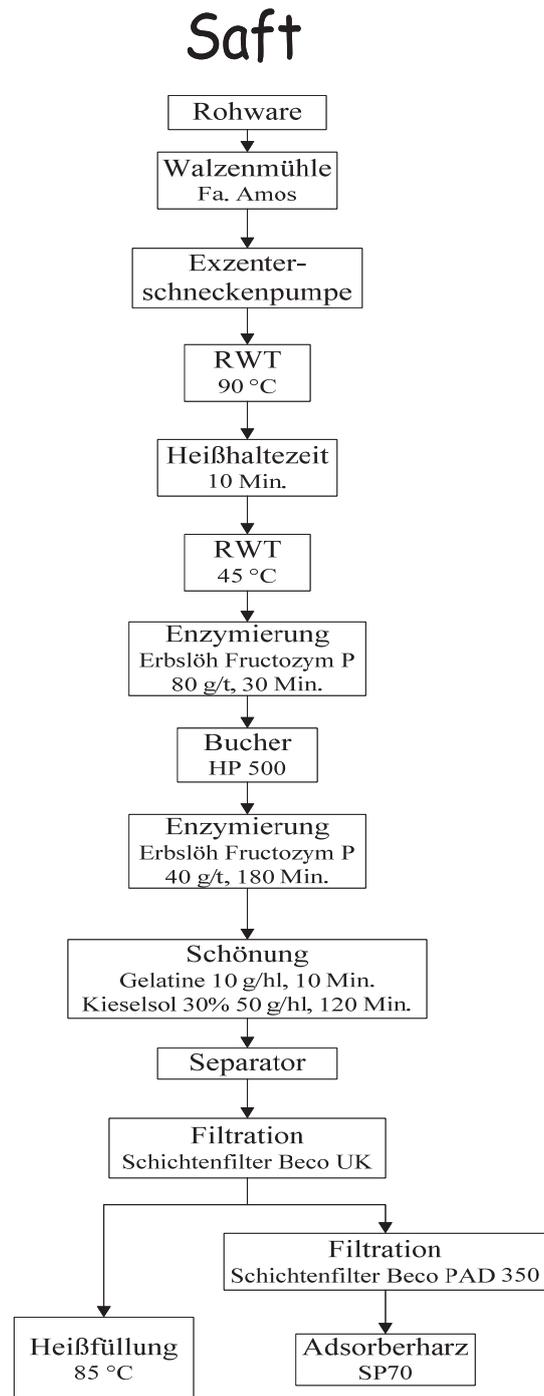


Abbildung 127: Verarbeitungsdiagramm Herstellung Sauerkirchsafft 2009

Dabei wurden ausschließlich Gebinde für später erfolgende Alterungsuntersuchungen hergestellt, sowie direkt bei der Herstellung ein phenolischer Extrakt produziert.

Der Saft der beiden bei der Produktion gefüllten 30 L Keg-Fässer wurde später für die Charakterisierung von Alterungspigmenten und zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Anthocyanen und Polysacchariden verwendet. Als Besonderheit wurde hier ein Vergleich eines Anthocyanextraktes nach Erhitzung mit dem eines sterilfiltrierten Anthocyanextraktes vorgenommen. Dabei sollten mögliche Einflüsse der Pasteurisation auf das Alterungspotential identifiziert werden. Während der Herstellung wurden Proben nach der Heißfüllung sowie nach der Sterilfiltration (Beco PAD 350, Fa. Begerow) vor Aufgabe auf die Adsorberharzsäule (Harz SP70, Fa. Resindion/Mitsubishi) zur späteren Analyse tiefgefroren eingelagert.

4.12.5 Sauerkirschen 2011

Im Juli 2011 wurden aus Sauerkirschen der Sorte Schattenmorelle jeweils Saft und Konzentrat hergestellt. Dabei wurde die Charge in zwei Teile aufgeteilt. Eine Variante wurde ohne Maischeenzymierung, die andere mit Maischeenzymierung zu beiden Produkten verarbeitet. Das Verarbeitungsschema zeigt die folgende Abbildung 128. Ziel der Untersuchung war die Erfassung möglicher Effekte der Maischeenzymierung auf die Qualität der Produkte.

Sauerkirschverarbeitung 2011

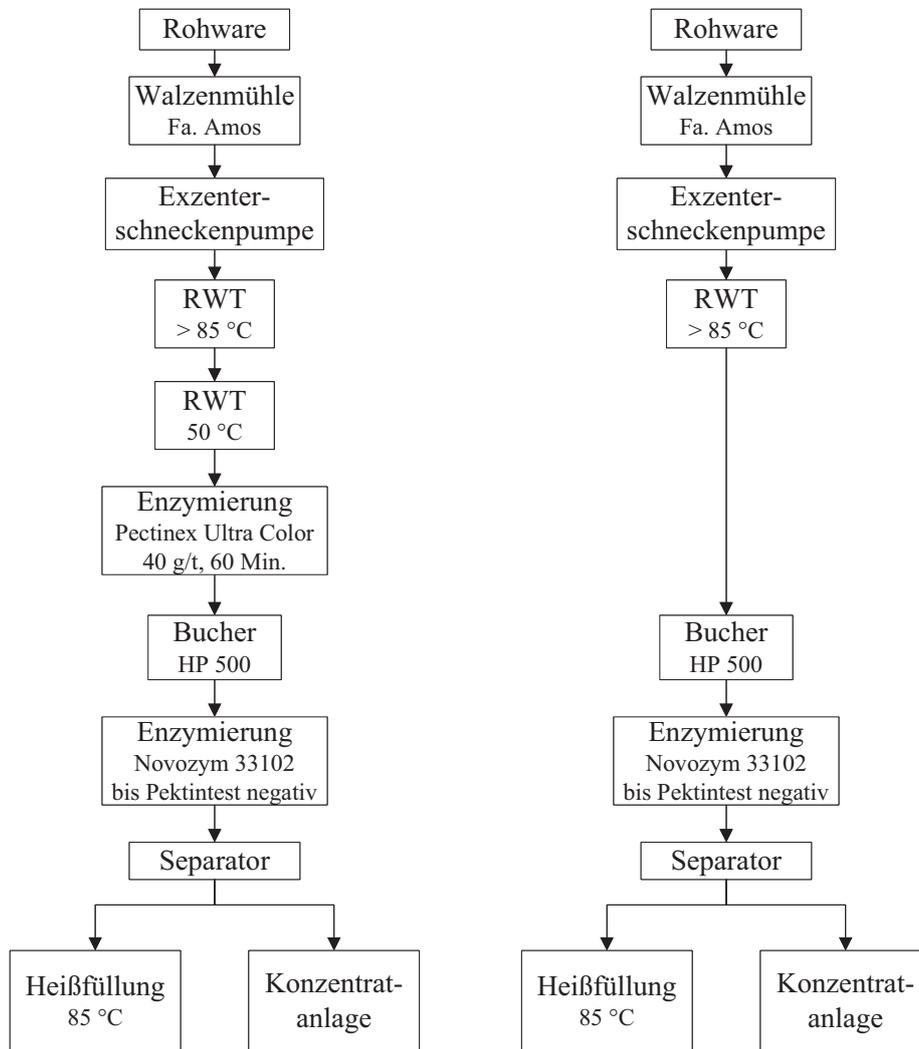


Abbildung 128: Sauerkirschverarbeitung 2011, links mit, rechts ohne Maischeenzymierung

Die heiß gefüllten Säfte wurden unmittelbar nach der Herstellung, die Konzentrate nach Rückverdünnung auf Saftstärke auf typische Qualitätsparameter untersucht.

4.12.6 Rote Trauben 2009

4.12.6.1 Accent

Am 19.10.2009 wurde roter Traubensaft aus der anthocyanreichen Rebsorte Accent (Abbildung 129) hergestellt (Dietrich et al., 2009). Diese Rebsorte zeichnet sich durch außerordentlich hohe Anthocyangehalte und Gesamtphenolgehalte aus. Für den Lagerversuch bei 20 °C wurden 36 Flaschen zu je 0,33 L gefüllt und lichtgeschützt eingelagert. Mit den späteren Ergebnissen soll die Lagerstabilität dieses Produktes charakterisiert werden.

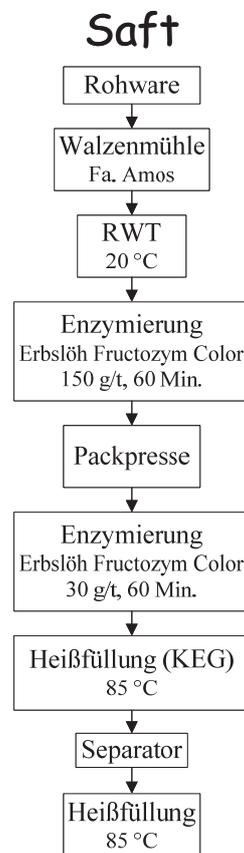


Abbildung 129: Verarbeitungsdiagramm Herstellung Traubensaft Accent 2009

Ergänzend sollen während der Lagerung auftretende Alterungspigmente charakterisiert werden.

4.12.6.2 Regent

Aus der pilztoleranten Rebsorte Regent wurde am 22.10.2009 roter Traubensaft (Abbildung 130) hergestellt.

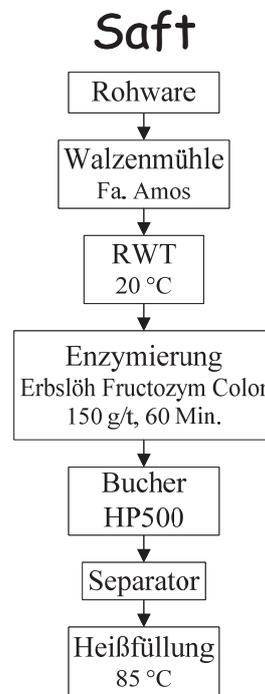


Abbildung 130: Verarbeitungsdiagramm Herstellung Traubensaft Regent 2009

Für die spätere Charakterisierung von Alterungspigmenten wurden 24 Flaschen zu je 0,7 L heiß gefüllt und bei 20 °C lichtgeschützt eingelagert.

4.13 Gewinnung von Kolloiden aus Fruchtsäften

Die Gewinnung von Kolloiden erfolgte aus frischen oder gelagerten Fruchtsäften per Ultrafiltration. Dazu wurden die Säfte über ein Sartocoon Slice System (Fa. Sartorius), vgl. Abbildung 131, filtriert. Die Membran (Flachmembran, Cutoff 10.000 Dalton, Fa. Sartorius) wird dabei vom Medium überströmt. Ein Teil des Mediums - das sogenannte Permeat - kann dabei durch die Membran fließen, der Rest bleibt im Kreislauf zurück (Retentat). Die Umwälzung des Saftes erfolgt produktschonend per Taumelkolbenpumpe. Da ausschließlich Moleküle < 10.000 Dalton die Membran passieren,

kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Kolloide im Retentatkreislauf. Diese werden mittels Citratpuffer und Wasser diafiltriert, sowie anschließend gefriergetrocknet. Das Retentat wurde aktiv im Wasserbad auf 20 °C gekühlt, um die Temperaturbelastung des Produktes und des Membransystems gering zu halten. Das entstandene Permeat wurde zur weiteren Analyse aufgefangen. Es wurden jeweils 5 L Fruchtsaft ultrafiltriert.

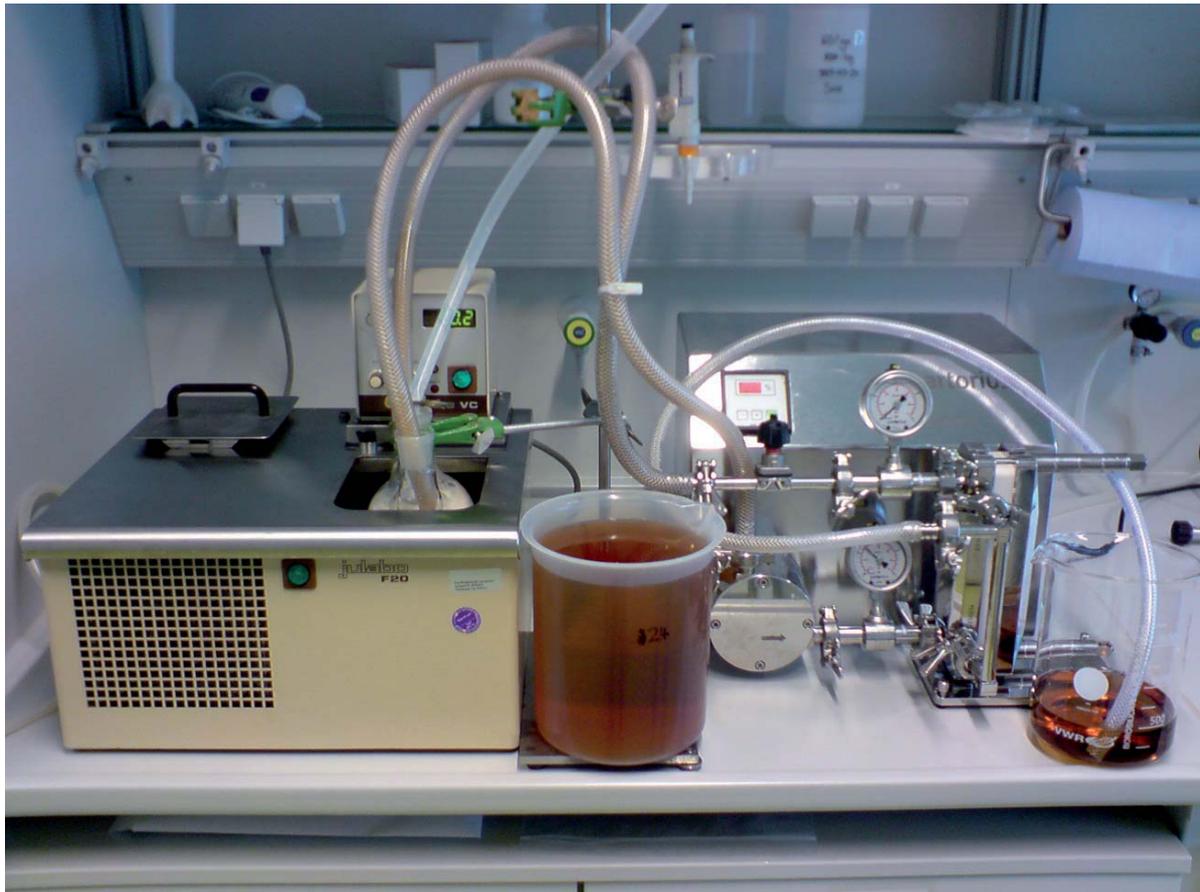


Abbildung 131: Sartocon Slice System (Fa. Sartorius) im Gebrauch

Obige Abbildung 131 zeigt den Aufbau der Apparatur. Links im Bild befindet sich das zur Temperierung verwendete Wasserbad, rechts das Sartocon Slice System, sowie das Retentat (Kolben im Wasserbad) und das Permeat (Becherglas rechts außen). Die Vorgehensweise entsprach den Vorgaben in SOP-057-4, Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung.

4.14 Gewinnung von phenolischen Extrakten aus Fruchtsäften

Aus den Fruchtsäften wurden mittels Adsorberharztechnik und anschließender Gefrier-trocknung pulverförmige phenolische Extrakte hergestellt. Dabei wurde ein spezielles Adsorberharz (SP70, Fa. Resindion/Mitsubishi, Mailand) in einer 100 x 10 cm Chromatografiesäule (BPG 100, Pharmacia) eingesetzt. Den Aufbau der Säulenappa-ratur zeigt die nachfolgende Abbildung 132.



Abbildung 132: Aufbau Adsorberharzsäule BPG 100, mit SP70 Harz

Die Aufnahme zeigt die Säule mit dem Harz, auf welches mit einer Schlauchpumpe (rechts im Bild) roter Traubensaft aufgetragen wird. Nach dem Auftragen des jeweili-gen Produktes wird die Säule mit destilliertem Wasser der dreifachen Menge des Harz-volumens gespült. Dabei werden alle nicht an das Adsorberharz gebundenen Inhaltsstof-fe ausgespült. Die Elution der gebundenen, hauptsächlich phenolischen Verbindungen,

erfolgt mit vergälltem 98 %igem Ethanol. Die Elutionsphase wird aufgefangen und der Alkohol im Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird der Extrakt gefriergetrocknet. Das angewandte Verfahren entspricht den Beschreibungen in Will et. al. (2006).

4.15 Schock-Temperaturversuch N₂ 100 °C

Ziel dieses Versuches ist die Charakterisierung der Stabilität der Farbe bei Erdbeerpüree bei Verarbeitung unter extremen Temperaturbedingungen im Vergleich zur Kontrolle. Da häufig enzymatische Effekte für den raschen Farbverlust bei Erdbeerprodukten verantwortlich gemacht werden, sollte durch einen extremen Temperatursprung bei der Verarbeitung von rollend gefrorenen Erdbeeren der Sorte Senga Sengana, die durch Fa. Firckel in Wiesbaden bezogen wurden, eine möglichst hohe Inaktivierung der Peroxidasen und Polyphenoloxidasen im Püree erzielt werden. Zu diesem Zweck wurden Erdbeeren identischer Rohware einmal konventionell und einmal unter extremen Temperaturbedingungen zu Püree verarbeitet. Bei der konventionellen Vorgehensweise wurde die Rohware auf 20 °C per Mikrowelle aufgetaut und direkt mittels Pürierstab verarbeitet. Im Versuch mit den extremen Temperaturbedingungen wurden die bei -20 °C tiefgefrorenen Erdbeeren mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gefroren, im Mörser zerkleinert und anschließend in kochendes Wasser überführt. Durch Temperaturzufuhr und Zugabe in kleinen Schritten wurde die Temperatur nahe 100 °C gehalten, sodass für das gesamte spätere Püree ein Temperatursprung von rund 300 K im Zuge der Verarbeitung angenommen werden kann. Der Versuch wurde im Labormaßstab umgesetzt. Um eine größtmögliche Vergleichbarkeit beider Produkte zu ermöglichen, wurden beide Pürees auf 5,08 °Brix eingestellt und anschließend heiß abgefüllt. Beide Produkte wurden während der Verarbeitungsstufen, am Ende der Herstellung, sowie nach vier Wochen lichtgeschützter Lagerung bei 20 °C in 370 mL Konfitüregläsern auf typische Qualitätsparameter analysiert.

4.16 Low Speed Rotary Countercurrent Chromatography (LSRCCC)

Die Low Speed Rotary Countercurrent Chromatography wurde mit einer Prototyp Durchflusszentrifuge an der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Zur Trennung wurden 20 g des phenolischen Extraktes aus Erdbeersaft 2010, welcher vor Gewinnung des Extraktes sechs Monate bei 20 °C gelagert wurde, eingesetzt.

Geräte und Chemikalien

Tertbutylmethylether (Fa. Merck); n-Butanol (Fa. Merck); Acetonitril (Fa. Merck); Trifluoressigsäure (Fa. Merck)

Phasenmischung: 200 mL Tertbutylmethylether, 600 mL n-Butanol, 200 mL Acetonitril, 1000 mL bidest. Wasser, 2000 µL Trifluoressigsäure

Mobile Phase: Bildet sich im Scheidetrichter unten nach Schütteln der zuvor genannten Mischung, polar.

Stationäre Phase: Bildet sich im Scheidetrichter oben nach Schütteln der oben genannten Mischung, unpolar.

LSRCCC Anlage: Knauer HPLC Pumpe 64, „convoluted“ PTFE Schlauch 107 m x 8,5 mm, Knauer Variable Wavelength Monitor UV-Detektor, ABB Goertz SE 120 Schreiber,

Trennsystem: Prototyp Durchflusszentrifuge, Coil-Länge 48,5 cm, Coilvolumen 5500 ml

Fraktionssammler: Pharmacia LKB SuperFrac

Probenvorbereitung

Es wurden 20 g des oben genannten phenolischen Extraktes eingewogen und mit je 100 mL polarer und unpolarer Phase versetzt und in diesem Gemisch gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit einem 615 ¼ Faltenfilter filtriert und in die vorbereitete LSRCCC Anlage unter Verwendung von Spritzen eingeführt.

LSRCCC-Bedingungen

Flussrate:	30 mL/Min.
Injektionsvolumen:	200 mL
Drehzahl:	120 U/Min.
Integratorvorschub:	3 cm/h

Die Trennung in der CCC folgt dem Nernst'schen Verteilungsgesetz. Dieses beschreibt die Verteilung von Substanzen zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen. Die stationäre Phase (unpolar) verbleibt dabei in der Trennsäule (Coil), die mobile Phase (polar) wird durch das System gepumpt und die entstehenden Fraktionen per Fraktionssammler aufgefangen. Bei der LSRCCC ist aufgrund der Rotation um die horizontale Achse und der fehlenden Planetarbewegung des Coils das Prinzip des hydrodynamischen Gleichgewichtes für die Trennung maßgeblich. Die Einteilung der Fraktionen erfolgte durch Auftragen der Inhalte der Fraktionssammelgefäße auf DC-Platten und Betrachtung der Platten bei 254 nm, 366 nm, sowie nach Anisaldehyd-Reaktion.

4.17 Mathematische Berechnungen

Zur Auswertung der Ergebnisse diente Microsoft Excel 2002 und höher. Alle Berechnungen wurden unter Berücksichtigung von Standardabweichung und prozentualem Fehler bei der Doppelbestimmung vorgenommen. Der maximale prozentuale Fehler wurde bei 10 % festgelegt. Bei Überschreiten des Grenzwertes wurde eine dritte Bestimmung des betroffenen Parameters durchgeführt und die Ergebnisse erneut auf die genannten Güteparameter geprüft, sowie Ausreißer eliminiert.

4.18 Multivariate Verfahren, Chemometrie

Hauptkomponentenanalysen wurden unter Verwendung der mathematischen Software Solo/Pls-Toolbox, Fa. Eigenvector Research, durchgeführt. Die Software erlaubt eine integrierte Datenvorbehandlung auf Basis der jeweiligen Anforderungen (automatische

Skalierung, Mittelwertzentrierung, etc.) und bietet umfangreiche Konfigurationsmöglichkeiten. Das Programm Solo kann auf jedem PC mit einem Windows Betriebssystem verwendet werden. Die Pls-Toolbox ist ein Interface für Matlab (Fa. The Mathworks), welches ausschließlich in Kombination mit Matlab, entweder unter Windows oder Linux, verwendet werden kann. Datenaustausch von und nach Excel ist in allen Versionen möglich.

4.19 Statistische Versuchsplanung

Im Rahmen der statistischen Versuchsplanung soll mit möglichst wenigen Versuchen der Wirkzusammenhang zwischen Einflussfaktoren (unabhängigen Variablen) und Zielgrößen (abhängigen Variablen) ermittelt werden. Im Gegensatz zur klassischen Vorgehensweise, mit jeder Versuchsreihe nur einen Faktor, zum Beispiel die Temperatur, zu variieren, werden bei der statistischen Versuchsplanung mehrere Faktoren gleichzeitig variiert.

Anhand der Anzahl und der Art (nominal, qualitativ, quantitativ etc.) der zu untersuchenden Faktoren, eventuell bestehender Informationen über einzelne Zusammenhänge, sowie unter Berücksichtigung der gewünschten Genauigkeit der Aussagen wird ein Versuchsplan erstellt, der die erforderlichen Versuche ausweist.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Response-Surface-Versuchsplan erstellt und durchgeführt. Dieser erlaubt die Identifizierung tatsächlich relevanter Variablen und zeigt den Zusammenhang zwischen den wenigen relevanten Variablen und den Zielgrößen auf, welche anschließend im Detail untersucht werden können.

Der Versuchsplan umfasst die Zusätze an Carboxymethylcellulose, Pektinsäure, Vitamin C und fruchteigenen Kolloiden in je zwei möglichen Konzentrationen (2468 mg/L Saft B, 3668 mg/L Saft C). Das Schema folgt dabei der Vorgabe 2^3 . Das ergibt acht verschiedene Kombinationen der beiden Konzentrationen 0 (ohne Zusatz des Stoffes) und 200 (mit relativ hohem Zusatz des Stoffes) je Variante. Als Varianten dienen unveränderter Erdbeermuttersaft und mit fruchteigenen Kolloiden angereicherter Erdbeermuttersaft. Dies ergibt 16 Kombinationen. Ergänzend zu diesen Eckpunkten wur-



den die sogenannten Center Points, welche die theoretische Mitte der möglichen Kombinationen definieren, festgelegt. Sie werden jeweils doppelt durchgeführt und weisen als einzige die Konzentration 100 (mittlere Dosage) auf. Den Versuchsplan zeigt die nachfolgende Tabelle. Alle Angaben erfolgen in mg/L Endkonzentration im Muttersaft.

Tabelle 115: Versuchsplan der statistischen Versuchsplanung

Erdbeersaft	Proben-ID	Pektinsäure	CMC	Vitamin C
B	DE10	0	0	0
	DE11	200	0	0
	DE12	0	200	0
	DE13	0	0	200
	DE14	200	200	0
	DE15	200	0	200
	DE16	0	200	200
	DE17	200	200	200
	DE18	100	100	100
	DE18	100	100	100
C	DE20	0	0	0
	DE21	200	0	0
	DE22	0	200	0
	DE23	0	0	200
	DE24	200	200	0
	DE25	200	0	200
	DE26	0	200	200
	DE27	200	200	200
	DE28	100	100	100
	DE28	100	100	100

Der vorgestellte Versuchsplan wurde durchgeführt und als Ergebnis die photometrische Absorption der gelagerten Erdbeersäfte bei 520 nm erfasst. Die Auswertung der Daten erfolgte unter Verwendung der Matlab-Toolbox MULTIREG, geschrieben in Matlab von Riccardo Leardi, Professor am Department of Pharmaceutical and Food Chemistry and Technology an der Universität Genua, Italien. Anhand der Messergebnisse in den Center Points wurde das erstellte Modell anschließend auf Gültigkeit überprüft. Weiterführende Informationen rund um das Thema statistische Versuchsplanung bieten Eriksson et. al. (2000).

5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Optimierung der Verarbeitung von roten Früchten zu Produkten mit möglichst hohem Pigmentanteil und hoher Pigmentstabilität. Dabei sollte der Einfluss der Enzymierung während der Verarbeitung bezüglich des Endproduktes, sowie der Einfluss der Verarbeitung selbst bezüglich der Lagerstabilität, charakterisiert werden. Während der Lagerung von Produkten entstehende Alterungspigmente sollten charakterisiert und möglichst identifiziert werden. Darüber hinaus sollten mögliche Wechselwirkungen von Anthocyanen mit kolloidalen Bestandteilen von Fruchtsäften überprüft werden und die Art der Wechselwirkung charakterisiert werden.

In einer Versuchsreihe wurde im Labormaßstab überprüft, welchen Einfluss die Enzymierungstemperatur auf die spätere Qualität von Erdbeerpüree hat. Dort konnte gezeigt werden, dass der Einfluss nativer Fruchtenzyme bei Raumtemperatur ausreicht, um ein sensorisch ansprechendes, einwandfreies Produkt herzustellen.

Ein Vergleich der Erdbeerverarbeitungen im Technikumsmaßstab 2009 und 2010 zu Saft konnte zeigen, dass die Alterung der Säfte der Sorten Korona und Senga Sengana ähnlich schnell erfolgte. Die Verarbeitung mittels Dekantertechnologie im Jahr 2010 führte jedoch zu starken Pigmentverlusten gegenüber der Bucherpresse im Jahr 2009. Bei den Erdbeerpürees beider Jahre war die Kinetik der Produktalterung vergleichbar.

Die Charakterisierung und Identifizierung von Alterungspigmenten erfolgte durch Gewinnung phenolischer Extrakte aus bei verschiedenen Temperaturen gelagerten Fruchtsäften. Anhand von Daten aus der Literatur konnten beschriebene Alterungspigmente identifiziert werden, unbekannte Verbindungen könnten in weiteren Untersuchungen per NMR-Analyse aufgeklärt werden.

Zur Aufklärung von potentiellen Wechselwirkungen von Anthocyanen mit kolloidalen Verbindungen in Fruchtsäften wurden Kolloide aus frischen und gelagerten Säften isoliert und auf die Zusammensetzung an Zuckerbausteinen sowie Anthocyanen analysiert. Zusätzlich erfolgte eine Erfassung der gebundenen Metalle. Die Verteilung der Zuckerbausteine erlaubte dabei eine Unterscheidung der verschiedenen Fruchtarten, sowie

Rückschlüsse auf die Anteile verschiedener Bestandteile von Pektin. Die Veränderung der Zusammensetzung der an die Kolloide gebundenen Metalle konnte über die Lagerung beobachtet werden und die Kolloide konnten anhand der Metallzusammensetzung unterschieden werden.

Die direkte Bestimmung von Anthocyanen in den Kolloiden ermöglichte die Detektion fruchtartspezifischer Anthocyane. Diese originären Anthocyane lassen darauf schließen, dass teilweise eine lockere Wechselwirkung, möglicherweise auf Basis von van-der-Waals Kräften, vorliegt. Denkbar wäre auch eine Art Selbst-Mikroverkapselung der Anthocyane mit den langkettigen Anteilen des Pektins. Es konnte gezeigt werden, dass diese Wechselwirkungen offenbar keinen Beitrag zur Verbesserung der Farbstabilität in roten Fruchtsäften leisten. Der Einsatz fruchteigener Kolloide zur Farbstabilisierung in Erdbeersaft führte darüber hinaus zu Farbverlust im Vergleich zur Kontrolle. Die bestehenden Wechselwirkungen teilten sich außerdem in verschiedene Molekulargewichtsklassen auf. Die Charakterisierung der hochmolekularen Anteile aus Brombeer- und Erdbeersaftkolloiden offenbarte rote Pigmente in diesen Fraktionen, jedoch konnten diese nicht identifiziert werden. Die gefundenen Konzentrationen zeigten, dass der Hauptanteil der Anthocyane in Verbindungen mit Molekülen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht unter 10.000 Dalton vorlag.

Die erzielten Ergebnisse können als Grundlage für weitere Untersuchungen verwendet werden. Dabei könnten bisher nicht identifizierte Alterungspigmente, sowie Kombinationen von Anthocyanen mit niedermolekularen Polymerverbindungen einschließlich der Art der Bindung aufgeklärt werden. Die Erkenntnisse im Bereich der Verarbeitungstechnologie können in der Praxis verwendet werden, um mit geringen Kosten und effizienten Verfahren hochwertige Produkte mit ansprechender Farbe herzustellen, die zusätzlich eine gute Farbstabilität aufweisen.

Abstract

The aim of this thesis was the optimization of the processing of red fruits to products with high pigment concentration and colour stability. The influence of enzymatic treatments during processing steps, as well as the influence of the processing itself on storage stability should be characterized. Pigments created during storage should also be characterized and - if possible - identified. Furthermore, possible interactions of anthocyanins and hydrocolloids of fruit juices and the kind of interaction was attempted to be characterized. The influence of the temperature during enzymatic treatment on the later product quality of strawberry puree was examined in an experiment at laboratory scale. Results showed that the influence of natural fruit enzymes at room temperature is sufficient to create an appealing, flawless product.

A comparison of the processing of strawberries to juice in the years 2009 and 2010 showed comparable ageing of the obtained juices of the varieties 'Korona' and 'Senga Sengana'. The processing by the use of decanter technology in 2010 resulted in a high pigment loss compared to the use of a horizontal Bucher press in 2009. The obsolescence rates of strawberry puree of both years were well comparable.

Characterization and identification of ageing pigments was performed through creation of phenolic extracts from fruit juices stored at different temperatures. By comparison with literature data, already known ageing pigments were identified.

The sugars and sugar acids composition of hydrocolloids isolated from fresh and stored juices was determined in order to characterize potential interactions of anthocyanins and hydrocolloidal substances. Additionally, the metal composition of the colloids was analyzed. The distribution of monosaccharides allowed the identification of the different fruit species, as well as to draw conclusions from the composition of fragments of pectin. Changes in the metal composition bound to colloids during storage were observed and the composition itself allowed the differentiation of the colloids.

The direct analysis of anthocyanins in hydrocolloids led to detection of fruit specific anthocyanins. As a result, these genuine anthocyanins may be bound as a kind of weak interaction, possibly van-der-Waals forces. Also, some kind of self-microencapsulation



of anthocyanins with the long chains of pectin could be possible. Results showed that these interactions did not increase colour stability in red fruit juices. The use of fruit juice colloids for colour stabilization in strawberry juice led to colour loss compared to the untreated juice. The interactions were observed in different molecular weight classes.

Characterisation of high molecular fractions isolated from blackberry and strawberry colloids showed red pigments, but these pigments could not be identified. The detected concentrations showed that the major part of the anthocyanins was found to be bound to molecules with an average molecular weight below 10.000 Dalton.

The results of this work can be used as a basis for further investigations. Unidentified ageing pigments could possibly be identified, as well as combinations of anthocyanins and low molecular weight polymeric substances including the type of interaction. The findings in processing technology could be useful in the fruit juice industry to create high value products with desirable colour and colour stability by efficient processes at low cost.

6 Literaturverzeichnis

Aaby K, Ekeberg D, Skrede G: Characterization of Phenolic Compounds in Strawberry (*Fragaria x ananassa*) Fruits by Different HPLC Detectors and Contribution of Individual Compounds to Total Antioxidant Capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**, 4395-4406 (2007a)

Aaby K, Wrolstad RE, Ekeberg D, Skrede G: Polyphenol Composition and Antioxidant Activity in Strawberry Purees; Impact of Achene Level and Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**, 5156-5166 (2007b)

Aguilera-Carbo A, Augur C, Prado-Barragan LA, Favela-Torres E, Aguilar CN: Microbial production of ellagic acid and biodegradation of ellagitannins. *Applied Microbiology and Biotechnology* **78**, 189-199 (2008)

Archer SA: Pectolytic enzymes and degradation of pectin associated with breakdown of sulphited strawberries. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **30**, 692-703 (1979)

Asenstorfer RE, Markides AJ, Iland PG, Jones GP: Formation of Vitisin A during red wine fermentation and maturation. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **9**, 40-46 (2003)

Bakker J, Bridle P: Strawberry juice colour: The effect of sulphur dioxide and EDTA on the stability of anthocyanins. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **60**, 477-481 (1992)

Bakker J, Bridle P, Bellworthy SJ: Strawberry Juice Colour: A Study of the Quantitative and Qualitative Pigment Composition of Juices from 39 Genotypes. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **64**, 31-37 (1994)

Bakker J, Bridle P, Koopman A: Strawberry juice colour: The effect of some processing variables on the stability of anthocyanins. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **60**, 471-476 (1992)

Bakowska A, Kucharska AZ, Oszmianski J: The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex. *Food Chemistry* **81**, 349-355 (2003)

Bonerz D, Würth K, Patz C-D, Dietrich H: Der Monomerindex: Eine schnelle und kostengünstige Methode zur Bestimmung von Anthocyanen und Anthocyanaddukten in Buntsäften, Nektaren, Konzentraten und Rotweinen. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* **102**, 195-201 (2006)



Bonerz D: Alterungsvorgänge der Anthocyane in Sauerkirsch-, Erdbeer- und Holundersäften und –konzentraten im Hinblick auf die Saftqualität und Festlegung des Mindesthaltbarkeitsdatums. Dissertation, Forschungsanstalt Geisenheim, Universität Frankfurt am Main. Tönning: Der Andere Verlag. (2007)

Burin VM, Rossa PN, Ferreira-Lima NE, Hillmann MCR, Boirdignon-Luiz MT: Anthocyanins: optimisation of extraction from Cabernet Sauvignon grapes, microcapsulation and stability in soft drink. *International Journal of Food Science and Technology* **46**, 186-193 (2011)

Cabrita L, Fossen T, Andersen OM: Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions. *Food Chemistry* **68**, 101-107 (2000)

Cao G, Alessio HM, Cutler RG: Oxygen-radical absorbance capacity assay for antioxidants. *Free Radical Biology and Medicine* **14**, 303-311 (1993)

Chen WP, Wrolstad RE: A note on the influence of acetaldehyde on colour of strawberry juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **31**, 667-669 (1980)

Chisari M, Barbagallo RN, Spagna G: Characterization of Polyphenol Oxidase and Peroxidase and Influence on Browning of Cold Stored Strawberry Fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**, 3469-3476 (2007)

Clifford MN: Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **80**, 1063-1072 (2000)

Danilewicz JC: Review of Reaction Mechanisms of Oxygen and Proposed Intermediate Reduction Products in Wine: Central Role of Iron and Copper. *American Journal of Enology and Viticulture* **54:2**, 73-85 (2003)

Danilewicz JC, Wallbridge PJ: Further Studies on the Mechanism of Interaction of Polyphenols, Oxygen, and Sulfite in Wine. *American Journal of Enology and Viticulture* **61:2**, 166-175 (2010)

Darvill A, O'Neill M, York W: Rhamnogalacturonan I, Complex Carbohydrate Research Center, University of Georgia, schematische Abbildung auf der Homepage <http://www.crcr.uga.edu/~mao/rg1/rg1.jpg>

Davalos A, Gomez-Cordoves C, Bartolome B: Extending Applicability of the Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC-Fluorescein) Assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 48-54 (2004)

Davies AJ, Mazza G: Copigmentation of simple and acylated anthocyanins with colorless phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **41**, 716-720 (1993)



De Ancos BD, Ibanez E, Reglero G, Cano MP: Frozen storage effects on anthocyanins and volatile compounds of raspberry fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**, 873-879 (2000)

De los Angeles Serradell M, Rozenfeld PA, Martinez GA, Civello PM, Chaves AR, Anon MC: Polyphenoloxidase activity from strawberry fruit (*Fragaria x ananassa*, Duch., cv. Selva): characterization and partial purification. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **80**, 1421-1427 (2000)

Dennis C, Davis RP, Harris JE: The relative importance of fungi in the breakdown of commercial samples of sulphited strawberries. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **30**, 959-973 (1979)

Dietrich H, Fröhling B, Hofmann D, Rühl E, Will F: Herstellung von roten Traubensäften und Anthocyanextrakten aus dem Trester anthocyanreicher Traubensorten. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* **105**, 695-702 (2009)

Dietrich H, Ludwig M, Thielen C, Will F: Veränderung von Anthocyanen bei der Konzentrierung von Buntsäften. *Flüssiges Obst* **77/6**, 239-246 (2010)

Dugo P, Mondello L, Errante G, Zappia G, Dugo G: Identification of Anthocyanins in Berries by Narrow-Bore High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**, 3987-3992 (2001)

Erlandson JA, Wrolstad RE: Degradation of anthocyanins at limited water concentration. *Journal of Food Science* **37**, 592-595 (1972)

Eriksson L, Johansson E, Kettaneh-Wold N, Wikström C, Wold S: *Design of Experiments: Principles and Applications*. Umetrics Academy, Stockholm, ISBN 91-973730-4-4, 425 pages (2000)

Felgines C, Texier O, Besson C, Fraisse D, Lamaison JL, Rémésy C: Blackberry Anthocyanins Are Slightly Bioavailable in Rats. *Nutrient Metabolism – Journal of Nutrition* **132**, 1249-1253 (2002)

Francis FJ, Markakis PC: Food Colorants: Anthocyanins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **28 (4)**, 273-314 (1989)

Fügel R, Carle R, Schieber A: A novel approach to quality and authenticity control of fruit products using fractionation and characterization of cell wall polysaccharides. *Food Chemistry* **87**, 141-150 (2004)

Garzon GA: The stability of pelargonidin-based anthocyanins in natural and model systems. Dissertation, Oregon State Universität, Corvallis, Oregon (1998)



Garzon GA, Wrolstad RE: Comparison of the Stability of Pelargonidin-based Anthocyanins in Strawberry Juice and Concentrate. Journal of Food Science **67**, 1288-1299 (2002)

Giusti MM, Wrolstad RE: Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. Current Protocols in Food Analytical Chemistry, Unit F1.2, John Wiley & Sons (2001)

Gössinger M, Mayer F, Radocha N, Höfler M, Boner A, Groll E, Nosoko E, Bauer E, Berghofer E: Consumer's Color Acceptance Of Strawberry Nectars From Puree. Journal of Sensory Studies **24**, 78-92 (2009a)

Gössinger M, Ullram T, Hermes M, Wendelin S, Berghold S, Halbwirth H, Stich K, Berghofer E: Effects of pre-freezing, puree content and pasteurization regime on colour stability of strawberry nectar made from puree. Journal of the Science of Food and Agriculture **89**, 144-149 (2009b)

Gössinger M, Hermes M, Ullram T, Wendelin S, Berghold S, Halbwirth H, Stich K, Berghofer E: Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Farbstabilität von fruchtfleischhaltigem Erdbeernektar. Mitteilungen Klosterneuburg **59**, 37-46 (2009c)

Gössinger M, Koch C, Wendelin S, Kickenweiz M, Stich K, Vogl K: Einfluss von Sorte, Reifegrad und Erntezeitpunkt auf die Farbstabilität von fruchtfleischhaltigem Erdbeernektar. Mitteilungen Klosterneuburg **60**, 420-427 (2010)

Hager TJ, Howard LR, Prior RL: Processing and Storage Effects on Monomeric Anthocyanins, Percent Polymeric Color, and Antioxidant Capacity of Processed Blackberry Products. Journal of Agricultural and Food Chemistry **56**, 689-695 (2008)

Hartmann A, Patz CD, Andlauer W, Dietrich H, Ludwig M: Influence of Processing on Quality Parameters of Strawberries. Journal of Agricultural and Food Chemistry **56**, 9484-9489 (2008)

*Hillebrand S, Schwartz M, Winterhalter P: Characterization of Anthocyanins and Pyranoanthocyanins from Blood Orange [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck] Juice. Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 7331-7338 (2005)

Hofmann C: Einfluss des Auftauvorgangs auf die Qualität von Beerenobst. Bachelor Thesis, University of Applied Sciences RheinMain (2011)

Huang D, Ou B, Hampsch-Woodill M, Flanagan JA, Deemer EK: Development and Validation of Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay for Lipophilic Antioxidants Using Randomly Methylated β -Cyclodextrin as the Solubility Enhancer. Journal of Agricultural and Food Chemistry **50**, 1815-1821 (2002a)



Huang D, Ou B, Hampsch-Woodill M, Flanagan JA, Prior RL: High-Throughput Assay of Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) Using a Multichannel Liquid Handling System Coupled with a Microplate Fluorescence Reader in 96-Well Format. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**, 4437-4444 (2002b)

Josuttis M, Hofmann D, Patz CD, Dietrich H: Testsysteme zur Messung von antioxidativen Inhaltsstoffen: Anwendung, Möglichkeiten und Grenzen – ein Methodenvergleich. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* **106**, 254-262 (2010)

Kaul R: Pflanzliche Procyanidine – Vorkommen, Klassifikation und pharmakologische Wirkungen. *Pharmazie in unserer Zeit* **25**, 175-185 (1996)

Kearsley MW, Rodriguez N: The stability and use of natural colours in foods: Anthocyanin, β -carotene and riboflavin. *International Journal of Food Science and Technology* **16**, 421-431 (1981)

Kern M, Haag R, Dietrich H, Wucherpfennig K: Pektinsäure: Ersatz für die Blauschönung? *Weinwirtschaft Technik* **128**, (2) 22-25, (3) 20-21 (1992)

Lewis CE, Walker JRL, Lancaster JE: Effect of polysaccharides on the colour of anthocyanins. *Food Chemistry* **54**, 315-319 (1995)

Lopes da Silva JA, Rao MA: Pectins: Structure, Functionality and Uses. In: *Food Polysaccharides and Their Applications – Second Edition*, Stephen AM, Phillips GO, Williams PA (Hrsg.). Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, pp 353-412 (2006)

Lopez-Serrano M, Barcelo AR: Peroxidase in unripe and processing-ripe strawberries. *Food Chemistry* **52**, 157-160 (1994)

Mazza G, Fukumoto L, Delaquis P, Girard B, Ewert B: Anthocyanins, phenolics and color of Cabernet Franc, Merlot and Pinot Noir wines from British Columbia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**, 4009-4017 (1999)

Mazza G, Miniati E: *Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains*. CRC Press, Boca Raton, Florida (1993)

Määtä-Riihinen KR, Kamal-Eldin A, Törrönen AR: Identification and Quantification of Phenolic Compounds in Berries of *Fragaria* and *Rubus* Species (Family Rosaceae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, 6178-6187 (2004)

McCann D, Barrett A, Cooper A, Crumpler D, Dalen L, Grimshaw K, Kitchin E, Lok K, Porteous L, Prince E, Sonuga-Barke E, O Warner J, Stevenson J: Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. *The Lancet*, 370 (9598), 1560-1567 (2007)

McGhie TK, Walton MC: The bioavailability and absorption of anthocyanins: Towards a better understanding. *Molecular Nutrition and Food Research* **51**, 702–713 (2007)

Meschter EE: Fruit Color Loss, Effects of Carbohydrates and Other Factors on Strawberry Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1**, 574-579 (1953)

Miller NJ, Rice-Evans C, Davies MJ, Gopinathan V, Milner A: A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clinical Science* **84**, 407-412 (1993)

Monagas M, Bartolome B, Gomez-Cordoves C: Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **45**, 85-118 (2005)

Oszmianski J, Wojdylo A: Comparative study of phenolic content and antioxidant activity of strawberry puree, clear, and cloudy juices. *European Food Research and Technology* **228**, 623-631 (2009a)

Oszmianski J, Wojdylo A, Kolinak J: Effect of L-Ascorbic acid, sugar, pectin and freeze-thaw treatment on polyphenol content of frozen strawberries. *LWT-Food Science and Technology* **42**, 581-586 (2009b)

Ou B, Hampsch-Woodill M, Prior RL: Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**, 4619-4626 (2001)

Ou B, Hampsch-Woodill M, Flanagan J, Deemer EK, Prior RL, Huang D: Novel Fluorometric Assay for Hydroxyl Radical Prevention Capacity Using Fluorescein as the Probe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**, 2772-2777 (2002)

Quast P: Beitrag zur Charakterisierung anthocyanhaltiger Alterungsprodukte in Buntsäften. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Göttingen: Cuvillier Verlag (2008)

Rwabahizi S, Wrolstad RE: Effects of Mold Contamination and Ultrafiltration on the Color Stability of Strawberry Juice and Concentrate. *Journal of Food Science* **53**, 857-861 (1988)

Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine* **26**, 1231-1237 (1999)



Shikov V, Kammerer DR, Mihalev K, Mollov P, Carle R: Heat Stability of Strawberry Anthocyanins in Model Solutions Containing Natural Copigments Extracted from Rose (*Rosa damascena* Mill.) Petals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **56**, 8521-8526 (2008)

Singleton V.L. and Rossi JA: Colorimetry of total phenolics with Phoshotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture* **16**, 144-158 (1965)

Singleton VL, Orthofer R, Lamuela-Raventós RM: Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent, In: *Methods in Enzymology, Oxidants and Antioxidants Part A*, Packer L (Ed.), Academic Press **299**, 152-177 (1999)

Skrede G, Wrolstad RE, Lea P, Enersen G: Color stability of strawberry and blackcurrant syrups. *Journal of Food Science* **57**, 172-177 (1992)

Steinfeld A: Elementscreening mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) in Obst und Gemüse - Einfluss der Verarbeitung. Abschlussarbeit 1. Staatsexamen, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (2011)

Stintzing FC, Carle R: Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. *Trends in Food Science and Technology* **15**, 19–38 (2004)

Tsao CS: An overview of ascorbic acid chemistry and biochemistry, In: *Vitamin C in Health and Disease*, Packer L und Fuchs J (Eds.), Verlag Marcel Dekker Inc. (1997)

Von Elbe JH, Schwartz SJ: Colorants. In: *Food Chemistry*, 3rd Edition, Fennema OW (Ed.), Verlag Marcel Dekker, New York. 651-672 (1996)

Wade P: The insoluble cell wall polysaccharides of strawberries during the later stages of ripening and after preservation and storage under commercial conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **15**, 51-56 (1964)

Wang H, Nair MG, Iezzoni A, Strasburg GM, Booren AM, Gray JI: Quantification and Characterization of Anthocyanins in Balaton Tart Cherries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **45**, 2556-2560 (1997)

Wargalla H: Farbe, geräteunabhängig: Eine Einführung in das Lab-Farbmodell. Publisher **1999** (2), 18-19 (1999)

Wesche-Ebeling P, Montgomery MW: Strawberry Polyphenoloxidase: Its Role in Anthocyanin Degradation. *Journal of Food Science* **55**, 731-734 (1990)

Wightman JD, Wrolstad RE: Beta-glucosidase Activity in Juice-Processing Enzymes Based on Anthocyanin Analysis. *Journal of Food Science* **61**, 544-548 (1996)



Will F, Ludwig M, Bonerz D, Dietrich H: Anthocyanins in Sour-Cherry Juices and Nectars - Influence of Processing Steps and Presence of Ageing Pigments. Fruit Processing 17, 262-268 (2007)

Will F, Olk M, Hopf I, Dietrich H: Charakterisierung von Polyphenolextrakten aus Apfelsaft. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 102, 297-302 (2006)

Wrolstad RE: Anthocyanins. In: Natural Food Colorants. Science and Technology. Francis FJ and Lauro GJ (Eds.). Marcel Dekker, Inc., NY., chapter 11, pp 237-252 (2000)

Wrolstad RE, Lee DD, Poesi-Langston MS: Effect of microwave blanching on the color and composition of strawberry concentrate. Journal of Food Science 45, 1573-1577 (1980)

Wu X, Gu L, Prior RL, McKay S: Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of Ribes, Aronia, and Sambucus and their antioxidant capacity. Journal of Agricultural and Food Chemistry 52, 7846-7856 (2004)

Wu X, Prior RL: Systematic Identification and Characterization of Anthocyanins by HPLC-ESI-MS/MS in Common Foods in the United States: Fruits and Berries. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53, 2589-2599 (2005)

*Würth K: Untersuchung von Alterungsvorgängen phenolischer Inhaltsstoffe im Hinblick auf die Saftqualität und Festlegung des Mindesthaltbarkeitsdatums von roten Trauben (*Vitis Vinifera*) sowie Saft und Konzentrat der schwarzen Johannisbeere (*Ribes nigrum* L.) und der Aroniabeere (*Aronia melanocarpa*). Dissertation, Forschungsanstalt Geisenheim, Universität Kaiserslautern, Tönning: Der Andere Verlag. (2007)*

Würth K, Bonerz D, Will F, Patz C-D, Quast P, Hillebrand S, Winterhalter P, Dietrich H: Anthocyanalterung in Säften und Konzentraten der schwarzen Johannisbeere – Teil 1: Kinetik der Abnahme von Anthocyanen bei der Lagerung. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 105, 176-182 (2009a)

Würth K, Bonerz D, Will F, Patz C-D, Quast P, Hillebrand S, Winterhalter P, Dietrich H: Anthocyanalterung in Säften und Konzentraten der schwarzen Johannisbeere – Teil 2: Zusammensetzung anthocyanhaltiger polymerer Strukturen und deren Veränderung während der Herstellung und Lagerung. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 105, 237-244 (2009b)

Xiong S, Melton LD, Eastel AJ, Siew D: Stability and Antioxidant Activity of Black Currant Anthocyanins in Solution and Encapsulated in Glucan Gel. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54, 6201-6208 (2006)



Literaturverzeichnis

Yoshitama K, Ishikura N, Fuleki T, Nakamura S: Effect on anthocyanin, flavonol co-pigmentation and pH on the color of the berries of *Ampelopsis brevipedunculata*. *Journal of Plant Physiology* **139**, 513-518 (1992)

Zabetakis I, Leclerc D, Kajda P: The Effect of High Hydrostatic Pressure on the Strawberry Anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**, 2749-2754 (2000)



7 Anhang

7.1 Anhang A

Die Ergebnisse der Statistischen Versuchsplanung zeigt Tabelle A 1, gefolgt von den Ergebnissen der Modellvalidierung in Tabelle A 2

Tabelle A 1: Auswertung der Ergebnisse

Erfassung der Response Daten							Wert
Standardabweichung der Koeffizienten geschätzt durch die Residuen							0,0021
Gepoolte Standardabweichung der Wiederholungen							0,0106
Standardabweichung der Koeffizienten geschätzt durch die Wiederholungen							0,0026
Koeffizienten der Verteilungs-Matrix							0,0625
Freiheitsgrade							Anzahl
Standardabweichung der Koeffizienten geschätzt durch die Residuen							9
Gepoolte Standardabweichung der Wiederholungen							2
Standardabweichung der Koeffizienten geschätzt durch die Wiederholungen							2
Werte der Punkte im Zentrum – Einfach- und Wiederholbestimmung							Wert
Erdbeersaft 2010	Zeitpunkt	Kolloidzusatz	Pektinsäure	CMC	Vit. C	λ_{\max} 520 nm	
DE18	nach 4 Wo.	-1	0	0	0	0,420	
DE18	nach 4 Wo.	-1	0	0	0	0,440	
DE28	nach 4 Wo.	1	0	0	0	0,407	
DE28	nach 4 Wo.	1	0	0	0	0,414	
Berechnung der experimentellen Standardabweichung							Wert
Mittelwert	DE18					0,430	
Anzahl Werte	DE18					2	
Standardabweichung	DE18					0,01	
Mittelwert	DE28					0,411	
Anzahl Werte	DE28					2	
Standardabweichung	DE28					0,00	
Experimentelle Standardabweichung						0,0106	



Anhang A

Tabelle A 2: Validierung des Modells

Berechnung der Vorhersagewerte		Konstante	beta1	x1	Wert	
Vorhersagewert	DE18	y =	0,4293 +	-0,0094	-1 =	0,439
Vorhersagewert	DE28	y =	0,4293 +	-0,0094	1 =	0,420

Testpunkt 1: -1 0 0 0

	Wert
Vorhersagewert	0,439
Experimenteller Wert 1	0,420
Experimenteller Wert 2	0,440
Mittelwert der experimentellen Werte	0,430
Experimentelle Standardabweichung	0,0106
Konfidenzintervall des Mittelwertes	0,032
Experimenteller Wert, errechnet aus:	0,430 +/- 0,032
t-Tabellenwert	4,303

Signifikanztest:

Der experimentell ermittelte Wert unterscheidet sich nicht signifikant vom Vorhersagewert.

Testpunkt 2: 1 0 0 0

	Wert
Vorhersagewert	0,420
Experimenteller Wert 1	0,407
Experimenteller Wert 2	0,414
Mittelwert der experimentellen Werte	0,411
pooled Standard Deviation	0,011
Konfidenzintervall des Mittelwertes	0,032
Experimenteller Wert	0,411 +/- 0,032
t-Tabellenwert	4,303

Signifikanztest:

Der experimentell ermittelte Wert unterscheidet sich nicht signifikant vom Vorhersagewert.

F-Test der Testpunkte

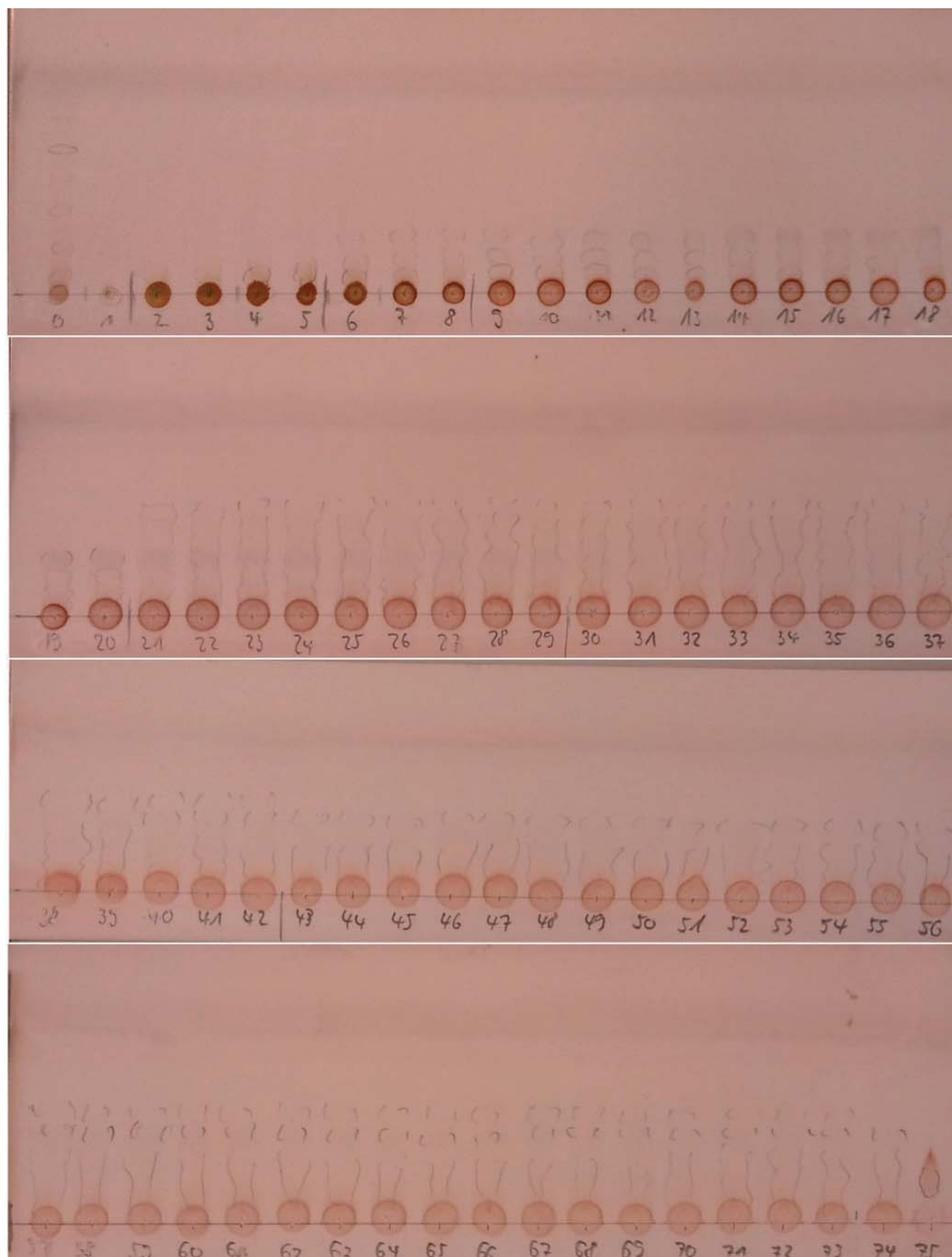
Vorhersagefehler	DE18	0,009
Vorhersagefehler	DE28	0,009
RMSEP		0,000
Experimentelle Standardabweichung		0,0106
F berechnet		0,002
F tabellarisch		19,00

F-Test: Der Fehler der Vorhersage ist nicht signifikant größer als der experimentelle Fehler.

7.2 Anhang B

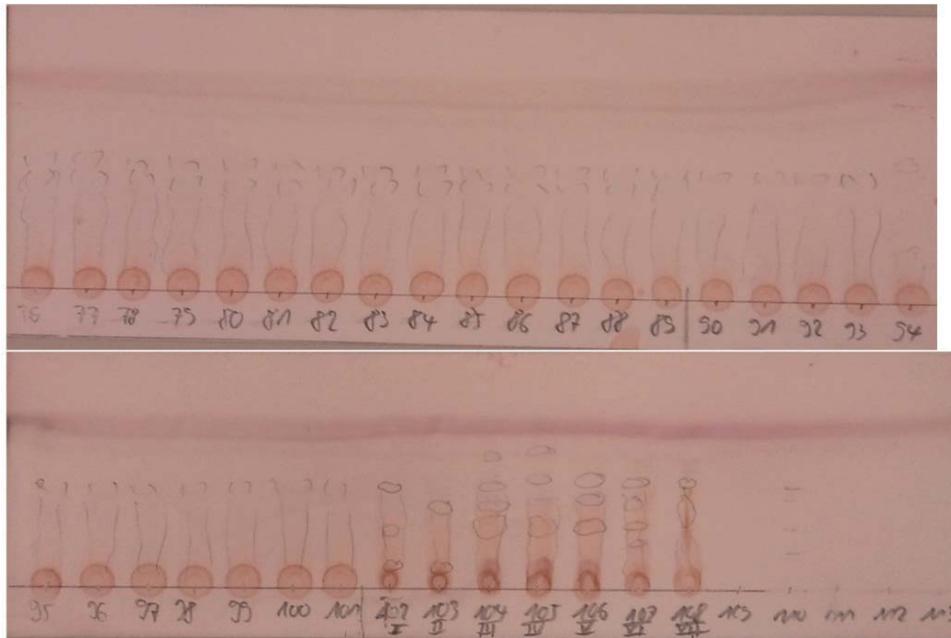
Aufnahmen der DC-Platten des mittels LSRCCC getrennten phenolischen Extraktes aus Erdbeersaft. Die 17 Fraktionen wurden von Hand durch senkrechte Linien markiert.

Abbildung B 1: Aufnahmen der DC-Platten, Teil 1 (Platte 1-4)



Anhang B

Abbildung B 2: Aufnahmen der DC-Platten, Teil 2 (Platte 5 und 6)



7.3 Anhang C

Die Ergebnisse der Anthocyananalytik der 17 LSRCCC-Fractionen des phenolischen Extraktes aus Erdbeersaft zeigt Tabelle C 1, gefolgt von den Basisparametern in Tabelle C 2.

Tabelle C 1: Anthocyangehalte aller Fraktionen [mg/kg]

Anthocyane:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
unbekannt	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	131	198	167
Cyanidin-3,5-O-diglucosid	0	0	0	0	0	0	141	194	63	84	169	175	238	0	0	0	0
Cyanidin-3-glucosid	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	272	217	99	0
unbekannt	0	0	0	0	190	116	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
unbekannt	0	0	0	0	0	0	0	0	151	173	116	73	0	0	0	0	0
unbekannt	0	0	0	0	0	0	0	318	242	197	150	80	0	0	0	0	0
unbekannt	20	43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pelargonidin-3-glucosid	0	0	87	333	796	894	1138	1326	1157	1371	3425	2899	3934	5898	8272	7181	3739
unbekannt	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	515	273	182	99	0	0
unbekannt	0	0	0	0	444	617	758	1164	946	887	791	0	0	0	0	0	0
Pelargonidin-3-rutinosid	0	0	0	83	270	301	355	517	436	545	814	1045	1007	654	205	84	0
unbekannt	0	0	0	0	0	0	132	241	174	198	0	0	0	0	0	0	0
5-Pyranopelargonidin-3-glucosid	0	0	0	0	0	0	0	580	629	1164	1090	549	164	0	0	0	0
unbekannt	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	44	38	20	0	0	0
unbekannt	0	0	0	96	210	226	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
unbekannt	0	0	0	0	0	0	0	0	0	121	127	48	0	0	0	0	0
Pelargonidin-3-O-malonylglucosid	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	109	89	78	93	190	403	480
Pelargonidin-3-(6"-acetyl)glucosid	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	110	184
Summe Anthocyane	20	43	87	512	1909	2155	2523	4341	3798	4740	6790	5517	5732	7169	9115	8074	4571



Anhang C

Tabelle C 2: Analyseergebnisse aller 17 LSRCCC-Fractionen

Fraktion Nr.	Einheit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Ausbeute	g	0,21	5,71	1,57	1,61	0,67	0,81	0,71	0,54	0,45	0,25	0,53	0,73	0,85	0,76	0,88	1,04	0,25	
Ausbeute	% der Einwaage	1,1	28,6	7,9	8,1	3,4	4,1	3,6	2,7	2,3	1,3	2,7	3,6	4,3	3,8	4,4	5,2	1,3	
Monomerindex		1,0	1,1	1,2	1,5	2,0	2,0	2,1	2,2	2,1	2,0	2,1	2,2	2,4	2,9	2,6	2,1	1,4	
polymere Anthocyane	%	47,6	53,3	55,1	48,0	44,6	44,9	42,7	41,5	41,5	42,9	39,1	41,6	38,8	35,1	32,3	37,8	50,2	
TEAC	mmol/kg	206	283	868	2264	4002	4557	4860	5173	5325	5518	5591	5774	6249	5886	5886	5907	6170	
ORAC	mmol/kg	588	650	1000	2844	5765	6327	6071	6881	7447	7527	6816	7435	8550	8251	9084	9027	8765	
Summe Anthocyane	mg/kg	20	43	87	512	1909	2155	2523	4341	3798	4740	6790	5517	5732	7169	9115	8074	4571	
pH-Wert		3,03	3,09	3,05	3,02	2,95	3,30	3,24	3,05	2,99	3,24	3,04	2,97	3,00	2,80	3,18	3,10	3,10	
Gesamthphenole	mg/kg	14790	23636	65588	153455	294866	329108	352099	364532	390984	398496	407071	424745	441267	406187	425466	431576	467746	
CIE L*a*b*:																			
Küvette	mm	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Einwaage	mg/ml	0,879	1,100	1,144	0,984	1,023	0,986	1,048	0,914	1,220	0,998	1,047	1,176	0,979	1,245	0,966	0,963	0,973	
Farbintensität	Ext.	0,107	0,188	0,448	1,007	1,549	1,501	1,724	1,583	2,210	1,790	2,371	2,293	1,902	2,443	2,174	2,308	2,502	
420 nm	Ext.	0,058	0,101	0,243	0,538	0,821	0,820	0,921	0,836	1,161	0,969	1,250	1,253	1,050	1,306	1,128	1,223	1,411	
520 nm	Ext.	0,041	0,073	0,175	0,408	0,647	0,595	0,711	0,671	0,951	0,735	0,999	0,932	0,762	1,034	0,919	0,951	0,924	
620 nm	Ext.	0,008	0,014	0,030	0,061	0,081	0,086	0,092	0,076	0,098	0,086	0,122	0,108	0,090	0,103	0,127	0,135	0,167	
L*		97,50	95,68	90,14	79,66	71,72	72,39	69,26	71,52	65,04	69,76	63,49	65,27	69,53	64,86	65,47	64,51	62,82	
a*		1,97	3,61	8,81	20,61	31,52	28,63	33,81	32,86	41,85	34,33	41,34	39,56	34,47	42,30	37,73	38,16	35,31	
b*		3,64	6,40	14,54	28,31	39,85	39,82	43,37	42,23	55,10	50,01	59,01	60,27	54,66	64,39	54,70	58,20	63,23	
Hue Angle		61,60	60,55	58,80	53,95	51,66	54,28	52,06	52,11	52,78	55,53	54,99	56,72	57,77	56,70	55,40	56,75	60,82	
Chroma		4,14	7,35	17,00	35,02	50,81	49,04	54,99	53,50	69,19	60,67	72,06	72,09	64,62	77,04	66,45	69,59	72,43	
Elemente:																			
K	mg/kg	18,9	3,2	25,3	52,7	205	10,4	15,6	17,6	27,7	46,0	22,1	16,6	6,5	9,2	11,2	5,0	38,3	
Ca	mg/kg	194	299	647	619	69,0	12,8	82,3	104	112	79,3	84,8	61,7	52,7	60,2	49,0	45,3	166	
Ti	mg/kg	1,4	n.n.	n.n.	6,1	1,8	n.n.	n.n.	1,8	n.n.	n.n.	1,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,6	
Mn	mg/kg	n.n.	n.n.	2,2	3,0	n.n.													
Fe	mg/kg	20,3	26,4	74,9	120	51,9	17,1	21,4	26,2	28,2	22,8	13,8	9,3	11,1	14,4	10,0	18,3	24,0	
Ni	mg/kg	0,4	0,4	1,3	1,7	0,8	0,6	0,6	0,5	0,9	0,7	0,6	n.n.	0,5	n.n.	0,4	2,1	0,7	
Cu	mg/kg	4,0	7,8	23,8	65,9	121	158	123	36,3	8,3	6,6	2,8	3,6	2,1	1,9	1,6	1,5	3,4	
Zn	mg/kg	3,3	4,1	9,9	16,2	6,5	1,9	33,0	36,2	61,1	27,2	72,9	35,4	19,6	26,0	19,8	19,1	71,4	
Rb	mg/kg	n.n.	0,2	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,3	n.n.	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
Sr	mg/kg	17,0	23,0	40,8	31,1	2,5	0,7	0,6	0,8	0,8	1,2	0,4	0,5	0,5	1,0	0,6	0,6	1,0	
Y	mg/kg	1,8	1,9	1,1	1,6	1,2	4,4	2,9	2,7	2,0	1,3	2,2	2,9	2,5	4,1	2,6	3,7	2,5	
Ba	mg/kg	30,6	39,7	52,8	36,2	n.n.													
Pb	mg/kg	3,5	3,5	2,4	1,4	1,0	1,0	1,9	2,5	2,2	2,1	0,9	1,0	0,8	0,7	0,6	0,7	1,8	
Kationen	mg/kg	295	409	882	956	461	207	281	228	244	187	202	131	96	117	96	96	311	
Zuckerbausteinanalytik:																			
Fucose	Gew.-%	1,3	1,0	1,0	0,4	<NWG	<NWG	0,1	0,1	<NWG									
Rhamnose	Gew.-%	4,1	4,1	3,2	1,8	0,8	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	
Arabinose	Gew.-%	17,9	18,1	14,7	7,5	0,9	0,9	0,8	0,8	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,1	0,2	
Galactose	Gew.-%	4,0	4,1	3,0	1,4	<NWG													
Glucose	Gew.-%	13,7	14,7	13,5	13,2	18,7	20,6	11,8	12,3	11,6	12,6	11,6	11,6	12,8	11,6	13,5	12,4	11,2	
Xylose	Gew.-%	6,9	7,4	6,2	3,0	0,4	0,2	<NWG											
GalA	Gew.-%	10,0	10,9	11,5	6,3	1,7	0,4	0,6	1,3	3,0	3,2	2,0	0,5	0,2	0,3	0,4	0,4	0,3	
GlucA	Gew.-%	0,2	0,1	0,1	<NWG	<NWG	<NWG	0,2	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,5	1,3	
Summe	Gew.-%	58,1	60,7	53,3	33,5	22,5	22,7	13,6	15,0	15,7	16,7	14,5	13,2	14,0	12,7	14,6	13,7	13,0	



Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Dirk Klaus Hofmann
Geburtsdatum	13. Juni 1981
Geburtsort	Heilbronn-Neckargartach
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1987 – 1991	Grundschule, Ilsfeld
1991 – 2000	Justinus-Kerner-Gymnasium, Heilbronn
28. Juni 2000	Abschluss allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

07/2000 – 05/2001	Beschützende Werkstätte für geistig- und körperlich Behinderte Menschen, Lauffen am Neckar
-------------------	---

Studienvorbereitende Praktika

09/2001 – 02/2002	Genossenschaftskellerei Heilbronn-Erlenbach-Weinsberg eG, Heilbronn
03/2002 – 06/2002	Weingut Rolf Heinrich GbR, Heilbronn
07/2002 – 08/2002	Fruchtsaftkellerei Karl Schütz GmbH, Mundelsheim



Studium

- 09/2002 – 08/2006 Studium der Getränketechnologie an der FH Wiesbaden
15. April 2004 Diplomvorprüfung
- 08/2005 – 12/2005 Diplomarbeit im Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung, Forschungsanstalt Geisenheim
Thema: „Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie in der Rohstoffanalytik der Getränkeindustrie“
12. Juli 2006 Diplomprüfung Getränketechnologie
- 09/2006 – 03/2009 Studium der Oenologie an der Justus-Liebig-Universität Giessen
- 05/2008 – 11/2008 Masterarbeit im Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung, Forschungsanstalt Geisenheim
Thema: „High-Resolution Continuum Source Atomabsorptionsspektrometrie in der Wein- und Getränkeanalytik“
11. Dezember 2008 Masterabschluss Oenologie

Promotion

- 04/2009 – 09/2011 Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung, Forschungsanstalt Geisenheim
Thema: „Verbesserung der Anthocyanstabilität in flüssigen, pastösen und stückigen Fruchtprodukten“ (Projekt-Nr. AIF 16005-N)
- 10/2011 – heute Elternzeit



Publikationen, Tagungsbeiträge, Abschlussarbeiten

2005

Hofmann D: Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie in der Rohstoffanalytik der Getränkeindustrie, Diplomarbeit Fachhochschule Wiesbaden

2008

Hofmann D: High-Resolution Continuum Source AAS in der Wein- und Getränkeanalytik, Masterarbeit Justus-Liebig-Universität Giessen

2009

Dietrich H, Fröhling B, Hofmann D, Rühl E, Will F: Herstellung von roten Traubensäften und Anthocyanextrakten aus dem Trester anthocyanreicher Traubensorten. Deutsche Lebensmittel Rundschau **105**, 695-702

2010

Hofmann D: High-Resolution Continuum Source AAS in der Weinanalytik, Vortrag auf dem 5. Anwendertreffen Weinanalytik im Rahmen der Intervitis 2010, Neues Messegebäude Stuttgart (2010). Abstract veröffentlicht in: Tagungsband 5. Anwendertreffen Weinanalytik, 1

Josuttis M, Hofmann D, Patz CD, Dietrich H: Testsysteme zur Messung von antioxidativen Inhaltsstoffen: Anwendung, Möglichkeiten und Grenzen – ein Methodenvergleich. Deutsche Lebensmittel Rundschau **106**, 254-262





