

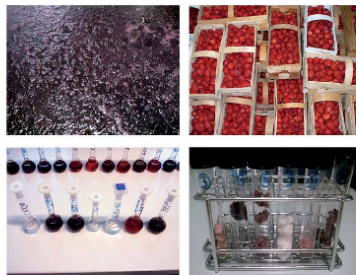


Dirk Hofmann (Autor)

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

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

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/19>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



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.

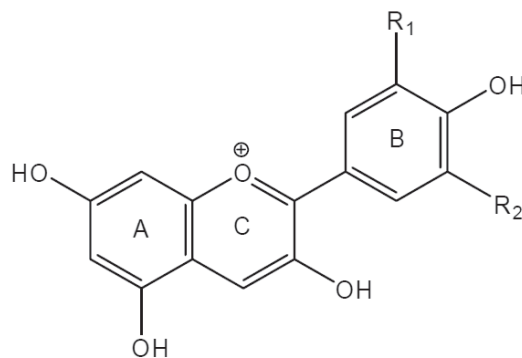
2 Stand der Wissenschaft

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.

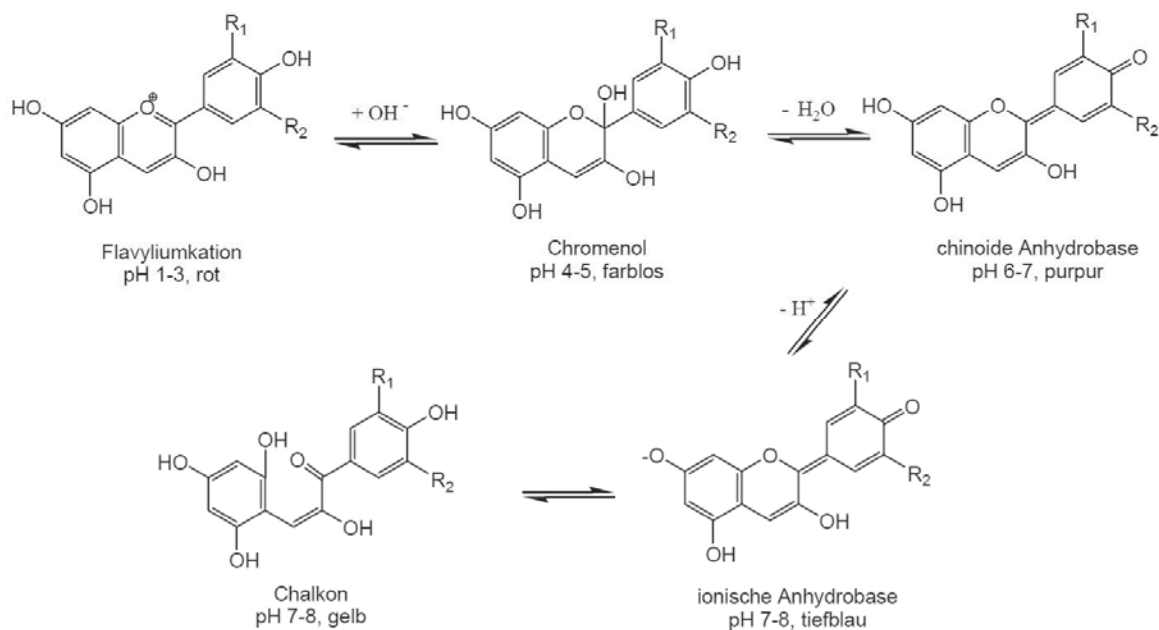


Quelle: Mazza und Miniati (1993)

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 Anthocyan, 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).



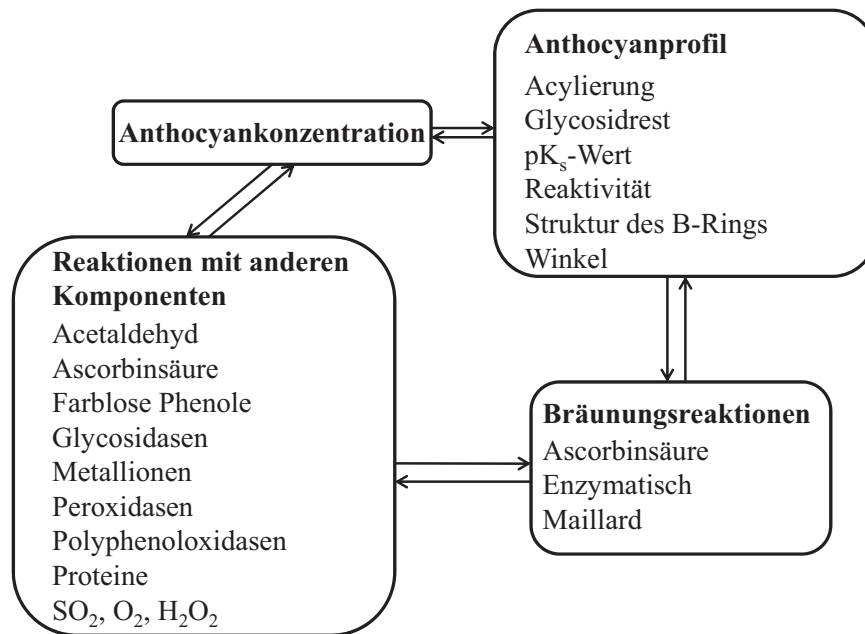
Quelle: von Elbe und Schwartz (1996)

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.

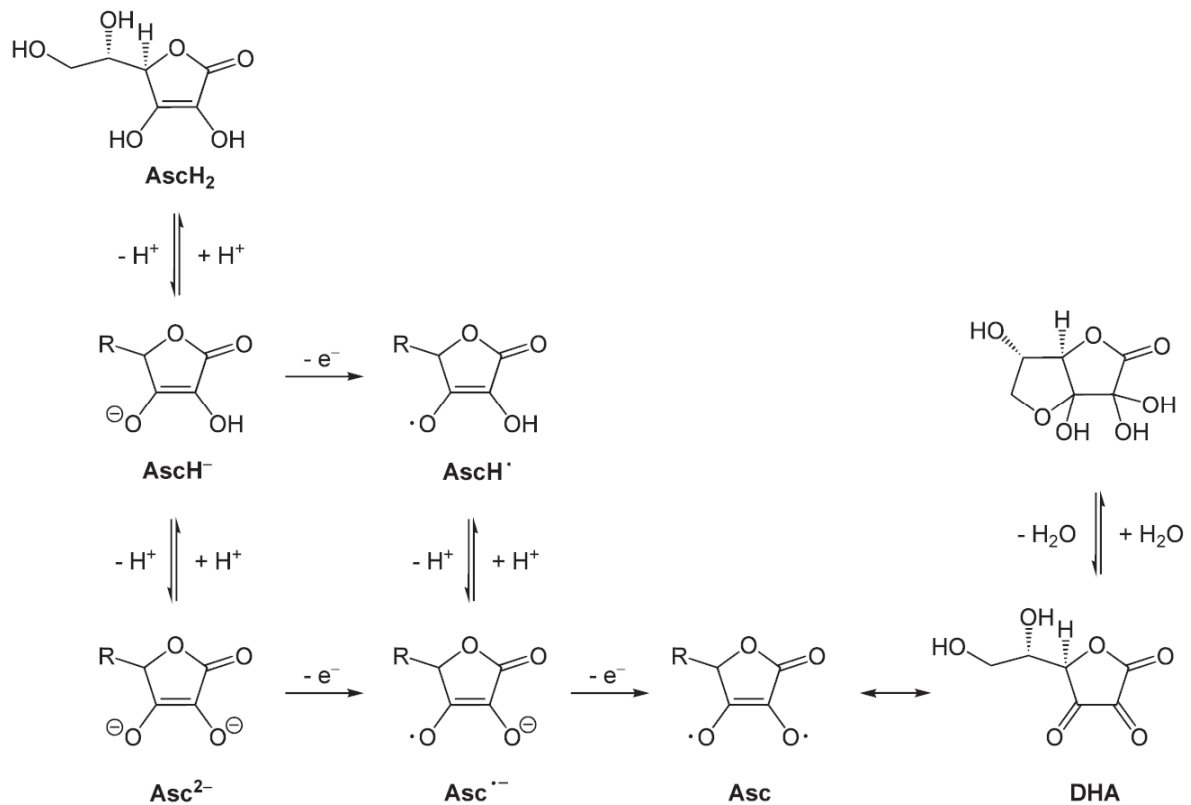


Quelle: Wrolstad (2000)

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 Sulfid-Autoxidation, eine Radikal-Kettenreaktion, wurde ebenfalls erst durch Anwesenheit beider Metalle möglich. Das Sulfidion 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.