# Auswahl und Verarbeitung von Früchten zur Steigerung der Gehalte an phenolischen Antioxidantien in Fruchtsäften

vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
(D386)

vorgelegt von
Lebensmittelchemikerin
**Christine Thielen**

Betreuer: Prof. Dr. H. Dietrich
Prof. Dr. G. Eisenbrand

Kaiserslautern 2006

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 03.02.2006

Prüfungskommission:

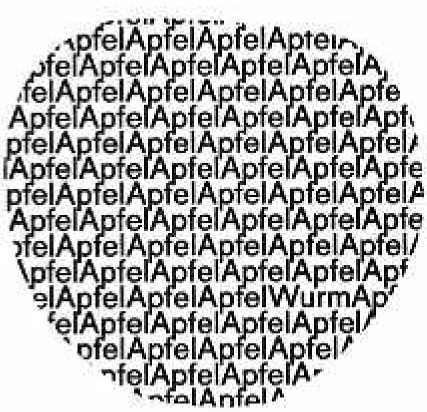
| | |
|---|---|
| Vorsitzender: | Prof. Dr. S. Ernst |
| 1. Berichterstatter: | Prof. Dr. G. Eisenbrand |
| 2. Berichterstatter: | Prof. Dr. H. Dietrich |

Die vorliegende Arbeit ist zwischen Dezember 2002 und Februar 2005 im Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim entstanden

Herrn Prof. Dr. H. Dietrich danke ich für die Überlassung des Themas sowie für seine Anregungen und Unterstützung während der Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. G. Eisenbrand danke ich für die Übernahme der externen Betreuung dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. S. Ernst möchte ich mich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission bedanken.




Reinhard Döhl, Apfel mit Wurm

# Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---|---|
| ara | arabinosid |
| ASK | Apfelsaftkonzentrat |
| Cya | Cyanidin |
| DAD | Diodenarraydetekor |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| Del | Delphinidin |
| Der | Derivat |
| FAG | Forschungsanstalt Geisenheim |
| FM | Frischgewicht |
| gal | galactosid |
| glc | glucosid |
| glc-rut | glucosylrutinosid |
| HPLC | High-performance-liquid-chromatography |
| Kämpf | Kämpferol |
| KZE | Kurzzeiterhitzung |
| Mal | Malvidin |
| MHD | Mindesthaltbarkeitsdatum |
| MS | Massenspektrometer |
| Myr | Myricetin |
| n.n. | nicht nachweisbar |
| ORAC | Oxygen Radical Absorbance Capacity |
| Pel | Pelargonidin |
| Peo | Peonidin |
| Pet | Petunidin |
| PPO | Polyphenoloxidase |
| Quer | Quercetin |
| rha | rhamnosid |
| RSK | Richtwerte und Schwankungsbreiten - Kennzahlen |
| rut | rutinosid |
| samb | sambubiosid |
| SOD | Superoxiddismutase |
| soph | sophorisid |
| Sp. | Spuren (zw. Nachweis- und Bestimmungsgrenze) |
| SPS | Sekundäre Pflanzenstoffe |
| TEAC | Trolox Equivalent Antioxidant Capacity |
| TM | Trockenmasse |
| UV | Ultraviolett |
| xyl | xylosid |
| xyl-rut | xylosyl-rutinosid |

# Inhaltsverzeichnis


1 Einleitung ... 1
2 Grundlagen Polyphenole ... 5
2.1 Sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe ... 5
2.2 Klassifizierung der Polyphenole ... 6
2.2.1 Phenolcarbonsäuren ... 6
2.2.2 Flavonoide ... 12
2.3 Polyphenole in Früchten ... 18
2.3.1 Apfel ... 19
2.3.2 Erdbeere ... 22
2.3.3 Himbeere und Brombeere ... 25
2.3.4 Schwarze Johannisbeere ... 29
2.3.5 *Vaccinium*-species ... 31
2.3.6 Aronia ... 32
2.4 Polyphenole und Gesundheit ... 33
2.4.1 Antioxidative Wirkung der Polyphenole ... 34
2.4.2 Antikanzerogene Wirkung ... 37
2.4.3 Antimikrobielle Wirkung ... 38
2.4.4 Immunmodulierende Wirkung ... 39
2.4.5 Antithrombotische Wirkung ... 39
2.4.6 Blutglucose-beeinflussende Wirkung ... 39
2.4.7 Bioverfügbarkeit von Polyphenolen ... 40
3 Zielsetzung ... 43
4 Ergebnisse ... 45
4.1 Sortenscreening ... 45
4.1.1 Methodenentwicklung ... 45
4.1.2 Sortenscreening Apfelsaft, Schwerpunkt Mostäpfel ... 47
4.1.3 Sortenscreening Beerenobst, Erdbeere ... 56
4.1.4 Himbeer- und Brombeersäfte ... 61
4.1.5 Johannisbeersaft ... 67
4.1.6 Industrielle Fruchtsaftkonzentrate von Aronia, Boysenbeere, Cranberry und Heidelbeere ... 71
4.1.7 Ellagsäure in Erdbeeren und Himbeeren ... 76
4.2 Verteilung der Polyphenole in Äpfeln und Übergang in den Saft ... 79
4.2.1 Verteilung der Polyphenole im Apfelgewebe ... 79
4.2.2 Vergleich der Polyphenole von Maische und Saft ... 85
4.3 Verarbeitungsstudien Apfel ... 87
4.3.1 Optimierung der Probenahme und Extraktion bei Verarbeitungs-studien ... 87
4.3.2 Veränderungen von Polyphenolen während der Apfelsaftherstellung ... 88

4.3.3 Einfluss der Maischestandzeit vor der Entsaftung ... 91
4.3.4 Einfluss einer zusätzlichen KZE nach dem Pressen ... 94
4.3.5 Nachextraktion des Tresters mit und ohne Zellaufschluss (Supraton) .. 96
4.3.6 Herstellung eines Ganzfruchtproduktes (Apfelmark) ... 101
4.4 Einfluss der Konzentrierung auf Buntsäfte ... 103
4.5 Einfluss der Lagerung auf die Polyphenole ... 105
4.5.1 Apfelsaft ... 106
4.5.2 Mehrfruchtsaft ... 108
5 Diskussion ... 113
6 Zusammenfassung ... 121
7 Summary ... 125
8 Material und Methoden ... 127
8.1 Photometrische Bestimmungsmethoden ... 127
8.1.1 Geräte ... 127
8.1.2 Chemikalien ... 127
8.1.3 Gesamtphenolgehalt nach Folin-Ciocalteu ... 128
8.1.4 Antioxidative Kapazität mittels TEAC-Decolorisation ... 128
8.1.5 Monomerindex ... 129
8.1.6 Bestimmung der Gesamtcyanide ... 130
8.1.7 Trübungsmessung ... 130
8.1.8 Farbmessung ... 130
8.2 Chromatographische Analysenmethoden ... 132
8.2.1 Geräte ... 132
8.2.2 Chemikalien ... 132
8.2.3 Bestimmung der Polyphenole in Apfelsäften ... 133
8.2.4 Bestimmung der Polyphenole in Buntsäften ... 133
8.2.5 Bestimmung der Anthocyane in Johannisbeersäften ... 134
8.2.6 Bestimmung von Ellagsäure in Fruchtextrakten ... 134
8.3 Probenvorbehandlung (Extraktion) zur Polyphenolanalytik ... 135
8.3.1 Geräte ... 135
8.3.2 Chemikalien ... 135
8.3.3 Zerteilung des Apfelgewebes und Extraktion der Äpfel/Maische ... 135
8.3.4 Extraktion von Apfelmaische (neu) ... 137
8.3.5 Extraktion der Ellagsäure aus Erdbeeren und Himbeeren ... 137
8.4 Sonstige Bestimmungen (RSK-Werte) ... 138
8.5 Präparative Trennung von Standardsubstanzen ... 138
8.5.1 Geräte ... 138
8.5.2 Chemikalien ... 139
8.5.3 Präparative Isolierung von Cumaroylchinasäure und Phloretin-2'-xylosylglucosid aus Apfelsaft ... 139
8.5.4 Präparative Isolierung von Neochlorogensäure aus Speierlingfrüchten ... 140
8.6 Herstellung der Fruchtsäfte ... 140
8.6.1 Herstellung der Apfelsäfte des Sortenscreenings ... 140

8.6.2 Herstellung der Beerensäfte des Screenings ..... 142
8.6.3 Herstellung der Apfelsäfte vergleichend zum Gewebeverteilungsversuch (8.3.3) ..... 142
8.7 Verarbeitungsstudien ..... 143
8.7.1 Probenahme ..... 143
8.7.2 Stufenkontrolle einer Apfelsaftherstellung ..... 143
8.7.3 Einfluss der Maischestandzeit vor dem Pressen von Apfelsaft ..... 144
8.7.4 Einfluss einer zusätzlichen Kurzzeiterhitzung (KZE) nach dem Pressen von Apfelsaft ..... 145
8.7.5 Einfluss einer Nachextraktion mit/ohne Zellaufschluss (Supraton maschine) ..... 146
8.7.6 Herstellung eines Ganzfruchtproduktes (Apfelmark) ..... 148
8.7.7 Versuche zur Konzentrierung von Buntsäften ..... 149
8.8 Lagerstudie ..... 150
8.9 Sensorische Beurteilung der Säfte ..... 150
8.10 Statistische Auswertung der Analysenergebnisse ..... 151
9 Literatur ..... 153
10 Anhang ..... 167

# 1 Einleitung

Der Verzehr einer obst- und gemüsereichen Kost wird aufgrund epidemiologischer Studien als vorbeugend gegen Herz-Kreislauf-Erkrankungen und Krebs angesehen (Block et al. 1992, Steinmetz und Potter 1991, Hertog et al. 1993, 1995). Diese Wirkungen werden den sekundären Pflanzenstoffen, insbesondere den Polyphenolen, zugeschrieben. Sie können als Antioxidantien freie Radikale und reaktive Sauerstoffspezies im Körper inaktivieren und ihn somit vor oxidativem Stress schützen. Neben Obst und Gemüse kommen im Hinblick auf die Zufuhr antioxidativ wirksamer Inhaltsstoffe besonders deren Säfte in Frage. Deutschland steht mit einem Pro-Kopf-Verbrauch von 40,2 Litern im Jahr weltweit an der Spitze beim Konsum von Fruchtsäften und -nektaren. Der beliebteste Fruchtsaft ist Apfelsaft mit 13,1 Litern (Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie (VdF) 2003), der aufgrund seiner Verbreitung einen wichtigen Beitrag als Bestandteil der „Five-a-day"-Kampagne der Deutschen Gesellschaft für Ernährung (DGE) leisten kann (Bitsch et al. 2000). Die Bioverfügbarkeit einzelner Polyphenole aus Apfelsaft konnte nachgewiesen werden (Bitsch et al. 2001, Netzel et al. 2002). Das ist die Grundvoraussetzung, um positive Wirkungen im Stoffwechsel erhalten zu können. Äpfel zeigen große sortenabhängige Unterschiede in den Polyphenolgehalten (Guyot et al. 2003, Keller et al. 2001, Sanomer et al. 1999, Schmitz-Eiberger et al. 2003), allerdings liegen bisher nur wenige Daten über sortenreine Apfelsäfte vor (Guyot et al. 2003, Müller und Treutter 2001, Rechner et al. 1999). Da die Qualität der Säfte im Bezug auf ihre Gehalte an phenolischen Antioxidantien durch Auswahl geeigneter Rohware am stärksten verbessert werden kann, ist ein weiteres Screening nach antioxidantienreichen Sorten nötig. Unter diesem Aspekt sind die klassischen Mostapfelsorten besonders interessant, die leider an Bedeutung verlieren, da der Trend in der Rohwarensituation zu immer mehr Tafeläpfeln geht.

Noch höhere Gehalte an phenolischen Antioxidantien haben die sogenannten Buntsäfte, also Säfte, die aufgrund ihres Anthocyangehaltes eine rote Farbe aufweisen. Auch beim Beerenobst gibt es, genau wie bei den Äpfeln, große Unterschiede; zum einen zwischen den verschiedenen Arten (z.B. Erdbeere, Brombeere, Johannisbeere) aber auch innerhalb der Sorten einer Art. Hier sind neben der schwarzen Johannisbeere, die sehr antioxidantienreich ist (Dietrich et al. 2004) auch Erdbeere und Himbeere aufgrund ihrer Ellagsäuregehalte (Kähkönnen et al. 2001, Häkkinen und Törronen 2000) bzw. Aronia und *Vaccinium*-Arten durch ihre großen Gesamtgehalte an phenolischen Antioxidantien (Zheng und Wang 2003) interessant. Die meisten Untersuchungen beschäftigen sich mit den Polyphenolgehalten in den im entsprechenden Land typischen Beerenfrüchten, nur wenige mit den Polyphenolgehalten von Säften. Sie beschränken sich oft auf Substanzgruppen, die in größeren Mengen vorkommen, wie Anthocyane und

Ellagsäure, oder auf die Farbe (de Ancos et al. 1999, Bakker et al 1994, Boyles und Wrolstad 1993, Maas et al. 1991, Spanos und Wrolstad 1987). Daneben werden häufig Summenparameter wie Gesamtphenole und antioxidative Kapazität bestimmt (Wang und Lin 2000) oder auch nur farblose Polyphenole (Häkkinen und Törrönen 2000). Eine andere Studie hat Anthocyan-, Flavonol-, Hydroxyzimtsäure-, Hydroxybenzoesäure-, Ellagtannin-, Flavanol-, Procyanidin- und Gesamtphenolgehalte aus Beerenextrakten, jedoch nicht sortenbezogen, untersucht (Kähkönen et al. 2001). Bisher fehlt eine Gesamtanalyse von chemischen Parametern und Major- sowie Minorkomponenten der Säfte im Sortenscreening.

Neben den Ausgangsgehalten der Früchte beeinflussen auch die Verarbeitungsschritte den Gehalt eines Saftes an phenolischen Antioxidantien (Herrmann 1993, Spanos et al. 1990, Spanos und Wrolstad 1992). So nimmt die antioxidative Kapazität von Säften im Laufe der Herstellung um 20 bis 40% bezogen auf den frisch gepressten Saft ab (Dietrich et al. 2003, 2004). Daneben sind auch Polyphenolverluste durch unterschiedliche Schönungsmethoden bekannt (Schobinger et al. 1996). Es gibt Versuche zur Optimierung der Polyphenolgehalte in Apfelsäften durch Variation der Maischestandzeit oder mit einem zusätzlichen Erhitzungsschritt von Maische oder Presssaft, aber nur mit wenigen Probenahmen, so dass der Verlauf der Veränderungen noch nicht untersucht ist (Dietrich et al. 2003). Zudem müssen neue Verarbeitungsansätze erarbeitet werden, um den Übergang der Polyphenole von der Frucht in den Saft zu verbessern. In diesem Schritt erfolgt der größte Verlust an phenolischen Antioxidantien.
Wichtig zum Verständnis der Entstehung der Verarbeitungsverluste ist der Vergleich von Äpfeln mit den aus ihnen hergestellten Säften. Denn im Saft sind Polyphenolgehalte und -verhältnisse anders als in der Frucht (Guyot et al. 2003, van der Sluis et al. 2002). In zahlreichen Untersuchungen sind bereits Polyphenolgehalte in Äpfeln (Alonso-Salces et al. 2004, Keller et al. 2001, Sanomer et al. 1999, Tsao et al. 2003) oder Apfelsaft (Ritter 1994, Rechner et al. 1999, Schieber et al. 2001) untersucht worden. Allerdings sind Früchte und Säfte aus derselben Ware selten miteinander verglichen worden (van der Sluis et al. 2002, Guyot et al. 2003). Zur Beurteilung des Übergangs der Stoffe in den Saft ist darüber hinaus die Polyphenolverteilung innerhalb der Frucht interessant. Guyot et al. (1998) haben Polyphenole in den unterschiedlichen Apfelkompartimenten (Schale, Parenchym, Kerngehäuse) untersucht, jedoch nicht im Saft. Die Verteilung in sowohl den drei Gewebezonen als auch im Saft ist von Price et al. (1999) nur im Hinblick auf Quercetine analysiert worden. Es fehlt eine systematische Untersuchung der Polyphenolverteilung in den Früchten im Vergleich zu den aus ihnen hergestellten Säften zum Verständnis des Überganges der Polyphenole in den Saft. Mit diesem Wissen können weitere Verarbeitungsversuche besser geplant und interpretiert werden.

Bei Buntsäften liegt die Schwachstelle in großen Anthocyanverlusten durch Konzentrierung. Während der Saftherstellung gehen bei schwarzen Johannisbeeren 25-30% der Anthocyane verloren, wobei die Hitzebehandlung die größten Verluste

bewirkt (Mikkelsen und Poll 2002). Durch Konzentratherstellung beim Johannisbeersaft nehmen Farbe und Anthocyangehalt um etwa 50% ab (Rechner 2000). Auch die Lagerung führt zu starken Abnahmen der Anthocyanmengen (Dietrich et al. 2003a, Eder 1996, 1996a, Iversen 1999, Zajyc 1996) und Verminderung der sensorischen Qualität (Otto 1984), wobei sich beide Parameter keinesfalls gleich verhalten. Deshalb ist es wichtig, Lagerversuche in regelmäßigen Beprobungsabständen mit chemischer und sensorischer Analyse zu begleiten.

# 2 Grundlagen Polyphenole

## 2.1 Sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe

Polyphenole werden zu den so genannten sekundären Pflanzenstoffen (SPS, engl. phytochemicals) gezählt. Zu diesen gehören unter anderem auch Carotinoide, Phytosterine, Saponine und Glucosinolate. Pflanzenstoffe werden anhand des Pflanzenstoffwechsels in primär und sekundär eingeteilt. Die primären Pflanzenstoffe (Kohlenhydrate, Proteine, Fette) sind am Energiestoffwechsel und am Aufbau der Zellen beteiligt (primärer Pflanzenstoffwechsel). Sie wirken in der Regel als Nährstoffe für den Menschen mit Ausnahme der Ballaststoffe. Die im sekundären Stoffwechsel gebildeten Pflanzenstoffe bestehen aus einer Fülle chemisch sehr unterschiedlicher Verbindungen. Sie kommen nur in geringen Mengen vor und üben in der Regel pharmakologische Wirkungen aus (Watzl und Leitzmann 1999).

SPS werden von der Pflanze unter anderem als Abwehrstoffe gegen Schädlinge und Krankheiten, als Wachstumsregulatoren und als Farbstoffe synthetisiert. Sie können bis zu einigen Gewichtsprozenten der Pflanzeninhaltsstoffe bezogen auf die Trockenmasse ausmachen. Mit einer gemischten Kost werden täglich schätzungsweise etwa 1,5 g SPS aufgenommen (Ames et al. 1990, Watzl und Leitzmann 1999).
Noch bis vor wenigen Jahren sind die SPS als antinutritive Nahrungsinhaltsstoffe bezeichnet worden. Demzufolge ist versucht worden, diese Substanzen in Nahrungspflanzen zu verringern. In den letzten 20 Jahren hat jedoch eine Neubewertung der gesundheitlichen Bedeutung stattgefunden. Nun werden ihnen vielfältige gesundheitsfördernde Wirkungen zugeschrieben. So werden anti-kanzerogenene, antimikrobielle, antioxidative, antithrombotische, immunmodulierende, entzündungshemmende, Blutdruck-beeinflussende, Blutglucose-beeinflussende, Cholesterinspiegel-senkende und verdauungsfördernde Wirkungen beschrieben. Bis auf die letzten beiden Eigenschaften treffen alle auch für die Untergruppe der Polyphenole zu (Watzl und Leitzmann 1999).
In höheren Pflanzen spielen Phenole häufig eine Rolle bei biochemischen Wechselwirkungen zwischen Pflanzen und phytopathogenen Organismen wie Mikroorganismen, Insekten, höhere Tiere. Lösliche, relativ niedermolekulare Phenole wirken als Toxine zur Abwehr von Pathogenen oder als aggressive Substanz des Krankheitserregers. Als Attraktans können sie aber auch die Besiedelung einer Pflanze durch Pathogene oder Symbionten fördern. Unlösliche Phenole sind dagegen oft Bestandteil von physikalischen Barrieren wie z.B. Lignin, polymere Tannine. Außerdem wirken Phenole in der Pflanze auf Wuchsförderung und auch -hemmung, an

allelopathischen Effekten[1], auf Samenruhe und Keimung, Wurzelbildung, Membranpermeabilität, als Antioxidantien und Radikalfänger, bei der Modifizierung von Enzymaktivitäten und anderem (Feucht und Treutter 1989).

## 2.2 Klassifizierung der Polyphenole

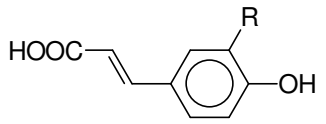
Die Polyphenole stellen keine einheitliche Stoffgruppe dar. Unter diesem Begriff werden Substanzen zusammengefasst, die auf der Struktur des Phenols basieren. Die phenolischen Grundgerüste können in vielfältiger Weise modifiziert und erweitert werden. Die häufigste Veränderung ist die Substitution von Wasserstoff durch Hydroxylgruppen, die wiederum methyliert, acyliert oder glycosidiert sein können. Die Polyphenole liegen im Wesentlichen als Phenolcarbonsäuren und flavonoide Inhaltsstoffe vor (Watzl und Leitzmann 1999). Auf die einzelnen Substanzgruppen wird im Folgenden näher eingegangen.

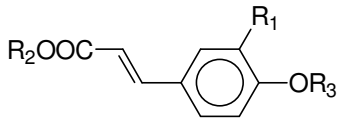
### 2.2.1 Phenolcarbonsäuren

Phenolcarbonsäuren sind Polyphenole, die eine Carboxylsäuregruppe besitzen. Obwohl immer noch vieles über die Rolle der Phenolcarbonsäuren in Pflanzen unbekannt ist, werden sie mit diversen Funktionen wie Nährstoffaufnahme, Proteinsynthese, Enzymaktivität, Photosynthese, Strukturkomponenten und Allelopathie in Verbindung gebracht. Nur ein kleiner Teil der Phenolcarbonsäuren kommt als freie Säure vor. Der Großteil ist durch Ester-, Ether- oder Acetal-Bindungen entweder mit Struktur bildenden Komponenten der Pflanze (Cellulose, Proteine, Lignin), mit größeren Polyphenolen (Flavonoide), mit kleinen organischen Molekülen (z.B. Glucose, China-, Äpfel- oder Weinsäure) oder anderen Naturprodukten (z.B. Terpene) verbunden. Dies führt zu einer großen Zahl an Derivaten (Klick und Herrmann 1988). Ihre Vielfalt liegt neben ihren strukturellen Eigenschaften in der nicht homogenen Verteilung im Pflanzengewebe. Phenolcarbonsäuren kommen in praktisch allen pflanzlichen Lebensmitteln vor und sind physikalisch in der gesamten Pflanze (Samen, Wurzeln, Blätter und Stengel) verteilt. Es existieren deutliche Konzentrationsunterschiede während der verschiedenen Reifestadien (Robbins 2003). Auch Anbaubedingungen wie die Temperatur beeinflussen den Phenolcarbonsäuregehalt (Zheng und Wang 2001). Statistische Untersuchungen lassen allerdings darauf schließen, dass genetische Faktoren zur Erklärung der Unterschiede wichtiger sind als Sonnenlicht oder Klima (Clifford 2000).
Vorherrschende Form der Phenolcarbonsäuren im Pflanzengewebe sind die *trans*-Isomere. Durch UV-Licht erfolgt jedoch eine substantielle Isomerisierung in die *cis*-Formen (Parr und Bolwell 2000).

[1] Allelopathie = Wirkung, die Pflanzen mittels chemischer Botenstoffe auf andere Pflanzen ausüben

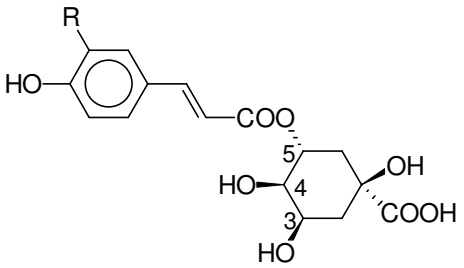
Die im Obst vorkommenden Phenolcarbonsäuren lassen sich in Hydroxyzimtsäuren und Hydroxybenzoesäuren unterteilen. Bei gleichem Grundgerüst bewirken Zahl und Position der Hydroxylgruppen am aromatischen Ring eine Vielzahl von möglichen Verbindungen.

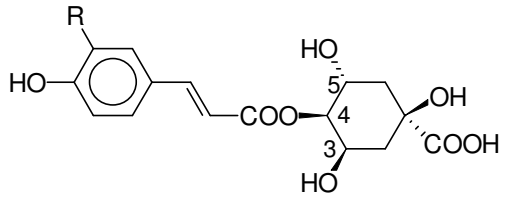



p-Coumarsäure (R = H)
Kaffeesäure (R = OH)
Ferulasäure (R = $OCH_3$)

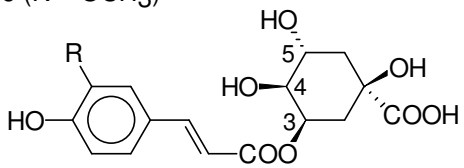
p-Coumaroylglucose ($R_1$ = H ; $R_2$ = D-Glucose ; $R_3$ = H)
Caffeoylglucose ($R_1$ = OH ; $R_2$ = D-Glucose; $R_3$ = H)
Feruloylglucose ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = D-Glucose ; $R_3$ = H)
p-Coumarsäureglucosid ($R_1$ = H ; $R_2$ = H ; $R_3$ = D-Glucose)
Kaffeesäure-4-glucosid ($R_1$ = OH ; $R_2$ = H ; $R_3$ = D-Glucose)
Ferulasäureglucosid ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = H ; $R_3$ = D-Glucose)




5-p-Coumaroyl-L-(-)-chinasäure (R = H)
5-p-Caffeoyl-L-(-)-chinasäure (R = OH)
"Chlorogensäure"
5-Feruloyl-L-(-)-chinasäure (R = $OCH_3$)

4-p-Coumaroyl-L-(-)-chinasäure (R = H)
4-Caffeoyl-L-(-)-chinasäure (R = OH)
"Kryptochlorogensäure"
4-Feruloyl-L-(-)-chinasäure (R = $OCH_3$)



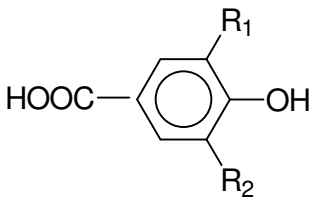

3-p-Coumaroyl-L-(-)-chinasäure (R = H)
3-p-Caffeoyl-L-(-)-chinasäure (R = OH)
"Neochlorogensäure"
3-Feruloyl-L-(-)-chinasäure (R = $OCH_3$)

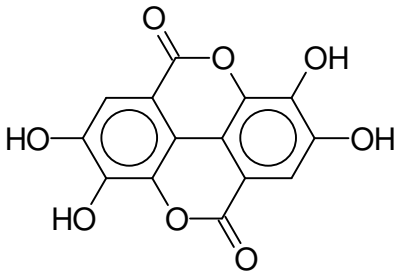
*Abb. 2.1: Strukturen der wichtigsten Hydroxyzimtsäuren und -derivate in Früchten*

Abb. 2.1 zeigt die Strukturen wichtiger **Hydroxyzimtsäuren** in Obst. Sie leiten sich von der trans-Phenyl-3-Propansäure ($C_6C_3$-Körper) ab. Als Grundkörper kommen hauptsächlich Kaffeesäure, p-Cumarsäure und geringe Mengen Ferulasäure vor. In freier Form treten sie üblicherweise nicht in der lebenden Pflanze auf, sondern entstehen erst bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse. In Kern- und Steinobst und in einigen Beerenobstarten treten sie hauptsächlich als Ester mit D-Chinasäure auf, wobei Chlorogensäuren oft überwiegen. So unterteilt Clifford (2000) die

Hydroxyzimtsäuren in Chlorogensäuren und andere. Die Chinasäure besitzt mit ihren vier Hydroxylgruppen vier Möglichkeiten zur Verknüpfung mit Hydroxyzimtsäuren, wobei die 3- und 5-Isomere die größte Bedeutung haben. Entsprechend der IUPAC-Nomenklatur sind 3-, 4- und 5-Caffeoylchinasäuren identisch mit Neochlorogensäure, Kryptochlorogensäure und Chlorogensäure. Im Kernobst steht Chlorogensäure im Vordergrund, im Steinobst sind es Neochlorogensäure und/oder Chlorogensäure sowie in Kirschen weiterhin 3-p-Cumaroylchinasäure. In Weintrauben kommen vornehmlich Kaffeesäure, p-Cumarsäure und Ferulasäure vor, aus denen in Verbindung mit Weinsäure die Ester Caftar-, Coutar- und Fertarsäure entstehen. Glucoseester der Hydroxyzimtsäuren sind z.B. im Beerenobst zu finden (Herrmann 2001, Herrmann 1992).
Mit der Nahrung werden - unter Berücksichtigung der gewöhnlich konsumierten Mengen - am meisten Hydroxyzimtsäuren durch Kaffee aufgenommen, wobei 200 ml Instantgetränk (2%ige Lösung) 50 bis 150 mg Chlorogensäure liefern. Der theoretische Kaffeesäuregehalt liegt bei 25 bis 75 mg. In manchen Populationen können Blaubeeren, Auberginen und Äpfel, Apfelwein und Grüner Mate ebenso wichtige Quellen für Hydroxyzimtsäuren sein. Süßkirschen und Wirsing liefern zusammen mit Äpfeln, Apfelsaft und Apfelwein wahrscheinlich die Hauptmenge an 4-Cumaroylchinasäure, dagegen Kaffee gefolgt von Citrussäften die Hauptmenge an konjugierten Ferulasäuren (Clifford 2000).

Die zweite Gruppe der Phenolcarbonsäuren sind die **Hydroxybenzoesäuren.** Dabei handelt es sich um Phenole mit der Grundstruktur $C_6$-$C_1$. In Abb. 2.2 sind aus der Gruppe der Hydroxybenzoesäuren 4-Hydroxybenzoesäure, Protocatechusäure (3,4-Dihydroxybenzoesäure), Gallussäure (3,4,5,-Trihydroxybenzoesäure), Vanillinsäure (3-Methoxy-4-hydroxybenzoesäure) und Ellagsäure (das Dilacton der Hexahydroxy-diphensäure) dargestellt. Benzoesäure kommt natürlich in Preiselbeeren, Cranberries, Maulbeeren und Zimt vor. Preiselbeeren enthalten große Mengen, meist 0,6 bis 1,3 g/L an Benzoesäure (Visti et al. 2003).




p-Hydroxybenzoesäure ($R_1$ = H ; $R_2$ = H)
Protocatechusäure ($R_1$ = OH ; $R_2$ = H)
Vanillinsäure ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = H)
Gallussäure ($R_1$ = OH ; $R_2$ = OH)

Ellagsäure

*Abb. 2.2: Strukturen wichtiger Hydroxybenzoesäure-Verbindungen in Früchten*

Hydroxybenzoesäuren liegen im Allgemeinen als Konjugate vor, auch wenn sie als freie Säuren in einigen Früchten nachgewiesen werden können (z.B. Gallussäure in Persimonen[2]) oder durch Verarbeitung freigesetzt werden. Ester der Gallussäure und der Hexahydroxydiphensäure bilden neben den Proanthocyanidinen eine der beiden Hauptklassen der pflanzlichen Gerbstoffe, die „Hydrolysierbaren Gerbstoffe“ oder Tannine (Tomas-Barberan und Clifford 2000). Vier Hydroxybenzoesäuren (4-Hydroxybenzoesäure, Vanillinsäure, Syringasäure (3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-benzoesäure) und Protocatechusäure) sind Bestandteile des Lignins und somit universell in Angiospermen verbreitet. Näherungsweise kann gesagt werden, dass Pflanzen, die kein Lignin enthalten, auch diese Säuren nicht aufweisen. Sie könnten somit zumindest teilweise aus dem Abbau bestimmter verholzter Zonen der Pflanze (z.B. Stein, Samenhülle) als Folge der Verarbeitung stammen (Tomas-Barberan und Clifford 2000).

Ellagsäure liegt in Beeren in drei verschiedenen Formen vor: Als Ellagtannine, als freie Ellagsäure oder als Ellagsäureglycoside (Zaphrilla et al. 2001). So sind in Himbeeren Ellagsäurearabinosid, -acetylxylosid, acetylarabinosid und zwei noch nicht identifizierte Ellagsäureglycoside neben Ellagsäure nachgewiesen worden (Zaphrilla et al. 2001). Abb. 2.3 zeigt die Strukturformeln von Ellagsäurearabinosid, und Ellagsäure-acetylarabinosid.

Die Hydroxybenzoesäureprofile und -gehalte in Früchten und Gemüse unterscheiden sich auch in Varianten derselben Species stark. Im Allgemeinen sind ihre Konzentrationen in Lebensmitteln gering, mit Ausnahme von Früchten der *Rosaceae*, einigen Kräutern und Gewürzen sowie grünem und schwarzem Tee (Tomas-Barberan und Clifford 2000).

[2] *Diosporyros kaki*, Kakipflaume

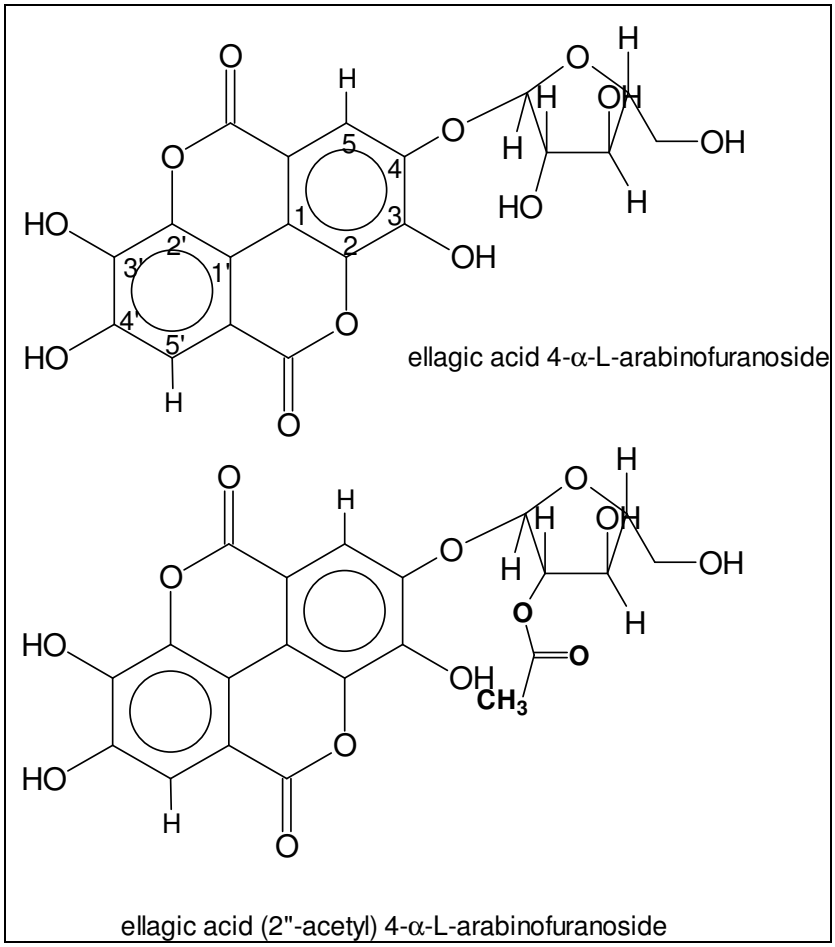



*Abb. 2.3: Strukturformeln von zwei Ellagsäureglycosiden (Tomas-Barberan 2005)*

**Ellagtannine** sind wie Proanthocyanidine wasserlösliche Polyphenole mit einem hohen Molekulargewicht und der Fähigkeit, Proteine und Alkaloide zu fällen. Sie sind Ester der Hexahydroxydiphensäure und einem Polyol, gewöhnlich Glucose oder Chinasäure. Wenn sie Säuren oder Basen ausgesetzt sind, werden die Esterbindungen hydrolysiert und es entsteht Hexahydroxydiphensäure, die spontan zu Ellagsäure lactonisiert (Abb. 2.4). Dementsprechend werden die Ellagtannine nach Säurehydrolyse als Gesamtellagsäure bestimmt.

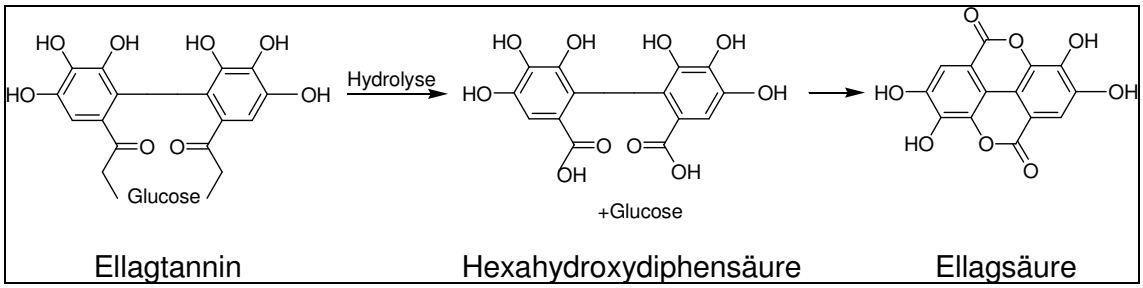



*Abb. 2.4: Hydrolyse von Ellagtanninen (Häkkinen et al. 2000)*

Ellagtanninmonomere können in Pflanzen weiter oxidiert werden und Dimere, Trimere und Tetramere mit Molekulargewichten bis 1000 bilden (Clifford und Scalbert 2000). Als Inhaltsstoffe von Arzneimittelpflanzen sind sie traditionell als adstringierende Arzneimittel zur Heilung von Durchfall, Magengeschwüren und Verbrennungen eingesetzt worden (Okuda et al. 1981). Es wird ebenso eine potente Antitumoraktivität im Tier intraperitonal, intravenös oder per oral gezeigt. Ellagtannine hemmen auch die $\alpha$-Amylase womit ein Einfluss auf die Stärkeverdauung anzunehmen ist (McDougall et al. 2005).
Von den üblicherweise verzehrten Früchten enthalten Himbeeren *(rubus idaeus)*, Erdbeeren *(fragaria ananassa)* und Brombeeren *(rubus fructiosus)* die größten Gehalte (Tomas-Barbaran und Clifford 2000). Sie besitzen dreimal soviel Ellagsäure wie Walnüsse und Pecanüsse (siehe Tab. 2.1) und mindestens fünfzehnmal so viel wie andere Früchte und Nüsse (Daniel et al. 1989).

*Tab. 2.1: Ellagsäuregehalte in Beeren und Früchten nach Extraktion mit Methanol und Hydrolyse mit Trifluoressigsäure (Daniel et al. 1989)*

| Species | Ellagsäure nach Hydrolyse [mg/kg TM] |
|---|---|
| Erdbeere, *Fragaria ananassa* (n=3) | 630 ± 90 |
| Himbeere, *Rubus idaeus* (n=2) | 1500 ±100 |
| Brombeere, *Rubus fruticosus* (n=3) | 1500 ±150 |
| Cranberries, *Vaccinium* (n=1) | 120 |
| Pecannuss, *Carya illinoinensis* (n=1) | 330 |
| Walnuss, *Juglans nigra* (n=1) | 590 |

Die Hauptellagtannine in Himbeeren sind Sanguinin H-6 und Lambertianin C (Abb. 2.5 und Abb. 2.6) (Mullen et al. 2002).

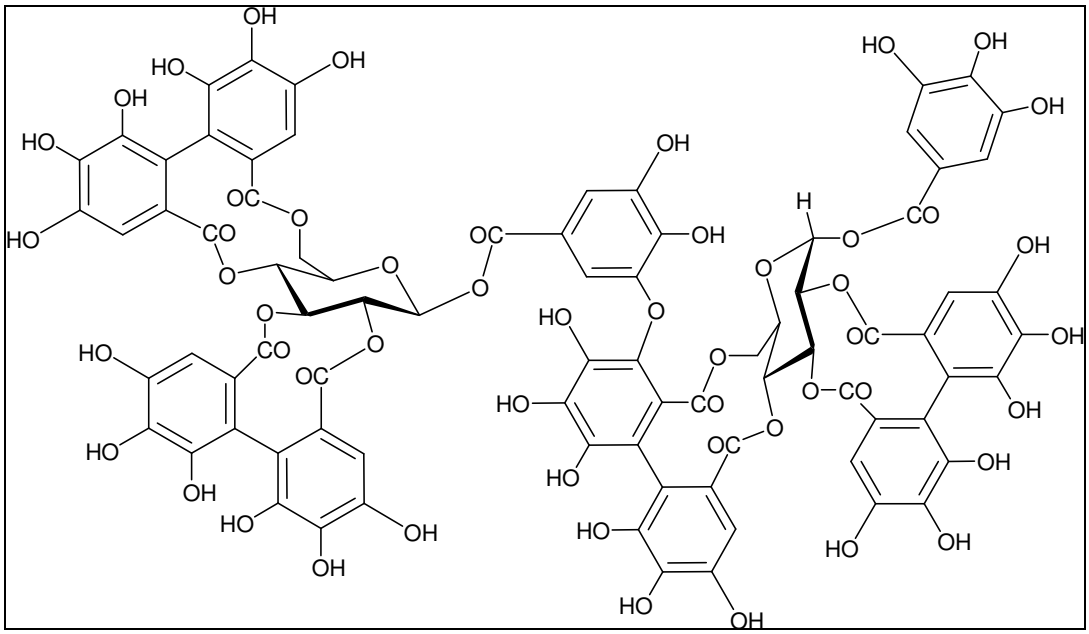


*Abb. 2.5: Sanguinin H6 (Dietrich 2005)*

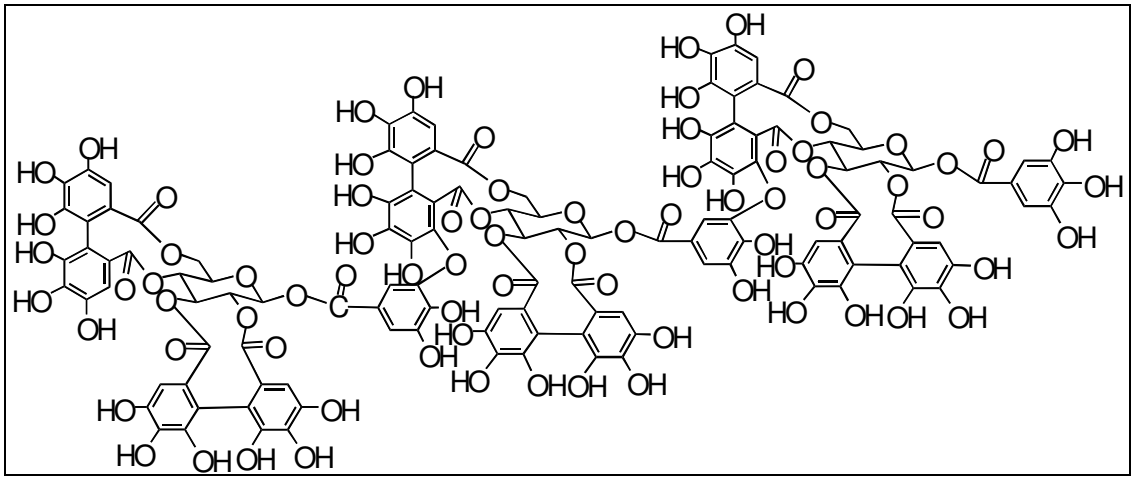


*Abb. 2.6: Lambertianin C (Crozier 2005)*

Nach Verzehr von ellagtanninreicher Nahrung wird der mikrobielle Metabolit Urolithin B (s. Abb. 2.7) konjugiert mit Glucuronsäure in menschlichem Urin beobachtet. Der antioxidative und antikanzerogene Effekt von Ellagtanninen in der Nahrung wird im Gastrointestinaltrakt vermutet (Cerda et al. 2005).

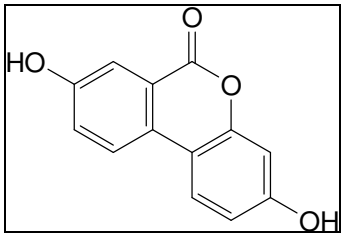


*Abb. 2.7: Urolithin B (3,8-Dihydroxy-6H-dibenzo[b,d]pyran-6-on])(Cerda et al. 2005)*

Es konnte nachgewiesen werden, dass Mikroorganismen menschlicher Fäces unter anaeroben Bedingungen sowohl aus Ellagsäure als auch aus einem ellagsäurereichen Walnussextrakt Urolithin A bilden (Cerda et al. 2005a).

### 2.2.2 Flavonoide

Die Flavonoide stellen die größte und bedeutendste Gruppe unter den Pflanzenphenolen dar. Derzeit sind in etwa 4000 bis 5000 verschiedene Strukturen von Flavonoiden bekannt (Watzl und Leitzmann 1999). Die Flavonoide leiten sich alle vom Flavan = 2-Phenyl-benzo-dihydro-pyran ab und haben somit einen $C_6C_3C_6$-Grundkörper. Wichtige Untergruppen mit ihren im Obst hauptsächlich vorkommenden Vertretern sind nach Hermann (1992):

Catechine (Flavan-3-ole): (+)-Catechin, (-)-Epicatechin, (+)-Gallocatechin, (-)-Epigallocatechin

Proanthocyanidine: Procyanidine, Prodelphinidine

Anthocyanidine: Pelargonidin (Pel), Cyanidin (Cya), Delphinidin (Del), Peonidin (Peo), Petunidin (Pet), Malvidin (Mal).

Flavonole: Kämpferol (Kämpf), Quercetin (Quer), Isorhamnetin, Myricetin (Myr)
Dihydrochalkone: Phloretin, Phloridzin
Flavanone: Naringenin, Hesperetin

Die einzelnen Verbindungen der Untergruppen unterscheiden sich durch die Zahl und Verteilung der Hydroxylgruppen sowie durch Methylierung einzelner Hydroxylgruppen. Die mengenmäßig in Obst im Vordergrund stehenden Verbindungen sind meist 1,2-Dihydroxybenzolverbindungen. In unreifem Obst ist der Gehalt mit Ausnahme der Anthocyanidine zum Teil wesentlich höher als in reifen Früchten. Die Catechine und Procyanidine kommen in der Natur meist frei vor, dagegen die Anthocyanidine, Flavonole, Flavanone und Dihydrochalkone mit Zucker verbunden als Glycoside (Hermann 2001).

**Catechine und Proanthocyanidine** (Abb. 2.8) sind meist farblos und liegen in der Natur überwiegend in freier Form vor. Sie finden sich in allen heimischen Obstarten. Proanthocyanidine (früher Leukoanthocyanidine) sind Verbindungen aus zwei und mehr Catechin-Grundeinheiten, die mit verdünnter Säure in organischen Lösungsmitteln Anthocyanidine (meist Cyanidin, auch Delphinidin) ergeben und daher ihren Namen haben. Sie sind die zweite Gruppe der Tannine nach den hydrolysierbaren Tanninen (siehe Kapitel 2.2.1) und kommen weit häufiger in der Nahrung vor. Als „kondensierte Gerbstoffe“ tragen sie zum adstringierenden Geschmack von Früchten bei und können auch leicht bitter sein. Das Maximum des Bittergeschmackes liegt bei Procyanidinen aus vier Catechin-Grundeinheiten während ein adstringierender Geschmack für stärker polymere Procyanidine mit etwa 6 bis10 Grundeinheiten charakteristisch ist (Lea und Arnold 1978). Ihre Fähigkeit, Proteine zu fällen, in diesem Fall die Speichelproteine im Mundraum, wird für den adstringierenden Charakter tanninreicher Nahrung verantwortlich gemacht. Sie dienen dadurch auch als Schutz gegen Pathogene oder zur Abschreckung von Fraßfeinden (Santos-Buelga und Scalbert 2000).
Aus Früchten und Samen sind hauptsächlich die dimeren Procyanidine B1, B2, B3 und B4 bekannt, die aus zwei Catechin-Grundeinheiten mit einer $C_4$-$C_8$-Verknüpfung aufgebaut sind. Darüber hinaus gibt es trimere (wie Procyanidin $C_1$) und höherpolymere Proanthocyanidine. Sie sind bis zu einem Molekulargewicht von etwa 7000 (entsprechend ca. 20 Flavanoleinheiten) löslich. Die häufigsten Verknüpfungen sind C-C-Bindungen zwischen $C_4$ der oberen Einheit und $C_8$ oder $C_6$ der unteren Einheit. Dimere sind die B-Typ-Procyanidine, Trimere die C-Typ-Procyanidine. Komponenten mit doppelt verknüpften Einheiten über eine C-C und eine C-O-Einheit sind vom A-Typ. Hier gibt eine zusätzliche Bindung zwischen $C_2$ der oberen Einheit und dem sauerstofftragenden $C_7$ oder $C_5$ der unteren Einheit. Pflanzengewebe enthalten auch unlösliche, polymere Formen, die vielfach sogar überwiegen und die kovalent an die Polysaccharidmatrix der Zelle gebunden sein können (Belitz und Grosch 1992, Hermann 1992, Santos-Buelga und Scalbert 2000). Polymerisierung der monomeren Flavanole kann als Ergebnis von Autoxidation oder aber öfter durch Katalyse der Polyphenoloxidase (PPO) eintreten. Beim Zerkleinern oder Fermentieren

(Herstellung von Tee und Kakao) führt die Polymerisation zu den charakteristischen braunen Pigmenten. Flavanole kommen in Tee, Obst und Gemüse vor, wobei Tee in vielen Ländern Hauptquelle ist (Hollman und Arts 2000).

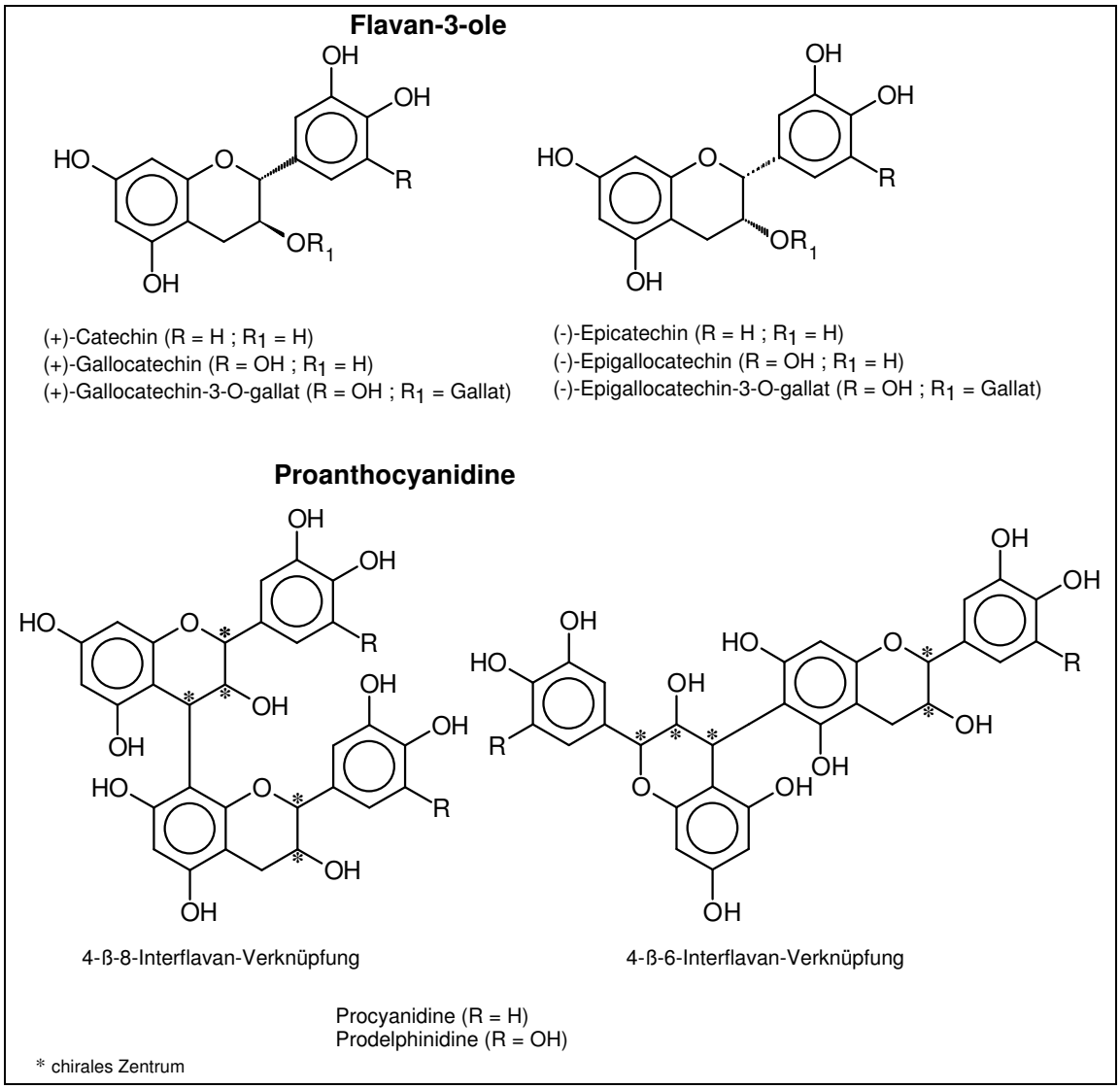
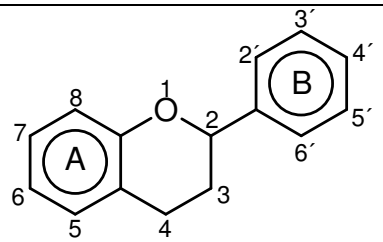


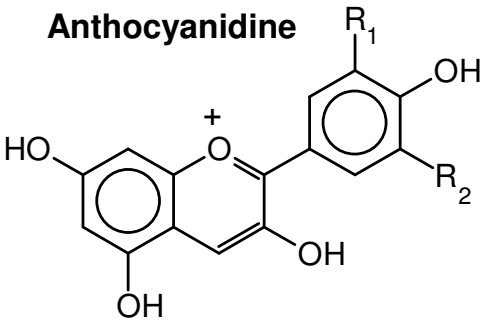

*Abb. 2.8: Strukturen wichtiger Flavonoide in Früchten, Catechine und Procyanidine*

Die **Anthocyanidine** (Abb. 2.9) liegen im pflanzlichen Gewebe als Glycoside - bevorzugt über $C_3$ des mittleren Ringes - vor. Ihren Namen haben sie von anthos (*griech*. Blüte) und kyanos (*griech*. blaue Farbe). Sie kommen in fast allen heimischen Obstarten und in Südfrüchten vor. Anthocyane (Anthocyanidinglycoside) sind die wichtigste Gruppe wasserlöslicher Pigmente in Pflanzen. Als Zuckerrest treten vor allem die Monosaccharide Glucose (glc), Galactose (gal) und Arabinose (ara) sowie das Disaccharid Rutinose (6-O-α-L-Rhamnosyl-D-Glucose, rut) auf. Weiterhin sind Rhamnose (rha), Sophorose (2-O-ß-D-Glucosyl-D-Glucose, soph), Sambubiose (2-O-ß-D-Xylosyl-D-Glucose, samb) und weitere zu finden. Der Zucker kann außerdem zum Beispiel mit Hydroxyzimtsäuren, p-Hydroxybenzoesäure oder Malonsäure acyliert sein.



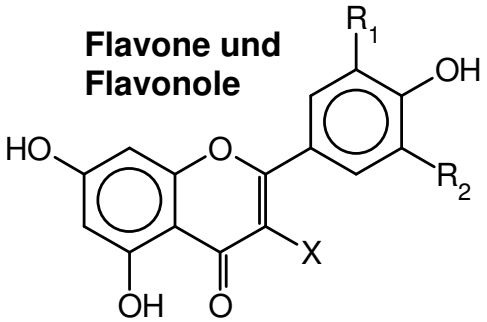

Flavan-Grundkörper

**Anthocyanidine**




Pelargonidin ($R_1$ = H ; $R_2$ = H)
Cyanidin ($R_1$ = OH ; $R_2$ = H)
Delphinidin ($R_1$ = OH ; $R_2$ = OH)
Päonidin ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = H)
Petunidin ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = OH)
Malvidin ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = $OCH_3$)

**Flavone und Flavonole**

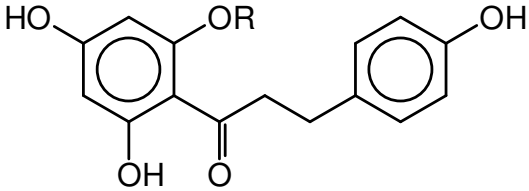



X = H: Flavon X = OH: Flavonol

Flavone:
Apigenin ($R_1$ = H ; $R_2$ = H)
Luteolin ($R_1$ = OH ; $R_2$ = H)
Chrysoeriol ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = H)
Tricin ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = $OCH_3$)

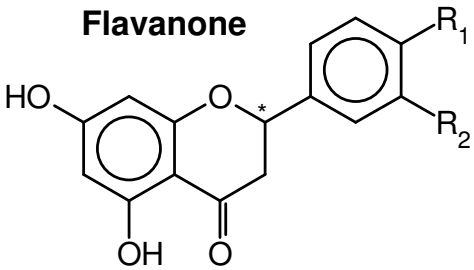
Flavonole:
Kaempferol ($R_1$ = H ; $R_2$ = H)
Quercetin ($R_1$ = OH ; $R_2$ = H)
Myricetin ($R_1$ = OH ; $R_2$ = OH)
Isorhamnetin ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = H)

**Dihydrochalkone**




Phloretin (R = H)
Phloridzin (R = ß-D-Glucopyranosid)
Phloretin-2´-xyloglucosid
(R = ß-D-Glucopyranosyl-ß-D-Xylopyranosid)

**Flavanone**




Naringenin ($R_1$ = OH ; $R_2$ = H)
Hesperetin ($R_1$ = $OCH_3$ ; $R_2$ = OH)

*Abb. 2.9: Strukturen wichtiger Flavonoide in Früchten (2)*

Die Anthocyane sind tiefrot bis blau gefärbt. Zunehmende Hydroxylierung bewirkt eine Blauverschiebung (Pel → Cya → Del), Glycosylierung und Methylierung eine Rotverschiebung (Pel → Pel-3-glc, Cya → Peo). Färbung und Struktur sind vom pH-Wert und

der Anwesenheit von Copigmenten abhängig (Belitz und Grosch 1992, Clifford 2000a, Hermann 1992). Ferner spielen für die Stabilität und Farbe komplex gebundene Spurenelemente (z.B. Fe, Al) eine wichtige Rolle (Watzl et al. 2002). Anthocyane sind für die Färbung von Lebensmitteln zugelassene Farbstoffe (E 163).
Anthocyane zeigen aufgrund ihrer antioxidativen Fähigkeiten systemische Wirkungen wie unter anderem antioneoplastische[3], antivirale und antientzündliche Effekte (Stinzig und Carle 2004).

Auch die **Flavonole** (Abb. 2.9) treten im pflanzlichen Gewebe praktisch immer als Glycoside auf, wobei der Zuckerrest bevorzugt am $C_3$ des mittleren Ringes über eine Sauerstoffbrücke an das Aglycon gebunden ist. Als Zuckerreste sind sehr häufig Glucose, Galactose, Rutinose und weniger häufig Rhamnose, Arabinose, Xylose (xyl) und Glucuronsäure. Abb. 2.10 zeigt die wichtigsten Quercetine in Kern- und Beerenobst. Außer den Rutinosiden gibt es zahlreiche weitere Di-, aber auch Tri- und Tetraglycoside. Die hellgelbe Färbung der Flavonolglycoside gab den Flavonoiden (*lat.* flavus = gelb) ihren Namen. Häufig kommen bis zehn, gelegentlich auch mehr verschiedenen Flavonolglycoside in Früchten vor. Diese Vielzahl gilt ebenso bei den Anthocyanglycosiden. Es bestehen kaum qualitative, indessen aber beträchtliche quantitative Unterschiede zwischen einzelnen Sorten im Flavonolgehalt (Hermann 1992). Hohe Quercetingehalte finden sich in Gemüse, vor allem in Zwiebeln, daneben in Kohl, Brokkoli und Bohnen. Bei Obst besitzen nur Äpfel, Aprikosen und schwarze Johannisbeeren über 15 mg/kg Quercetine. Auch Schwarztee enthält Flavonole (Hollmann und Arts 2000).

**Dihydrochalkone** (Abb. 2.9) haben eine offene Ringstruktur und ihr Kohlenstoffgerüst ist anders nummeriert als das anderer Flavonoide. Sie sind charakteristisch für Äpfel und deren Verarbeitungsprodukte wie Apfelsaft und Apfelwein. Sie kommen in Schale, Pulpe und besonders den Kernen vor. Phloridzin, Phloretin-2‘-xylosylglucosid und auch Phloretin-2‘-xylosylgalactosid sind in Äpfeln enthalten. Die Gehalte variieren sortenabhängig (Tomas-Barberan und Clifford 2000a). Kürzlich konnte Phloridzin, von dem man bisher glaubte, dass es ausschließlich in Äpfeln auftrete, auch in Erdbeeren nachgewiesen werden (Hilt et al. 2003).
Im Versuch an Ratten hemmt Phloridzin den Membrantransport der Glucose, normalisiert erhöhte Blutglucosespiegel und fördert die renale Glucoseausscheidung (Rodriguez et al. 1982).

**Flavone** (Abb. 2.9) kommen als Glycoside z.B. in Sellerie vor (Luteolin und Apigenin) und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht besprochen.

Auf **Flavanone** (Abb. 2.9), die hauptsächlich als Glycoside in Citrusfrüchten vorliegen, wird ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

---

[3] Neoplasma = Neubildung von Gewebe, die auf einer Störung oder dem Verlust der Wachstumsregulatoren beruht (vgl. Tumor) (Pschyrembel 1994)

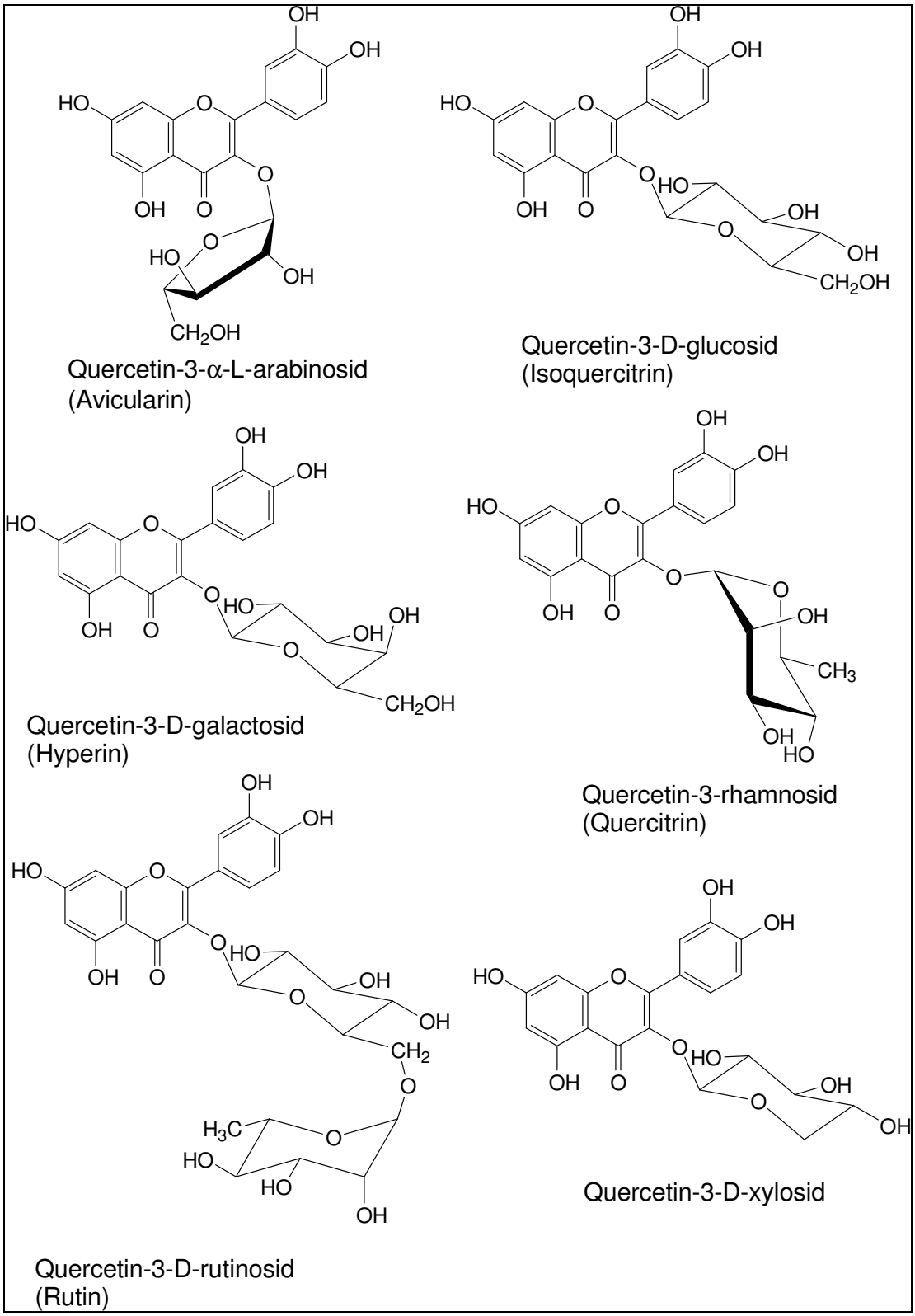



*Abb. 2.10: Wichtige Quercetine in Kern- und Beerenobst (Dietrich 2005)*

## 2.3 Polyphenole in Früchten

Früchte sind reich an Polyphenolen. Die Art und Menge an Polyphenolen variiert zwischen den verschiedenen Früchten, wie Tab. 2.2 zeigt. In der Tabelle ist zu sehen, dass Äpfel besonders reich an Hydroxyzimtsäuren sind, Preiselbeeren dagegen an Flavanolen und Procyanidinen, Himbeeren an Ellagtanninen und wilde Heidelbeeren an Anthocyanen. Von den untersuchten Früchten besitzen wilde Heidelbeeren, beruhend auf ihrem sehr hohen Anthocyangehalt, die meisten Polyphenole.

*Tab. 2.2: Polyphenolgruppen in verschiedenen Früchten in [mg/100 g TM] (HZimtsäuren = Hydroxyzimtsäuren, HBenzsäuren = Hydroxybenzoesäuren, Chl = Chlorogensäure, Proc. = Procyanidine, Cat. =Catechin, Gall. = Gallussäure) (Kähkönen et al. 2001)*

| | Anthocyane | Flavonole | HZimtsäuren | HBenz. säuren | Ellagtannin | Flavanole + Proc. | Gesamtphenol (Folin-C.) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Berechnet als | Cya-3-glc | Rutin | Chl. | Gall. | Ellagsäure | Cat. | Gall. |
| Apfel, *Malus pumila* (n=2) | 3,4; 4,2 | 14; 58 | 219; 257 | 1,1; - | - | 48; 64 | 1300; 1310 |
| Wilde Heidelbeere, *V.myrtillus* (n=3) | 2289-3090 | 54-130 | 113-231 | 3,3-7,2 | - | 9-19 | 3300-3820 |
| Johannisbeere, *Ribes rubrum* (n=1) | 113 | 9,5 | 9,4 | 14 | - | 68 | 1400 |
| Johannisbeere, *Ribes nigrum* (n=3) | 756-1064 | 72-87 | 58-93 | 6,0-12 | - | 114-208 | 2230-2790 |
| Preiselbeere, *V. vitis-idaea* (n=3) | 230-350 | 102-153 | 46-70 | 10-16 | - | 636-1170 | 2600-2820 |
| Himbeere, *Rubus idaeus* (n=3) | 172-298 | 15-30 | 23-27 | 16-30 | 1692-1754 | 3-4 | 2730-2990 |
| Erdbeere, *Fragaria ananassa* (n=3) | 184-232 | 6,3-20 | 47-63 | 11-55 | 81-184 | 8,1-10 | 1600-2410 |

Auch wenn sich die Früchte in ihrem Polyphenolprofil voneinander unterscheiden, so sind die Streuungen im Gehalt schon innerhalb einer Obstart sehr groß. Im Hinblick auf den Antioxidantiengehalt stellt sich somit nicht nur die Frage der Obstart, sondern auch von besonders antioxidantienreichen Sorten innerhalb dieser Art.

Ein weiteres Beispiel für die Vielfalt zeigt sich in Tab. 2.3. Sie liefert Gesamtanthocyangehalt, Gesamtphenolgehalte und antioxidative Kapazität verschiedener Beeren (Moyer et al. 2002). Die antioxidative Kapazität ist nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt worden. Mit verschiedenen Testsystemen ermittelte antioxidative Kapazitäten sind nicht miteinander vergleichbar und die Rangfolge von Substanzen kann von Methode zu Methode differieren (Böhm 2000), wie hier bei den *Vaccinium*-Arten und schwarzen Johannisbeeren.

*Tab. 2.3: Gesamtanthocyangehalt mittels pH-Shift, Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu) und antioxidative Kapazität (ORAC und FRAP) von Beeren [bezogen auf kg FM] (Moyer et al. 2002)*

| | Gesamt-Anthocyan als Cya-3-glc [mg/kg] | Gesamtphenol als Gallussäure [mg/kg] | ORAC als Trolox Äquivalent [mmol/kg] | FRAP reduziertes Eisen [mmol/kg] |
|---|---|---|---|---|
| *Vaccinium*, versch. Genotypen (n=31) | 2300 (340-5150) | 5210 (1710-9610) | 62,5 (18,6-130,7) | 74,1 (18,5-157,3) |
| Himbeere, *Rubus idaeus L.* (n=2) | 520; 2300 | 1260; 4020 | 13,1; 45,1 | 19,9; 69,4 |
| Brombeere, *Rubus* (n=27) | 1410 (940-2300) | 4600 (2750-6200) | 46,4 (26,7-70,6) | 68,3 (40,6-106,1) |
| Schw. Joh., *Ribes nigrum L.* (n=32) | 2290 (1560-3460) | 7990 (5510-11220) | 57,1 (44,5-92,0) | 92,0 (61,5-118,7) |

Bei den Summenparametern sind die Unterschiede innerhalb einer Art sehr stark. Schwarze Johannisbeeren und *Vaccinium*-Arten haben die höchsten antioxidativen Kapazitäten, gefolgt von der Brombeere. Im Folgenden wird auf die Arten, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, näher eingegangen.

### 2.3.1 Apfel

In Deutschland, der Schweiz und einigen anderen Ländern gemäßigter Klimazonen sind Äpfel (*Malus pumila var. Domestica*) die wichtigste Rohware für die Fruchtsaftindustrie. Apfelsaft ist mit seinem Verbrauch von 13,1 Litern pro Kopf und Jahr (Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie 2003) der am meisten in Deutschland konsumierte Fruchtsaft. Die heute in Deutschland angebauten Sorten gehen auf Formen zurück, die von den Römern mitgebracht, ursprünglich aber in Zentral- und Ostasien kultiviert worden sind.

Der extensive Streuobstanbau ist rückläufig. Die Streuobstwiesen sind durch Technisierung der Landschaft, Flurbereinigung und Städtewachstum gefährdet und auch dort wo sie unter Naturschutz stehen (z.B. Raum Frankfurt) verfallen die Bäume durch zunehmende Krankheiten und mangelnde Pflege (Stadt Frankfurt 1991, Hartmann 2004, Hartmann und Fritz 2004). Es werden noch 500 000 t Streuobst jährlich in Deutschland verarbeitet, drei Viertel zu Saft und ein Viertel zu Obstbrand (Rueß 2003). Streuobst ist somit noch die wichtigste Quelle für heimische Keltereien. Der Anbauumfang geht jedoch zurück, da Streuobst nicht rentabel ist. Aufpreisinitiativen (z. B. im Hinblick auf ökologische Ware oder die Regionalität) sind die einzige Möglichkeit, die Produkte jedoch Nischenprodukte (Rueß 2003). Anbauverträge mit Verarbeitungsbetrieben sind nur vereinzelt zustande gekommen. Oft wird der Überschuss der Tafelobstproduktion verarbeitet. Nach eingehenden Prüfungen sind die folgenden Spezialmostapfelsorten bereits Anfang der sechziger Jahre für den Anbau im gesamten Bundesgebiet empfohlen worden:

Für die Verarbeitung zu Saft sind

sehr gut geeignet: Rheinischer Bohnapfel und Hauxapfel

gut geeignet: Gewürzluiken, Roter Boskoop, Bittenfelder, Brettacher, Kardinal Bea, Jakob Lebel, Eifeler Rambour, Roter Bellefleur, Linsenhofer, Engelsberger, Goldpärmäne, Wiltshire, Taffetapfel.
als Säurebringer geeignet: Trierer Weinapfel, Horneburger Pfannkuchen, Riesenboiken.
Forciert ist in Westeuropa aber nur der Anbau von ganz wenigen, marktgängigen, ausgesprochenen Tafelobstsorten wie James Grieve, Cox Orange und Golden Delicious worden (Thönges und Rinder 1984).
Ein neuer Trend sind rote Apfelsorten wie Weirouge (Buchter-Weisbrodt 2002 und 2003).

In Äpfeln treten als wesentliche Pflanzenphenole Hydroxyzimtsäure-Verbindungen (hauptsächlich Chlorogensäure, daneben Cumaroylchinasäuren), Catechine (Epicatechin, geringer Catechin), Procyanidine (vor allem B2) und diverse Flavonolglycoside (Quercetine) auf. Daneben kommen zusätzlich Dihydrochalkone (insbesondere Phloretin-2-xylosylglucosid und Phloridzin) vor, die man bis vor kurzem allein in Äpfeln vermutet hatte. Außerdem enthalten Äpfel auch Glucoseester der p-Cumar-, Kaffee- und Ferulasäure in niedrigen Konzentrationen (Herrmann 2001). Tab. 2.4 zeigt die Polyphenolgehalte von 19 Apfelsorten nach Extraktion (Keller et al. 2001).

*Tab. 2.4: Polyphenolgehalte von 19 Apfelsorten (Keller et al. 2001)*

| Polyphenole | Gehalte in [mg/kg] |
|---|---|
| Catechin | 3-62 |
| Epicatechin | 15-151 |
| Procyanidin B1 | 2-19 |
| Procyanidin B2 | 14-143 |
| Phloretin-2'-xylosylglucosid | 1-18* |
| Phloridzin | 7-113 |
| Chlorogensäure | 23-472 |
| 4-Cumaroylchinasäure | 1-50** |
| Quercetin-3-galactosid | 2-48 |
| Quercetin-3-glucosid | 1-12 |
| Quercetin-3-xylosid | 2-12 |
| Quercetin-3-rhamnosid | 3-21 |

* berechnet als Phloridzin, ** berechnet als Cumarsäure

Hierbei liegen die Gesamtphenolgehalte (HPLC) zwischen 80 mg/kg für Braeburn und 1004 mg/kg für Boskoop. Die als Mostobst verwendeten Apfelsorten haben mehr Polyphenole als das Tafelobst.
Apfelsorten unterscheiden sich stark in ihren Polyphenolgehalten (Sanomer et al. 1999, Guyot et al. 2003). Die Polyphenolprofile sind typisch für die Apfelsorte und stärker durch Züchtung als durch Kultur und Wachstumsfaktoren oder das Erntejahr bestimmt (McRae und Lidster 1990, van der Sluis et al. 2002). Äpfel von Bäumen mit geringerem Behang haben höhere Polyphenolgehalte als von Bäumen mit größerem Behang (Stopar et al. 2002).

**Gehalte in Apfelsäften**

In Apfelsäften kommen überwiegend dieselben Polyphenole vor wie in den Früchten, allerdings in anderen Konzentrationen. Tab. 2.5 zeigt die Gehalte von 49 Apfelsäften (Rechner 2000).

*Tab. 2.5: Polyphenolgehalte von 49 naturtrüben Apfelsäften (Rechner 2000)*

| Polyphenole | Gehalte in [mg/L] |
|---|---|
| Epicatechin | 33 (n.n.-84) |
| Procyanidin B2 | 25 (n.n-68) |
| Phloretin-2'-xylosylglucosid | 24 (1-86)* |
| Phloridzin | 13 (1-30) |
| Chlorogensäure | 113 (18-311) |
| 4-Cumaroylchinasäure | 29 (7-54)** |
| Σ Polyphenole (HPLC) | 224 (43-675) |

* berechnet als Phloridzin, ** berechnet als Chlorogensäure

Apfelsäfte unterscheiden sich in Abhängigkeit von der verarbeiteten Apfelsorte stark in ihren Polyphenolgehalten, wobei Mostapfelsäfte deutlich höhere Mengen aufweisen (Rechner et al. 1999). Neben der Sortenauswahl hat die Verarbeitung einen großen Einfluss auf den Polyphenolgehalt des Saftes.

Der Transfer der phenolischen Antioxidantien von der Frucht in den Saft ist unvollständig. Die Verluste betragen zum Teil über 50% (Rechner 2000). Ursachen für diese Abnahmen liegen zum einen in der Oxidation und zum anderen in dem unzureichenden Zellaufschluss des Obstes. Die stärksten Oxidationen geschehen in der Maische vor und während des Pressens und sie umfassen sowohl enzymatische als auch nichtenzymatische Reaktionen. Die enzymatischen Reaktionen werden durch Polyphenoloxidasen (PPO) wie Tyrosinase[4] und Laccase katalysiert. Startreaktion ist immer die enzymatische Oxidation zum o-Chinon. Die Reaktionen, die zur Bildung der braunen Pigmente führen, sind nicht enzymatisch. Die aktiven Enzyme weisen eine besondere Affinität zu Hydroxyzimtsäureverbindungen (vor allem Kaffeesäure-verbindungen) auf, während die Flavonoide schlechter umgesetzt werden (Cheynier et al. 1988, Cheynier und Ricardo da Silva 1991). Durch (aktive) Saftoxidation verschwinden die Catechine fast komplett aus den Säften, die Procyanidine werden sehr stark reduziert (Faktor 4 bis 9), die Hydroxyzimtsäuren signifikant (Faktor 1,5 bis 4,5) und Dihydrochalkone um den Faktor 1,4 bis 2,3 (Guyot et al. 2003).

Auch lange Saftstandzeiten begünstigen einen Abbau von phenolischen Antioxidantien, wenn die PPO nicht inaktiviert worden ist. Solange Ascorbinsäure vorhanden ist, reduziert diese die entstandenen o-Chinone. Wenn diese verbraucht sind, können die Chinone in einer „gekoppelten Oxidation" mit o- oder p-Diphenolen

[4] Die Tyrosinase kann Phenole zu o-Diphenolen oxidieren (Creolase-Aktivität) und diese zu o-Chinonen oxidieren (Catecholase-Aktivität). Sie kann keine p-Diphenole oxidieren. Die Laccase oxidiert o- und p-Diphenole, aber keine Monophenole (Ritter 1994).

reagieren. So können sie auch mit Procyanidinen reagieren, die selbst ein schlechtes Substrat für die PPO sind. Die gekoppelten Oxidationen laufen ohne enzymatische Katalyse oder Sauerstoff ab. (Herrmann 1993, Rechner 2000, Ritter 1994, Spanos und Wrolstad 1992, Spanos et al. 1990).

Die Schönung in Kombination mit der Filtration zur Herstellung von klaren Säften zieht unvermeidliche Verluste nach sich. Diese sind mit Adsorberharz am größten, gefolgt von PVPP, während die klassische Schönung mit Gelatine und Kieselsol noch die besten Resultate liefert. Sie greift praktisch nur die höhermolekularen Polyphenole an und beeinflusst die monomeren Phenolcarbonsäuren und Flavonoide kaum (Dietrich 2000). Durch Adsorberharz werden auch die monomeren Polyphenole deutlich reduziert (Dietrich et al. 2003, Schobinger et al. 1996). Klärung durch Ultrafiltration und Mikrofiltration ohne vorherige Behandlung kann die Polyphenolgehalte in Abhängigkeit vom Membrantyp und der Filtrationszeit beeinflussen. Jedoch reicht eine alleinige Filtration normalerweise nicht aus, um die Säfte gegen Nachtrübungen zu stabilisieren (Schobinger 1992).

Aufgrund der starken Einflüsse von Apfelsorte, Verarbeitung und Lagerung können Apfeldirektsäfte und Konzentrate nicht anhand ihrer Polyphenolgehalte unterschieden werden (Kermasha et al. 1995).

Die Polyphenolgehalte in Säften können jedoch nicht beliebig gesteigert werden. Sie müssen sich in einem günstigen Konzentrationsbereich bewegen, da zu hohe Mengen technologisch zu Nachteilen wie Bräunung und Nachtrübung führen (Schobinger et al. 1996). Durch die anfängliche Oxidation in der Apfelmaische werden allerdings die größeren Procyanidine aus der Lösung entfernt, indem sie sich zu einem frühen Zeitpunkt mit dem Eiweiß der Feststoffe verbinden. Dadurch wird die Gefahr einer späteren Trubbildung verringert. Eine übermäßige Maischeoxidation sollte vermieden werden, da nach etwa zwei Stunden Farbe und Geschmack immer mehr beeinträchtigt werden (Lea 1984). Aufgrund von sensorischen Untersuchungen ist ermittelt worden, dass der Gesamtphenolgehalt von harmonischen Apfelsäften im Bereich von circa 300 bis 800 mg/L liegt (Schobinger et al. 1996).

### 2.3.2 Erdbeere

Erdbeeren gehören in die Familie der Rosengewächse (*Rosaceae*) und kommen als Walderdbeere (*Fragaria vesca*) und als Moschuserdbeere (*Fragaria eliator*) wildwachsend bei uns vor. Man geht davon aus, dass die Kulturform der Erdbeere (*Fragaria x ananassa*) im Frankreich des 18. Jahrhunderts aus einer Artenkreuzung zweier amerikanischer Wildformen entstanden ist, der Scharlacherdbeere (Nordamerika) und der Chileerdbeere. Im Laufe der Zeit sind europäische Arten eingekreuzt worden, so dass man heute mehrere hundert verschiedene Kultursorten

kennt (Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt Weinsberg 2004, Thönges und Rinder 1984).

Erdbeeren sind vitaminreich. Sie zeichnen sich durch einen beträchtlichen Vitamin C-Gehalt aus. Bei günstigem Wetter sind 600 bis 1000 mg/kg nicht selten (Herrmann 2001). Darüber hinaus deckt ein Pfund Erdbeeren den Tagesbedarf an Folsäure (Buchter-Weisbrodt 2003a).

**Anthocyane**

Außerdem sind Erdbeeren reich an Polyphenolen. Tab. 2.6 zeigt die prozentuale Verteilung der Anthocyane von Erdbeersäften aus 39 Erdbeersorten. Pel-3-glc (Abb. 2.11) ist mit 82 bis 100% deutlich das Hauptanthocyan der Erdbeere.

*Tab. 2.6: Prozentuale Verteilung der Anthocyane in 39 Erdbeersäften (Bakker et al. 1994)*

| Anthocyan | Cya-3-Glc | Pel-3-glc | Pel-3-rut | Cya-succ | Pel-succ |
|---|---|---|---|---|---|
| Prozentualer Anteil [%] | 0 - 12,3 | 82,0 - 100 | 0 - 8,9 | 0 - 1,1 | 0 - 7,0 |

Die Anthocyangehalte betragen zwischen 21 und 333 mg/L berechnet als Pel-3-glc (Bakker et al. 1994).

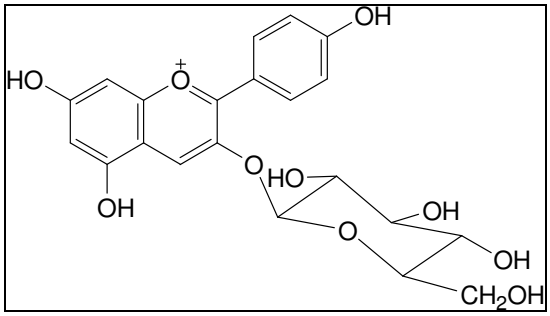



*Abb. 2.11: Pelargonidin-3-glucosid*

Der Gehalt an Anthocyanen variiert von Ort zu Ort. Ein kaltes, feuchtes Klima fördert die Anthocyanbildung. Der Unterschied von kultivierten zu wilden Erdbeeren liegt im Verhältnis der Pigmente. In Kulturspecies beträgt das Verhältnis von Pel-3-glc zu Cya-3-glc 20:1, dagegen bei *F. vesca* fast 1:1 (Mazza und Miniati 1993).

Es wurde gezeigt, dass Erdbeerpolyphenole signifikant die durch oxidativen Stress induzierte Neurotoxizität senken, wofür der Anthocyangehalt verantwortlich gemacht wird (Heo und Lee 2005).

**Farblose Polyphenole**

Die farblosen Polyphenole kommen in geringeren Mengen in Erdbeeren vor. Die Hydroxyzimtsäureverbindungen liegen fast nur als Glucoseester vor. Hauptverbindung ist p-Cumaroylglucose (140 bzw. 170 mg/kg) neben Kaffeoylglucose, Feroylglucose

und p-Cumarsäureglucosid im Spurenbereich. An Hydroxybenzoesäureverbindungen dominieren p-Hydroxybenzoesäureglucosid (60 mg/kg) und Theogallin (10 mg/kg).

Ellagsäure (nach Hydrolyse wobei auch die Glycoside und Tannine erfasst werden) ist das Hauptpolyphenol in Erdbeeren. Die Gehalte an Gesamtellagsäure nach Hydrolyse von 35 Sorten in den USA sind mit 155 (43-464)[5] mg/100 g Trockenmasse (TM) und von 15 Sorten eines anderen Anbaugebietes mit 145 (43-347) mg/100 g TM (rund 1 kg Frischgewicht, FM) angegeben (Herrmann 1996, 2001). Ellagsäure hat in den letzten Jahren aufgrund ihrer antioxidativen und antikanzerogenen Eigenschaften in ihrer Bedeutung zugenommen (Maas et al. 1991). Sie kommt in teilweise großen Mengen in Erdbeeren und Himbeeren vor, bis zu dreimal mehr als in Nüssen (Wang et al. 1994), weshalb zunehmend Ellagsäuregehalte in Beeren untersucht werden.

An Catechinen konnten Catechin (30-40 mg), Epicatechin (bis 12 mg/100 g) und Gallocatechin (bis 8 mg/kg) nachgewiesen werden, an Procyanidinen B3.
An Flavonolglycosiden sind hauptsächlich Glucuronide des Kämpferols und Quercetins gefunden worden (Herrmann 1996, 2001).
Vor kurzem ist erstmals Phloridzin, das bis dahin als typisch für Kernobst galt, in Erdbeeren nachgewiesen worden (2 bis 5 mg/kg) (Hilt et al. 2003).
Tab. 2.7 zeigt die Ergebnisse einer Untersuchung von sechs Erdbeersorten auf farblose Polyphenole nach Hydrolyse (Häkkinen und Törrönen 2000).

*Tab. 2.7: Gehalte von sechs Erdbeerproben an farblosen Polyphenolen nach Hydrolyse (Häkkinen und Törrönen 2000)*

| Polyphenol | Gehalt [mg/kg FM] |
|---|---|
| Kämpferol | 2-9 |
| Quercetin | 3-5 |
| Ellagsäure | 396-522 |
| p-Cumarsäure | 9-41 |
| Summe | 421-544 |

Neben der Sorte wirkt sich auch der Anbauort auf die Polyphenolgehalte aus: Dieselbe Sorte hat in Finnland angebaut höhere Polyphenolgehalte, vor allem an Cumarsäure und Ellagsäure, als die in Polen angepflanzte (Häkkinen und Törrönen 2000).
Unreife Beeren haben niedrigere Gehalte an Chlorogensäure, Cumarsäure, Quercetin und Kämpferol als reife Beeren (Olsson et al. 2004). Eine gekühlte Lagerung der Früchte über drei Tage ändert die Konzentration der verschiedenen Antioxidantien kaum.

Quer-3-glc und Kämpf-3-glc spielen eine wichtige Rolle bei der Verbesserung der Anthocyanstabilität. Farbverlust bei Erdbeeren kann beim Tauen von gefrorener Ware und bei der Verarbeitung und Lagerung der Säfte, Konzentrate und Pürees auftreten, wobei Saft am empfindlichsten ist. Gelagert bei 0 °C für 180 Tage nimmt der Anthocyangehalt um 26 bis 50% ab, bei 20 °C um 75 bis 95%. Sauerstoff, Vitamin C,

[5] Angegeben sind Mittelwert und in Klammern die Schwankungsbreite

Metallionen und HMF erhöhen den negativen Temperatureffekt. In Gegenwart von Sauerstoff hat auch der pH-Wert großen Einfluss. Die Erdbeer-PPO hat – vermutlich indirekt – einen Einfluss auf den Abbau der Anthocyanpigmente. Chinone und Intermediärprodukte, die während der Flavanol-Oxidation durch PPO entstehen, könnten für die Zerstörung der Anthocyane durch Oxidation oder Copolymerisation verantwortlich sein (Mazza und Miniati 1993).
Die Gehalte der Polyphenole verändern sich während der Lagerung. So nimmt die Quercetinmenge während der Lagerung von 9 Monaten bei –20 °C um 32% zu, der Ellagsäuregehalt um 40% ab (Häkkinen und Törrönen 2000).

Die Gehalte an Gesamtphenolen (Folin-Ciocalteu), Gesamtanthocyanen (pH-Shift) und antioxidativer Kapazität (FRAP und ORAC) sind in Erdbeerpüree bis zu doppelt so hoch wie in Erdbeersaft (Klopotek et al. 2005). Erdbeerpürree kann als wertgebende Zutat für Mehrfruchtprodukte angesehen werden. Durch industrielle Verarbeitung werden zwar Gesamtphenolgehalt und antioxidative Kapazität verringert. Dennoch ist das Niveau hoch und Abfälle der Erdbeerverarbeitung sind eine potentielle Quelle für die Gewinnung von Antioxidantien und Nutraceuticals (Aaby et al. 2005).

### 2.3.3 Himbeere und Brombeere

Himbeeren und Brombeeren sind Rosengewächse (*Rosaceae*) und gehören zur Gattung *Rubus*. Die Gattung *Rubus* ist sehr vielfältig. Zu ihr gehören zwei wichtige Untergattungen, zum einen *Ideobatus*, aus der die Himbeere stammt, zum anderen *Eubatus*, zu der die Brombeere gehört. Der wesentliche Unterschied zwischen Himbeere und Brombeere besteht darin, dass bei der Ernte der Himbeere der Zapfen an der Pflanze verbleibt, während er bei der Brombeere mitgepflückt und gegessen wird (Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt Weinsberg 2004).
Die Gartenhimbeere stammt von der europäischen Wildhimbeere *(R. idaeus L.)* ab. Himbeeren wachsen bei uns häufig in Wäldern und haben auch als Wildfrucht Bedeutung. Kultiviert werden sie seit dem späten Mittelalter, aber sie sind nachweislich schon von den Menschen der Jungsteinzeit gesammelt worden. Neben den roten Sorten gibt es auch schwarze (z.B. Bristol), lilafarbene (z.B. Deep Purple) und gelbe Himbeersorten (z.B. Golden Bliss), die jedoch nur Liebhabercharakter haben (Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt Weinsberg 2004). Für die Getränkeindustrie sind Himbeeren aufgrund ihres sehr durchdringenden, sogar aufdringlichen Aromas nur in Mehrfruchtsäften und Limonaden zu verwenden (Thönges und Rinder 1984).
Die Brombeere *(R. fruticosus)* wird in Deutschland erst seit Mitte des vorigen Jahrhunderts angebaut. Kommerziell haben weiterhin in Nordamerika die Schwarze Himbeere *(R. occidentalis)* sowie Himbeer-/Brombeerhybriden wie die Loganbeere und die Boysenbeere Bedeutung. Die Hybriden weisen einen säuerlichen Geschmack auf. Brombeeren eignen sich zur Nektarherstellung (Herrmann 1996a, Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt Weinsberg 2004, Thönges und Rinder 1984).

Auch bei Himbeeren und Brombeeren ist die Menge an Vitamin C (160 bis 320 bzw. 120 bis 210mg/kg) und Folsäure (je 0,3 mg/kg) hoch.

**Anthocyane**

In 46 **Himbeer**säften sind Anthocyane im Bereich von 4 bis 1101 mg/L vorhanden. Die Sorten haben charakteristische Anthocyanmuster, die sich stärker quantitativ als qualitativ unterscheiden (Boyles und Wrolstad 1993). Cya-3-soph ist das Hauptanthocyan in Himbeeren. Tab. 2.8 zeigt die Verteilung der Anthocyane in 37 Himbeersorten und 7 Himbeersäften.

*Tab. 2.8: Prozentuale Verteilung der Anthocyane in 37 Himbeerproben (Mazza und Miniati 1993) und in sieben Himbeersäften (Spanos und Wrolstad 1987)*

| Anthocyan | Cya-3-glc | Cya-3-rut | Cya-3-soph | Cya-3-glc-rut | Cya-3,5-diglc | Pel-3-glc | Pel-3-rut | Pel-3-soph | Pel-3-glc-rut |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Proz. Anteil in Himbeeren [%] | 11-38 | 0-32 | 20-72 | 0-38 | 0-6 | 0-Sp. | 0-Sp. | 0-Sp. | 0-Sp. |
| Proz. Anteil in Säften [%] | 8-24 | 0-7 | 42-85 | 0-38 | | | | 0-5 | 0-3 |

Außerdem sind noch Cya-3-samb und Cya-3-xyl-rut in Himbeeren nachgewiesen worden (Mullen et al. 2002).

Lagerung von Himbeeren nach der Ernte führt im Allgemeinen zu einem Anstieg der Anthocyankonzentration. Abwesenheit von Sauerstoff, niedriger pH-Wert und geringe Verarbeitungs- und Lagerungstemperatur beeinflussen die Stabilität positiv (Mazza und Miniati 1993).
Pekteolytische Enzyme können durch Fremdaktivität von Glycosidasen den Gesamtanthocyangehalt in Himbeersaft reduzieren. Pectinex führt zu einem Anstieg von Cya-3-glc und Cya-3-rut und einer Abnahme von Cya-3-soph und Cya-3-glc-rut (Jiang et al. 1990). Farblose Polyphenole interagieren mit Anthocyanen und erhöhen die Farbintensität. Pilzbefall beschleunigt die Farbzerstörung und verursacht einen stärkeren Abbau von Cyanidinpigmenten als von Pelargonidinpigmenten (Boyles und Wrolstad 1993).

Bei **Brombeeren** dominiert Cya-3-glc, als Minoranthocyane werden Cya-3-rut und drei weitere Cyanidine aufgefunden (Herrmann 2001, Mazza und Miniatti 1993). Bei diesen handelt es sich um Malonsäure-acyliertes Cya-3-glc, ein Xylose-Cyanidin-Derivat und Cyanidin-3-Dioxalyl-glucosid (Siriwoharn et al. 2004). Tab. 2.9 zeigt die Anthocyan-konzentrationen von 19 Brombeerarten (Mazza und Miniati 1993). In einer Sorte sind zudem 49 mg/kg Pel-3-glc nachgewiesen worden. Neben den angegebenen Anthocyanen sind bis zu drei weitere Cyanidine vorhanden.

*Tab. 2.9: Anthocyane von 19 Brombeerproben (Rubus ssp.) in [mg/kg FM] (Mazza und Miniatti 1993)*

| | Cya-3-glc | Cya-3-rut | Gesamtanthocyane |
|---|---|---|---|
| *Rubus ssp.* (n=19) | 640-2216 | 0-510 | 825-3259 |

Zwischen den Sorten existieren Unterschiede im Polyphenolgehalt. Auch die Reife beeinflusst diesen. Die Anthocyangehalte (pH-Shift) nehmen mit zunehmender Reife zu, Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) zeigen keine großen Veränderungen und Antioxidative Kapazitäten (ORAC und FRAP) steigen schwächer als die Anthocyangehalte im Reifeverlauf (Siriwoharn et al. 2004).
Säfte und fermentierte Getränke aus Brombeeren sind teilweise so reich an Anthocyanen, dass diese ausfallen (Mazza und Miniati 1993). Cya-3-glc ist sehr unstabil während der Fermentation (Rommel et al. 1992).

Der thermische Abbau von Anthocyanen erfolgt bei Himbeeren und Brombeeren nach einer Reaktion 1. Ordnung. Wie an Brombeeren untersucht, besteht mit dem Anstieg des pH-Wertes eines Tendenz zur Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit. Dreimonatige Lagerung von Himbeersaftkonzentraten bei 20 °C führt zu einem signifikanten Abbau von Cya-3-soph und Cya-3-glc-rut und einer starken Zunahme von Cya-3-glc, das durch Abspalten der Zuckerreste der anderen beiden Anthocyane entsteht. Der Gesamtverlust an Anthocyanen beträgt dabei ca. 80%. Dagegen werden bei dreimonatiger Aufbewahrung tiefgefrorener Konzentrate bei -20 °C nur leichte Veränderungen beobachtet. Konzentrieren von Himbeersaft auf 45 °Brix ergibt nur einen geringen Verlust an Anthocyanen und eine geringe Bildung polymerer Pigmente (Hermann 1996a).

**Farblose Polyphenole**

Die Gehalte von Himbeeren und Brombeeren an farblosen Polyphenolen zeigt Tab. 2.10 (Hermann 1996a). Bei den farblosen Polyphenolen kommen an Hydroxyzimtsäureverbindungen hauptsächlich Glucoseester der p-Cumar-, Ferula- und Kaffeesäure sowie p-Cumarsäureglucosid und als Hydroxyzimtsäureverbindung p-Hydroxybenzoesäureglucosid vor. Bei Brombeeren dominiert Neochlorogensäure (Herrmann 2001).
Außerdem enthalten Himbeeren und Brombeeren Ellagsäure und ihre Derivate. In Himbeeren sind Lambertianin C, Sanguiin H-6, Ellagsäurearabinosid, Ellagsäure und zwei Ellagsäure-cetylpentose-konjugate gefunden worden (Mullen et al. 2002).
Bei Catechinen ist Epicatechin die Hauptverbindung. An Procyanidinen sind B4 als wesentliche Komponente sowie B5 und B8 nachgewiesen worden (Herrmann 2001).

*Tab. 2.10: Polyphenolgehalte in Himbeeren und Brombeeren (nach Herrmann 1996a) in [mg/kg FM]*

| Polyphenole | Himbeere (*R. idaeus L.*) | Brombeere (*R. fruticosus L.*) |
|---|---|---|
| Hydroxyzimtsäureverb. (je n=3) | | |
| 3-p-Cumaroylchinasäure | - | 2-5 |
| 5-p-Cumaroylchinasäure | 1; 2 | - |
| 5-p-Cumaroylglucose | 6; 14 | 4-11 |
| p-Cumarsäureglucosid | 4-10 | 2-5 |
| Chlorogensäure | +, 1 | +-3 |
| Neochlorogensäure | - | 41-52 |
| Caffeoylglucose | 3, 7 | 3-6 |
| 3-Feroylchinasäure | - | 2-4 |
| Feroylglucose | 4; 7 | 2-6 |
| Ferulasäureglucosid | -/2 | - |
| Hydroxybenzoesäureverb. (n=3) | | |
| p-Hydroxybenzoesäureglucosid | 32-59 | 4-21 |
| Protocatechusäureglucosid | + | 2-6 |
| Gallussäureglucosid | + | -/2 |
| Galloylglucose | + | 2-3 |
| Catechin, Methode DC (n =4) | | |
| Epicatechin | 20-45 | 111 (65-150) |
| Catechin | 8 (1-14) | 19 (8-38) |
| Proanthocyanidine | B4 daneben B5, B8 | B4 daneben B5, B8 |
| Flavonolglycoside (n=5) | | |
| Quercetin-3-glucuronid | 15-107 | 62 (22-96) |
| Quer-3-glc | 9-14 | 47 (36-55) |
| Quer-3-gal | 4-20 | 42 (22-80) |
| Quer-3-xylosylglucuronid | 6-10 | 23 (18-30) |
| Quer-3-rut | | 21 (12-25) |
| Kämpf-3-glucuronid | 7-16 | 12 (6-19) |
| Kämpf-3-gal | 6-21 | 22 (12-40) |
| Kämpf-3-xylosylglucuronid | 2-14 | 41 (14-90) |

Die aufsummierten Ergebnisse einer Untersuchung von 45 Himbeersäften auf Quercetine und Kämpferole bzw. Ellagsäure und -derivate sind in Tab. 2.11 aufgelistet (Rommel und Wrolstadt 1993 bzw. 1993a).

*Tab. 2.11: Gehalte von 45 Himbeersäften an Flavonolen und Ellagsäuren (Rommel und Wrolstadt 1993 und 1993a)*

| Polyphenole | Quercetine | Kämpferole | Ellagsäure (+ 16 Der.) |
|---|---|---|---|
| Gehalt [mg/kg] | 118 (14-279) | 4 (Sp. – 21) | 28 (1-67) |

Bei Marmeladenproduktion und anschließender Lagerung über 6 Monate nehmen die Flavonole leicht ab, die Ellagsäurederivate bleiben relativ stabil. Die freie Ellagsäure steigt jedoch während des Einkochens auf den doppelten Gehalt, was auf die Hitzeeinwirkung zurückzuführen ist, und verdreifacht sich bei der Lagerung (Zaphrilla et al. 2001). Beim Einfrieren von Himbeerfrüchten über 1 Jahr kann keine Veränderung an Gesamtphenolen festgestellt werden, jedoch eine Abnahme an Ellagsäure um 14-21% und Vitamin C um 33-55% (de Ancos et al. 2000).

### 2.3.4 Schwarze Johannisbeere

Die Gattung *Ribes* gehört zur Familie der Stachelbeergewächse (*Grossulariaceae*) und umfasst mehr als 150 verschiedene Arten. Ihre Verbreitung erstreckt sich hauptsächlich über die nördlichen, gemäßigten Zonen Eurasiens und Nordamerikas. Man geht davon aus, dass der Anbau von roter Johannisbeere im 15. Jahrhundert begann. Die Art *Ribes rubrum* umfasst sowohl die rot- als auch die weißschaligen Kultursorten, *Ribes nigrum* die schwarzschaligen Sorten. Die Gartenformen stammen vermutlich von Wildformen aus Europa und Nordasien ab. Hauptanbaugebiete sind Deutschland und Polen (Herrmann 1997, Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt Weinsberg 2004).
Schwarze Johannisbeeren gehören aufgrund ihrer Eigenschaften, insbesondere ihres hohen Vitamin C- Gehaltes, ihrer ansprechend intensiven Farbe, ihres Geschmacks und ihres unverkennbaren Aromas zu den wichtigsten Beerenobstarten. Wegen des hohen Säuregehaltes sind sie zum Frischverzehr weniger geeignet und werden daher zu Schwarzem Johannisbeernektar, Mehrfruchtgetränken, Fruchtweinen, Likören sowie Johannisbeergelee oder –konfitüren verarbeitet (Dietrich et al. 2000).

**Polyphenolgehalte**
Tab. 2.12 zeigt die Polyphenolgehalte von vier verschiedenen Johannisbeeren, nach Derivaten zusammengefasst. Für die Mengen an Einzelsubstanzen wird auf Määttä et al. (2003) verwiesen. Die Anthocyane machen bei den roten und schwarzen Johannisbeeren den Hauptteil der Polyphenole aus. In schwarzen Johannisbeeren werden je 1,5 g/kg an Delphinidinen und Cyanidinen gefunden, bei roten Johannisbeeren 177 mg/kg Cyanidine.

*Tab. 2.12: Polyphenolgehalte in Johannisbeeren in [mg/kg FM] (Määttä et al. 2003)*

| | Schwarze Joh. | Grüne Joh. | Rote Joh. | Weiße Joh. |
|---|---|---|---|---|
| Kaffeesäureder. | 26 | 21 | - | 3 |
| Cumarsäureder. | 48 | 82 | 5 | 12 |
| Ferulasäureder. | 10 | 19 | 3 | 7 |
| Myricetinder. | 40 | 7 | 0,8 | 0,4 |
| Quercetinder. | 47 | 36 | 7 | 5 |
| Kämpferolder. | 15 | 7 | 0,4 | - |
| Delphinidinder. | 1518 | - | - | - |
| Cyanidinder. | 1494 | - | 177 | - |

Neben den vier Hauptanthocyanen Del-3-glc, Del-3-rut, Cya-3-glc und Cya-3-rut werden folgende Anthocyane mittels LC/MS in schwarzen Johannisbeeren identifiziert: Pet-3-glc, Pet-3-rut, Cya-3-ara, Pel-3-glc, Pel-3-rut, Peo-3-glc, Peo-3-rut, Mal-3-glc, Mal-3-rut, Del-3-(6''-Cumaroylglucosid) und Cya-3-(6''-Cumaroylglucosid) (Abb. 2.12) (Slimestad und Solheim 2002).

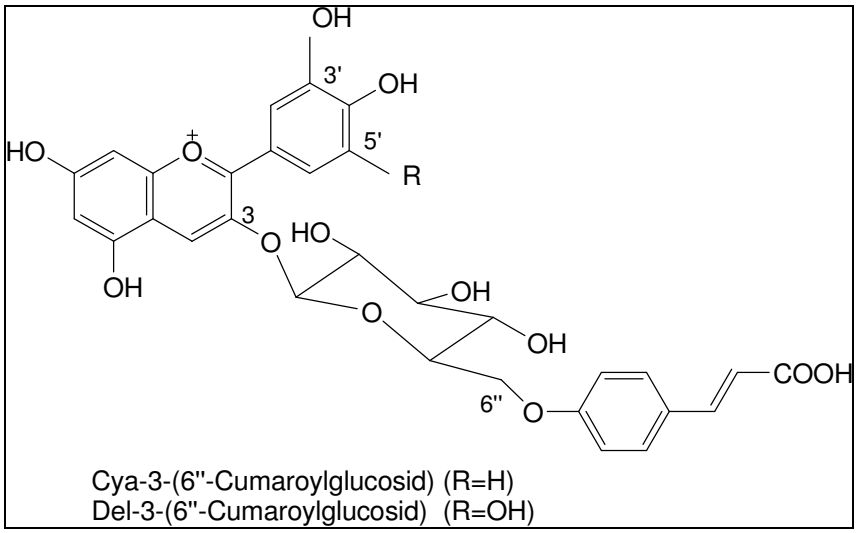



*Abb. 2.12: Cumaroylierte Anthocyane der Johannisbeere*

Auch bei den Johannisbeersäften unterscheidet sich das Polyphenolprofil von den Früchten. Tab. 2.13 zeigt die Polyphenolgehalte von neun schwarzen Johannisbeersäften (Dietrich et al. 2004).

*Tab. 2.13: Polyphenole in neun Schwarzen Johannisbeersäften (Dietrich et al. 2004)*

| | Johannisbeersäfte |
|---|---|
| 3-Kaffeoylchinasäure | 42,5 (26-62) |
| Kaffeoylglucose* | 45,6 (25-73) |
| 3-p-Cumaroylchinasäure* | 44,3 (34-54) |
| Cumaroylglucose* | 46,3 (33-60) |
| Del-3-glc** | 402,8 (268-619) |
| Del-3-rut | 1146,1 (759-1693) |
| Cya-3-glc*** | 163,7 (103-250) |
| Cya-3-rut | 887,0 (558-1284) |
| Summe Anthocyane (HPLC) | *2599,6 (1688-3846)* |
| Summe Polyphenole (HPLC) | *2791,0 (1805-4126)* |
| Vitamin C | 660-1345 |
| Gesamtphenole (Folin) | 5627-8719 |
| TEAC [mmol/L Trolox] | 24,6-37,7 |

* berechnet als Chlorogensäure, ** berechnet als Del-3-rut, *** berechnet als Cya-3-rut

Eine Untersuchung von sortenreinen Säften aus 15 verschiedenen Johannisbeersorten zeigte folgende Anthocyanverteilung (Tab. 2.14).

Die Wahl der Sorte hat den größten Einfluss auf den Gehalt des Saftes an Antioxidantien. Jedoch nehmen im Verlauf der Verarbeitung die Polyphenolgehalte ab. Nur 64% der Gesamtphenole gehen beim Pressen in den Saft über. Separation und Klärung führen zu weiteren Verlusten (Dietrich et al. 2002). Die Reduktion von Aromakomponenten während der Verarbeitung beträgt 50 bis 100% und die der Anthocyane 25% (Mikkelsen und Poll 2002).

*Tab. 2.14: Prozentuale Anthocyanverteilung in sortenreinen schwarzen Johannisbeersäften (Dietrich et al. 2000)*

| | Del-3-glc | Del-3-rut | Cya-3-glc | Cya-3-rut |
|---|---|---|---|---|
| Anteil an Gesamt-anthocyangehalt [%] | 13,6 (7,7-20,7) | 47,5 (42,3-53,8) | 5,1 (3,5-6,4) | 33,8 (26,3-43,3) |

Auch bei der Lagerung treten Veränderungen des Anthocyanprofils auf. Die Anthocyane der schwarzen Johannisbeere stabilisieren die L-Ascorbinsäure, was jedoch zu einem Verlust an monomeren Anthocyanen führt. Der Verlust beträgt bei einer sechsmonatigen Lagerstudie im Dunkeln bei 20 °C über 50% (Iversen 1999). Rehfeldt et al. (2003) haben daher nach eigenen Untersuchungen eine Haltbarkeitsempfehlung (MHD) von 10 Monaten für schwarzen Johannisbeernektar ausgesprochen.

### 2.3.5 *Vaccinium*-species

In diese Gruppe fallen die Kulturheidelbeere *(V. corymbosum)*, wildwachsende Heidelbeeren *(V. myrtillus),* Preiselbeeren *(V. vitis-idaea)* und Cranberries *(V. macrocarpon)*. Während *V. myrtillus* ein niedriger Strauch mit kleinen Beeren ist, ist *V. corymbosum* ein großer Busch (highbush blueberries), der ursprünglich aus den Arten *V. corymbosum* L. und *V. australe* Small entstanden ist (Herrmann 1996b, Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt Weinsberg 2004).
Die mit der Heidelbeere verwandte Preiselbeere stammt aus Eurasien. Die größten Bestände wachsen in den Wäldern Skandinaviens. Dort wird sie „Rotes Gold des Landes“ genannt. Sie enthalten viel Vitamin C, Anthocyane und farblose Polyphenole. Ihr Quercetingehalt (250 mg/kg) wird nur von Zwiebeln übertroffen (350 mg/kg) (Buchter-Weisbrodt 2002a). Preiselbeeren, Cranberries und Moltebeeren enthalten von Natur aus Benzoesäure. Preiselbeersaft hat meist 0,6-1,3 g/L, was in mikrobiologischer Hinsicht die Fermentation des Saftes verhindert (Visti et al. 2003).

In Tab. 2.15 sind die Polyphenolgehalte von Heidelbeere, Cranberry und Preiselbeere angegeben. Der Übersichtlichkeit halber sind die Polyphenolgehalte in der Tabelle in Gruppen (z.B. Delphinidine) zusammengefasst, für die Einzelgehalte wird auf Zheng und Wang (2003) verwiesen. In Heidelbeeren kommen Chlorogensäure, in Cranberry Vanillinsäure, in Cranberry und Preiselbeere Kaffeesäure und in Preiselbeeren Cumarsäure vor (Zheng und Wang 2003). An Flavonolen werden Myr-3-ara und verschiedene Quercetin- und Kämpferolderivate nachgewiesen. Die Preiselbeere enthält kein Myr-3-ara.
An Anthocyanen kommen Delphinidine, Petunidine und Malvidine nur in Heidelbeeren vor, die die höchsten Anthocyangehalte besitzen. Cyanidine werden in allen drei *Vaccinium*-Arten gefunden, die höchsten Gehalte in Preiselbeeren. Peonidine werden nicht in Blaubeeren, aber in großen Mengen in Cranberries nachgewiesen.

*Tab. 2.15: Polyphenolgehalte verschiedener Vaccinium-Arten [mg/kg] (Zheng und Wang 2003)*

| | Heidelbeere (cv. Sierra) | Cranberry (cv. Ben Lear) | Preiselbeere (cv. Amberland) |
|---|---|---|---|
| Chlorogensäure | 645,9 | - | - |
| Vanillinsäure | - | 49,3 | - |
| Kaffeesäure | - | 42,5 | 63,4 |
| Cumarsäure | - | - | 61,6 |
| Myr-3-ara | 86,3 | 37,5 | - |
| Quercetine | 248,7 | 146,4 | 247,0 |
| Kämpferole | 7,4 | 9,6 | 13,2 |
| Delphinidine | 393,7 | - | - |
| Cyanidine | 105,3 | 144,3 | 563,8 |
| Petunidine | 343,5 | - | - |
| Malvidine | 379,2 | - | - |
| Peonidine | - | 353,7 | 41,3 |

Bei einer neunmonatigen Lagerung bei -20 °C nimmt der Quercetingehalt von 41 auf 21 mg/kg ab (Häkkinen und Törrönen 2000).

### 2.3.6 Aronia

Die schwarzfruchtige Aronia (*Aronia melanocarpa*) wird auch „Schwarze Apfelbeere“ genannt und gehört zur Familie der *Rosaceae*. Sie ist in unseren Breiten noch relativ unbekannt. Ursprünglich stammt der Aroniabaum, der bis 15 m hoch wird, aus dem östlichen Teil des nordamerikanischen Kontinents und dem Süden Kanadas. Im 18. Jahrhundert ist die Aronia als Halbstamm oder Strauch gezogen nach Russland gekommen und hat sich zu Beginn der Jahrhundertwende über einige skandinavische Länder zunächst nach Osteuropa weiterverbreitet. In den letzten 15 Jahren ist die Ausbreitung rasch in mitteleuropäische Länder wie Polen, Tschechien und die Slowakei verlaufen, wo die Sträucher in Plantagen großflächig angebaut werden. Auch in einigen ostdeutschen Regionen (z.B. an der Oberlausitz) wird Aronia kultiviert. Die Früchte sind kugelig oder auch etwas länglich geformte violett-schwarze Beeren, die den Früchten der schwarzen Eberesche ähneln. Sie erreichen eine Größe von 6 bis13 mm bei einer Masse von 0,8 bis 2 g. In dem kräftig bordeauxroten Fruchtfleisch ist ein dreifächriges Gehäuse mit vier bis acht hell-rötlich-braunen Samen eingebettet (ähnlich dem Querschnitt eines Apfels). Aufgrund ihrer Hartschaligkeit und dem extrem hohen Anthocyangehalt ist die Aroniafrucht gut lagerfähig (bis zu 2 Wochen ohne Schimmelbefall). Durch den recht hohen Gerbstoffgehalt besitzen sowohl Frucht als auch Presssaft eine herbe, adstringierende Geschmacksnote. Mit den Schwankungen im Polyphenolgehalt differiert auch die Sensorik. Der Geschmack wird trotz des hohen Extrakt- und Zuckergehaltes nicht als süß empfunden (Ara 2002, Seidemann 1993).
Da die Aronia einen hohen Anthocyangehalt mit hoher Farbstabilität und geringer Bräunungstendenz besitzt, sollte sie ursprünglich als Lebensmittelfarbstoff genutzt werden. Die Farbstoffe werden auch aus dem Pressrückstand extrahiert, da der

Großteil in der Presshaut sitzt. In Ost- und Mitteleuropäischen Ländern finden Aroniabeeren schon länger Verwendung bei der Herstellung von Fruchtgelees, Fruchtnektaren und Fruchtsirups, unter anderem wegen der außerordentlichen Farbergiebigkeit bei der Rückverdünnung. Aufgrund des wenig süßen Geschmackeindruckes, dem schwachen Fruchtaroma und der leicht bis deutlich herben Geschmacksnote können sie nur in Mischungen eingesetzt werden. Dafür sind sie jedoch durch die große Farbkraft und Farbstabilität und ihre Gerbstoffgehalte gut geeignet. So können sie z.B. mit Himbeeren, Äpfeln, Birnen und schwarzen Johannisbeeren in Mehrfruchtprodukten eingesetzt werden, die sie mit ihren Inhaltsstoffen weiter aufwerten (Ara 2002).
Die schwarze Aroniafrucht fällt durch ihren außerordentlich hohen Gehalt an phenolischen Verbindungen auf. Die Anthocyane, bei denen es sich um vier verschiedene Cyanidin-3-glycoside handelt, machen bis zu 1% der Trockenmasse aus. Unter den Gerbstoffen, deren Gehalt bei 0,3 bis 2% liegt, finden sich Verbindungen wie Catechine, Quercetin und Tannine. Weitere Polyphenole sind Ferulasäure und Kaffeesäure (Ara 2002).
Bei Aronia liegen die Mineralstoffe in einem günstigen Verhältnis vor und sie haben viele Vitamine und Spurenelemente. Der Kaliumgehalt ist mit 2000 bis 3600 mg/L sehr hoch bemessen. Analytisch interessant ist der hohe Sorbitgehalt von Aroniafrüchten von 80 g/L (Bereich: 65 -100 g/L) (Ara 2002). Tab. 2.16 zeigt die Polyphenolgehalte von Aronia (Zheng und Wang 2003).

*Tab. 2.16: Polyphenolgehalte in wilden Aroniabeeren in [mg/kg] (Zheng und Wang 2003)*

| | Kaffeesäure-derivat | Kaffeesäure | Quer-3-gal | Quer-3-glc | Cya-3-ara | Cya-3-gal | Cya-3-glc | Cya-3-xyl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gehalt | 1206 | 1411 | 302 | 273 | 1424 | 1256 | 17 | 469 |

Früchte der Sorte Nero enthalten 68,9% Cya-3-gal, 1,3% Cya-3-glc, 27,5% Cya-3-ara und 2,7% Cya-3-gal (Strigl et al. 1995). Es gibt praktisch keine Sortenunterschiede. Die Saftausbeuten liegen bei 75-80%, es verbleiben mehr als zwei Drittel der Substanzen im Trester (Strigl et al. 1995a).

## 2.4 Polyphenole und Gesundheit

Der Verzehr von Obst und Gemüse gilt als gesundheitsfördernd. Eine große Anzahl epidemiologischer Studien zeigt einen protektiven Effekt von Obst und Gemüse gegen Krebs (World Cancer Research Found 1997). Eine kleinere Zahl legt einen starken protektiven Effekt gegen Schlaganfall und einen schwächeren Effekt gegen koronare Herzerkrankungen nahe (Ness und Powles 1997). Diese Wirkungen werden pflanzlichen Sekundärstoffen wie den Polyphenolen zugeschrieben. *In vitro* und *in vivo* Studien zeigen, dass diese auf verschiedene Stadien im Krebsprozess hemmend wirken können (Wattenberg 1992). Vermutlich hängt die Rolle von Pflanzen-

polyphenolen in cardiovasculären Erkrankungen mit ihren antioxidativen Fähigkeiten zusammen. Denn Antioxidantien könnten oxidative Schäden an Biomolekülen wie DNA, Lipiden und Proteinen verhindern, die eine Rolle in chronischen Erkrankungen wie Krebs und Herzkreislauferkrankungen spielen (Hollmann 2001). Aus ernährungsphysiologischer Sicht geht man heute davon aus, dass die natürlicherweise im Obst vorhandene Kombination von Antioxidantien und nicht die Einzelkomponenten das eigentliche Wirkprinzip darstellen (Eberhardt et al. 2000, Osman et al. 2000). Deshalb ist die Erhöhung des Polyphenolgehaltes im Lebensmittel durch Auswahl geeigneter Rohware und optimaler Verarbeitung anzustreben und nicht eine Supplementierung mit isolierten Substanzen. Von den im Rahmen des vorliegenden Projektes untersuchten Fruchtsäften sind ausgewählte Säfte in einem Parallelprojekt der Universität Jena im Humanversuch auf ihre Bioverfügbarkeit hin getestet worden. Im Folgenden wird näher auf einzelne Wirkungen von Polyphenolen eingegangen.

### 2.4.1 Antioxidative Wirkung der Polyphenole

Antioxidantien sind Schutzstoffe, die eine Oxidation von im Körper vorhandenen Molekülen verhindern, indem sie Elektronen abgeben oder Wasserstoffionen aufnehmen, ohne selbst in reaktionsfähige Moleküle umgewandelt zu werden. Moleküle, die Oxidationen leicht auslösen können, sind z.B. Singlettsauerstoff, Wasserstoffperoxid und freie Radikale wie das Superoxidanion, das Hydroxylradikal und das Peroxylradikal. Ein gesunder Erwachsener erzeugt jeden Tag allein ca. 360-400 mmol Superoxid-Radikale (Siems et al. 1998). Die bedeutendsten Quellen für Radikale stellen mitochondriale Atmungskette, Purinabbau, Catecholamin-Oxidationen, Autoxidation von Oxo-Hämoglobin, Thiolen und anderen reduzierten Verbindungen, Xenobiotika-Entgiftung (Medikamentenabbau durch Cytochrom P 450), neutrophile Granylocyten (NADPH-Oxidase und Myeloperoxidase), Arachidonsäuremetabolismus und UV- bzw. radioaktive Strahlung dar. Radikale werden vermehrt bei Krankheit, Stress, körperlicher Anstrengung und unter UV- bzw. Röntgenbestrahlung gebildet. Bei sportlicher Anstrengung kann sich z.B. die Superoxidkonzentration in den Muskeln im Vergleich zum Normalwert verdreifachen (Siems et al. 1998). Um die schädlichen Wirkungen der Radikale und Oxidantien in Grenzen zu halten, verfügt der Körper über verschiedene, sich gegenseitige ergänzende Schutzmechanismen. Im Körper hat man bislang viele Antioxidantien nachgewiesen. Zum Teil sind sie körpereigen, in vielen Fällen müssen sie jedoch mit der Nahrung zugeführt werden. Die nicht-enzymatisch wirkenden Antioxidantien, die im Blut des Menschen gefunden worden sind, sind in Tab. 2.17 zusammengefasst. Neben den Antioxidantien gibt es Enzyme, die Reaktionen katalysieren, um diese reaktionsfähigen sauerstoffreichen Verbindungen oder Radikale unschädlich zu machen, wie die Glutathionperoxidase, die Katalase und die Superoxiddismutase (SOD) (Metzler und Eisenbrand 1994). Im menschlichen Körper übernehmen die enzymatischen Prozesse über 90% der Entgiftungsvorgänge (Krinsky 1992, Brennan 1998). Die restlichen 10% verrichten Antioxidantien.

*Tab. 2.17: Nicht-enzymatische Antioxidantien und ihre Konzentration im Blut des Menschen (Siers et al. 1992)*

| Antioxidantien | Plasmakonzentration [µM] |
|---|---|
| Wasserlösliche Antioxidantien | |
| Vitamin C | 30-150 |
| Glutathion | 1-2 |
| Bilirubin | 5-20 |
| Harnsäure | 160-450 |
| Fettlösliche Antioxidantien | |
| Vitamin E | 20-45 |
| α-Carotin | 0,05-0,1 |
| β-Carotin | 0,3-0,6 |
| Lykopin | 0,5-1,0 |
| Lutein | 0,1-0,2 |
| Zeaxanthin | 0,1-0,2 |
| Ubiquinol-10 | 0,4-1,0 |

Zu den potenten Antioxidantien, die mit der Nahrung zugeführt werden, gehören die Polyphenole. Phenol selbst ist als Antioxidans inaktiv. Vorraussetzung für die Reaktivität gegenüber Lipidradikalen sind Alkylgruppen in *ortho*- und *para*-Position des Phenolmoleküls (Shahidi und Wanascundara 1992). Das bei der Reaktion zwischen einem Radikal und einem antioxidativ wirksamen Phenol entstehende Phenoxyradikal wird durch Wanderung des ungepaarten Elektrons im aromatischen Ring stabilisiert. Für die antioxidative Kapazität von Polyphenolen mittels TEAC-Test sind folgende Struktur-Wirkungsbeziehungen veröffentlicht:

Bei *Phenolcarbonsäuren* wird die antioxidative Kapazität mit der Säuregruppe und der Zahl der möglichen Hydroxylgruppen am aromatischen Ring in Verbindung gebracht. Hydroxyzimtsäuren sind effektivere Antioxidantien als Hydroxybenzoesäuren, da sie eine größere Möglichkeit haben, das Phenoxyradikal zu delokalisieren. Benzoe- und Zimtsäure, die keine Hydroxylgruppen besitzen, haben keine antioxidative Kapazität. Di- und Trihydroxylierung erhöhen die Werte, wobei die Position des Substituenten den bedeutendsten Einfluss hat. So führen 2- und 4-Position oder die 3-, 4,- und 5-Position zu den stärksten antioxidativen Kapazitäten. Benachbarte Hydroxylgruppen wie bei Protocatechuesäure sind weniger vorteilhaft als die *meta*-Stellung. Auch Elektronen gebende Substituenten wie Methylgruppen erhöhen den TEAC-Wert (Vanillinsäure > p-Hydroxybenzoesäure) (Miller und Rice-Evans 1997).

Für *Flavonoide* gelten folgende Struktureigenschaften als Kriterien für eine maximale Antioxidative Kapazität (vgl. Abb. 2.13):

Ortho 3',4'-dihydroxy-Gruppe im B-Ring zur Elektronendelokalisierung und Stabilität des Phenoxyradikals

Die 2,3-Doppelbindung in Kombination mit der 4-Keto-Gruppe zur Elektronen-delokalisierung im C-Ring

Die 3- und 5-Hydroxylgruppen im C und A-Ring in Kombination mit der 4-Keto-Gruppe für maximales Radikalfängerpotential.

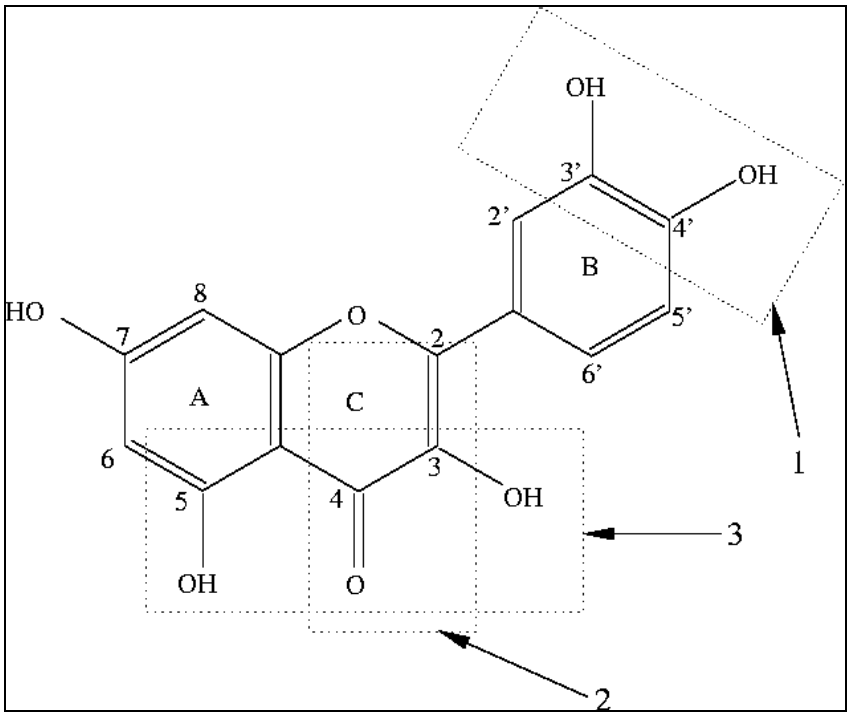



*Abb. 2.13: Struktur-Wirkungsbeziehung der antioxidativen Kapazität von Flavonoiden (de Beer et al. 2003)*

Quercetin, das eines der effektivsten Antioxidantien ist, erfüllt alle Kriterien. Catechin, dem die 2,3-Doppelbindung in Kombination mit der 4-Keto-Gruppe fehlt, ist weniger wirksam. Ein wichtiges Strukturkriterium ist die 3',4'-Dihydroxy-Gruppe im B-Ring der meisten Flavonoide. Sie führt zu erhöhter Stabilität während der Elektronen-delokalisierung des Phenoxyradikals durch Erhöhung der Acidität an der 4'-Hydroxygruppe. Kämpferol, dem die 3'-Hydroxygruppe fehlt, hat eine deutlich geringere antioxidative Kapazität als Quercetin. Die Wichtigkeit der 3-Hydroxygruppe des C-Rings wird durch die signifikante Reduktion der antioxidativen Kapazität durch Glycosilierung der 3-Position wie in Rutin gezeigt. Beibehalten der o-Dihydroxygruppe des B-Rings mit Sättigung der 2,3-Doppelbindung, wie dies bei Flavanolen der Fall ist, beseitigt die Delokalisierung des B-Ring-Phenoxylradikals wie bei Vergleich von Quercetin und Dihydroquercetin werden kann. In Abwesenheit der 3', 4'-Dihydroxygruppe im B-Ring, wie z.B. bei Kämpferol, hat die Reduktion der 2,3-Doppelbindung (Dihydrokämpferol) wenig Einfluss auf die antioxidative Kapazität (Rice-Evans et al. 1996, Rice-Evans und Miller 1998).

Es gibt verschiedene Methoden zur Bestimmung der antioxidativen Kapazität. Man kann die Antioxidantientests in H-Atom-Transfer- und Elektronentransfertests einteilen. Die Mehrzahl der H-Atom-Transfer basierten Assays beruht auf kompetetiven Reaktionsschemen, bei denen Antioxidans und Substrat um Peroxylradikale konkurrieren. Hierzu zählen LDL-Autoxidation, Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC), Total Radical Trapping Antioxidant Parameter (TRAP) und Crocin-Bleichtests. Elektronentransfer basierte Tests erfassen die Kapazität eines Antioxidans zur Reduktion eines Oxidans, das hierbei seine Farbe ändert. Beispiele sind Folin-

Ciocalteu, Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC), Ferric reducing ability of plasma (FRAP) und 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazin (DPPH). Andere Tests erfassen die Fähigkeit, biologisch relevante Radikale abzufangen wie Singulettsauerstoff, Superoxidanion, Peroxynitrit und Hydroxylradikal. Es ist gezeigt worden, dass der Gesamtphenoltest nach Folin-Ciocalteu zur Bestimmung der Antioxidans-reduzierenden Kapazität benutzt werden kann und der ORAC zur Quantifizierung der Peroxylradikal-Abfang-Kapazität (Huang et al. 2005).

Die freien Radikalfängertests, die synthetische Radikale benutzen, können einfach und schnell zum Screening von Lebensmitteln auf *in vitro* antioxidative Kapazität verwenden werden. Auch die Verwendung von biologisch relevanten Assays mit biologischen Systemen und natürlich im Körper vorkommenden freien Radikalen ist bedeutsam. Wichtig ist, dass der verwendete Test die erhaltene antioxidative Kapazität der Polyphenole oder ihrer Mischungen beeinflusst. Diese Tests geben nur Trends in der antioxidativen Kapazität von Polyphenolen wieder. Die Reihenfolge der Polyphenole hängt von der Art des verwendeten Radikals und Testsystems ab (de Beer et al. 2003, Hollmann 2001). Antioxidantientests sind sehr zahlreich und ihre Ergebnisse nicht vergleichbar. Zur Standardisierung werden ORAC, Gesamtphenole nach Folin-Ciocalteu, TEAC und FRAP vorgeschlagen (Nilsson et al. 2005, Prior et al. 2005).

Untersuchungen zur antioxidativen Kapazität von Früchten und ihren Polyphenolen sind zahlreich (de Ancos et al. 2000, Janzowski et al. 2004, Kähkönen et al. 2001, Moyer et al. 2002, Mullen et al. 2002, Olsson et al. 2004, Pearson et al. 1999, Rechner 2000, Schäfer et al. 2004, Zheng und Wang 2003). Dabei kann nicht die gesamte antioxidative Kapazität von Frucht bzw. Saft aus der Summe der antioxidativen Kapazitäten der bestimmten Polyphenole und Vitamin C erklärt werden (Garcia-Alonso et al. 2004, Kähkönen et al 2001, Lotito und Frei 2004, van der Sluis et al. 2002). Der fehlende Teil ist vermutlich auf synergistische Wirkungen und auf nicht bestimmte Inhaltsstoffe wie die Procyanidine zurückzuführen. Auch können antiproliferative Wirkungen von Himbeeren *in vitro* nicht allein mit der antioxidativen Kapazität der Polyphenole erklärt werden (Liu et al. 2002).

### 2.4.2 Antikanzerogene Wirkung

Epidemiologische Studien zur Krebshäufigkeit in einzelnen Ländern liefern deutliche Hinweise auf exogene Ursachen der Krankheit. Dabei spielt die Ernährung die größte Rolle. Beim Menschen wird eine hohe Aufnahme von Flavonoiden durch Obst und Gemüse für ein niedriges Magen-, Dickdarm- und Brustkrebsrisiko verantwortlich gemacht. In Tierexperimenten sind antikanzerogene Wirkungen der Flavonoide beobachtet worden. Bei Ratten schützte Quercetin vor Dickdarmkrebs. Bei Mäusen verminderte es die Hautkrebsinzidenz und die Anzahl der Hauttumore pro Maus. Mit dem Futter verabreicht wirkte es nicht so stark wie bei einer lokalen Applikation. *In vitro*

verhinderten Flavonoide das Zellwachstum und die Zellproliferation von menschlichen Brustkrebszellen (Watzl und Leitzmann 1999).
Natürlich vorkommende Phenolcarbonsäuren sind unter anderem Ellagsäure, Ferulasäure, Gallussäure und Kaffeesäure. Für sie sind antimutagene und antikanzerogene Wirkungen gegen zahlreiche Umweltkanzerogene wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Mykotoxine und Nitrosamine festgestellt worden. Die Zugabe von Gerbsäure zu Lebensmitteln hat die Bildung von kanzerogenen heterocyclischen Aminen während der Nahrungszubereitung gehemmt. Kaffeesäure hat sich als potenter Inhibitor der endogenen Nitrosaminbildung beim Menschen erwiesen. Bisher sind jedoch keine Studien am Menschen durchgeführt worden, in denen die Phenolcarbonsäureaufnahme und deren Einfluss auf die Entwicklung verschiedener Krebsarten untersucht worden ist. Allerdings gibt es zahlreiche Tierstudien zur protektiven Wirkung der Phenolcarbonsäuren. Bei Ratten hemmt Ellagsäure nach oraler Zufuhr chemisch induzierten Speiseröhrenkrebs. Auch für Kaffeesäure und Ferulasäure ist eine hemmende Wirkung auf induzierten Krebs im Magen von Mäusen nachgewiesen worden. Des Weiteren hemmt Ellagsäure die Kanzerogenese in der Lunge bei oraler Verabreichung (Watzl und Leitzmann 1999).

### 2.4.3 Antimikrobielle Wirkung

Polyphenole wie das Flavanol Epigallocatechin aus grünem Tee zeigen antimikrobielle Wirkungen (Sakanaka et al. 1996). In einer Konzentration von 250 bis 500 µg/ml hemmen sie *in vitro* vollständig das Wachstum sowie das Anheften von *Porphymonas gingivitis* auf humanen Epithelzellen der Mundschleimhaut. Das Anheften ist der erste Schritt bei Zahnfleischentzündungen.
Cranberries sind in der Naturheilkunde sehr häufig zur Prävention und Therapie von Harnwegsinfektionen eingesetzt worden (Sobota 1984). In einer Humanstudie hat sich gezeigt, dass nach Trinken von ½ Liter Cranberrynektar der Urin die bakterielle Adhärenz von *E. coli* auf Harnwegsepithelien unterdrückt hat. Die Adhärenz ist eine Vorraussetzung für die Infektion. Als Wirkstoff sind kondensierte Tannine (Proanthocyane) identifiziert worden (Howell et al. 1998). Eine Wirkung auf die bakterielle Adhärenz ist auch bei Heidelbeeren nachgewiesen worden (Ofek et al. 1991, Schmidt et al. 2004).
Einzelne Flavonoide sind gegen Viren wirksam. So zeigt Quercetin nach oraler Zufuhr bei Mäusen eine protektive Wirkung gegen Tollwut und andere Viren. Im Vergleich mit dem in der Klinik eingesetzten Arzneimittel Aciclovir besitzt Quercetin jedoch nur 1% von dessen Wirkung (Selway 1986). Die hohen Mengen, die für einen vergleichbaren Effekt nötig sind, können nicht allein mit der Nahrung aufgenommen werden. Die Bedeutung liegt in diesem Fall wohl eher in der Vorbeugung von Infektionskrankheiten.

### 2.4.4 Immunmodulierende Wirkung

Die Wirkung der Flavonoide ist spezifisch und abhängig von ihrer chemischen Struktur. Die überwiegende Anzahl der vorliegenden Studien belegt eine immunsuppressive Wirkung der Flavonoide (Middleton und Kandaswami 1992), wobei Quercetin besonders intensiv untersucht ist. Für Quercetin werden die folgenden immunmodulatorischen Wirkmechanismen beschrieben: Hemmung des Wachstums von Lymphocyten, Beeinträchtigung der Verarbeitung und Präsentation von Antigenen durch Makrophagen, Verringerung der Interleukin-2-Sekretion und Interleukin-2-Rezeptor-Expression, Hemmmung cytotoxischer T-Lymphocyten, Hemmung der Aktivität von natürlichen Killerzellen und Hemmung der Histaminfreisetzung aus Mastzellen (Watzl und Leitzmann 1999).

### 2.4.5 Antithrombotische Wirkung

Verschiedene Flavonoide können die Blutgerinnung beeinflussen. Ihre Wirkung erfolgt über eine Hemmung des Arachidonsäurestoffwechsels, dessen Endprodukte die Prostaglandine und Thromboxane sind. Flavonoide können einerseits direkt Enzyme des Cyclo- und Lipoxygenasesystems hemmen und dadurch zu einer verringerten Thromboxan-A2-Bildung führen. Andererseits wirken sie durch ihre antioxidativen Eigenschaften hemmend auf die Blutgerinnung. In epidemiologischen Studien korreliert die Flavonoidaufnahme negativ mit dem Risiko für Herz-Kreislauf-Erkrankungen. Die Personengruppe mit der höchsten Flavonoidaufnahme hat die niedrigste Mortalität für Herz-Kreislauferkrankungen gezeigt (Hertog et al. 1993b, Keli et al. 1996, Knekt et al. 1996, Hertog et al. 1997). Bei einer Flavonoidaufnahme von >29,9 mg/Tag hat sich dabei die Gesamtsterblichkeit um 50% verringert (Hertog et al. 1997b). Die Art der Flavonoide spielt möglicherweise eine Rolle für die Beeinflussung des Herz-Kreislauf-Erkrankungsrisikos (Watzl und Leitzmann 1999).

### 2.4.6 Blutglucose-beeinflussende Wirkung

Myricetin hat im Tierversuch eine ähnliche Wirkung wie Insulin gezeigt. Es stimuliert die Lipogenese sowie den Glucosetransport in die Fettzellen von Ratten. Es benötigt keinen funktionierenden Insulinrezeptor, um seine Wirkung auszuüben. *In vitro* wird die Insulinausschüttung von Bauchspeicheldrüsenzellen durch Quercetin erhöht. Anthocyane haben im Tierversuch eine Blutglucose-senkende Wirkung gezeigt (Watzl und Leitzmann 1999).
Das Dihydrochalkon Phloridzin aus Äpfeln hemmt bei Ratten den Membrantransport der Glucose, normalisiert erhöhte Blutglucosespiegel und fördert die renale Glucoseausscheidung (Rodriguez et al. 1982).

Polyphenole können in hohen Konzentrationen jedoch negative Wirkungen haben. So ist gezeigt worden, dass die Wirkung von Anthocyanen auf die DNA-Integrität wesentlich vom Konzentrationsbereich abhängt. Während bei niedrigen Konzentrationen möglicherweise eher ein protektiver Effekt im Vordergrund steht, können bei hohen Konzentrationen im Comet-Assay DNA-Schädigungen beobachtet werden (Habermeyer und Marko 2004).

### 2.4.7 Bioverfügbarkeit von Polyphenolen

Die Bioverfügbarkeit ist die Grundvorrausetzung für eine Wirkung im Organismus. Die positiven Ergebnisse von *in vitro* Untersuchungen machen nur Sinn, wenn die Substanzen in relevanten Konzentrationen vom Körper aufgenommen werden. Auch *in vivo*–Studien werden oft mit Reinsubstanzen durchgeführt, wodurch Wechselwirkungen mit anderen Substanzen, die im Lebensmittel vorliegen, nicht berücksichtigt werden. Zunehmend werden jedoch Humanstudien mit Lebensmitteln durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass bioaktive Substanzen von Apfelsaft, Mehrfruchtsaft und Spätburgunder absorbiert werden und als Antioxidantien *in vivo* aktiv sind (Bitsch et al. 2000, Netzel et al. 2002a, Netzel et al. 2003). Die wichtigsten Anthocyane von Johannisbeeren und Holunder (Del-3-glc, Del-3-rut, Cya-3-gluc, Cya-3-rut und Cya-3-sambubiosid) können nach Verzehr von 200 ml Johannisbeer- bzw. 700 ml Holundersaft im Urin von Versuchspersonen nachgewiesen werden. Menschen können somit diese Anthocyane als unmodifizierte Glycoside aufnehmen und ausscheiden, was für biologische Effekte möglicherweise relevant ist (Netzel et al. 1999). Auch eine andere Studie berichtet von einer Aufnahme von Anthocyanen in ihrer intakten glycosylierten und möglicherweise auch acylierten Form durch den Menschen (Mazza et al. 2002). Nach Verzehr einer fettreichen Mahlzeit mit einem gefriergetrockneten Blaubeerpulver können 19 der 25 Anthocyane im Blut der Testpersonen nachgewiesen werden. Der Gehalt an Gesamtanthocyanen im Serum korreliert direkt mit einem Anstieg der antioxidativen Kapazität (ORAC). Art des Zuckerrestes und des Aglycons sind wichtig für die Anthocyanaufnahme in Ratten und Menschen (McGhie et al. 2003). Es können auch phenolische Carbonsäuren, die beim bakteriellen Abbau von Anthocyanen im Darm entstehen, ebenso wie die Bildung von Anthocyanglucuroniden und Methylierungsprodukte von beiden *in vivo* beim Menschen gezeigt werden (Fleschhut et al. 2003). Auch die Matrix scheint einen Einfluss auf die Bioverfügbarkeit zu haben. In einem Humanversuch können die Polyphenole aus Traubensaftkonzentrat besser aufgenommen werden als aus Rotwein (Netzel et al. 2003a).
Anthocyane besitzen eine geringe Bioverfügbarkeit. Bezogen auf die verabreichten Anthocyan-Mengen liegt die prozentuale Wiederfindung in Humanversuchen zwischen 0,004 und 0,23% und im Tierversuch zwischen 0,3 und 1,2% (Fleschhut 2004). Auch wenn die Absorptionsrate von Anthocyanen weit unter 1% liegt, könnten die Anthocyane nach dem Transport zu Stellen hochmetabolischer Aktivität Konzentrationen erreichen, die systemische Aktivitäten wie antineoplastische, antikanzerogene, antivirale und antientzündliche Effekte zeigen (Stinzig und Carle 2004).

Andererseits werden auch Effekte von unabsorbierten Molekülen diskutiert, die die gastrointestinale Mucosa gegen oxidativen Schaden schützen und hierbei den Beginn von Magen-, Colon- und Rectalkrebs herauszögern (Gee und Johnson 2001, Halliwell et al. 2000, Kanner und Lapidot 2001). Darüber hinaus könnte die Aktivität und Zusammensetzung der intestinalen Flora durch die Einnahme von Beerenextrakten verändert werden (Vivas et al. 1997, Puupponen-Pimiä et al. 2002).

Auch die Bioverfügbarkeit der Flavonoide wird intensiv erforscht. Bei Untersuchungen an Personen mit Illeostomie ist nach oraler Zufuhr von Quercetin anhand der ausgeschiedenen Quercetinmenge eine Absorptionsrate von 24% berechnet worden. Für in Zwiebeln vorliegendes Quercetin ist eine Absorption von 52% ermittelt worden (Hollmann et al. 1995). Die Aufnahme von 100 mg Quercetinglycosiden in Form von gebratenen Zwiebeln führt zu einem Plasmakonzentration von 0,6 µM (Hollmann et al. 1996). Bei gesunden Probanden ohne Polyphenolsupplementierung können im Plasma Polyphenolkonzentrationen im Bereich von 0,5-1,6 µM nachgewiesen werden (Paganga und Rice-Evans 1997). Die orale Gabe von Isoflavonoiden (1,3 mg/kg KG) resultiert in einer Plasmakonzentration von etwa 2 µM. Diese Konzentration ist ausreichend, um Schutzeffekte im Körper zu bewirken (Formica und Regelson 1995). Die höchsten Flavonoidkonzentrationen im Plasma nach oraler Flavonoidaufnahme werden in einem Zeitraum von 0,7 bis 7 Stunden gemessen. Die Halbwertszeiten für die Ausscheidung von Flavonoiden aus Zwiebeln (Quercetin-Glucose-Konjugate) und Äpfeln (verschiedene Quercetinglycoside) liegen bei 28 bzw. 23 Stunden. Im Plasma liegt Quercetin zu 99% an Serumalbumin gebunden vor. Inwieweit dadurch die Verfügbarkeit von Quercetin für die Zelle eingeschränkt ist, ist gegenwärtig unklar (Watzl und Leitzmann 1999).

Für das Flavanole Epigallocatechingallat ist im Tierversuch nachgewiesen worden, dass 24 Stunden nach der oralen Aufnahme etwa ein Drittel mit den Fäces ausgeschieden werden. Es ist in verschiedenen Organen wie Gehirn, Milz, Leber und Bauchspeicheldrüse nachweisbar (Sugunuma et al. 1998).
In einem Humanversuch werden Ellagtannin- und Ellagsäurehaltige Nahrung verzehrt. Weder Ellagtannine noch Ellagsäure können im Urin nachgewiesen werden, aber der mikrobielle Metabolit 3,8-Dihydroxy-6H-dibenzo[b, d]pyran-6-on (Urolithin B) konjugiert mit Glucuronsäure. Der prozentuale Anteil variiert von 2,8% (Erdbeeren) bis 16% (Walnüsse) bezogen auf die aufgenommene Menge. Es gibt in jeder Gruppe „high“ und „low metabolite excreters“. Die antioxdativen und antikanzerogenen Effekte von Ellagtanninen in der Nahrung werden im Gastrointestinaltrakt vermutet (Cerda et al. 2005).

# 3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit waren Untersuchungen zur Steigerung der Qualität von Fruchtsäften durch geeignete Auswahl und Verarbeitung von Früchten. Bei der Auswahl der Rohware sollte der Gehalt an Polyphenolen entscheidend sein. Deshalb müssen in einem Screening potente Sorten gefunden werden. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf Apfelsaft als dem in Deutschland beliebtesten Fruchtsaft, wobei Mostapfelsäfte als polyphenolreich bekannt sind (Rechner 1999). Die wenigen vorhandenen Daten über sortenreine Apfelsäfte (Guyot et al. 2003, Müller und Treutter 2001, Rechner et al. 1999) sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Daten aus drei Jahrgängen ergänzt werden. Weil Beerenobst noch reicher an Antioxidantien ist und an Bedeutung gewinnt, ist es ebenso wichtig, in einem systematischen Screening die sortenreinen Säfte verschiedener Beerenobstarten (Erdbeere, Himbeere, Brombeere und Johannisbeere) zu charakterisieren und auf Polyphenole zu untersuchen. Es entsteht dabei ein interessanter Datensatz über sortenreine Säfte in Ergänzung zu den RSK-Werten. Bei Erdbeeren und Himbeeren sind darüber hinaus die Ellagsäuregehalte der Früchte von großem Interesse, da diese aufgrund ihrer gesundheitlich positiven Wirkungen eine immer größere Bedeutung beigemessen wird (Maas et al. 1991). Um alle in den Früchten vorliegenden Formen (frei, glycosidisch oder als Tannine gebunden) zu erfassen, müssen dafür (routine-)geeignete Methoden entwickelt werden.

Nach der Wahl der Ausgangsware ist eine Minimierung der Polyphenolverluste während der Verarbeitung zur Qualitätssteigerung essentiell. Um den Übergang der Polyphenole aus den Äpfeln in den Saft besser einsehen zu können, soll ihre Verteilung in den Apfelgeweben an mehreren Sorten und gleichzeitig in den aus ihnen hergestellten Säften bestimmt werden. Im Rahmen von Verarbeitungsstudien werden gezielte Schritte zur Erhöhung des Polyphenolgehaltes in den Säften erforscht. Im Sinne einer Schwachstellenanalyse (zu geringe Freisetzung aus der Maische, Verluste durch Standzeiten und enzymatische Oxidation) steht hier vor allem eine systematische Untersuchung des Einflusses von Maischestandzeit und von einer zusätzlichen Kurzzeiterhitzung (KZE) nach dem Entsaften von Apfelmaische im Vordergrund. Daneben sind weitere technologische Maßnahmen wie die Verbesserung des Mahlgrades der Maische durch den Einsatz einer Supratonmaschine, die schon mit Erfolg bei der Karottenverarbeitung eingesetzt worden ist (Schöpplein et al. 2003), und die Herstellung eines Ganzfruchtproduktes interessant.
Bei der Herstellung von Buntsäften ist eine starke Abnahme gerade der sensitiven Anthocyangehalte während der Verarbeitung bekannt, wobei der Konzentrierung ein großer Effekt zugeschrieben wird (Rechner 2000). Dies soll anhand systematischer Studien an verschiedenen Beerenobstarten (Johannisbeere, Holunder, Aronia) weiter überprüft werden.

Die Veränderung der Antioxidantien und Sensorik während der Lagerung bzw. Alterung spielen eine große Rolle für die Festlegung des MHD von Fruchtsäften. Dies wird exemplarisch an einem Mostapfelsaft und einem Mehrfruchtsaft über die Dauer eines Jahres untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Säfte werden parallel in einem Projekt der Universität Jena zu drei verschiedenen Zeitpunkten der Lagerung auf Bioaktivität und Bioverfügbarkeit der Polyphenole in einem Humanversuch getestet.

# 4 Ergebnisse

## 4.1 Sortenscreening

Bei Früchten bestehen auch innerhalb einer Art (Apfel, Himbeere) große Unterschiede in den Polyphenolgehalten zwischen den Sorten (Cordenunsi et al. 2002, Guyot et al. 2003, Keller et al. 2001, Rommel und Wrolstad 1993, 1993a). Durch Verwendung geeigneter Sorten können deshalb die Antioxidantiengehalte in Säften gesteigert werden, wie z.B. für Äpfel (Rechner et al. 1999) und Johannisbeersäfte (Dietrich et al. 2000) gezeigt worden ist. Ein Sortenscreening ist somit zum Auffinden polyphenolreicher Sorten für Verarbeitungsempfehlungen nötig. Apfelsaft spielt aufgrund seines hohen Verzehrs in Deutschland eine bedeutende Rolle (Bitsch et al. 2000), Buntsäfte aufgrund ihrer noch höheren Gehalte an Antioxidantien. Die polyphenolreichsten Apfelsorten dieses Screenings sind parallel zu diesem Projekt im Rahmen eines Forschungsprojektes in Humanstudien auf die Bioverfügbarkeit der Antioxidantien hin untersucht worden.

### 4.1.1 Methodenentwicklung

**Präparative Isolierung von Standardsubstanzen**

Einige Polyphenole sind nicht kommerziell als Standardsubstanzen erhältlich. Deshalb werden diese Substanzen in der Literatur auf verwandte Substanzen bezogen und als diese berechnet. Aufgrund des unterschiedlichen Detektionsverhaltens der Substanzen kommt es dabei jedoch zu großen Diskrepanzen im Vergleich zu dem „wahren Wert“. Tab. 4.1 zeigt dies am Beispiel von Cumaroylchinasäure und Phloretin-2’-xylosyl-glucosid. Ein Vergleich der quantitativen Auswertung dieser beiden Polyphenole – einmal berechnet als Cumarsäure und Phloridzin (Standardmethode) und zum anderen berechnet als Cumaroylchinasäure und Phloretin-2’-xylosylglucosid (mit Hilfe der isolierten Reinsubstanzen) – ergibt sehr große Unterschiede. So werden bei der Berechnung von Cumaroylchinasäure als Cumarsäure nur 22 bis 24% des tatsächlichen Gehaltes angegeben, bei der Berechnung von Phloretin-2’-xylosylglucosid als Phloridzin nur 45 bis 46%.

Deshalb sind Methoden zu Isolierung von Cumaroylchinasäure und Phloretin-2’-xylosylglucosid aus Apfelsaft basierend auf der Extraktion nach Rechner (2000) und von Neochlorogensäure aus Speierling für die semipräparative HPLC-Anlage entwickelt worden (siehe Kapitel 8.5).

*Tab. 4.1: Unterschiedliche Berechnung zweier Polyphenole in Apfelsäften*

| Berechnet | Cumaroylchinasäure als solche [mg/L] | Cumaroylchinasäure als Cumarsäure [mg/L] | Phloretin-2'-xylosylglucosid als solches [mg/L] | Phloretin-2'-xylosylglucosid als Phloridzin [mg/L] |
|---|---|---|---|---|
| Winterrambour | 93 | 21 | 44 | 20 |
| Rhein. Schafsnase | 241 | 53 | 76 | 35 |
| Bohnapfel | 51 | 12 | 136 | 63 |
| Weißer Trierer W. | 21 | 5 | 93 | 43 |
| Bohnapfel | 63 | 14 | 166 | 77 |
| Kaiser Wilhelm | 121 | 27 | 37 | 17 |

Abb. 4.1 zeigt ein Chromatogramm der präparativen Isolierung (Aufgabemenge: 500 µL auf einer Microsorb 100 C18-Säule). Peak1 entspricht 4-Cumaroylchinasäure, Peak 2 Phloretin-2'-xylosylglucosid und Peak 3 Phloridzin. Identität und Reinheit der Peaks sind anhand der analytischen HPLC überprüft worden. Durch die Vorbehandlung des Apfelsaftes mit dem Enzym Laccase sind störende Polyphenole mit einer o-Dihydroxystruktur wie Kaffeeesäure- und Quercetinderivate, Flavan-3-ole und Procyanidine durch Oxidation beseitigt worden, was die Gewinnung von Cumarsäure- und Phloretinderivaten erleichtert.

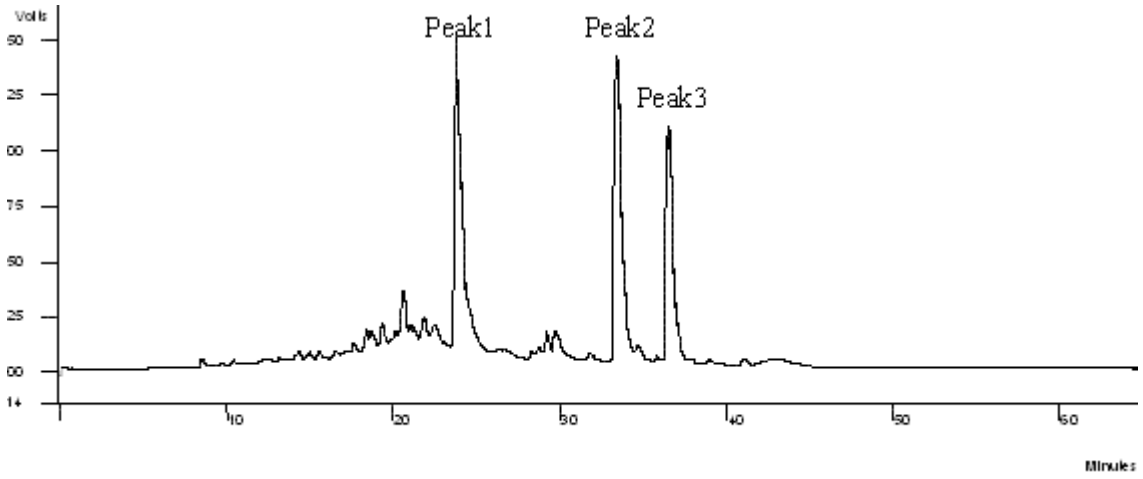



*Abb. 4.1: Chromatogramm der präparativen Isolierung von 4-Cumaroylchinasäure (Peak 1) und Phloretin-2'-xylosylglucosid (Peak 2) auf einer Microsorb 100 C-18-Säule. Peak 3 ist Phloridzin*

**Bestimmung der freien und gesamten Ellagsäure**

Ellagsäure ist ein sehr wichtiges Polyphenol, dem unter anderem antikanzerogene Eigenschaften zugeschrieben werden (Maas et al. 1991). Sie kommt in Früchten frei, glycosidisch an Zucker gebunden oder in Form von Ellagtanninen vor (Zaphrilla et al. 2001). Letztere werden zur Quantifizierung durch Hydrolyse gespalten und danach als Ellagsäure bestimmt. Die Methoden zur Bestimmung der freien Ellagsäure und

Ellagsäureglycoside nach Zaphrilla et al. (2001) und der gesamten Ellagsäure nach Hydrolyse nach Häkkinen et al. (2000) sind nicht für die Routineanalytik geeignet. Die Zaphrilla-Methode erfordert sehr zeitaufwendige Extraktions-, Rotations- und Festphasenextraktionsschritte. Die Hydrolyse nach Häkkinen et al. (2000) erfolgt 20 Stunden unter Rückflusskühlung und erfordert ebenfalls einen nachfolgenden Rotationsschritt. Es können auch jeweils nur wenige Proben parallel bearbeitet werden. Aus diesem Grunde sind routinefähige Methoden neu entwickelt worden, mit denen auch größere Probenchargen in vertretbarem Zeitaufwand auf Ellagsäure in ihren unterschiedlichen Formen untersucht werden können (Kapitel 8.3.5).

### 4.1.2 Sortenscreening Apfelsaft, Schwerpunkt Mostäpfel

Zur Charakterisierung von Mostapfelsäften sind aus sortenreiner Ware der Jahre 2001 bis 2003 naturtrübe Direktsäfte[6] hergestellt worden. Es sollte untersucht werden, welche Apfelsorten besonders zur Qualitätssteigerung (vor allem im Hinblick auf Polyphenole und antioxidative Kapazität) von Apfelsäften geeignet sind.
Die Ergebnisse der Untersuchung der Mostapfelsäfte sind im Einzelnen Tabelle 10.1 (siehe Anhang) zu entnehmen. Die Werte werden mit denen des A.I.J.N. Code of Practice[7] verglichen. Die Dichte der Säfte beträgt 1,0358 bis 1,0798, die Extraktgehalte 8,5 bis 19 °Brix. Nach dem A.I.J.N. Code of Practice (2004) sind die niedrigsten Werte für Dichte 1,040 und den korrespondierenden Extrakt 10 °Brix. Der Bohnapfelsaft des Jahrgangs 2002 liegt mit 8,5 °Brix unter diesen Angaben. Die untersuchten Sorten des sehr trockenen und heißen Jahres 2003 haben einen hohen Extraktgehalt von 13 bis 19 °Brix. Die Sorte Bittenfelder mit dem höchsten Extrakt fällt bereits im Jahrgang 2002 mit 14,5 °Brix auf.
Die Säfte enthalten 23,0 (15,4-34,3) g/L Glucose, 60,4 (44,4-73,8) g/L Fructose und 23,4 (6,6-45,2) g/L Saccharose bei einem Glucose/Fructose-Verhältnis von 0,3-0,5. Glucose- und Fructosegehalte befinden sich somit im Bereich des A.I.J.N. Code of Practice (2004) von 15 bis 35 g/L bzw. 45 bis 85 g/L.
Die Saccharosegehalte (Abb. 4.2) sind vor allem im trockenen Jahrgang 2003 mit 32,0 bis 45,2 g/L hoch im Vergleich zu den Angaben des A.I.J.N. Code of Practice (2004) mit 5 bis 30 g/L. Auch der Apfelsaft der Sorte Kaiser Wilhelm 2001 liegt über diesen Gehalten. Der zuckerfreie Extrakt übersteigt bei den Sorten Boskoop und Bittenfelder mit 37,7 und 63,4 g/L die Angaben des A.I.J.N. Code of Practice (2004) von 18 bis 29 g/L. Der Wert gibt die Gesamtnichtzucker im Saft wieder, die hauptsächlich durch den Gehalt an Fruchtsäuren, Mineralien, Sorbit, Polyphenole und Polysaccharide charakterisiert sind. Die beiden genannten Apfelsorten haben sowohl sehr hohe Sorbitgehalte (8,8, 10,8 bzw. 25,8 g/L, siehe Abb. 4.2) als auch hohe Säuregehalte

[6] Direktsäft bedeutet nicht aus Konzentrat
[7] Beurteilungshilfen (keine Rechtsnormen) zur Bewertung der Echtheit von Fruchtsäften anhand bestimmter Leit- und Indikatorsubstanzen, die zur Beurteilung der Identität herangezogen werden. Früher gab es in Deutschland RSK-Werte (Richtwerte und Schwankungsbreiten),

(8,8, 10,1 bzw. 11,2 g/L, siehe Abb. 4.2), was den zuckerfreien Extrakt entsprechend erhöht. Es ist denkbar, dass für diese ungewöhnlichen Werte die klimatischen Besonderheiten des Jahrgangs 2003 eine Rolle spielen. Die Sorten Topaz (eine neue Tafelapfelsorte, die auch als Mostapfel Verwendung finden kann) und Weißer Trierer Weinapfel liegen mit 1,5 bzw. 2,1 g/L Sorbit unterhalb der vom A.I.J.N. Code of Practice angegebenen Spanne von 2,5 bis 7 g/L.

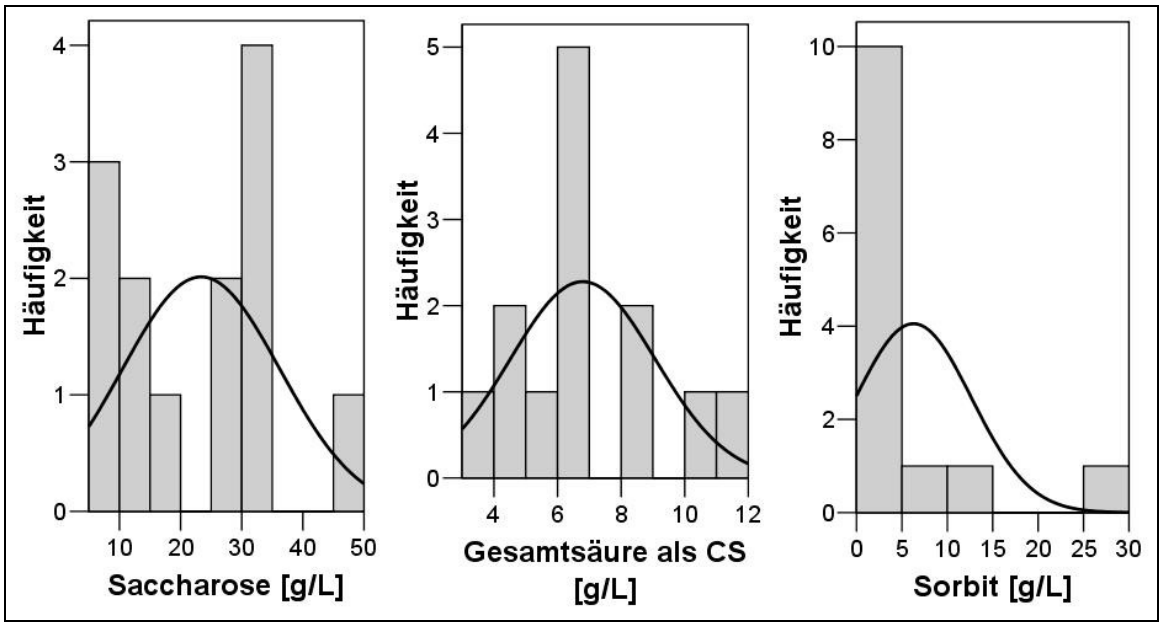



*Abb. 4.2: Saccharose-, Gesamtsäure- und Sorbitgehalte der sortenreinen Mostapfelsäfte*

Die pH-Werte der Säfte betragen 3,1 bis 3,6 und die titrierbare Gesamtsäure[8] 6,8 (3,6 bis 11,2) g/L. Im A.I.J.N. Code of Practice (2004) sind Werte von 2,2 bis 7,5 g/L für Apfelsaft angegeben. Der hohe Säuregehalt (8 bis 11 g/L) der Sorten Bittenfelder, Boskoop und Weißer Trierer Weinapfel ist anzumerken. Klassische Mostapfelsorten haben meist mehr Säure als Neuzüchtungen.

Die Trübungen der naturtrüben Apfelsäfte betragen 335 bis 4221 TE/F. Dies bedeutet, dass die untersuchten Apfelsorten sich bis auf den Erbachhofer bezüglich Trübungsintensität gut für naturtrübe Produkte eignen. Diese sollte mind. 600 TE/F betragen (Zimmer et al. 1996). Die Formolzahlen sind 1,4 bis 12,5. Die Sorte Weißer Trierer Weinapfel liegt mit 12,5 über dem angegebenen Rahmen von 3 bis 10. Dass die Sorten Bohnapfel, Rheinische Schafsnase, Winterrambour und Erbachhofer darunter liegen, lässt sich durch fehlende Düngung erklären.

Die Säfte enthalten 7 (2-17)[9] mg/L Natrium (A.I.J.N. Code of Practice max. 30), 1207 (963-1687) mg/L Kalium (A.I.J.N. Code of Practice 900-1500), 63 (33-96) mg/L Calcium (A.I.J.N. Code of Practice 30-120) und 49 (40-70) mg/L Magnesium (A.I.J.N. Code of Practice 40-75). Auffällig ist der hohe Gehalt an Kalium (1687 mg/L) der Sorte

heute gilt europäisch der Code of Practice. Das Werk wird regelmäßig aktualisiert, die Klammern geben den letzten Änderungsstand an.

[8] Titriert auf pH 8,1 und berechnet als Citronensäure

Boskoop. Der hohe Eisengehalt des Erbachhofer (6,2 mg/L) könnte auf eine Kontamination zurückzuführen sein.

Die hier charakterisierten Säfte sind Besonderheiten und zeigen die Grenzen des A.I.J.N. Code of Practice. Die angegebenen Abweichungen (z.B. die hohen Saccharosegehalte in 2003 und der hohe Sorbitgehalt der Sorte Bittenfelder) liegen in der Natur und sind kein Indiz für Verfälschungen. Es ist zu bedenken, dass die Werte des Code of Practice Standardwerte oder Bereiche für bestimmte Werte angegeben, die mit großer Wahrscheinlichkeit in einem typischen Fruchtsaft angetroffen werden, wobei von Mischsäften ausgegangen wird. Im Kommentar zum Code of Practice steht: "In exceptional cases of individual deflections from the range of variations listed, the juice cannot necessarily be declared as non-authentic." Der Parameter Sorbit wird in der Praxis als Indiz für einen Verschnitt mit Birnen herangezogen (Brinkmann et al. 2005). Aber Bittenfelder-Apfelsaft enthält von Natur aus sehr hohe Sorbit-konzentrationen. Die hergestellten Säfte wären unter Berufung auf den Code of Practice als nicht verkehrsfähig beurteilt worden. Bei der HPLC-Analyse dieser Säfte wird allerdings ein anderer Parameter, der für Birnen typisch ist, das Isorhamnetin-3-glucosid (Schieber et al. 2001), nicht gefunden. Bei einem Verdacht auf Verschnitt mit Birnen sollte somit dringend auch eine HPLC-Analyse durchgeführt werden. Die Grenzen des Code of Practice, der ein gutes Hilfsmittel in der Praxis ist, müssen jedem Anwender deutlich vor Augen stehen.

**Phenolische Antioxidantien**

Bei der Untersuchung auf Polyphenole und antioxidative Kapazität (TEAC) sind neben den im vorherigen Abschnitt besprochenen Apfelsorten noch die Tafelapfelsorten Cox Orange, Golden Delicious und Granny Smith aus Vergleichsgründen mit einbezogen worden. Die Sorte Boskoop ist sowohl nach dem Schema für Mostäpfel (Boskoop1) als auch nach dem Schema für Tafeläpfel verarbeitet worden (Boskoop2) (siehe Kapitel 8.6.1). Zusätzlich sind zum Vergleich die Werte eines Saftes des Vorjahres (Topaz), der im Rahmen der Mostapfelverarbeitung hergestellt worden ist, mit einbezogen worden.

Die Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) der Mostapfelsäfte liegen bei 1237 (822-2161) mg/L und die antioxidative Kapazität bei 10 (6-20) mmol Trolox/L. An der Spitze stehen die Sorten Bittenfelder und Bohnapfel, wobei die Werte des Jahrgangs 2003 besonders hoch sind. Gesamtphenolgehalt und antioxidative Kapazität der Säfte korrelieren sehr gut miteinander ($R^2$=0,96). Dies bestätigt die Ergebnisse eines früheren Screenings, in dem bei sechs untersuchten Sorten bis zu 1623 mg/L Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu) gefunden worden sind, an der Spitze die Sorten Bohnapfel und Brettacher (Rechner et al. 1999). Die Sorte Bittenfelder ist dabei nicht untersucht worden.

[9] Angegeben werden Mittelwert gefolgt von Minimal- und Maximalwert in Klammern

Die analysierten Tafelapfelsäfte (Abb. 4.3) weisen Polyphenolgehalte von 316 bis 736 mg/L und antioxidative Kapazitäten von 1 bis 6 mmol Trolox/L auf. An der Spitze steht die Sorte Boskoop, die sowohl als Most- als auch als Tafelapfel verwendet wird.

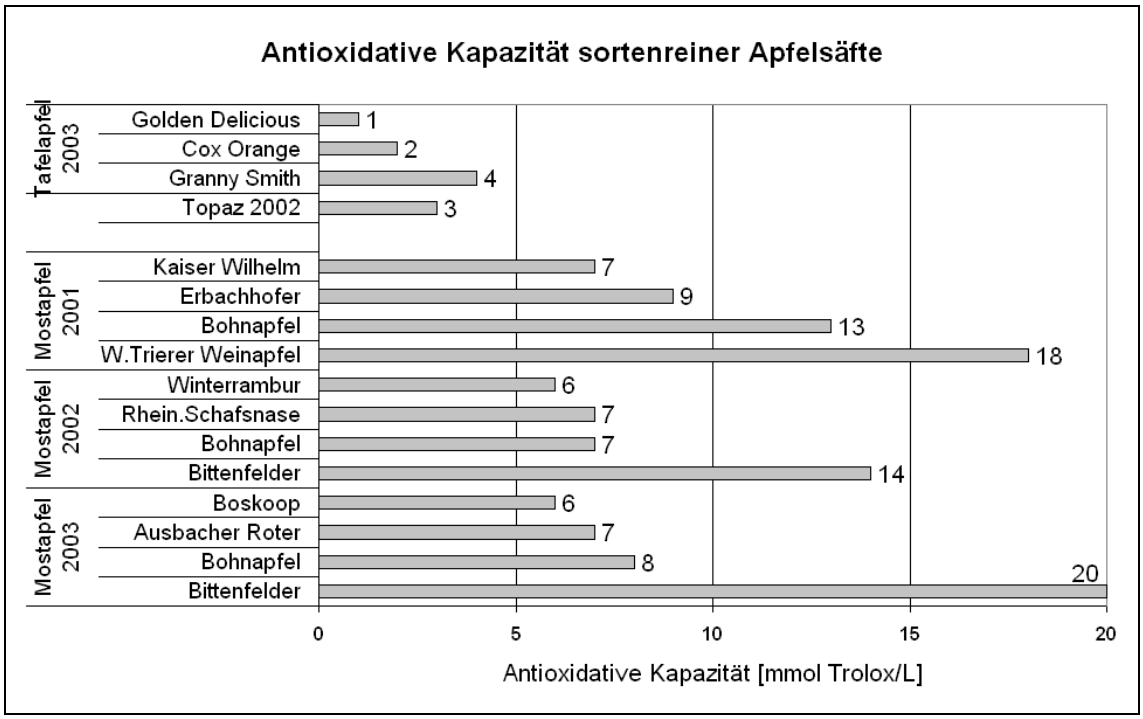



*Abb. 4.3: Antioxidative Kapazität sortenreiner Apfelsäfte*

Die Mostapfelsäfte haben somit deutlich höhere antioxidative Kapazitäten als die Tafelapfelsäfte (Abb. 4.3), was frühere Studien bestätigt (Rechner et al. 1999). Innerhalb der Mostapfelsäfte können bei dieser Untersuchung sortenreine Säfte sehr hoher antioxidativer Kapazität (wie Bittenfelder, Weißer Trierer Weinapfel und Bohnapfel) gefunden werden, die die antioxidative Kapazität von Rotwein erreichen bzw. überschreiten.

**Polyphenolprofile (HPLC)**

Die Polyphenolprofile der Apfelsäfte sind mittels HPLC untersucht worden. Tabelle 10.2 (siehe Anhang) zeigt die Gehalte an monomeren Polyphenolen in den untersuchten Apfelsäften.

Catechin konnte nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden. An Flavanolen sind Epicatechin und die Procyanidine B1 und B2 quantifiziert worden, an Dihydrochalkonen Phloretin-2'-xylosylglucosid, Phloretin-2'-xylosylgalactosid und Phloridzin, an Phenolcarbonsäuren Kryptochlorogensäure, Chlorogensäure und 3-, 4- und 5-Cumaroylchinasäure. Bei den Quercetinen handelt es sich um Quer-3-glc, Quer-3-gal, Quer-3-rut und Quer-3-rha, wobei letzteres überwiegt. Kryptochlorogensäure ist als Kaffeesäure berechnet worden.

Die Gehalte der Mostapfelsäfte an ausgewählten Polyphenolen sind in Abb. 4.4 in einem Boxplot[10] dargestellt. In den Mostapfelsäften werden Polyphenolgehalte von 520 (197-1229) mg/L (HPLC) gemessen. Diese korrelieren signifikant mit dem Gesamtphenolgehalt nach Folin-Ciocalteu und dem TEAC auf dem Niveau von 0,1. Hauptpolyphenol ist Chlorogensäure mit 86 mg/L (Ausbacher Roter) bis 656 mg/L (Bittenfelder), gefolgt von den Cumaroylchinasäuren (21-354 mg/L) und Phloretin-2'-xylosylglucosid (31-166 mg/L). An Epicatechin werden 2 bis 30 mg/L, an Procyanidin B1 0 bis 21 mg/L, an Procyanidin B2 0 bis 45 mg/L gefunden, sowie an Phloretin-2'-xylosyl-galactosid 2 bis 23 mg/L und an Phloridzin 9 bis 79 mg/L. Der Gehalt an Kryptochlorogensäure beträgt 0 bis 14 mg/L und an Quercetinen 1 bis 8 mg/L.

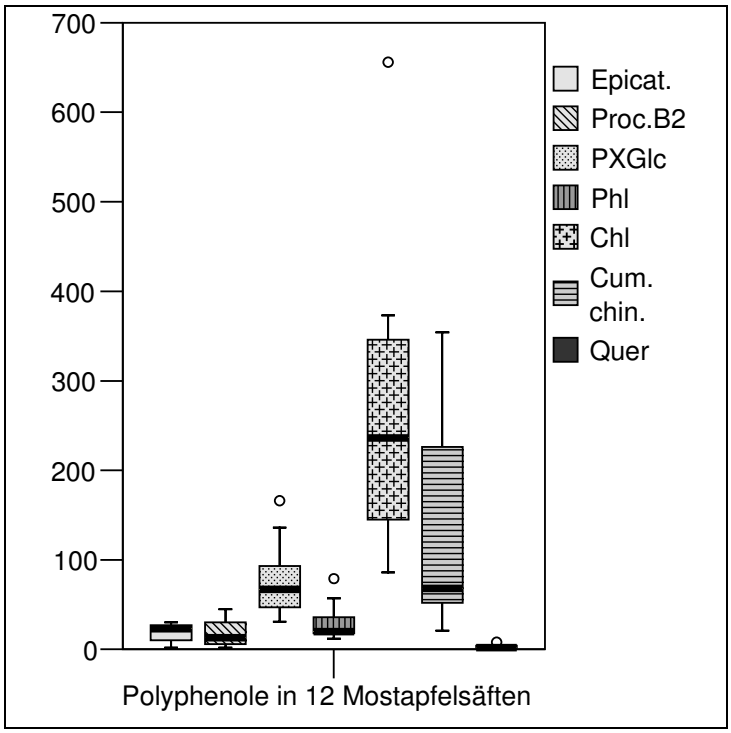



*Abb. 4.4: Gehalte ausgewählter Polyphenole in 12 sortenreinen Mostapfelsäften [mg/L]. Epicat.= Epicatechin, Proc = Procyanidin, PXGlc = Phloretin-2'-xylosylglucosid, Phl = Phloridzin, Chl = Chlorogensäure, Cum.chin. = Cumaroylchinasäure, Quer = Quercetine*

Die Sorten Bittenfelder, Bohnapfel, Rheinische Schafsnase und Weißer Trierer Weinapfel haben die höchsten Gesamtphenolgehalte (HPLC). Dies entspricht nicht der Reihenfolge der Sorten bei den Gesamtphenolgehalten nach Folin-Ciocalteu. Die HPLC-Analytik liefert auch deutlich geringere Gesamtphenolgehalte als die

[10] Ein Boxplot ist ein Diagramm auf der Grundlage des Medians, der Quartile und Extremwerte. Die Box stellt den Interquartilbereich mit 50% der Werte dar. Die von der Box ausgehenden Linien führen jeweils bis zum höchsten und niedrigsten Wert, ohne Ausreißer zu berücksichtigen. Die quer über die Box gelegte Linie gibt die Lage des Medians wieder. Die Kreise bezeichnen Ausreißer, Fälle deren Werte 1,5-3 Boxlängen von einem Boxende entfernt sind. Extremwerte, die außerhalb der dreifachen Boxlänge liegen werden durch Sterne dargestellt. (SPSS 2003)

Bestimmung nach Folin-Ciocalteu. Das liegt zum einen an der fehlenden Spezifität der Folin-Ciocalteu-Methode, die einer Vielzahl von Störfaktoren unterliegt und nur bedingt spezifisch für Polyphenole ist, und an komplexen Reaktionen des Folin-Ciocalteu-Reagenzes, die nicht genau bekannt sind, mit der Probe; zum anderen werden alle Substanzen auf eine Substanz (Catechin) bezogen. Des Weiteren erfasst die HPLC nicht alle Polyphenole (Ritter 1994), wie z.B. höhermolekulare Procyanidine. Die Sortenreihenfolge Bohnapfel > Kaiser Wilhelm > Boskoop > Topaz im Bezug auf die Polyphenolgehalte (HPLC) ist auch bei früheren Untersuchungen von sortenreinen Apfelsäften gefunden worden (Rechner et al. 1999, Müller und Treutter 2001). Eine veröffentlichte Auswertung der Polyphenolgehalte von fünf Apfelsorten über drei Jahrgänge zeigt, dass die Sorte den Haupteinfluss auf die Polyphenolzusammensetzung von Äpfeln hat, der Jahrgang einen deutlich geringeren. Dennoch war der Einfluss des Jahrganges signifikant für alle phenolischen Komponenten (Guyot et al. 2003).

An Tafeläpfeln sind die Sorten Boskoop, Cox Orange, Golden Delicious, Granny Smith und Topaz untersucht worden. Abb. 4.5 zeigt die Gehalte der naturtrüben Tafelapfelsäfte (Direktsäfte) an ausgewählten Polyphenolen anhand eines Boxplots. Die Säfte aus Tafeläpfeln liegen mit Gehalten von 22 bis 221 mg/L (im Mittel 102 mg/L) Polyphenole (HPLC) niedriger (Tabelle 10.2, Anhang) als die Mostapfelsäfte mit 197 bis 1229 mg/L (im Mittel 520 mg/L). Dies war zu erwarten, da schon die Rohware Tafeläpfel weniger Polyphenole enthält als Mostäpfel (Keller et al. 2001).

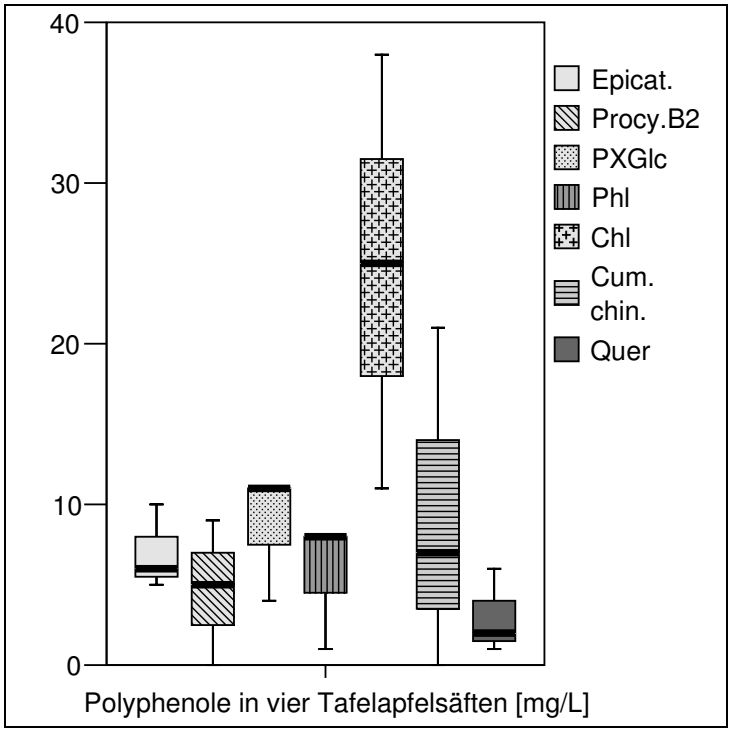



*Abb. 4.5: Gehalte an ausgewählten Polyphenolen in vier sortenreinen naturtrüben Tafelapfel(direkt)säften [mg/L]. Epicat.= Epicatechin, Proc = Procyanidin, PXGlc = Phloretin-2'-xylosylglucosid, Phl = Phloridzin, Chl = Chlorogensäure, Cum.chin. = Cumaroylchinasäure, Quer = Quercetine*

In den Säften betragen die Gehalte an Chlorogensäure 11 bis 120 mg/L und an Cumaroylchinasäuren 0 bis 34 mg/L. Epicatechin kommt mit 2 bis 10 mg/L, Procyanidin B2 mit 0 bis 9 mg/L, Phloretin-2'-xylosylglucosid mit 4 bis 25 mg/L, Phloridzin mit 1 bis 29 mg/L, Kryptochlorogensäure mit 0 bis 3 mg/L und die Quercetine mit 1 bis 6 mg/L in den Säften vor. Catechin, Procyanidin B1 und Phloretin-2'-xylosylgalactosid konnten nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden.

**Mischsäfte**

In der Fruchtsaftindustrie werden für die Herstellung von Apfelsäften in der Regel Sortenmischungen eingesetzt, um ein harmonisches Zucker-Säure-Verhältnis sowie ein angenehmes Aroma zu erreichen. Da klassische Mostapfelsorten oft nicht in ausreichender Menge als Rohware zur Verfügung stehen, sind Mischsäfte aus Tafeläpfeln und Mostäpfeln ein geeigneter Kompromiss zur Herstellung von Apfelsäften mit einem erhöhten Gehalt an phenolischen Antioxidantien. Es ist eine Mischung aus Tafeläpfeln (Hauptanteil war die Sorte Topaz), Winterrambour, Bohnapfel und Bittenfelder (9: 4,5: 3,5: 3) verwendet und naturtrüber und klarer Direktsaft hergestellt worden. Tabelle 10.3 im Anhang zeigt die Ergebnisse.
Erwartungsgemäß liegen die Mischsäfte bezüglich der Sekundärstoffe zwischen Tafel- und Mostapfelsäften, wie in Abb. 4.6 am Beispiel des Gesamtphenolgehaltes (Folin-Ciocalteu) zu sehen ist.

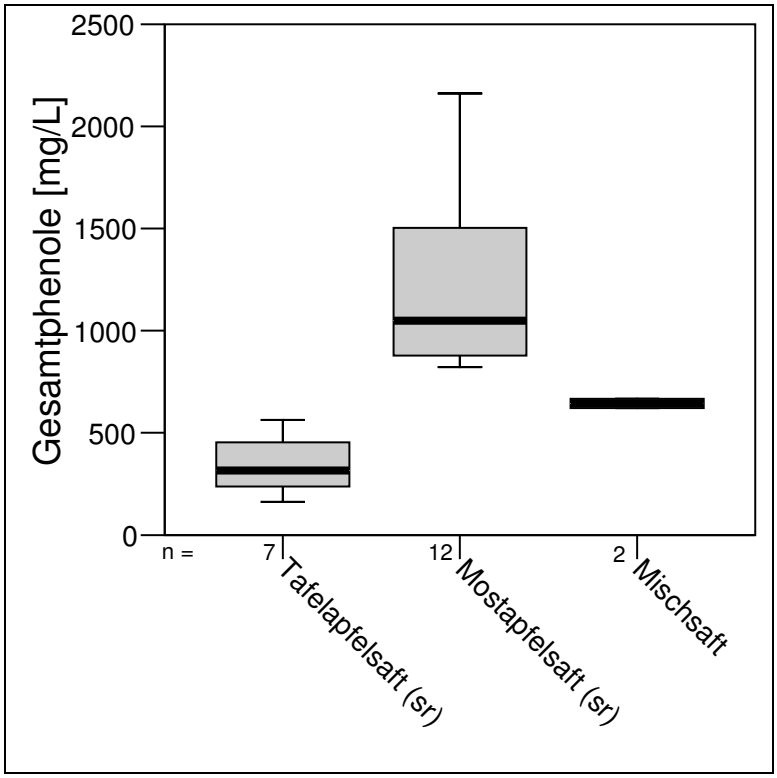



*Abb. 4.6: Gesamtphenolgehalt (Folin-Ciocalteu) zweier Mischapfelsäfte im Vergleich zur sortenreinen Ware (sr)*

Die Mischsäfte haben einen hohen Gehalt an phenolischen Antioxidantien mit 622 bzw. 667 mg/L Gesamtphenol (Folin-Ciocalteu), einer antioxidativen Kapazität von 5 bzw. 6 mmol Trolox/L und 373 bzw. 351 mg/L Gesamtphenole (HPLC).

**Vergleich von naturtrüben, klaren, Direkt- und Konzentratsäften**

Um festzustellen, wie sich die Varianten klarer bzw. naturtrüber und Direktsaft bzw. Saft aus Konzentrat hinsichtlich ihrer Gehalte an phenolischen Antioxidantien unterscheiden, sind von den vier Tafelapfelsorten des Jahrganges 2003 die Varianten trüber Direktsaft, klarer Direktsaft, trüber Saft aus Konzentrat und klarer Saft aus Konzentrat auf Gesamtphenole und antioxidative Kapazität untersucht worden. Abb. 4.7 vergleicht die Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) der sortenreinen Saftvarianten miteinander. Die Analysenwerte sind nicht absolut, sondern zur anschaulicheren Darstellung in Bezug auf den trüben Direktsaft (= 100%) angegeben. In Tabelle 10.4 im Anhang sind die Einzelwerte, berechnet auf 14 °Brix aufgeführt.

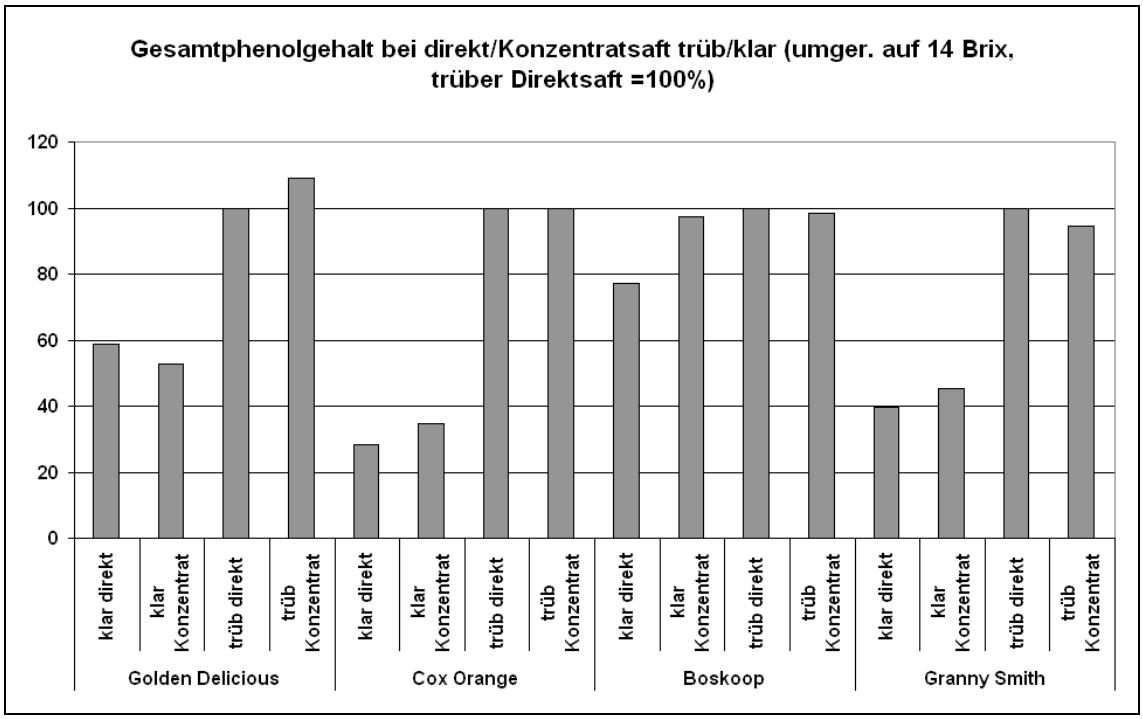



*Abb. 4.7: Vergleich der Gesamtphenolgehalte der vier Varianten bei den vier Sorten, berechnet auf 14 °Brix bezogen auf den trüben Direktsaft als 100%*

Die Säfte aus Konzentrat unterscheiden sich nicht in Bezug auf antioxidative Kapazität und Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) von den Direktsäften, dahingegen die trüben Säfte von den klaren Säften. Interessanterweise verhalten sich die Sorten bei der Klärung unterschiedlich: So sinken bei Golden Delicious die antioxidative Kapazität und die Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu), die sehr gut miteinander korrelieren ($R^2$=0,92), auf rund 50%, bei Cox Orange auf rund 30%, bei Granny Smith auf rund 40%, bei Boskoop hingegen nur auf rund 90%, jeweils bezogen auf den Trübsaft.

Ein Verlust von antioxidativer Kapazität und Gesamtphenolen (Folin-Ciocalteu) kann damit begründet werden, dass bei der Klärung mit dem Trub auch trubgebundene antioxidative Stoffe entfernt worden sind (Dietrich et al. 2003). Die Sortenabhängigkeit kann durch unterschiedliche Mengen an antioxidativ wirksamen Substanzen wie z.B. höhermolekularen Procyanidinen in den verschiedenen Sorten begründet sein. Es ist also der Konsum von trüben Säften aus antioxidantienreichen Apfelsorten zu empfehlen.

**Vergleich der antioxidativen Kapazität verschiedener Apfelsäfte**

Die sortenreinen Mostapfelsäfte zeichnen sich durch hohe Polyphenolgehalte aus, was sich in der antioxidativen Kapazität widerspiegelt. Dies ist in Abb. 4.11 dargestellt. Zum Vergleich sind die antioxidativen Kapazitäten (TEAC) aus Untersuchungen von 106 trüben und 134 klaren Apfelsäften und den zuvor beschriebenen sortenreinen Säften sowohl aus Most- als auch aus Tafeläpfeln in einem Boxplot dargestellt. Zur Beurteilung der Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen ist eine ANOVA[11] auf dem Signifikanzniveau von 95% durchgeführt worden.

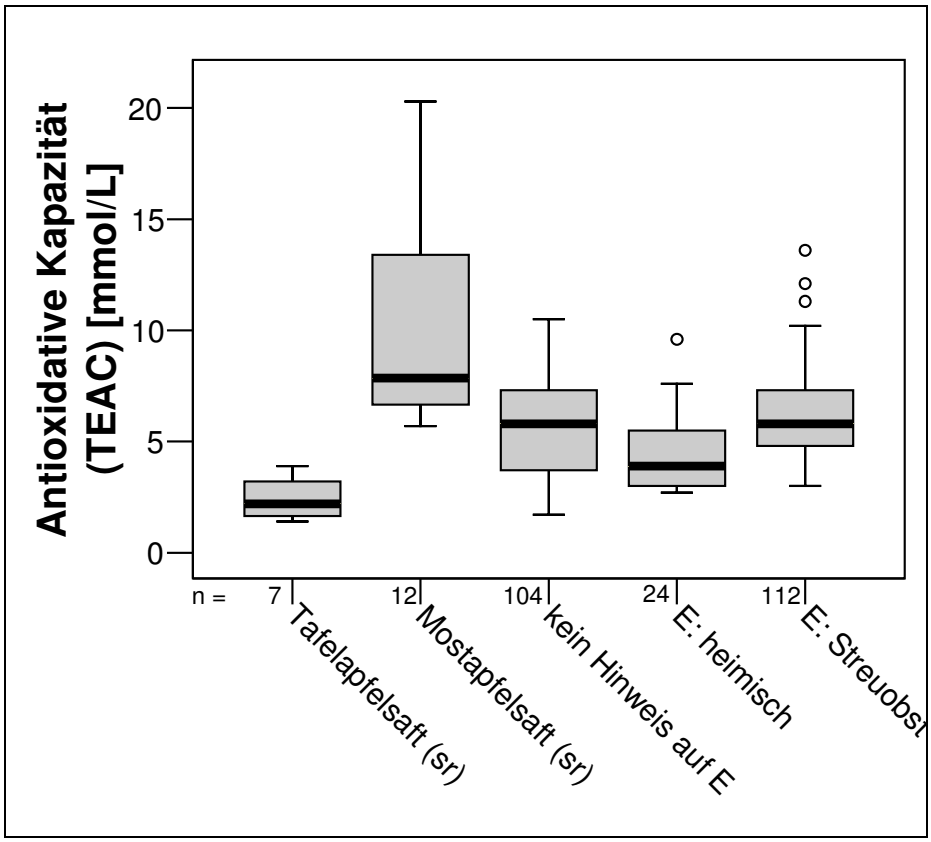



*Abb. 4.8: Antioxidative Kapazität von Apfelsäften verschiedener Herkunft im Vergleich mit den selbst hergestellten sortenreinen Most- und Tafelapfelsäften (E = Etikett)*

[11] Eine Auswertemethode, die in der Statistik bekannt ist.

Die klaren Säfte haben tendenziell, jedoch nicht signifikant, niedrigere antioxidative Kapazitäten als die trüben besessen. Dies hängt mit der unterschiedlichen Rohware bzw. deren unterschiedlichen Polyphenolgehalten zusammen, was den Einfluss der Klärung nivelliert. Ebenso ist der Einfluss des Jahrgangs nicht signifikant. Klare, trübe Säfte und Säfte verschiedener Jahrgänge sind daher gemeinsam in der Graphik dargestellt. Die Handelssäfte sind nach den Angaben auf dem Etikett in Säfte mit Angaben auf Streuobst als Rohware (Etikett: Streuobst), Säfte mit einem Hinweis auf heimische Rohware (Etikett: heimisch) und Säfte ohne dergleichen Hinweise (Etikett: kein Hinweis) unterteilt worden.
Signifikant unterscheiden sich die sortenreinen Säfte aus Mostäpfeln von allen anderen Gruppen auf einem Signifikanzniveau von >99% wie auch aus Abb. 4.8 zu ersehen ist. Weitere signifikante Unterschiede bestehen zwischen Handelsapfelsäften aus Streuobst und Handelsapfelsäften ohne Hinweise auf Streuobst/heimisches Obst (>99%) und zwischen Handelssäften aus Streuobst und den sortenreinen Tafelapfelsäften (>99%). Mostapfel(mit)verarbeitung ist somit der richtige Weg zur Steigerung der Qualität der Säfte im Hinblick auf die phenolischen Antioxidantien.

### 4.1.3 Sortenscreening Beerenobst, Erdbeere

Beeren enthalten eine größere Menge an Antioxidantien als Äpfel. Auch innerhalb dieses Obstes gibt es große sortenabhängige Unterschiede (Kähkönen et al. 2001, Määtä-Riihinnen 2004a). Im Rahmen des Beerenscreenings nach polyphenolreichen Sorten sind aus Erdbeeren der Jahre 2002 und 2003 sortenreine Säfte hergestellt worden. Es sind die Sorten Florence, CL-380, Ventana, Yamaska, Alba, Elsanta, 94-5628, Marianna, Roxana, Nancy, Honeoye, Symphonie, Florence, Sophie, Cifrance, Granda, Patty, Alice, Korona und Pegasus verarbeitet worden. Die meisten Früchte stammen vom Fachgebiet Obstbau der Forschungsanstalt Geisenheim. Früchte vom Obstgut Geiger sind mit (G) gekennzeichnet.

Die Ergebnisse der Analysen der Erdbeersäfte sind Tabelle 10.5 und 10.6 im Anhang zu entnehmen. Die Säfte haben Leitfähigkeiten von 3060 bis 3930 µS/cm. Die Dichte der Säfte liegt zwischen 1,0290 und 1,0538 und die Extraktgehalte zwischen 6,9 und 12,9 °Brix. Die Werte sind somit im Bereich des A.I.J.N. Code of Practice (2003) von mindestens 1,025 Dichte und 6,3 °Brix. Auch die zuckerfreien Extrakte entsprechen mit 24,1 bis 33,7 g/L den Angaben von 15 bis 35 g/L.
Der Zuckergehalt ist von Anbaubedingungen und Ausreifung abhängig und schwankt mit dem Erntejahr. Die Säfte enthalten im Mittel 24,4 (15,0- 33,6) g/L Glucose, 27,5 (15,8-41,9) g/L Fructose und 11,5 (2,6-31,2) g/L Saccharose. Die Glucosewerte befinden sich im Bereich des A.I.J.N. Code of Practice (2003) von 15-35 g/L. Die Sorte Yamaska liegt mit 15,8 g/L Fructose unter, die Sorte Elsanta vom Obstgut Geiger mit 41,9 g/L etwas über dem angegebenen Rahmen des A.I.J.N. Code of Practice (18-40 g/L). Der Maximalwert des A.I.J.N. Code of Practice (2003) von 10 g/L Saccharose

wird von vielen Erdbeersäften überschritten (Abb. 4.9). Jedoch sollte diese Vorgabe kritisch gesehen werden. Auch Wallrauch et al. (1990) haben bei 5% von 71 Proben höhere Konzentrationen bis zu 17 g/kg gefunden. Hohe Saccharosegehalte lassen somit nicht zwangsläufig auf einen Zuckerzusatz schließen, sondern können auch aus den Früchten kommen. Eine Erklärung liegt darin, dass die im Labormaßstab hergestellten Säfte bis zur Analyse bei 0 °C gelagert worden sind, um eine Veränderung der Inhaltsstoffe zu vermeiden. Somit sind auch die Saccharosegehalte, die von der Frucht in den Saft gelangt sind, noch nicht invertiert. In den Säften werden Saccharosegehalte in Bereichen gefunden, wie sie in der Literatur für Erdbeeren beschrieben sind. Herrmann (1996) gibt 10,4 (0-29,2 g/kg) Saccharose für deutsche Erdbeeren an (n=92). Es wird von einer tendenziellen Zunahme der Glucose- und Fructosegehalte in Früchten nach zweitägiger Lagerung schon bei 4 °C durch Abbau von Saccharose und anderen Zuckern berichtet (Olsson et al. 2004). So ist anzunehmen, dass bei der Handelsware, die den RSK-Werten zugrunde liegt, im sauren pH-Bereich der Säfte schon eine Inversion der Saccharose stattgefunden hat und Saccharose deshalb nicht mehr nachweisbar ist, während sie in den im Rahmen dieser Studie untersuchten Säften noch vorlag.

Die pH-Werte der Säfte liegen zwischen 3,2 und 3,7, die titrierbare Gesamtsäure[12] beträgt im Mittel 8,5 (6,1 bis 10,1) g/L (Abb. 4.9). Der A.I.J.N. Code of Practice (2003) gibt 5,1-11,5 g/L vor. In Erdbeeren ist Citronensäure die Hauptfruchtsäure, gefolgt von Äpfelsäure. Des Weiteren kommen Chinasäure, Isocitronensäure und Zimtsäure vor (Herrmann 2001). Citronensäure und Äpfelsäure liegen mit 8,5 (5,9-10,5) g/L bzw. 2,0 (0,9-3,8) g/L in den Bereichen des A.I.J.N. Code of Practice (2003) von 5-11 bzw. 0,6-5,0 g/L. Milchsäure als mikrobieller Parameter wird in keiner der Proben nachgewiesen. Erdbeeren sind reich an Vitamin C und die untersuchten Erdbeersäfte haben Ascorbinsäuregehalte von 350 (125 – 607) mg/L (Abb. 4.9).

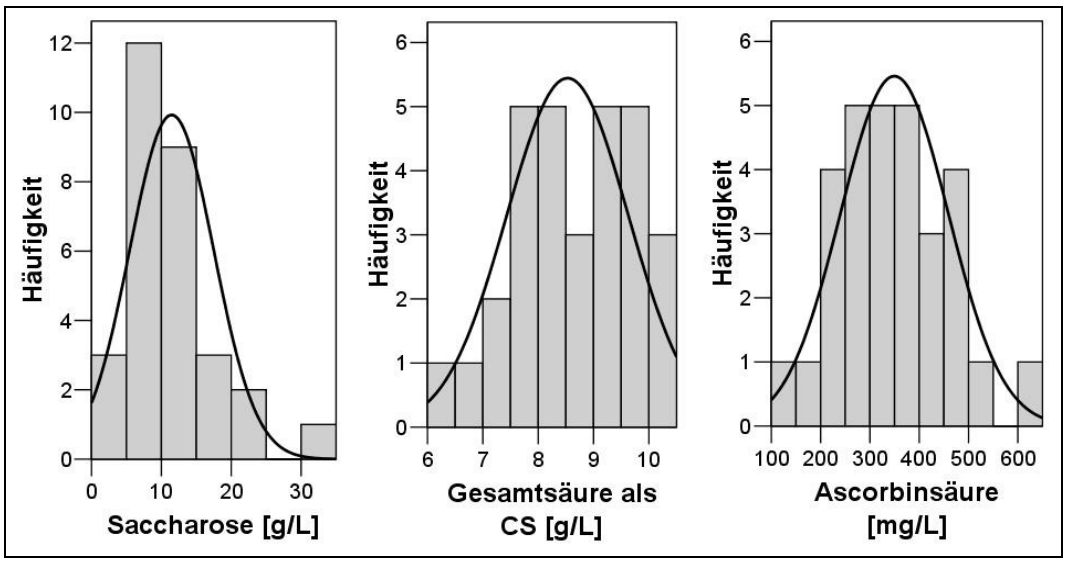



*Abb. 4.9: Saccharose-, Gesamtsäure- und Ascorbinsäuregehalte von 30 sortenreinen Erdbeersäften*

[12] Titriert bis pH 8,1 und berechnet als Citronensäure

**Phenolische Antioxidantien**

Abb. 4.10 zeigt Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) und antioxidative Kapazität (TEAC) der sortenreinen Erdbeersäfte. Die Einzelwerte sind ebenso wie die Farbwerte und Fruchtgewichte Tabelle 10.6 im Anhang zu entnehmen. Die Gesamtphenolgehalte liegen bei 1570 (1061-2327) mg/L und die antioxidativen Kapazitäten bei 16 (11-25) und somit im Bereich von schwarzen Johannisbeernektaren des Handels und höher (9-17, n=18). Gesamtphenole und TEAC korrelieren auf einem Niveau von 0,01 signifikant miteinander. Unter Auslassung der Sorte Elsanta (G) des Jahrgangs 2003 ist der TEAC überdies indirekt proportional zum Fruchtgewicht (signifikant auf dem Niveau von 0,01).

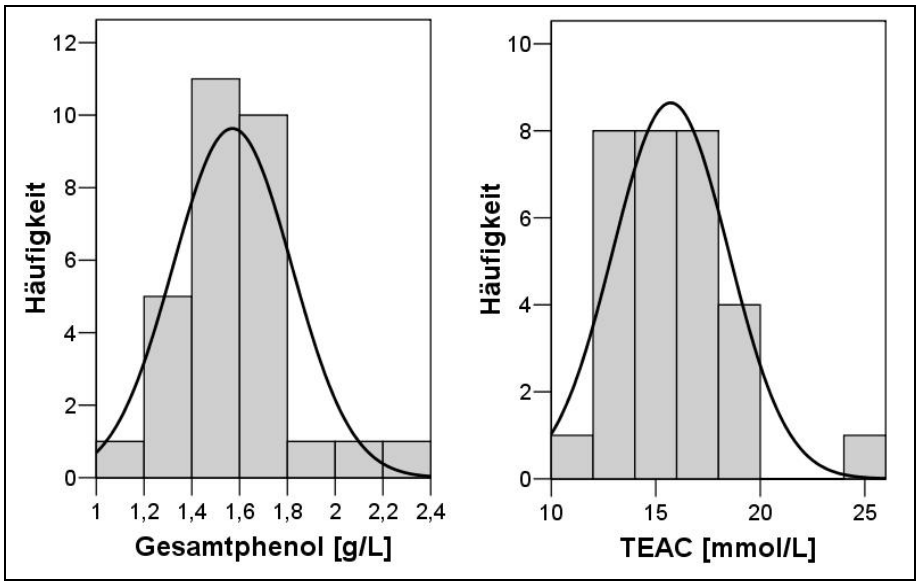



*Abb. 4.10: Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) und antioxidative Kapazitäten von 30 sortenreinen Erdbeersäften*

Die höchsten antioxidativen Kapazitäten haben die Sorten Elsanta und Honeoye des Obstgutes Geiger im Jahr 2003, die höchsten Gesamtphenolgehalte Elsanta (Geiger, 2003) und Florence (Geiger und FAG 2004).

In Abb. 4.11 sind die Sorten dargestellt, die in beiden Jahrgängen untersucht und zum Teil von beiden Obstbauern (die aus demselben Gebiet stammen) bezogen worden sind. Im Jahrgang 2004 liegen die Werte leicht unter denen des Jahrganges 2003. Die Reihenfolge der Sorten ist in beiden Jahrgängen nicht identisch, die Unterschiede sind jedoch nicht groß. Auch Olsson et al. (2004) kamen zu dem Schluss, dass es Sorten mit vielen phenolischen Antioxidantien und solche mit wenigen gibt, auch wenn Variationen zwischen den Jahrgängen vorliegen.

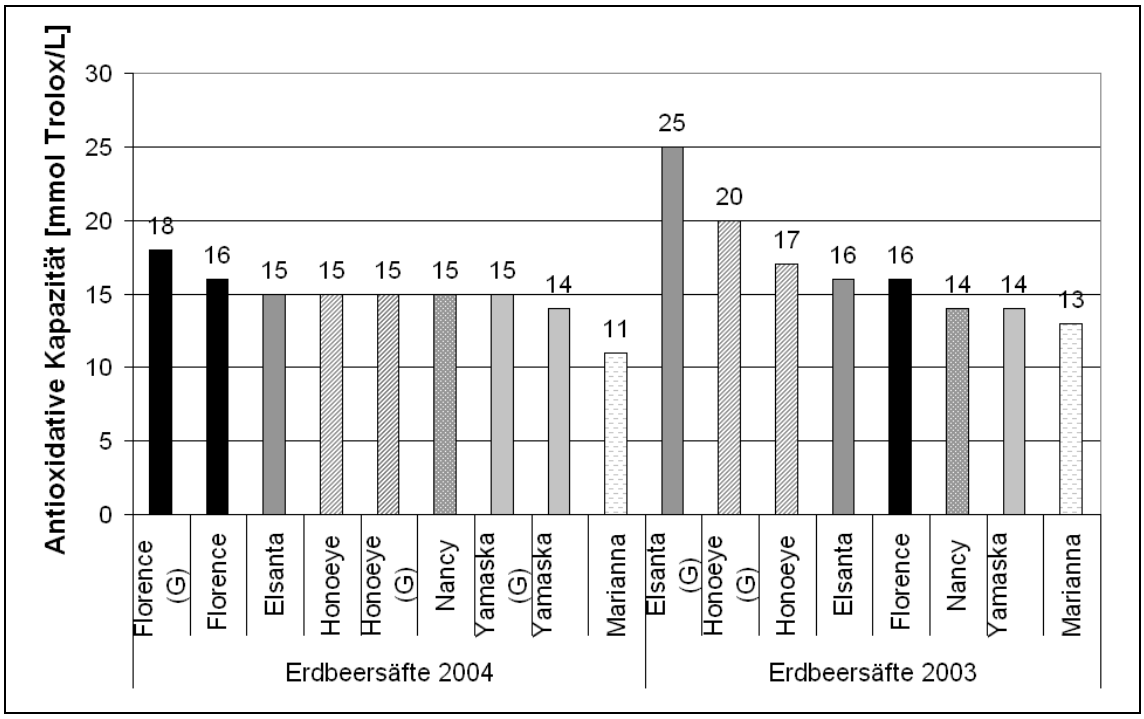



*Abb. 4.11: Einfluss des Jahrganges/ der Herkunft der Erdbeersorten auf die antioxidative Kapazität der sortenreinen Säfte*

Auffälliger ist der Unterschied derselben Sorte von unterschiedlichen Obstbauern (Elsanta, Honoeye) des Jahrgangs 2003. Dies kann durch Reifeunterschiede erklärt werden, da bei den Sorten mit niedrigeren Antioxidantiengehalten auch die Zuckergehalte niedriger und die Säuregehalte höher sind. Denn mit zunehmender Reife der Früchte steigt der Zuckergehalt (Brix) und nimmt der Säuregehalt der Früchte ab (Azodanlou et al. 2004), und die Gehalte an Anthocyanen und vielen farblosen Polyphenolen (Ausnahme Ellagsäure) nehmen zu (Kosar et al. 2004, Olsson et al. 2004).

**HPLC-Analyse der Erdbeersäfte**

Die Erdbeersäfte sind ebenfalls auf ihre Polyphenolprofile mittels HPLC untersucht worden. Die Gehalte sind Tabelle 10.7 im Anhang zu entnehmen. Die Cyanidine sind als Cya-3-glc, die Pelargonidine als Pel-3-glc berechnet worden. Abb. 4.12 zeigt ein Chromatogramm des Erdbeersaftes der Sorte Honeoye bei 280 nm auf einer Fluofix-Phase.

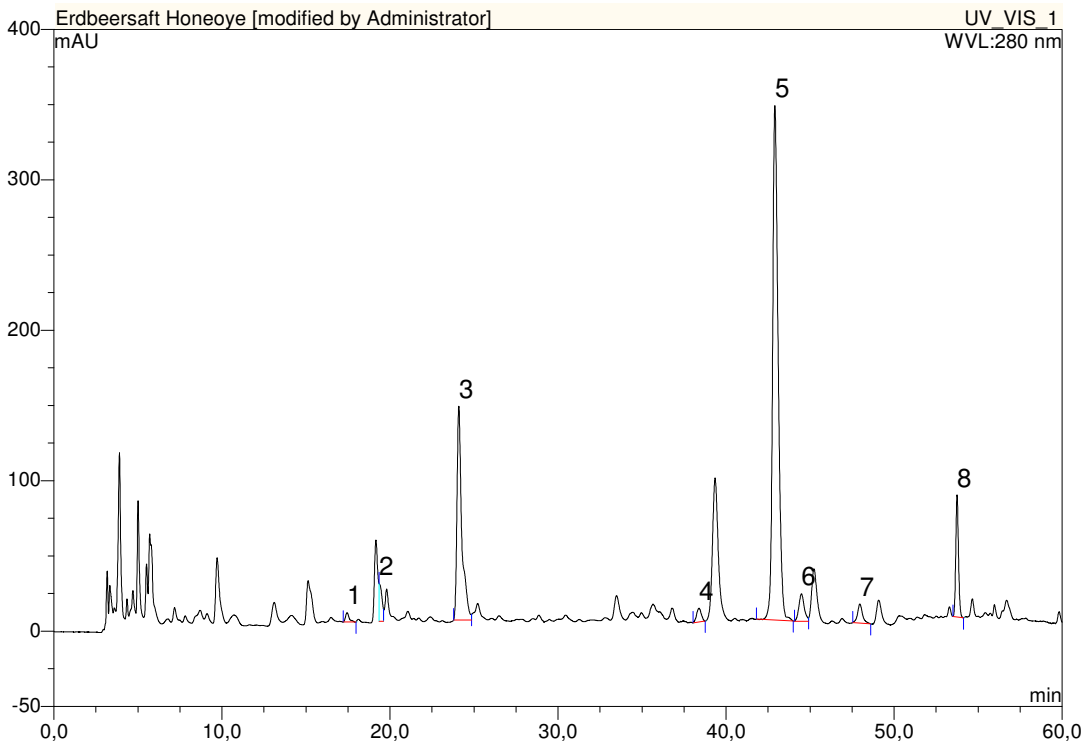



*Abb. 4.12: Chromatogramm des Erdbeersaftes der Sorte Honeoye bei 280 nm. 1 = Caffeoylglycosid, 2 = Catechin, 3 = Cumaroylglucose, 4 = Cya-3-glc, 5 = Pel-3-glc, 6 = Pel-3-rut, 7 = Quer-3-glc, 8 = Pelargonidinglycosid.*

Abb. 4.13 zeigt einen Boxplot mit den Anthocyangehalten in sortenreinen Erdbeersäften. Das Hauptpolyphenol der Erdbeere ist das Anthocyan Pel-3-glc, das mit einem Gehalt von 102 mg/L (29-203 mg/L) in den Säften nachgewiesen wird. An Anthocyanen kommen daneben noch Cya-3-glc mit einem Gehalt von 4 mg/L (0-14 mg/L), Pel-3-rut mit 6 mg/L (0-19 mg/L) und ein Pelargonidinglycosid mit 14 mg/L (0-38 mg/L) vor. Ein Cyanidinglycosid konnte in Spuren nachgewiesen werden. Die Zuordnung ist nach Bakker et al. (1994) erfolgt. Die Summe der Anthocyane beläuft sich auf 126 mg/L (34-243) und liegt somit im Bereich der von Bakker et al. (1994) untersuchten Säfte. Prozentual macht Pel-3-glc 80% (69-89%) der Anthocyane aus, das Pelargonidinglycosid 12% (0-19%), Pel-3-rut 5% (0-15%) und Cya-3-glc 3% (0-8%). Goiffon et al. (1999) haben in Erdbeersaft bis zu 89-95% Pel-3-glc, 3,1-3,9% Pel-3-ara und 3,9-10,6% Cya-3-glc gefunden. Bei dem Pelargonidinglycosid kann es sich somit um das Pel-3-ara handeln.

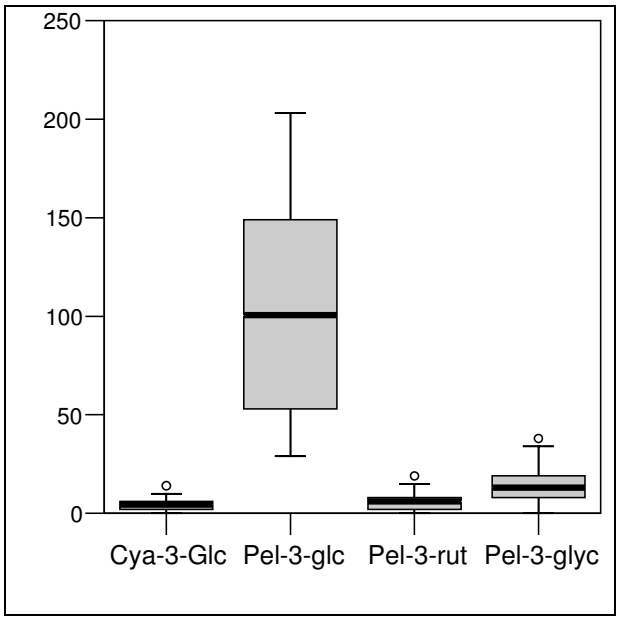



*Abb. 4.13: Anthocyangehalte von 30 sortenreinen Erdbeersäften zweier Jahrgänge [mg/L]*

Der Gesamtanthocyangehalt und Gesamtphenolgehalt (HPLC) korreliert signifikant auf dem Niveau von 0,01 mit den Farbwerten (E420, 520, 620), dem Hue Angle (Farbton) und dem Chroma (Buntheit) der Proben.

An farblosen Polyphenolen sind Catechin in Mengen von 26 mg/L (15-59 mg/L), ein Kaffeoylglycosid mit 0 bis 3 mg/L, Cumaroylglucose mit 4 bis 67 mg/L und Quer-3-glc mit 2 bis 13 mg/L nachgewiesen worden. Freie Ellagsäure konnte in Spuren analysiert werden, ebenso in geringen Konzentrationen Substanzen mit Phloretinspektrum und zwei weitere Flavonole. Die Summe der farblosen Polyphenole beläuft sich in den Säften auf Konzentrationen von 27 bis 102 mg/L, der Polyphenole insgesamt auf 79 bis 345 mg/L. Die Sorte Honeoye zeichnet sich in beiden Jahren und von beiden Anbauflächen her durch besonders hohe Gesamtphenolgehalte (HPLC) aus. Vergleichswerte über Polyphenole in Säften liegen nicht vor, da in der Literatur bevorzugt Früchte untersucht worden sind (Azodanlou et al. 2004, Cordenunsi et al. 2002, Kosar et al. 2004, Olsson et al. 2004) und die Verlustrate beim Übergang von der Frucht in den Saft nicht bekannt ist.

Wenn man die Sorte Elsanta vom Obstgut Geiger des Jahres 2003 nicht einbezieht, korrelieren sowohl Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) als auch antioxidative Kapazität mit der Summe der Anthocyan- und der farblosen Polyphenolgehalte sowie den Gesamtphenolgehalten (HPLC) auf einem Niveau von 0,01 signifikant.

### 4.1.4 Himbeer- und Brombeersäfte

Es sind vier Himbeersorten des Jahrganges 2003 (Rucami, Meeker, Wei Rula und Elida) zu Saft verarbeitet worden. Bei den Brombeeren waren es sechs Sorten (Hull

Thornless, Loch Ness, Chester Thornless, Navaho, Chester und Jumbo) der Jahrgänge 2003 und 2004.

Die einzelnen Analysenwerte sind der Tabelle 10.8 im Anhang zu entnehmen. Die Himbeersäfte haben Leitfähigkeiten von 3530 bis 5200 µS/cm. Die Dichten liegen bei 1,0483 bis 1,0607 und die Extrakte bei 11,5 bis 14,6 Brix. Die Säfte erfüllen somit die Mindestanforderungen des A.I.J.N. Code of Practice (2003) von über 1,025 Dichte und 6,3 °Brix Extrakt.
An Zuckern kommen in Himbeeren hauptsächlich Glucose und Fructose vor, Saccharose deutlich geringer (Herrmann 1996b). Die Glucosegehalte der Säfte betragen 27,8 (20,1-31,2) g/L, die Fructosegehalte 34,9 (27,8-41,8) g/L und die Saccharosegehalte 24,1 (9,3-42,7) g/L. Der A.I.J.N. Code of Practice (2003) gibt 15-38 g/L Glucose, 18-45 g/L Fructose und „normalerweise keine Saccharose, bei in Labormaßstab hergestellten Säften bis 10 g/L“ an. Auch in anderen Studien werden in Himbeersäften bis 12,6 g/L Saccharose gefunden, in Früchten bis 2,79% (Herrmann 1996). Spanos und Wrolstad (1987) vermuten, dass Invertase-Aktivität für die normalerweise niedrigen Gehalte in Himbeersäften im Verhältnis zu den Früchten verantwortlich ist. Da die hier behandelten Säfte ab der Herstellung bis zur Analyse bei 0 °C gelagert worden sind, konnte der Abbau von Saccharose noch nicht stattfinden.
Die pH-Werte der Säfte liegen zwischen 3,0 und 3,2. Die spätreife Sorte Wei-Rula zeigt in Übereinstimmung mit de Ancos et al. (1999) niedrigere Säuregehalte als die mittelfrühe Meeker als die frühe Elida. Die Gesamtsäuregehalte[13] betragen 18,6 (15,0-22,6) g/L. Hauptsäure in Himbeeren ist Citronensäure, daneben kommen geringe Mengen Äpfelsäure und Isocitronensäure vor (Herrmann 1996b). Die Gehalte an Citronensäure sind 20,4 (16,0-25,1) g/L und an Äpfelsäure 0,4 (0,1-0,6) g/L. Milchsäure als mikrobieller Parameter ist nur in der Sorte Elida mit unbedenklichen 0,05 g/L nachgewiesen worden (Grenze A.I.J.N. Code of Practice 0,5 g/L). Nach dem A.I.J.N. Code of Practice (2003) liegt die Gesamtsäure üblicherweise bei 12,2-20 g/L mit 9-22 g/L Citronensäure und 0,2-1,2 g/L Äpfelsäure. Der Saft der Sorte Elida, der als einziger unter 10 g/L Saccharose besitzt, ist saurer als der angegebene Rahmen vorsieht, was an einer geringere Reife der verarbeiteten Früchte liegen könnte. Die Himbeersäfte enthalten 179 (67-254) mg/L Ascorbinsäure.

Für Brombeersäfte gibt es keinen Code of Practice. Sie liefern folgende Daten: Die Leitfähigkeiten liegen im Bereich von 2980 bis 3790 µS/cm. Die Säfte haben Dichten von 1,0393 bis 1,0582 mit Gesamtextrakten von 9,7 bis 14,2 °Brix. Glucose kommt mit 40,7 (31,0-52,4) g/L vor, Fructose mit 40,8 (30,0-52,8) g/L. Saccharose kann nicht nachgewiesen werden. Die pH-Werte betragen 2,8 bis 3,2. Die Gesamtsäure[14] liegt bei 14,9 (10,2-19,7) g/L. Hauptsäure in Brombeeren ist Isocitronensäure (4,9-11,3 g/L nach Schobinger 2001), die hier nicht bestimmt worden ist. Die Säfte haben 0,4 (0,1-0,7) g/L Citronensäure, 4,5 (1,8-10,9) g/L Äpfelsäure und 85 (30-182) mg/L

[13] Titriert bis pH 8,1 und berechnet als Citronensäure
[14] Titriert bis pH 8,1 und berechnet als Citronensäure

Ascorbinsäure. Die Werte liegen in dem in der Literatur angegebenen Bereich (Schobinger 2001, Kuhlmann 1979). Die Sorte Jumbo hat im Jahrgang 2003 mit 19,7 g/L Gesamtsäure und 10,9 g/L Äpfelsäure recht hohe Gehalte. Beim Vergleich der Analysenergebnisse der beiden Jahrgänge ist eine sehr gute Übereinstimung zwischen den Sorten zu sehen.

**Phenolische Antioxidantien**

Gesamtphenolgehalte, antioxidative Kapazitäten und Farbwerte der untersuchten Himbeer- und Brombeersäfte sind in Tabelle 10.9 im Anhang aufgeführt. Die Himbeersäfte besitzen 2,7 (2,2-3,0) g/L Gesamtphenole und eine hohe antioxidative Kapazität von 29 (24-32) mmol Trolox/L. Kähkönen et al. (2001) haben in Acetonextrakt aus drei Himbeersorten vergleichbare Mengen Gesamtphenole gefunden. Bei den Brombeerensäften der zwei untersuchten Jahrgänge korrelieren TEAC und Gesamtphenole gut miteinander ($R^2$ = 0,95). Die Gehalte liegen bei 2,7 (1,8–3,5) g/L Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu) und antioxidativen Kapazitäten von 28 (21-34) mmol/L. An der Spitze liegen die Sorten Loch Ness und Navaho. Moyer et al. (2002) haben in Extrakten aus Brombeeren 2750 bis 6500, Sellappan et al. (2002) 5552 und 4178 mg Gesamtphenol /kg Beeren nachgewiesen.

Abb. 4.14 zeigt die antioxidative Kapazität der Brombeer- und Himbeersäfte.

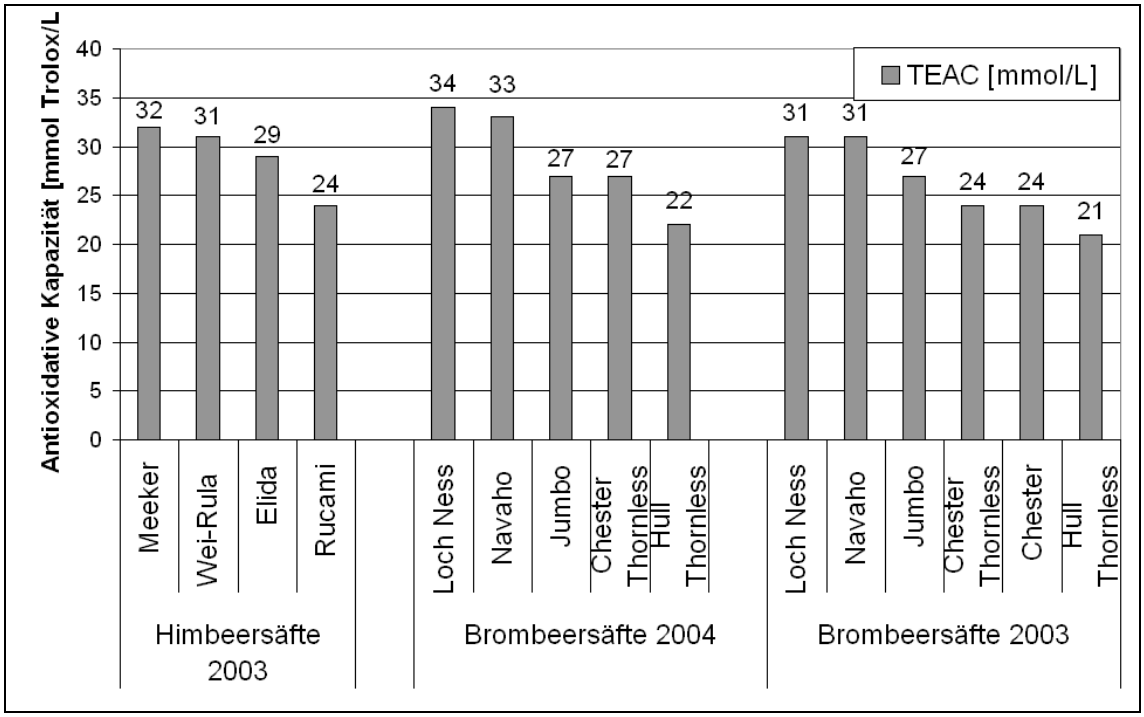



*Abb. 4.14: Antioxidative Kapazitäten der sortenreinen Himbeer- und Brombeersäfte*

Es ist zu erkennen, dass die Brombeersäfte alle eine hohe antioxidative Kapazität haben, die im Bereich der untersuchten Himbeersäfte liegt. Bei den Brombeersäften korrelieren TEAC und Gesamtphenole signifikant auf dem Niveau von 0,01. Die

Reihenfolge der Sorten in den antioxidativen Kapazitäten ist bei den Brombeersäften in beiden Jahrgängen gleich. An der Spitze liegen die Sorten Loch Ness und Navaho, gefolgt von Jumbo, Chester Thornless/Chester und Hull Thornless.

**HPLC-Analyse der Himbeersäfte**

Die Säfte sind mittels HPLC auf ihre Polyphenolmuster untersucht worden. Die Einzelgehalte sind Tabelle 10.10 im Anhang zu entnehmen. Abb. 4.15 zeigt ein Chromatogramm der Sorte Wei-Rula bei 280 nm.

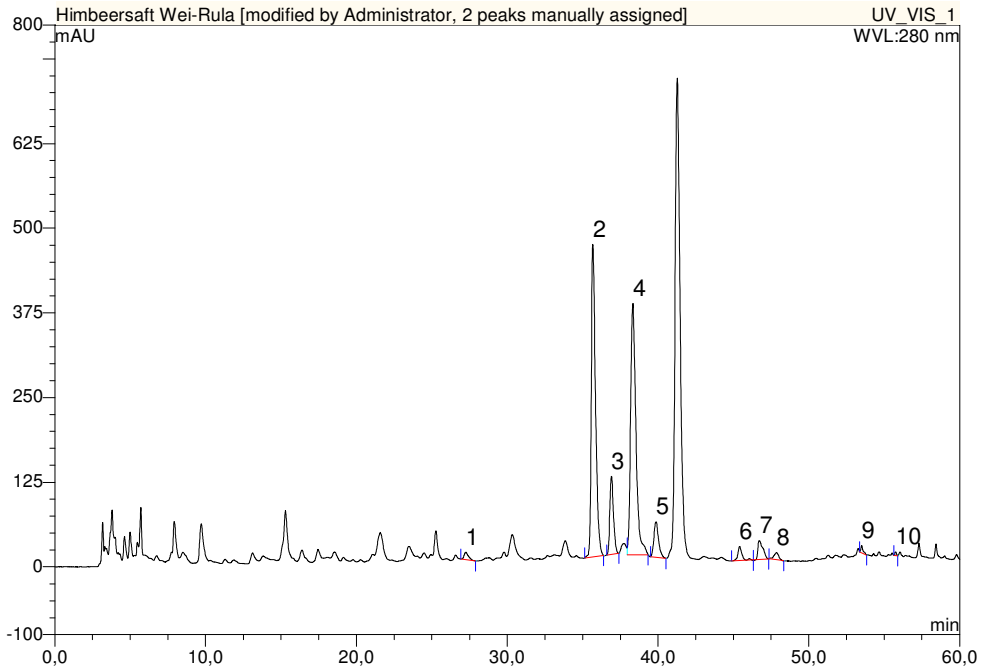



*Abb. 4.15: Chromatogramm eines Himbeersaftes der Sorte Wei-Rula bei 280 nm: 1 = Epicatechin, 2 = Cya-3-soph, 3 = Cya-3-glc-rut, 4 = Cya-3-glc, 5 = Cya-3-rut, 6, 7, 9 und 10 = Ellagsäurederivate, 8 = Quer-3-glc.*

Insgesamt kommen in den Säften 322 bis 403 mg/L Polyphenole vor. Hauptpolyphenole der Himbeersäfte sind die Anthocyane. Abb. 4.16 zeigt die Anthocyangehalte der untersuchten Himbeersäfte in einem Boxplot. Die Anthocyanzusammensetzung ist bei den einzelnen Sorten unterschiedlich. Hauptanthocyan ist Cya-3-soph mit 104 bis 209 mg/L (37-64%). Daneben kommen Cya-3-gluc-rut mit 10 bis 107 mg/L (13-39%), Cya-3-glc mit 28 bis 69 mg/L (10-20%) und Cya-3-rut mit 20 bis 63 mg/L (7-19%) vor. Das Verhältnis der Anthocyane untereinander ist somit bei den Himbeersäften größeren Schwankungen unterlegen als bei den Erdbeersäften. Boyles und Wrolstad (1993) haben die Veränderung des Anthocyanspektrums von Himbeeren im Verlauf der Reifung aufgezeigt. Die Werte von Meeker kommen an die der Autoren für eine reife Frucht heran. Mazza und Miniati (1993) haben über Anteile von 20 bis 72% Cya-3-soph, 0 bis 38% Cya-3-glc-rut, 13 bis

34% Cya-3-glc und 0 bis 32% Cya-3-rut in 37 Himbeerfrüchten geschrieben. Die prozentuale Verteilung der Sorte Meeker entspricht der für die Sorte angegebenen.

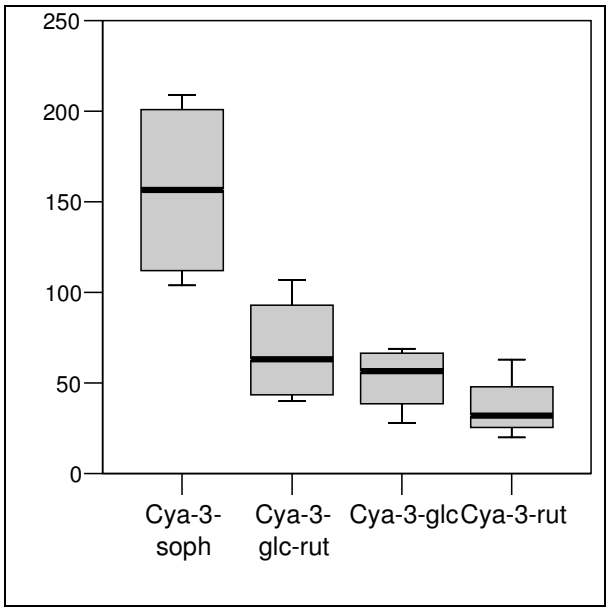



*Abb. 4.16: Anthocyangehalte von vier sortenreinen Himbeersäften [mg/L]*

An farblosen Polyphenolen (Summe 30 bis 60 mg/L) sind 6 bis 17 mg/L Epicatechin, 11 bis15 mg/L Ellagsäure, 5 bis 9 mg/L eines Ellagsäurederivats und 8 bis 19 mg/L Quer-3-glc berechnet worden. Neben Ellagsäure werden bis zu 11 weitere Substanzen mit Ellagsäurespektrum gefunden in Spuren bis 9 mg/L, was die Ergebnisse von Rommel und Wrolstad (1993a) bestätigt. Die Ellagsäuregehalte werden zudem aus den Früchten bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.7).

Mit der geringen Datenmenge von nur vier Himbeersäften können keine signifikanten Korrelationen erzielt werden.

**HPLC-Analyse der Brombeersäfte**

In Abb. 4.17 ist ein Chromatogramm eines Brombeersaftes bei 280 nm zu sehen. Die Gehalte der monomeren Polyphenole sind Tabelle 10.10 im Anhang zu entnehmen.
Das Hauptpolyphenol in Brombeersäften ist Cya-3-glc. Es kommt mit Gehalten von 659 (335-897) mg/L in den Säften vor. Cya-3-rut ist in Konzentrationen von 25 (0- 63) mg/L in den Säften vorhanden. Daneben sind zwei weitere Anthocyane nachgewiesen worden. In der Summe enthalten die Säfte somit 753 (437-991) mg/L Anthocyane. Die höchsten Anthocyangehalte finden sich in den Sorten Navaho, Loch Ness und Chester Thornless.

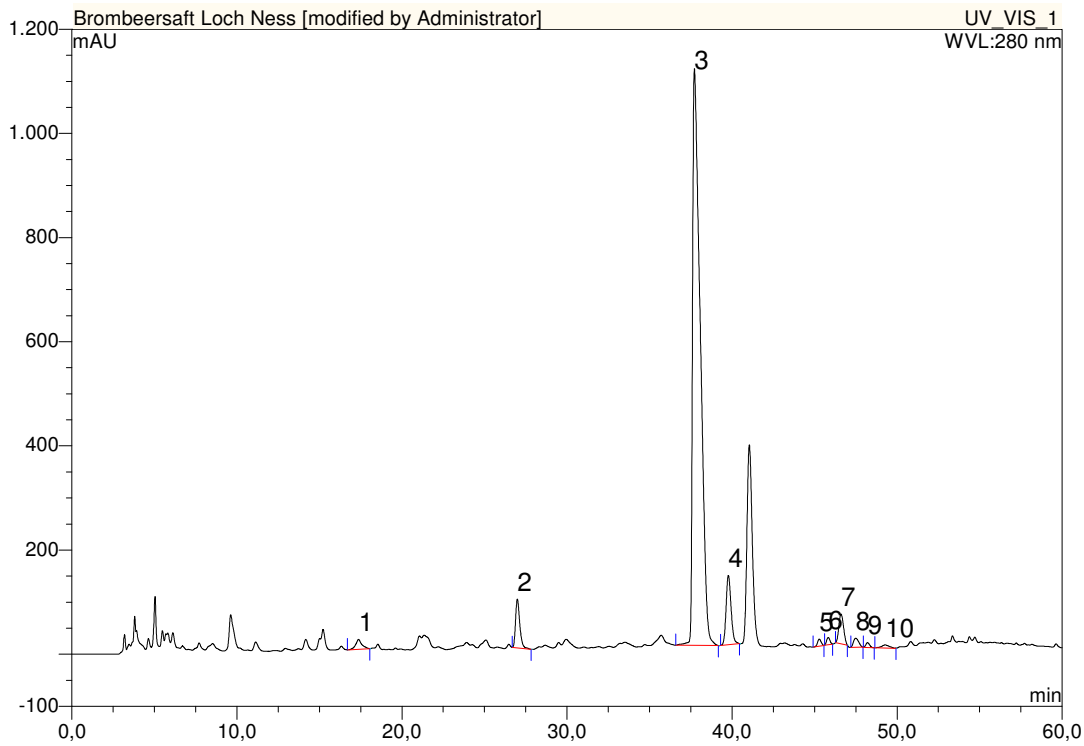



*Abb. 4.17: Chromatogramm des Brombeersaftes der Sorte Loch Ness. 1 = Neochlorogensäure, 2 = Epicatechin, 3 = Cya-3-glc, 4 = Cya-3-rut, 5 und 9 = Ellagsäuren, 6 = Quer-3-gal, 7 und 10 = Anthocyane, 8 = Quer-3-glc*

In Abb. 4.18 sind die Anthocyangehalte der sortenreinen Brombeersäfte in einem Boxplot dargestellt.

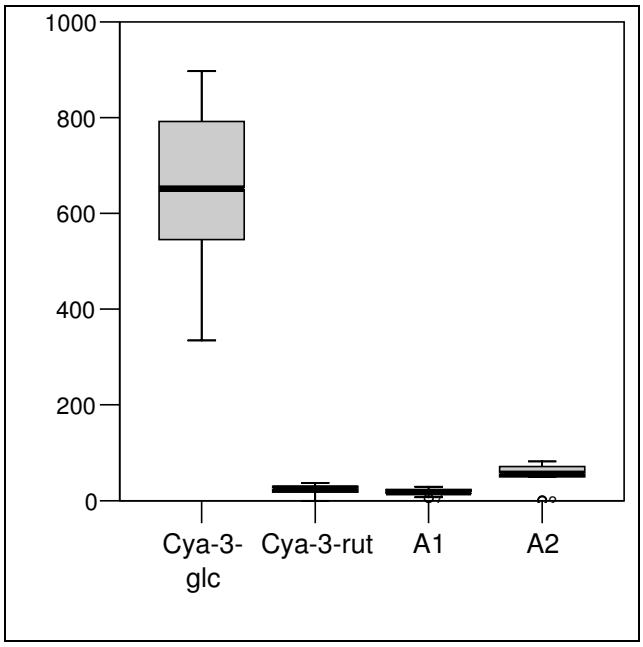



*Abb. 4.18: Anthocyangehalte von zehn sortenreinen Brombeersäften zweier Jahrgänge [mg/L]*

An farblosen Polyphenolen können Mengen von 100 (41-214) mg/L zugeordnet werden, die größten Konzentrationen in Navaho und Loch Ness. Die Sorten mit der höchsten antioxidativen Kapazität haben somit auch die größten Gesamtphenolgehalte (HPLC). Epicatechin wird in Mengen von 58 (5-164) mg/L gefunden, Ellagsäure mit 4 (3-7) mg/L, daneben weitere Substanzen mit Ellagsäurespektrum, eine davon bis 10 mg/L. Neochlorogensäure wird in Mengen von 16 (6-30) mg/L, Quer-3-gal mit 8 (0-18) mg/L und Quer-3-glc mit 10 (4-18) mg/L nachgewiesen.
Vergleichswerte für Brombeersäfte liegen nicht vor. In 19 Sorten werden 825 bis 3259 mg/kg Anthocyane nachgewiesen, davon 756 bis 2216 mg/kg Cya-3-glc (Mazza und Miniati 1993).

Bei den Brombeersäften korrelieren antioxidative Kapazitäten und Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) signifikant mit der Summe der farblosen Polyphenole, den Anthocyangehalte und der Summe der Polyphenole (HPLC) auf dem Niveau von 0,01 (bzw. Gesamtphenole-Anthocyane 0,05).

### 4.1.5 Johannisbeersaft

Im Rahmen eines interdisziplinären Projektes mit dem Fachgebiet Obstbau der FA Geisenheim sind 27 Johannisbeersorten des Jahrganges 2003 untersucht worden (Tabelle 10.11 und 10.12 im Anhang).
Die Leitfähigkeit der Säfte liegt zwischen 4810 und 6320 µS/cm. In der Literatur werden Werte von 5723 (5310-6157) µS/cm für 34 untersuchte Säfte angegeben (Dietrich et al. 2000). Die Dichte der Säfte beträgt 1,0591 bis 1,0875 und der Extrakt 14,1 bis 20,3 °Brix. Sie entsprechen somit den Vorgaben des A.I.J.N. Code of Practice (2003) von einer Mindestdichte von 1,042 und einem entsprechenden Extrakt von 10,5 °Brix.
Die Glucosegehalte betragen 42,0 (30,4-53,7) g/L, die Fructosegehalte 53,4 (39,4-65,5) g/L und die Saccharosegehalte bis zu 16,9 g/L. Nach dem A.I.J.N. Code of Practice (2003) liegen die Mengen an Glucose zwischen 23 und 50 g/L, an Fructose zwischen 30 und 65 g/L und an Saccharose bei frischen Säften bis zu 5 g/L (Abb. 4.19). Jedoch nennt Hermann (1997) für eine Untersuchung von selbst gepressten schwarzen Johannisbeersäften 9,9 (1,2-24,6) g/L Saccharose. Vermutlich hat auch hier eine Inversion der Saccharose in den Säften durch die Kühllagerung noch nicht stattgefunden.

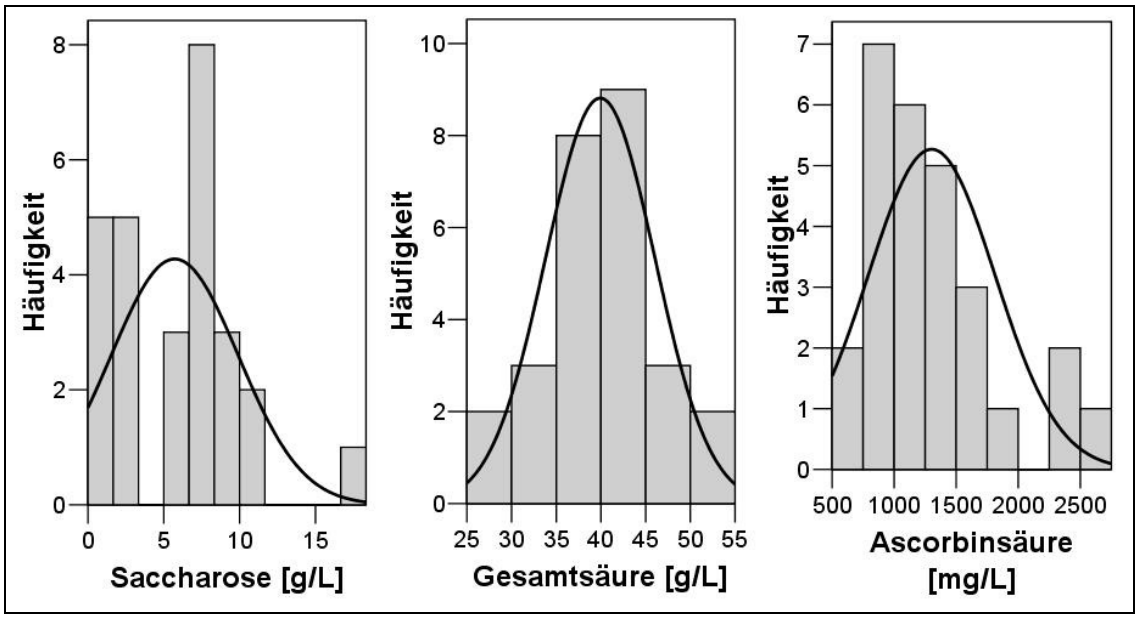



*Abb. 4.19: Saccharose-, Gesamtsäure- und Ascorbinsäuregehalte von 27 sortenreinen Johannisbeersäften*

Die pH-Werte der Säfte betragen 2,6 bis 3,0, die Gesamtsäure[15] 39,9 (26,4-52,7) g/L (Abb. 4.19) und die zuckerfreien Extrakte 84,7 (51,9-105,2) g/L. Die Gesamtsäuregehalte liegen somit bei der Hälfte der untersuchten Säfte über dem Rahmen des A.I.J.N. Code of Practice (2003) von 26,7 bis 40,1 g/L und entsprechend auch dem des zuckerfreien Extrakts von 55 bis 80 g/L. Dietrich et al. (2000) berichten von bis zu 42,9 g/L Gesamtsäure in sortenreinen Johannisbeersäften. Die Äpfelsäuregehalte liegen bei 3,4 (1,8-5,7) g/L und die Citronensäuregehalte[16] bei 40,4 (25,4-54,6) g/L. Zwei Proben übersteigen den Rahmen des A.I.J.N. Code of Practice von 1 bis 4 g/L Äpfelsäure leicht. Auch Dietrich et al. (2000) beobachten eine Überschreitung der Äpfelsäuregehalte. Die Citronensäurevorgabe von 26 bis 42 g/L sind bei der Hälfte der Proben überschritten worden. Bei Dietrich et al. (2000) haben die Gehalte in Johannisbeersäften innerhalb dieses Rahmens gelegen. Die Ascorbinsäuregehalte der Proben belaufen sich auf 1302 (619-2723) mg/L (Abb. 4.19) und liegen somit bei zwei Proben unterhalb des A.I.J.N. Code of Practice (2003)-Minimalwertes von 750 mg/L. Nach dem A.I.J.N. Code of Practice (2003) ist der Ascorbinsäuregehalt reifeabhängig und beträgt normalerweise über 1000 mg/L. Aber auch bei Dietrich et al. (2000) liegt eine Probe mit 520 mg/L unterhalb des Bereiches. Die Autoren erkennen eine starke Jahrgangsabhängigkeit des Ascorbinsäuregehaltes.

Die Säfte sind sehr sauer und haben zum Teil zu niedrige Ascorbinsäuregehalte. Auch die Anthocyangehalte sind deutlich niedriger als in einer vergleichbaren Untersuchung. Dies könnte durch den Trockenstress der Johannisbeerpflanzen im Jahr 2003 verursacht sein. Milchsäure und Ethanolgehalte liegen mit bis zu 0,1 bzw. 0,2 g/L

[15] Titriert bis pH 8,1 und berechnet als Citronensäure
[16] Die Citronensäuregehalte von HPLC- und enzymatischer Analyse haben gut übereingestimmt.

unterhalb der Maximalangabe des A.I.J.N. Code of Practice (2003) von 0,5 bzw. 3,0 g/L.

**Phenolische Antioxidantien**

Tabelle 10.12 im Anhang zeigt die Gehalte an Gesamtphenolen, antioxidativer Kapazität (TEAC), Anthocyanen und Farbe der untersuchten Säfte. Die Johannisbeersäfte haben sehr hohe Gesamtphenolgehalte von 5098 (3200-7156) mg/L (Folin-Ciocalteu) und antioxidative Kapazitäten von 47 (32-60) mmol Trolox/L bzw. ohne Ascorbinsäureanteil 41 (28-54) mmol Trolox/L (Abb. 4.20). Eine Untersuchung sortenreiner Johannisbeersäfte hat 6622 (3950-9719) mg/L Gesamtphenole und 32 (24-39) mmol/L TEAC ergeben (Dietrich et al. 2000).

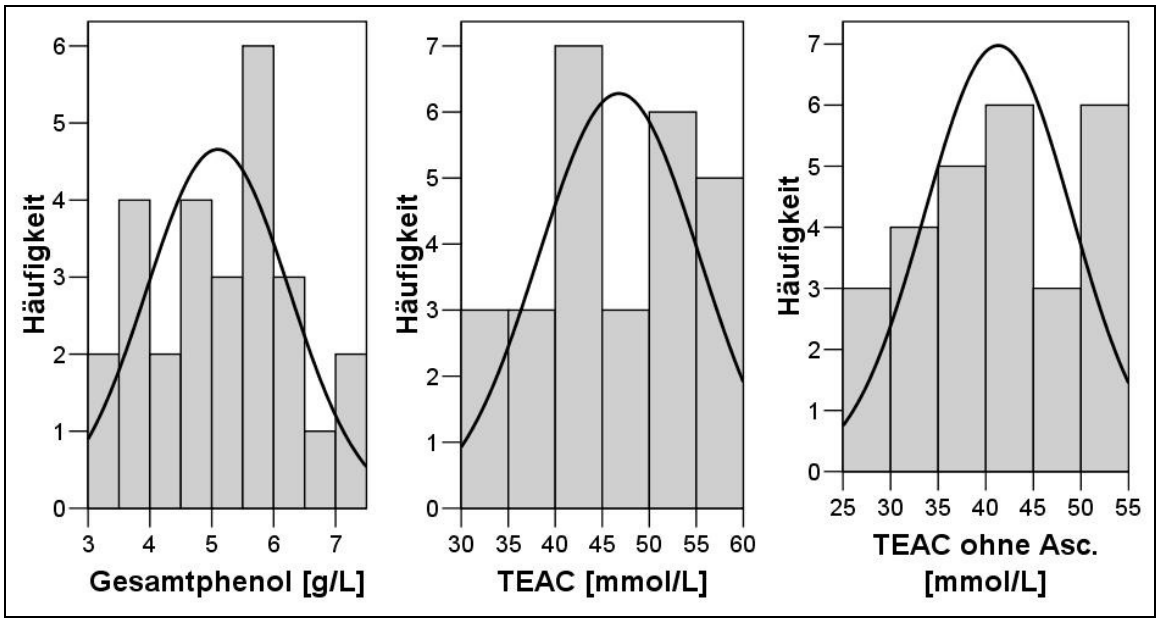



*Abb. 4.20: Gesamtphenolgehalte und antioxidative Kapazitäten von 27 sortenreinen Johannisbeersäften*

An der Spitze der Gesamtphenolgehalte liegen die Sorten Foxendown, PC 96 und Ben Tirran. Die rechnerische Eliminierung des Ascorbinsäureanteils (0,0042 Einheiten pro mg) erniedrigt den TEAC um durchschnittlich 5,5 Einheiten (3-12). Es führen die Sorten Ben Tirran, Foxendown, PC 96, Tifon, Ben Lomond und Intercontinental.

**HPLC-Analyse der Johannisbeersäfte**

Die Anthocyane sind mittels HPLC in den Säften bestimmt worden. Abb. 4.21 zeigt ein Chromatogramm eines Johannisbeersaftes bei 520 nm.

Insgesamt kommen Mengen von 1196 (538-2328) mg/L Anthocyanen in den Säften vor (Tabelle 10.12, Anhang). Alle Anthocyane sind als Cya-3-glc berechnet worden. Hauptanthocyane sind Del-3-glc mit Mengen von 172 (93-280) mg/L, Del-3-rut mit 572 (231-1207) mg/L, Cya-3-glc mit 59 (29-111) mg/L und Cya-3-rut mit 370 (141-690) mg/L. Daneben werden Pet-3-rut mit 17 (8-34) mg/L und in einigen Proben Pet-3-glc

mit bis zu 7 mg/L, Pel-3-rut mit bis zu 5 mg/L und 3-6``-cumaroyliertes Delphinidin bzw. Cyanidin mit bis zu 52 bzw. 19 mg/L nachgewiesen.

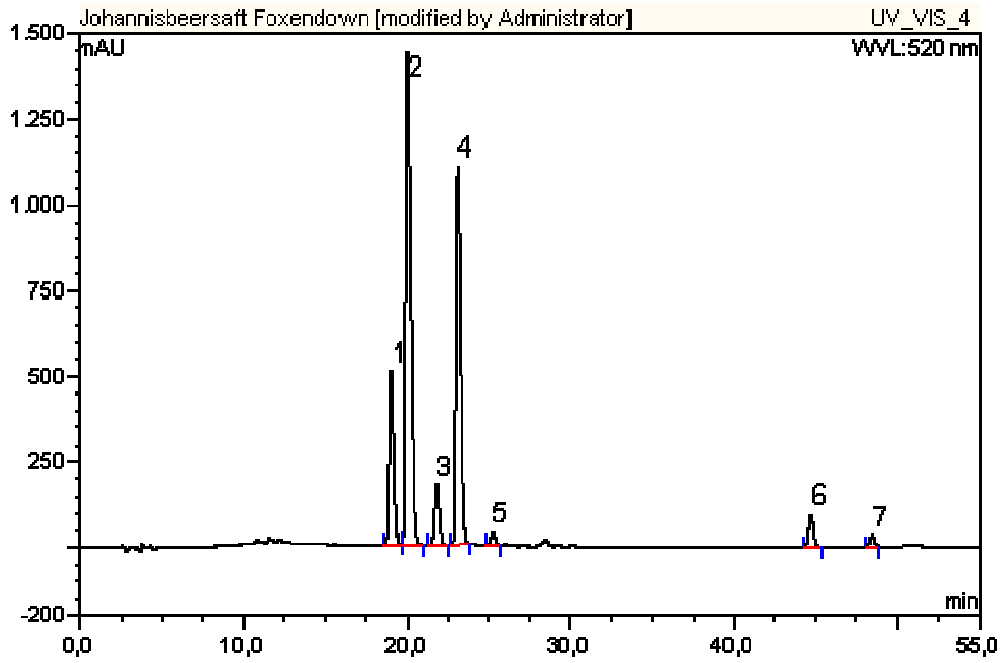



*Abb. 4.21: Anthocyanprofil des Johannisbeersaftes der Sorte Foxendown. 1 = Del-3-glc, 2 = Del-3-rut, 3 = Cya-3-glc, 4 = Cya-3-rut, 5 = Pet-3-rut, 6 = Del-3-6``-cumaroylglucosid, 7 = Cya-3-6``-cumaroylglucosid.*

Die Gehalte der Johannisbeersäfte an den vier Hauptanthocyanen sind in Abb. 4.22 in einem Boxplot dargestellt.

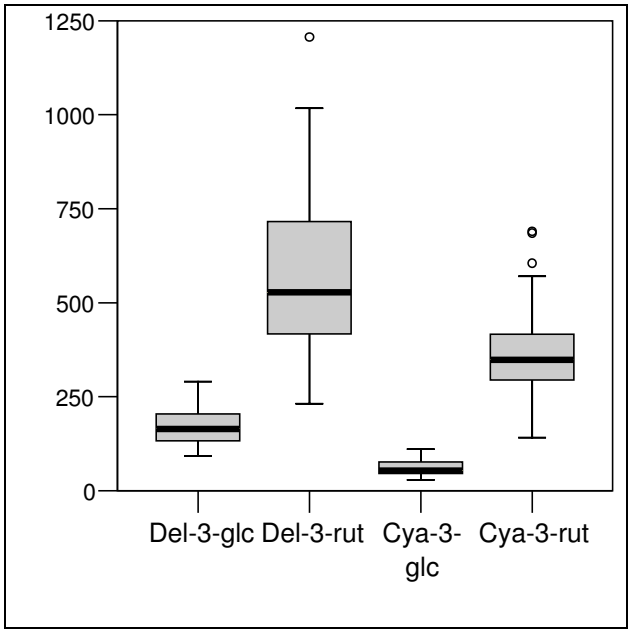



*Abb. 4.22: Gehalte der vier Hauptanthocyane von 27 sortenreinen Johannisbeersäften [mg/L]*

An der Spitze im Anthocyangehalt liegen die Sorten PC 96, Ben Tirran und Foxendown, die auch schon hohe Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) und antioxidative Kapazitäten aufweisen. Verglichen mit den Werten von Dietrich et al. 2004) sind die hier gefunden Werte sehr niedrig. Die Gehalte der vier Hauptanthocyane betragen nur etwa die Hälfte. Ebenso wie die hohen Säuregehalte und niedrigen Ascorbinsäuregehalten könnte dies eine Auswirkung des Trockenstresses sein.
Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu), TEAC und Anthocyane korrelieren signifikant auf einem Niveau von 0,01.

### 4.1.6 Industrielle Fruchtsaftkonzentrate von Aronia, Boysenbeere, Cranberry und Heidelbeere

Es sind Fruchtsaftkonzentrate aus der Industrie von Aronia, Boysenberry, Cranberry und Heidelbeere untersucht worden. Tab. 4.2 gibt Brix, Ascorbinsäuregehalt, Gesamtphenolgehalt, TEAC und Anthocyangehalte der Konzentrate an. Die Werte sind zur besseren Vergleichbarkeit auf 12 °Brix bezogen.

Prior et al. (2001) haben vergleichbare Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) in Heidelbeersaft gefunden, in Cranberrysaft jedoch geringere Gehalte (360-610 mg/L), in Cranberry-Früchten 17,2 g/L. Untersuchte Boysenberry-Früchte (Wada und Ou 2002) haben vergleichbare Gesamtphenol- und Anthocyangehalte wie die hier aufgeführten Säfte.

*Tab. 4.2: Gehalte ausgewählter Fruchtsaftkonzentrate an Ascorbinsäure, Gesamtphenol, antioxidativer Kapazität und Anthocyanen (bezogen auf 12 °Brix)*

| | Ursprüngl. Extrakt °Brix | Ascorbin-säure [mg/kg] | Gesamt-phenol [mg/kg] | TEAC [mmol Trolox/kg] | Anthocyane (HPLC) [mg/kg] |
|---|---|---|---|---|---|
| Aronia 2004 | 40,17 | 49 | 8711 | 84 | 2142 |
| Aronia 2004 | 42,97 | 66 | 6586 | 54 | 1044 |
| Aronia 2003 | 40,02 | 82 | 7150 | 72 | 1026 |
| Aronia 2003 | 65,35 | 33 | 4789 | 48 | 1065 |
| Aronia 2002 | 62,14 | 54 | 4075 | 39 | 935 |
| Boysenberry 2004 | 65,56 | 36 | 4584 | 51 | 1204 |
| Boysenberry 2002 | 11,70 | 31 | 5190 | 50 | 1062 |
| Heidelbeere 2004 | 66,10 | 39 | 4287 | 38 | 1266 |
| Cranberry 2001 | 55,25 | 42 | 3156 | 35 | 197 |

Die untersuchten Konzentrate haben alle sehr hohe Gesamtphenolgehalte und antioxidative Kapazitäten und sind somit sehr geeignet zur Erhöhung der Qualität in Fruchtsäften durch Beimischungen. Im Folgenden werden die Polyphenolgehalte (HPLC) der Konzentrate angegeben.

**Aronia**

Von Aronia haben fünf Konzentrate aus drei Jahrgängen vorgelegen. Im HPLC-Profil können die vier Anthocyane Cya-3-gal, Cya-3-glc, Cya-3-ara und Cya-3-xyl nach Zheng und Wang (2003) zugeordnet werden. An farblosen Polyphenolen finden sich ein Kaffeesäurederivat, Chlorogensäure, Quer-3-gal und Quer-3-glc (Tab. 4.3). Bei dem Kaffeesäurederivat handelt es sich nach Bermudez-Soto und Tomas-Barberan (2004) um Neochlorogensäure-Natrium-Addukte. Quer-3-rut konnte nicht quantifiziert werden, da es mit Cya-3-xyl koeluiert ist.

*Tab. 4.3: Polyphenolgehalte (HPLC) in Aroniakonzentraten aus drei Jahrgängen, in [mg/kg] bezogen auf 12 °Brix. KD = Kaffeesäurederivat, Chl = Chlorogensäure, fP = farblose Polyphenole, A = Anthocyane*

| | KD | Chl | Quer-3-gal | Quer-3-glc | Σ fP | Cya-3-gal* | Cya-3-glc | Cya-3-ara* | Cya-3-xyl* | Σ A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K1 2004 | 342 | 532 | 53 | 26 | 952 | 637 | 53 | 302 | 53 | 1044 |
| K2 2004 | 627 | 784 | 52 | 37 | 1500 | 1344 | 97 | 590 | 112 | 2142 |
| K3 2003 | 495 | 677 | 35 | 28 | 1235 | 642 | 70 | 244 | 70 | 1026 |
| K3 2003 | 311 | 443 | 23 | 18 | 795 | 667 | 55 | 283 | 59 | 1065 |
| K4 2002 | 264 | 433 | 37 | 20 | 754 | 590 | 49 | 261 | 35 | 935 |

*berechnet als Cya-3-glc

Die Gehalte an farblosen Polyphenolen betragen 754 bis 1500 mg/L, die an Anthocyanen 935 bis 2142 mg/L. Abb. 4.23 zeigt ein Chromatogramm eines rückverdünnten Aroniakonzentrates (Saftstärke) auf einer Fluofixsäule bei 280 nm.

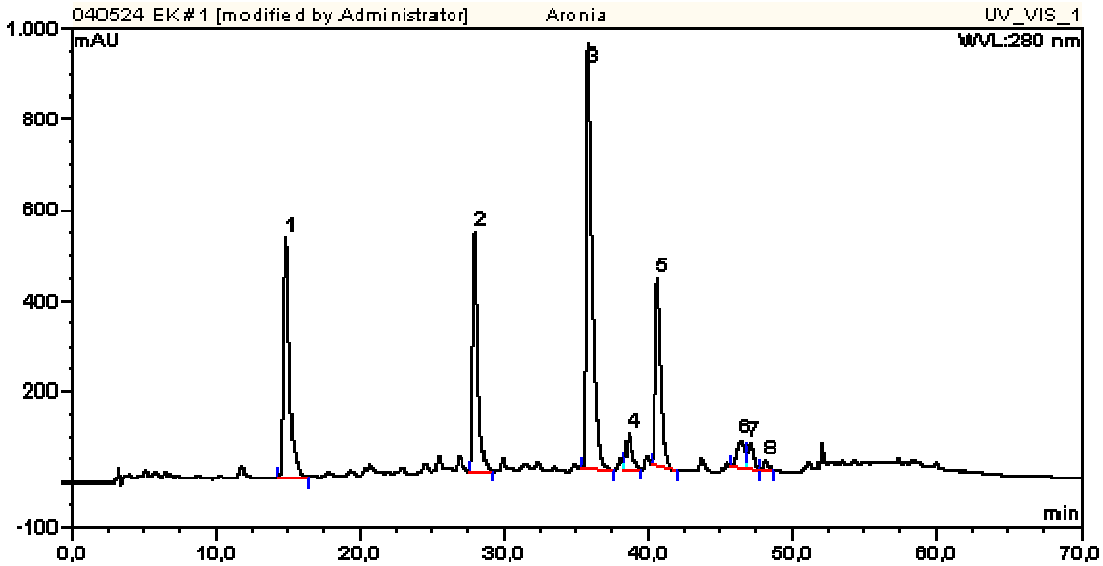



*Abb. 4.23: Chromatogramm eines Aroniakonzentrates (verdünnt) bei 280 nm auf einer Fluofixsäule. 1 = Kaffeesäurederivat, 2 = Chlorogensäure, 3 = Cya-3-gal, 4 = Cya-3-glc, 5 = Cya-3-ara, 6 =Quer-3-gal, 7 = Quer-3-glc, 8 = Cya-3-xyl.*

In Früchten werden circa 1 g/kg Hydroxyzimtsäuren, circa 0,5 g/kg Quercetine und circa 3 bzw. 8 g/kg Cyanidine gefunden (Määttä-Riihinnen et al. 2004a, Zheng und

Wang 2003). Zwischen untersuchten Aroniasorten bestehen praktisch keine Unterschiede (Stringl et al. 1995).

**Boysenberry**

Die Anthocyane der Boysenberry sind nach McGhie et al. (2003) zugeordnet worden. In Boysenberry werden Cya-3-soph, Cya-3-glc-rut, Cya-3-glc und Cya-3-rut nachgewiesen, daneben freie Ellagsäure und ein weiteres Ellagsäurederivat (Tab. 4.4). Es handelt sich um die Anthocyane, die auch in Himbeeren und Brombeeren, ihren genetischen Vorfahren, vorliegen.

*Tab. 4.4: Polyphenolgehalte zweier Boysenberrykonzentrate in [mg/L], bezogen auf 12 °Brix. A = Anthocyane, Elld= Ellagsäurederivat, Ell = Ellagsäure*

| | Cya-3-soph* | Cya-3-glc-rut* | Cya-3-glc | Cya-3-rut* | Σ A | Elld. | Ell | Σ Ell |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Boysenberry 2004 | 491 | 213 | 438 | 63 | 1204 | 112 | 139 | 251 |
| Boysenberry 2002 | 430 | 177 | 412 | 42 | 1062 | 27 | 79 | 106 |

*berechnet als Cya-3-glc

In Abb. 4.24 ist das Chromatogramm rückverdünnten Boysenberrykonzentrates (Saftstärke) auf einer Fluofixsäule bei 520 nm dargestellt.

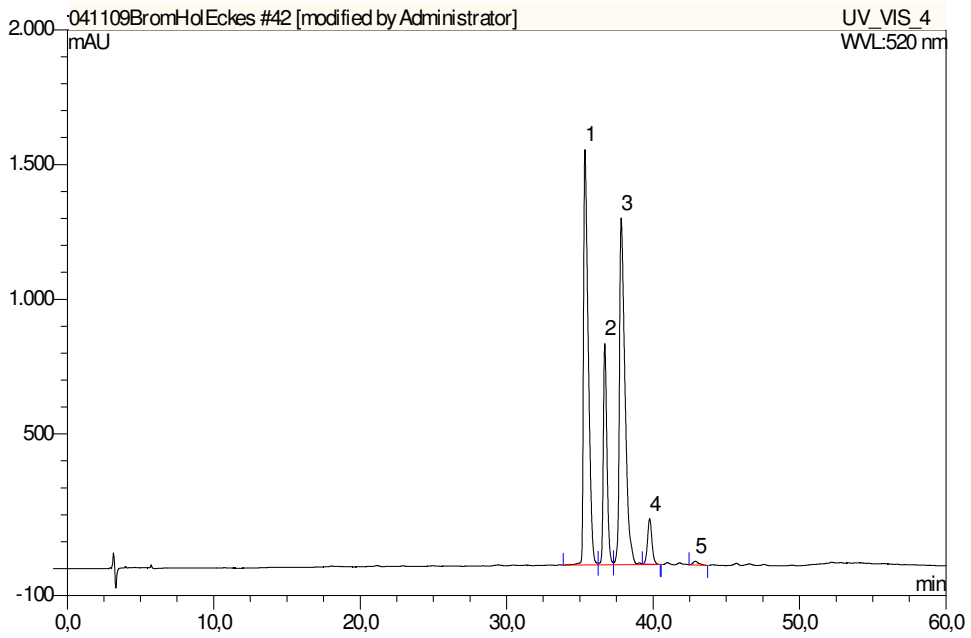



*Abb. 4.24: Chromatogramm eines Boysenberrykonzentrates (verdünnt) bei 520 nm auf einer Fluofix-Säule. 1 = Cyanidin-3-sophorisid, 2 = Cyanidin-3-glucosylrutinosid, 3 = Cyanidin-3-glucosid, 4 = Cyanidin-3-rutinosid.*

Die Summe der Anthocyangehalte beläuft sich auf 1062 bzw. 1204 mg/L, die der Mengen an Ellagsäurederivaten auf 106 bzw. 251 mg/L. Cya-3-soph und Cya-3-glc-rut liegen in niedrigeren Konzentrationen vor als sie im Sortenscreening bei den

Himbeeresäften ermittelt worden sind, Cya-3-glc und Cya-3-rut entsprechen den Gehalten in den Brombeersäften. Die Ellagsäuregehalte sind deutlich höher als in den Himbeer- und Brombeersäften. Es liegen keine Vergleichswerte in der Literatur vor. Das Boysenberrykonzentrat des Jahrgangs 2002 ist erst im Jahr 2003 untersucht worden, was die niedrigeren Ellagsäurewerte im Vergleich zur Probe des Jahrgangs 2004 erklären kann. Beim Einfrieren von Himbeerfrüchten über ein Jahr ist eine Abnahme an Ellagsäure um 14 bis 21% beobachtet worden (de Ancos et al. 2000).

**Heidelbeere**

Eine Zuordnung der Anthocyane nach der Literatur (Prior et al. 2001, Zheng und Wang 2003, Zhang et al. 2004) ist bei Heidelbeere aufgrund der Vielzahl von Anthocyanen (Abb. 4.25) schwierig. Anhand der DAD-Spektren kann keine Unterscheidung vorgenommen werden, und die Elutionsreihenfolge ändert sich in verschiedenen Säulen- und Fließmittel-Systemen. Es wird somit nur die Summe, berechnet als Cya-3-glc angegeben. Chlorogensäure kann in der Probe nachgewiesen werden. Daneben kommen zahlreiche Flavonole vor, die nicht zugeordnet werden konnten. Bezogen auf 12 °Brix sind in der Probe 189 mg/L Chlorogensäure und 1266 mg/L Anthocyane gemessen worden.

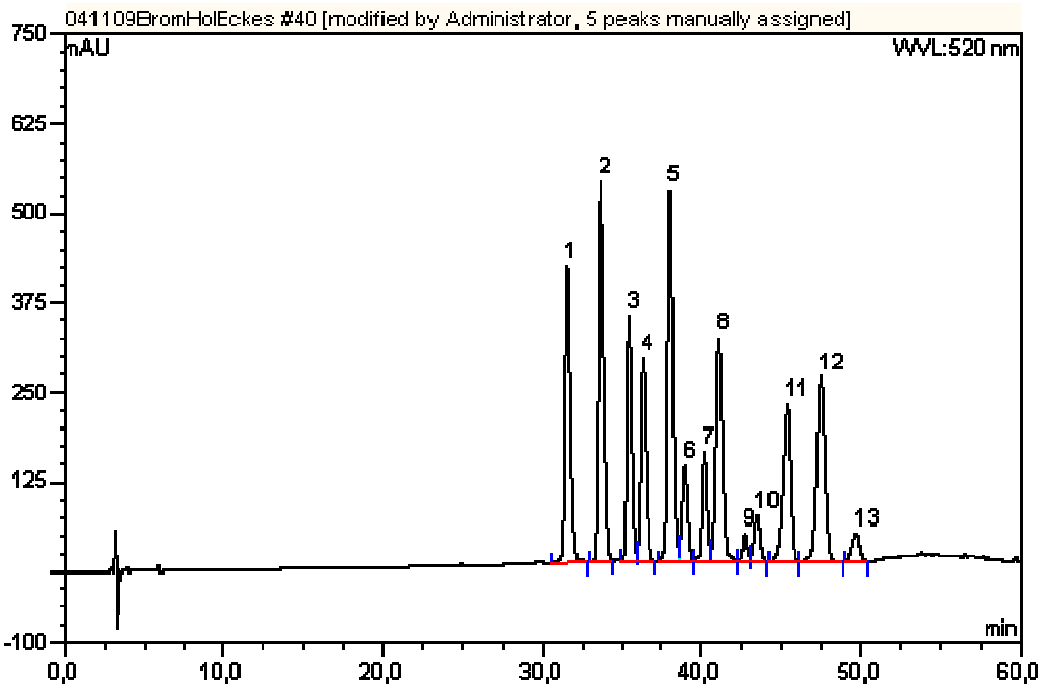



*Abb. 4.25: Chromatogramm des Heidelbeerkonzentrates (verdünnt) bei 520 nm auf einer Fluofixsäule. 1-13 sind Anthocyane.*

Bei Früchten (*V. corymbosum*) wird von 325 mg/kg Hydroxyzimtsäuren bzw. von 646 g/kg Chlorogensäure und von 1-6 g/kg Anthocyanen berichtet (Määtta-Riihinnen et al.

2004a, Sellappan et al. 2002, Zheng und Wang 2003). Da die Anthocyane in der Schale sitzen, ist ihr Gehalt von der Fruchtgröße abhängig (Herrmann 1996b).

**Cranberry**

Die Polyphenole der Cranberry sind nach Zheng und Wang (2003) zugeordnet und alle als Cya-3-glc berechnet worden. Es werden neben Chlorogensäure (36 mg/kg) Cya-3-gal (50 mg/kg), Cya-3-ara (49 mg/kg), Peo-3-gal (63 mg/kg) und Peo-3-ara (35 mg/kg) quantifiziert. Die Summe der Anthocyane beläuft sich auf 197 mg/kg. Abb. 4.26 zeigt eine Chromatogramm eines rückverdünnten Cranberrykonzentrates (Saftstärke) bei 520 nm auf einer Fluofixsäule.

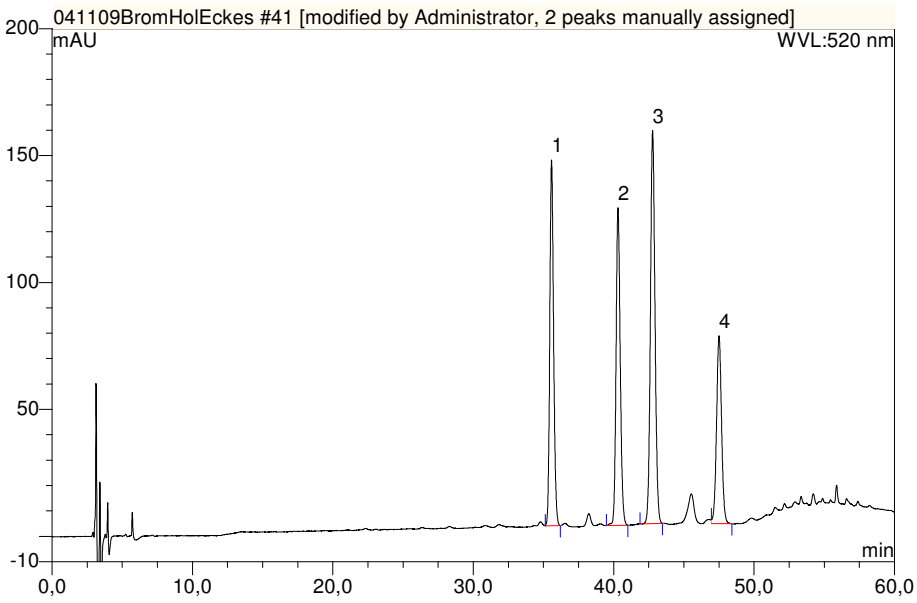



*Abb. 4.26: Chromatogramm des Cranberrykonzentrates (verdünnt) bei 520 nm auf einer Fluofixsäule. 1 = Cya-3-gal, 2 = Cya-3-ara, 3 = Peo-3-gal und 4 = Peo-3-ara.*

Zheng und Wang (2003) haben keine Chlorogensäure in Cranberries nachweisen können, aber Määttä-Riihinnen et al. (2004a) machen Chlorogensäure für die hohen Hydroxyzimtsäuregehalte in Heidelbeeren und Cranberries verantwortlich. In Früchten werden 65 mg/kg an Kaffeesäurederivaten und 138 bzw. 379 mg/kg Cyanidine und 314 bzw. 481 mg/kg Peonidine nachgewiesen (Määtta-Riihinnen et al. 2004a, Zheng und Wang 2003).

Die hier untersuchten Fruchtsaftkonzentrate haben alle sehr hohe Antioxidantiengehalte und sind daher als Bestandteile von Mehrfruchtsäften sehr zu empfehlen.

### 4.1.7 Ellagsäure in Erdbeeren und Himbeeren

Die Bedeutung von Ellagsäure hat aufgrund ihrer antioxidativen und antikanzerogenen Eigenschaften (Maas et al. 1991) in den letzten Jahren zugenommen. Sie kommt in teilweise großen Mengen in Erdbeeren und Himbeeren vor. Sie ist als Trübungsverursacher in Himbeersäften, -konzentraten und –likören identifiziert worden (Dietrich und Will 1997). Bei der Untersuchung dieser Früchte auf ihre Ellagsäuregehalte werden viele verschiedene Methoden angewandt (Häkkinen et al. 2000a, Williner et al. 2003, Ancos et al. 2000, Daniel et al. 1989). Diese sind nicht miteinander vergleichbar und z.T. sehr aufwendig und nicht für die Routine geeignet. Deshalb sind im Rahmen dieser Arbeit neue Methoden entwickelt worden, mit denen die Früchte des Sortenscreenings Erdbeere und Himbeere sowohl auf freie Ellagsäure und Ellagsäureglycoside als auch auf die Gesamtellagsäure nach Hydrolyse der Ellagsäuretannine untersucht worden sind. Es liegen nun alle Werte für dieselben Früchte vor.
Vor der Analytik sind die grünen Teile der Früchte entfernt worden. Abb. 4.27 zeigt das typische UV-Spektrum von Ellagsäure, wie es im DAD zu erkennen ist[17].

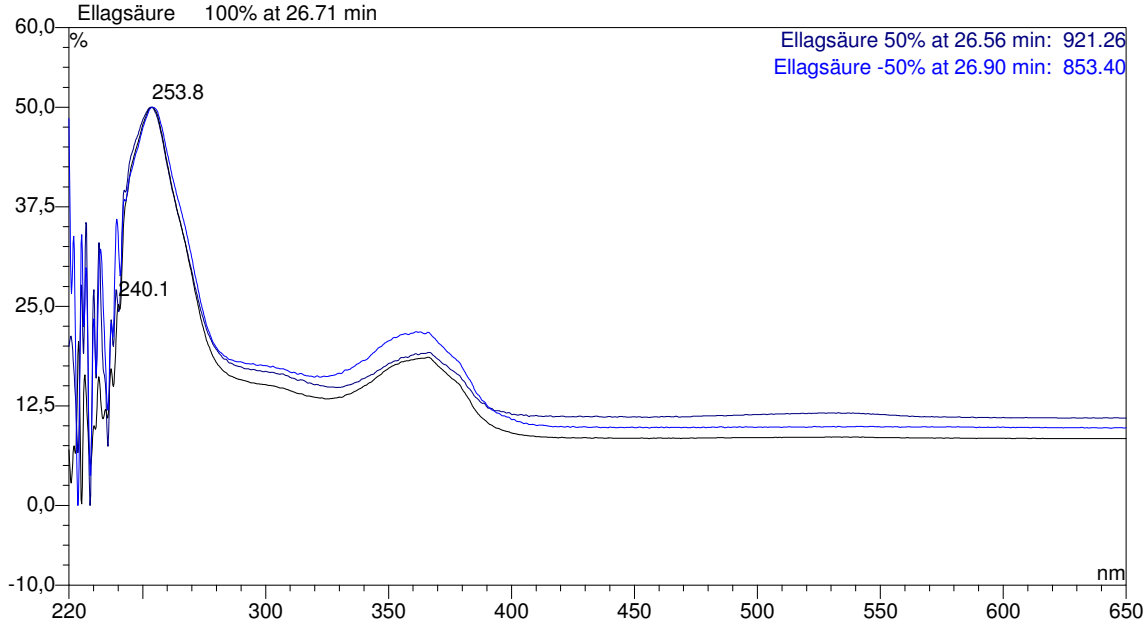



*Abb. 4.27: Ellagsäurespektrum von 220-650 nm*

**Ellagsäure in Erdbeeren**

Bei den Erdbeeren sind aus dem gefriergetrockneten Material freie (extrahierte) und gesamte Ellagsäure (nach Hydrolyse) bestimmt worden. Die Einzelwerte sind Tabelle

[17] Die drei Kurven zeigen die UV-Spektren im Maximum des Peaks (26,7 min) und zu 50% vor und nach Erreichen des Maximums. Ihre gute Übereinstimmung gibt die Reinheit der Substanz wieder.

10.13 im Anhang zu entnehmen. In den Erdbeerproben können 5 bis 24 mg/kg FM an Ellagsäure vor Hydrolyse extrahiert werden. Nach der Hydrolyse werden 210 bis 496 mg/kg FM an Ellagsäure bestimmt (Abb. 4.28).

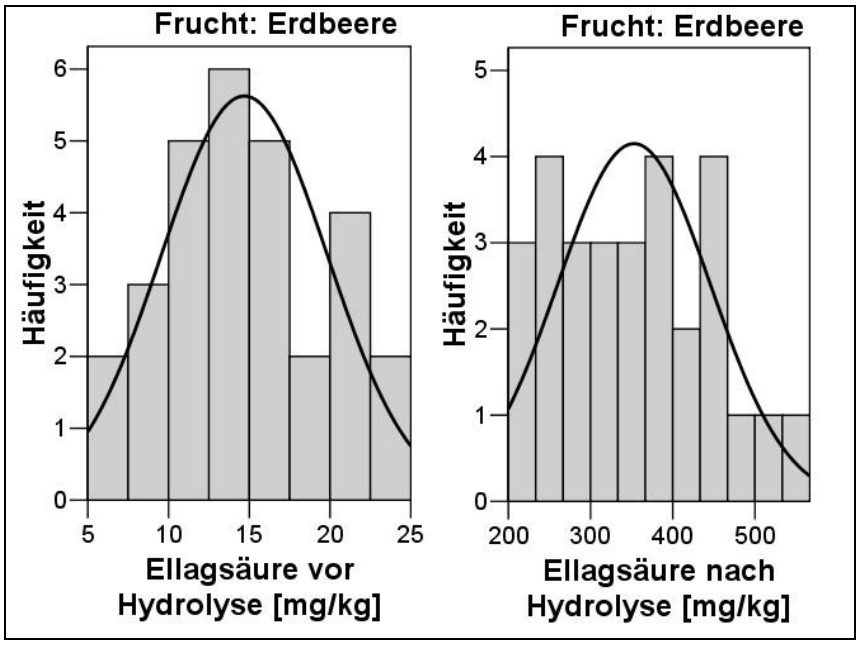



*Abb. 4.28: Ellagsäuregehalte in 29 Erdbeerproben vor und nach der Hydrolyse*

Skupien et al. (2004) haben in 6 Erdbeersorten vergleichbare Mengen sowohl vor als auch nach Hydrolyse gefunden. Die Werte bestätigen ebenso die anderer Autoren (Amakura et al. 2000, Cordenunsi et al. 2002, Häkkinen et al. 2000).

**Ellagsäure in Himbeeren**

Abb. 4 .29 zeigt das Chromatogramm eines Himbeerextraktes vor der Hydrolyse bei 255 nm auf einer Reprosil ODS-A-Säule. In den Himbeeren sind neben Ellagsäure noch sechs weitere Substanzen mit Ellagsäurespektrum, die Ellagsäureglycoside, enthalten, die als Ellagsäure berechnet worden sind (Tabelle 10.14, Anhang). Bei E1 handelt es sich um Ellagsäurearabinosid, das vor Ellagsäure eluiert (Zaphrilla et al. 2001). Zaphrilla et al. (2001) haben 23 mg/kg FM Ellagsäurearabinosid, 10 mg/kg Ellagsäure, 3,6 mg/kg Ellagsäureacetylxylosid und 2 mg/kg Ellagsäureacetylarabinosid und zwei bisher unbekannte Ellagsäureglycoside in Himbeeren gefunden.

In der Summe werden vor der Hydrolyse 30 bis 63 mg/kg FM an Ellagsäureglycosiden nachgewiesen, davon 6 bis 10 mg/kg Ellagsäure. Nach der Hydrolyse werden 1,5 bis 2,9 g/kg an Ellagsäure gefunden. An der Spitze sowohl in freien als auch gesamten Ellagsäuremengen liegt die Sorte Meeker, gefolgt von Elida und Rucami bei Gesamtellagsäuregehalten und von Wei-Rula und Rucami bei den Ellagsäure-glycosidkonzentrationen.

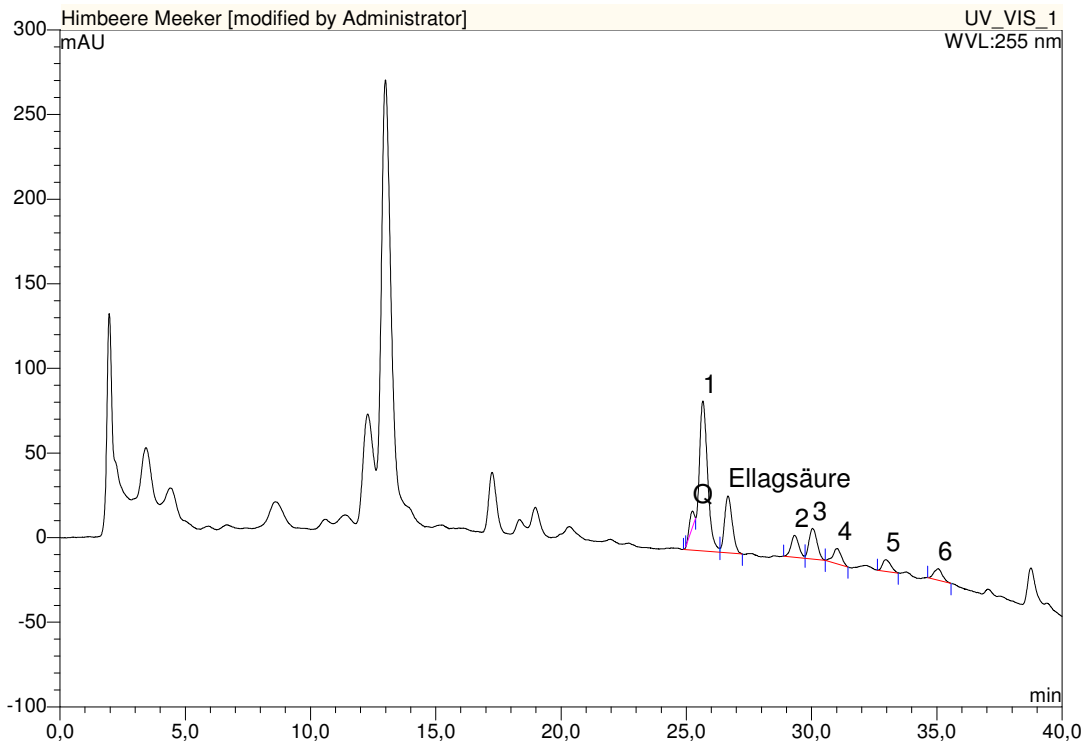



*Abb. 4 .29: Chromatogramm eines Himbeerextraktes bei 255 nm auf einer Reprosil-ODS-A- Säule. Die Substanzen 1-6 haben Ellagsäurespektrum, bei Q handelt es sich um ein Quercetinderivat*

In der Literatur werden vergleichbare Gehalte an freier Ellagsäure bzw. deren Glycoside angegeben (Määttä-Riihinnen et al. 2004, Zaphrilla et al. 2001, Amakura et al. 2000). Der Vergleich mit der gesamten Ellagsäure ist schwieriger, da in den Studien in der Literatur verschiedene Hydrolysemethoden mit unterschiedlichen Lösungsmittel und oft kurzer Dauer (1-2 h) angewandt worden sind. Mit gleichen Lösungsmitteln werden nach einer zweistündigen Hydrolyse in vier Sorten rund 200 mg/kg FM an Ellagsäure (de Ancos et al. 2000) bzw. nach 20 Stunden in zwei Sorten 500 bis 710 mg/kg FM an Ellagsäure Häkkinen et al. (2000a) gefunden. Die hier untersuchten Sorten liegen deutlich höher bei starken Unterschieden in den Gehalten zwischen den Sorten.

Abb. 4.30 zeigt die freien und gesamten Ellagsäuregehalte von Himbeeren und Erdbeeren in einem Boxplot.

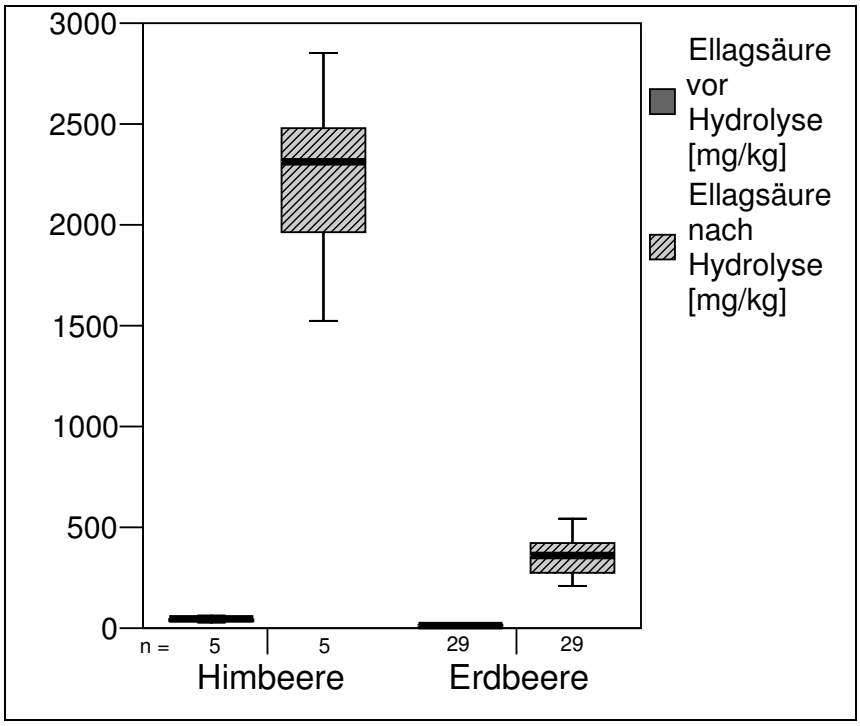



*Abb. 4.30: Ellagsäuregehalte in Erd- und Himbeeren*

Deutlich wird die sehr hohe Menge an Ellagsäure, die in Himbeeren vorhanden ist und bisher veröffentlichte Daten deutlich übersteigt. Auch Ellagtanninen wird eine gesundheitliche Bedeutung zugeschrieben. So wird der mikrobielle Metabolit Urolithin B konjugiert mit Glucuronsäure in menschlichem Urin nach Verzehr von Ellagtannin-reicher Nahrung beobachtet. Der antioxidative und antikanzerogene Effekt von Ellagtanninen in der Nahrung wird im Gastrointestinaltrakt vermutet (Cerda et al. 2005). Diese Ergebnisse zeigen das hohe Potential von Erdbeeren und Himbeeren. Aufgrund des schlechten Übergangs dieser Substanzen in den Saft sollten diese Beeren vorwiegend als Püree verarbeitet für Getränke eingesetzt werden.

## 4.2 Verteilung der Polyphenole in Äpfeln und Übergang in den Saft

### 4.2.1 Verteilung der Polyphenole im Apfelgewebe

Die Polyphenole sind nicht gleichmäßig in den Gewebeteilen des Apfels verteilt (Guyot et al. 1998). Um herauszufinden, wie die einzelnen Polyphenole in der Frucht verteilt sind, sind die Äpfel in Anlehnung an Guyot et al. (1998) in Schale, Parenchym und Kerngehäuse aufgeteilt und diese Gewebezonen getrennt untersucht worden. Tabelle 10.15 im Anhang enthält die Trockenmassen der einzelnen Apfelgewebezonen und ihren Anteil an der Gesamtfrucht. Die Trockenmasse ist anhand des Gewichtsverlustes

durch die Gefriertrocknung (als Vorbereitung zur Extraktion) berechnet worden. Für die ganze Frucht beträgt der Trockenmasseanteil 13 bis 15%, was dem üblichen Wassergehalt von 85% (Herrmann 2001) entspricht. Von den Gewebeteilen besitzt die Schale mit 17 bis 20% den höchsten Trockenmasseanteil, gefolgt vom Parenchym mit 12 bis 15% und dem Kerngehäuse mit 13 bis 14%. Der Anteil der Schale an der Frucht macht 14 bis17% aus, der des Parenchyms 72 bis 78% und der des Kerngehäuses 7 bis 11%.

Die einzelnen Gewebeteile der Äpfel sind (nach Trocknung und Extraktion) mittels HPLC auf ihre Polyphenolgehalte hin untersucht worden. Die Mengen in den Extrakten sind in mg/kg Frucht berechnet worden. Tabelle 10.16 im Anhang zeigt die Konzentrationen einzelner Polyphenole in Schale, Parenchym und Kerngehäuse. Quer-3-xyl ist als Quer-3-rha und Cumaroylglucose als Cumarsäure berechnet worden.

Die einzelnen Sorten unterscheiden sich in der Verteilung der Polyphenole zwischen den Gewebeteilen deutlich. Es sind jedoch Tendenzen erkennbar. In den Abbildungen 4.31 bis 4.34 sind die Gehalte der Polyphenolklassen in den Gewebeteilen graphisch dargestellt.

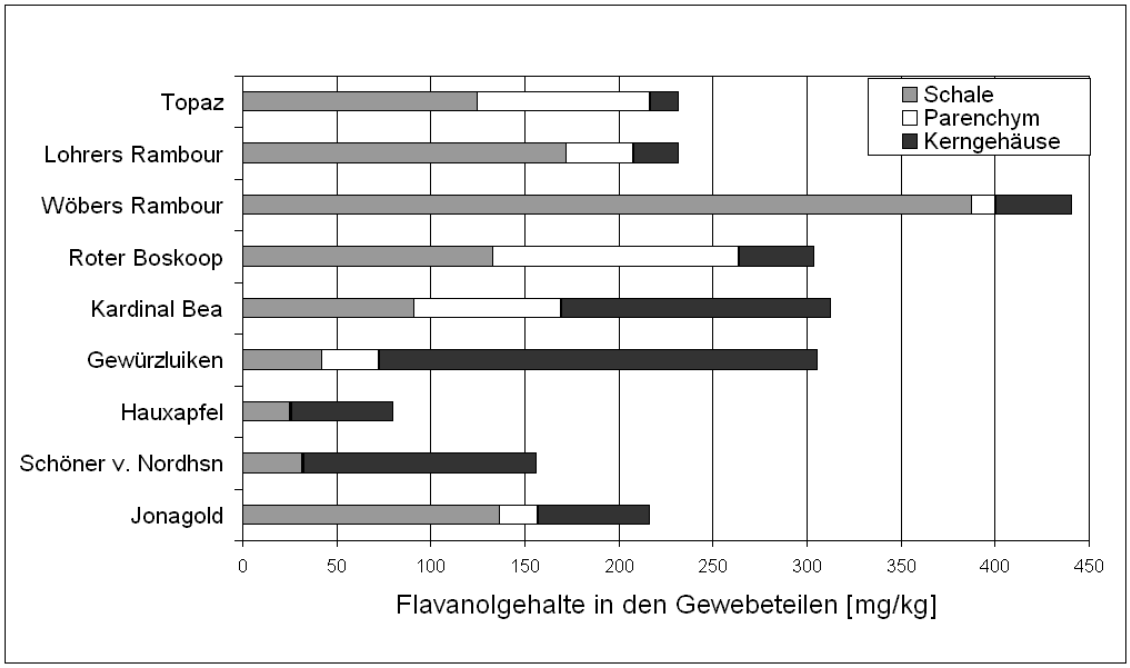



*Abb. 4.31: Gehalte der Flavanole (Catechin, Epicatechin, Procyanidine B1 und B2) in den Apfelgewebezonen [mg/kg FM]*

Aus Abbildung 4.20 ist ersichtlich, dass die Flavanole (Catechin, Epicatechin, Procyanidine B1 und B2) hauptsächlich in Schale und Kerngehäuse vorkommen, je nach Sorte auch im Parenchym. Das Verhältnis schwankt je nach Apfelsorte. So werden z.B. die größten Mengen bei Topaz, Jonagold, Lohrers Rambour und Wöbers Rambour aus der Schale isoliert, bei Schöner von Nordhausen, Hauxapfel, Gewürzluiken und Kardinal Bea aus dem Kerngehäuse. Roter Boskoop enthält auch

deutliche Mengen (131 mg/kg) im Parenchym, Schöner von Nordhausen und Hauxapfel dagegen kaum (1 mg/kg). An Einzelverbindungen herrschen Epicatechin und Procyanidin B2 vor. Wie bei Alonso-Salces et al. (2001) werden höhere Gehalte an Flavanolen, Dihydrochalkonen und Quercetinen und niedrigere Gehalte an Phenolcarbonsäuren in der Schale als in der Pulpe gefunden. Andere Autoren haben höhere Mengen an Flavanolen in den von ihnen untersuchten Apfelsorten entdeckt (Guyot et al. 2003, Sanomer et al. 1999). Sie haben auch höhermolekulare Procyanidine erfasst, die mit der hier verwendeten Methode (direkte HPLC) nicht detektiert werden können. Dennoch sind selbst an monomeren Flavanolen nur geringe Mengen gefunden worden. Mögliche Fehlerquellen sind zum einen unvollständige Extraktion, zum anderen Oxidation. Monomere Flavanole sind gute Substrate der PPO (Nicolas et al. 1994). Ferner werden sie weitgehend durch gekoppelte Oxidationsmechanismen mit Chlorogensäurechinon oxidiert (Cheynier et al. 1989, Oszimianski und Lee 1990) und sind auch in die Bildung von Additionsprodukten mit Chinonen involviert (Weinges und Müller 1972). Sie sind die Polyphenolklasse, die am stärksten durch Oxidation abnimmt (Guyot et al. 2003).

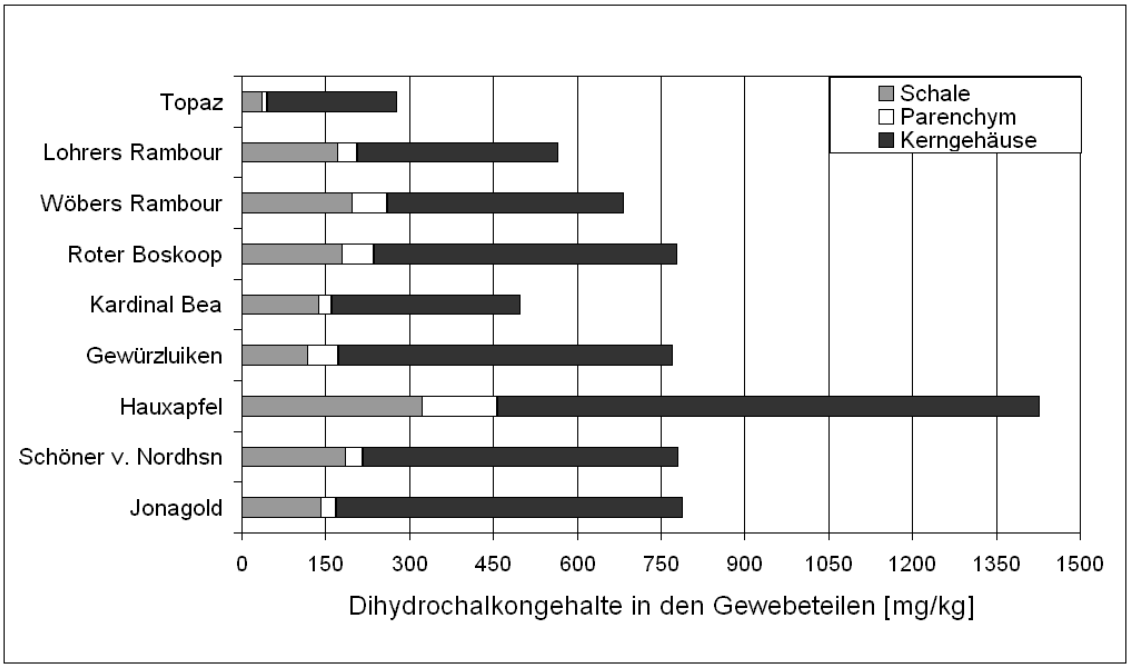



*Abb. 4.32: Gehalte der Dihydrochalkone in den Apfelgewebezonen [mg/kg FM]*

Dihydrochalkone (Abb. 4.32) sind bei allen untersuchten Sorten größtenteils im Kerngehäuse zu finden (231-970 mg/kg), kommen aber auch in der Schale (36-322 mg/kg) und in geringeren Mengen im Parenchym (11-137 mg/kg) vor. Im Kerngehäuse und Schale überwiegt meist Phloridzin, im Parenchym Phloretin-2'-xylosylglucosid.

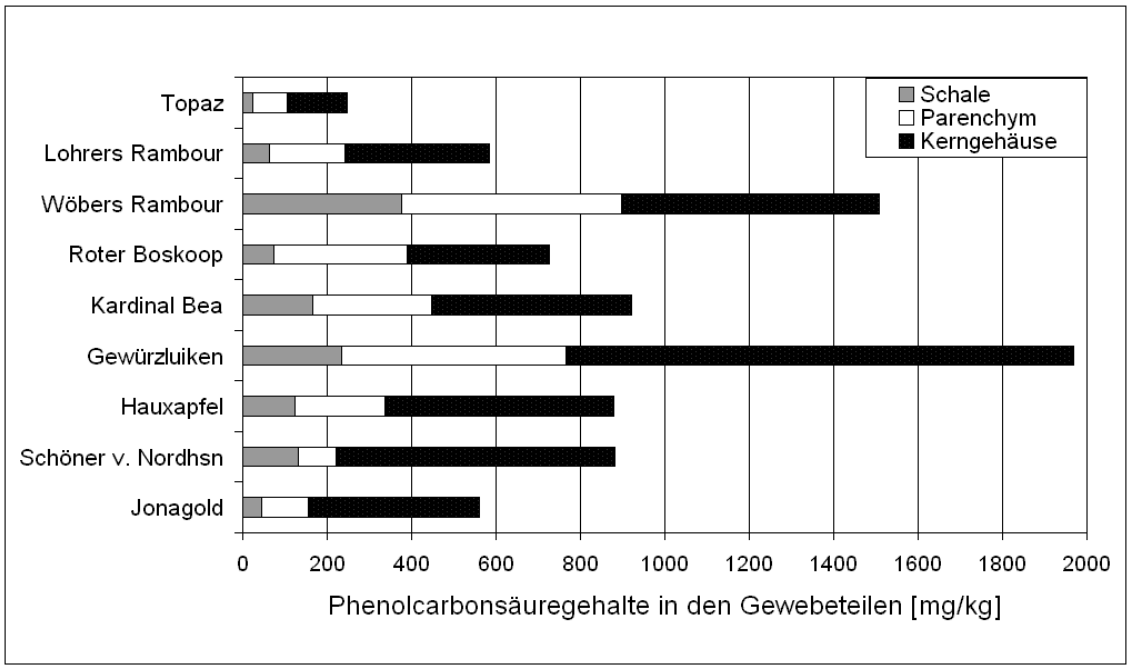



*Abb. 4.33: Gehalte der Phenolcarbonsäuren in den Apfelgewebezonen [mg/kg FM]*

An Phenolcarbonsäuren (Abb. 4.33) sind Chlorogensäure, Cumaroylchinasäure, Cumaroylglucose, Kaffee- und Cumarsäure untersucht worden. Sie kommen in allen Apfelgewebezonen vor (Schale: 25-376 mg/kg, Parenchym: 82-535 mg/kg). Die höchsten Konzentrationen sind bei allen untersuchten Äpfeln im Kerngehäuse vorhanden (144-1203 mg/kg). In allen Gewebeteilen dominiert zumeist Chlorogensäure. Eine Ausnahme bildet die Sorte Gewürzluiken mit Cumaroylchinasäure als Hauptphenolcarbonsäure in allen Teilen (Tabelle 10.16, Anhang). Lohrers Rambour besitzt in der Schale mehr Cumaroylchinasäure und Jonagold im Parenchym Kaffeesäure.

Wie Abb. 4.34 zeigt, kommen die Flavonole (Quercetine) bei allen Sorten fast ausschließlich in der Schale vor (132-723 mg/kg, Jonagold 1059 mg/kg), was mit früheren Untersuchungen übereinstimmt (Price et al. 1999). Geringe Mengen werden im Kerngehäuse gefunden (2-21 mg/kg). Der alleinige Fund im Parenchym (8 mg/kg) bei der Sorte Jonagold könnte auf eine Kontamination beim Schneiden zurückzuführen sein. An Quercetinglycosiden überwiegen Quer-3-ara und Quer-3-rha, gefolgt von Quer-3-gal. Daneben kommen Quer-3-glc und Quer-3-gal in der Schale vor.

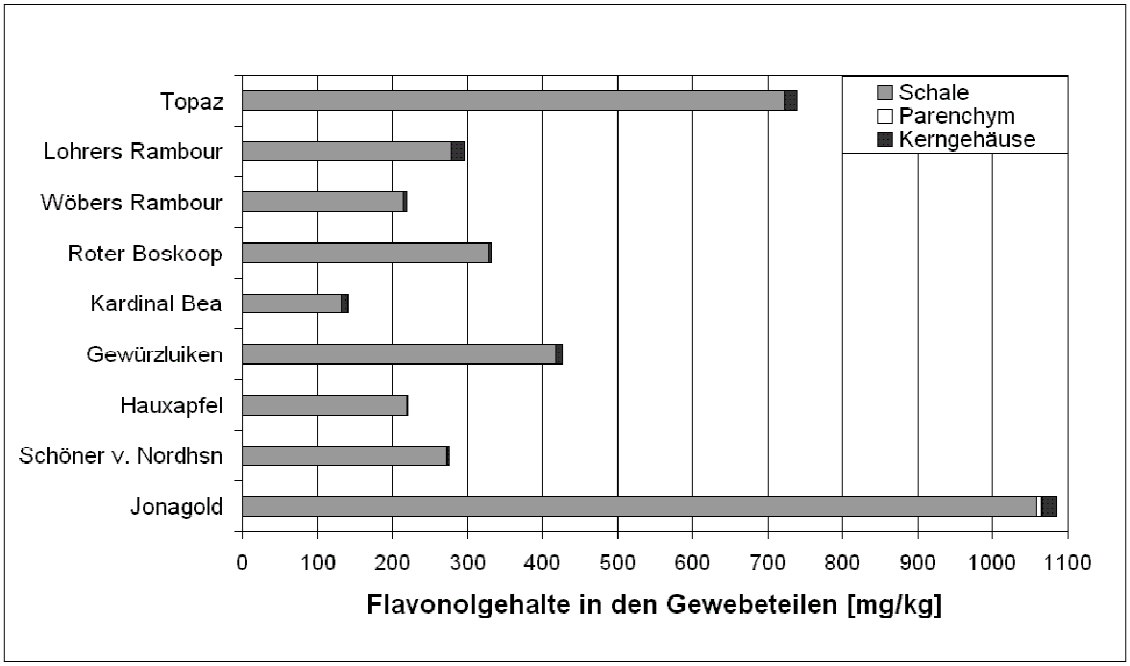



*Abb. 4.34: Gehalte der Flavonole in den Apfelgewebezonen [mg/kg FM]*

Da ein Apfel mehr Parenchym als Schale oder Kerngehäuse enthält, muss für die Betrachtung der Polyphenolaufnahme durch das Essen eines Apfels der Anteil der Gewebeteile an der Frucht berücksichtigt werden. Abb. 4.35 (Einzelwerte Tabelle 10.17, Anhang) zeigt, in welchen Mengen die Polyphenolgruppen in den einzelnen Gewebeteilen eines ganzen Apfels vorliegen. Die Flavanole von Jonagold in der Schale tragen zum Gesamtapfel ihren Gehalt x 0,138 (13,8% Anteil an der Frucht) bei. Die auf diese Weise erhaltenen Werte verändern sich zu Gunsten des Parenchyms, das mit 72 bis 78% den Großteil der Frucht ausmacht.

Flavonole werden somit beim Apfelverzehr hauptsächlich durch die Schale aufgenommen (Beitrag 22-146 mg/kg Apfel) und Phenolcarbonsäuren durch das Parenchym (60-401 mg/kg Apfel). Dihydrochalkone werden mit allen drei Gewebezonen insbesondere dem Kerngehäuse verzehrt und Flavanole mit Schale und Parenchym.

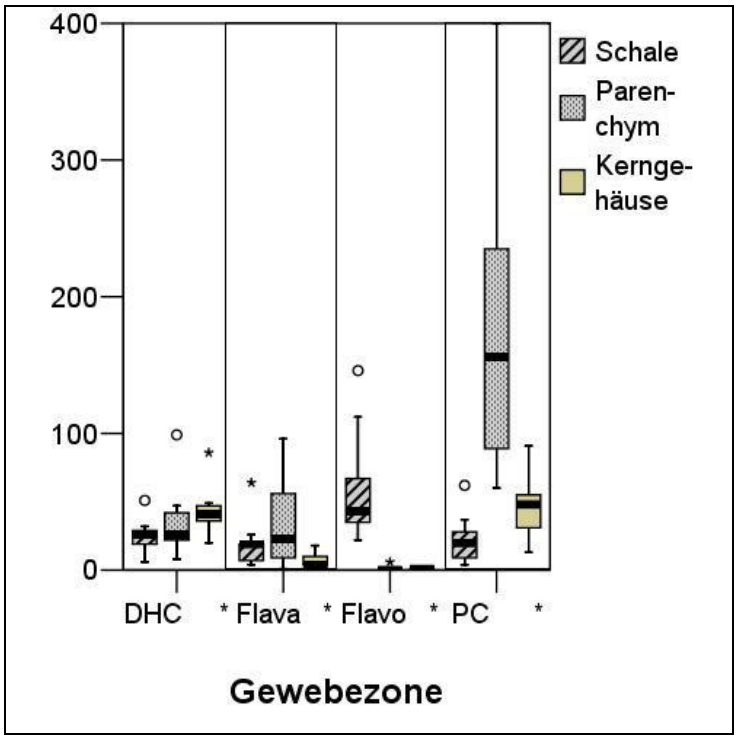



*Abb. 4.35: Verteilung der Polyphenolgruppen in den Apfelzonen der neun untersuchten Apfelsorten [mg/kg FM] (DHC=Dihydrochalkone, Flava= Flavanole, Flavo=Flavonole, PC=Phenolcarbonsäuren)*

Insgesamt kommen 30 bis 67% der Polyphenole im Parenchym vor, 17 bis 48% in der Schale und 11 bis 28% im Kerngehäuse (Abb. 4.36). Schöner von Nordhausen liegt mit einem Anteil von 37% aller Polyphenole im Kerngehäuse besonders hoch. Auch Guyot et al. (1998) finden bei ihrer Sorte den Hauptteil der Polyphenole im Parenchym, gefolgt von Schale und Kerngehäuse.

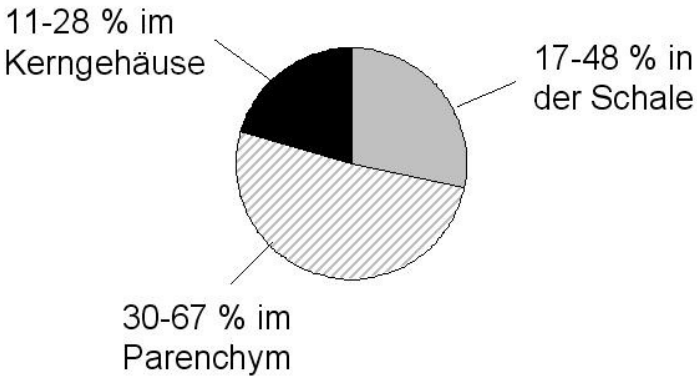



*Abb. 4.36: Verteilung der Gesamtpolyphenolgehalte (HPLC) in neun Apfelsorten*

### 4.2.2 Vergleich der Polyphenole von Maische und Saft

Neben der Verteilung in der Frucht ist der Vergleich von Saft und Frucht interessant, um die Menge des Übergangs der Polyphenole in den Saft festzustellen. Deshalb sind aus den untersuchten Apfelsorten sortenreine Säfte hergestellt worden. Es sind die Polyphenolgehalte (mittels HPLC) in den Äpfeln (extrahierte Maische) und im Saft gleicher Rohware analysiert worden. Die verschiedenen Sorten haben sehr unterschiedliche Polyphenolgehalte, was frühere Ergebnisse bestätigt (Sanomer et al. 1999, Guyot et al. 2003). Die Polyphenolprofile sind typisch für die Apfelsorte und stärker durch Züchtung als durch Kultur und Wachstumsfaktoren oder das Erntejahr bestimmt (McRae und Lidster 1990, van der Sluis et al. 2002).

In Tabelle 10.18 im Anhang sind die Gehalte der einzelnen Polyphenole in den Maischen der Apfelsorten aufgeführt. Als Summe der Polyphenole (HPLC) werden in den Apfelmaischen Gehalte zwischen 170 und 1004 mg/kg FM bei den neun Apfelsorten gemessen. Der größte Teil entfällt dabei auf die Dihydrochalkone und Phenolcarbonsäuren, gefolgt von den Quercetinen und Flavanolen. In der Literatur werden bei der Untersuchung von Apfelextrakten vergleichbare Gehalte gefunden (Guyot et al. 1998, Keller et al. 2001, van der Sluis et al. 2002). Die im Vergleich zur Literatur höheren Gehalte an Cumaroylchinasäure und Phloretin-2'-xylosylglucosid erklären sich durch die Möglichkeit, diese Substanzen direkt berechnen zu können, da sie durch Eigenisolation als Reinsubstanzen zur Verfügung standen. Berechnet man Cumaroylchinasäure als Cumarsäure, ergibt sich nur rund ein Viertel des tatsächlichen Gehaltes, bei Phloretin-2'-xylosylglucosid, berechnet als Phloridzin, die Hälfte des tatsächlichen Gehaltes. Die Gehalte aus der Literatur unterschätzen die realen Gehalte. Der hohe Quercetingehalt der Sorte Jonagold kann nicht erklärt werden. Der ermittelte Wert führt auch zu einem sehr hohen Anteil von Quercetinen am Gesamtphenolgehalt (HPLC) dieser Sorte. Hauxapfel und Topaz zeichnen sich durch einen recht hohen Quer-3-rha-Gehalt (38 bzw. 63 mg/kg) aus. Nennenswert sind auch die hohen Phloridzingehalte in den Maischen der Sorten Schöner von Nordhausen (346 mg/kg), Hauxapfel (238 mg/kg) und Roter Boskoop (258 mg/kg). Das Hauptpolyphenol von Gewürzluiken ist ungewöhnlicherweise nicht Chlorogensäure, sondern Cumaroylchinasäure, wie schon bei früheren (nicht veröffentlichten) Untersuchungen an der Forschungsanstalt Geisenheim aufgefallen ist. Hauxapfel hat als Hauptpolyphenole Phloretin-2'-xylosylglucosid (mit dem hohen Gehalt von 335 mg/kg) und Phloridzin. Bei den anderen Sorten sind es vorwiegend Chlorogensäure und/oder Phloridzin. Die Gehalte an Dihydrochalkonen liegen in den Maischen zwischen 50 und 574 mg/kg, wobei meist mehr Phloridzin vorhanden ist. Die Phenolcarbonsäuren kommen in Mengen von 15 bis 415 mg/kg in den Äpfeln vor mit - bis auf Ausnahme von Gewürzluiken - hauptsächlich Chlorogensäure, daneben Cumaroylchinasäure und nur kleinen Mengen an Kaffeesäure. Quercetinglycoside werden in Gehalten von 25 bis 409 mg/kg gefunden. Wie bei Alonso-Salces et al. (2001) sind bei einigen Sorten Quer-3-gal und Quer-3-ara die Hauptflavonole, in anderen überwiegt jedoch Quer-3-rha. Dieses steht in einer anderen Studie erst an

dritter Stelle (Tsao et al. 2003). Die extrahierten Flavanole bilden mit Konzentrationen von 0 bis 140 mg/kg die kleinste Gruppe in den Maischen. Die niedrigen Konzentrationen sind schon bei der Kompartimentierung angesprochen worden. Ihr deutliches Vorhandensein im Saft, die hingegen niedrigen Werte in der Maische, lassen auf Probleme bei der Extraktion bzw. Probenahme schließen, seinen es unvollständige Extraktion aus der Apfelmaische oder Oxidation. Guyot et al. (2003) haben deutlich geringere Werte an monomeren Flavanolen (fast vollständige Reduktion) und auch Procyanidinen (Reduktion 4-9fach) im Saft im Vergleich zur Frucht festgestellt. Die Gehalte in den Äpfeln müssten somit entschieden höher liegen. Proben mit noch nicht inaktivierter PPO, wie die Maische, oxidieren sehr schnell schon im Verlauf der Probenahme, wenn der Oxidationsschutz nicht ausreicht oder nicht sehr schnell erfolgt. Am stärksten sind die Flavanole betroffen, jedoch können auch die erniedrigten Werte an Phenolcarbonsäuren in einigen Apfelsorten darauf zurückzuführen sein. Im Rahmen dieser Arbeit ist deshalb die Probenahme und Extraktionsmethode im Hinblick auf diese Problematik verbessert worden (Kapitel 8.3.4 bzw. 8.7.1).

Im Apfelsaft kommen die gleichen Polyphenole vor wie in der Frucht. Zudem sind im Saft zwei Substanzen aufgetreten, die in der Frucht nicht vorhanden sind und von ihrem UV-Spektrum her Phloretinglycoside sind. Die Gehalte an Gesamtphenolen (HPLC) im Saft sind bis auf eine Ausnahme deutlich geringer als in den Fruchtmaischen (14-72%) und liegen in dem in der Literatur üblichen Bereich (Ritter 1994, Rechner 2000, van der Sluis et al. 2002, Schieber et al. 2001). Die Flavonoide gehen bedingt durch die schlechte Wasserlöslichkeit schlecht in den Saft über.
Vor allem die Flavonolkonzentrationen (Quercetine) werden stark durch die Verarbeitung reduziert. Im Saft sind nur noch 0 bis 14% der Quercetine bezogen auf die Konzentration in der Maische vorhanden. Eine starke Verringerung der Flavonolgehalte bei der Saftherstellung zum Teil bis unter die Nachweisgrenze ist auch von anderen Autoren beobachtet worden (Price et al. 1999, Guyot et al. 2003). Diese Substanzen sind schlecht wasserlöslich und kommen hauptsächlich in der Schale vor. Sie verbleiben somit im Trester. Bei einer Bilanzierung sind 93% der Quercetine im Trester wiedergefunden worden (van der Sluis et al. 2002).
In der Klasse der Dihydrochalkone sind zwei Glycoside im Saft aufgetreten, die in der Frucht nicht vorhanden waren und erst im Laufe der Verarbeitung entstanden sind. Die Gehalte an Phloretin-2'-xylosylglucosid und Phloridzin haben durch die Verarbeitung abgenommen. Die Summe der Dihydrochalkone ist im Saft auf 16 bis 73% des Gehaltes in den Maischen gesunken. Da die Dihydrochalkone hauptsächlich in den festen Bestandteilen des Apfels (Kerngehäuse und Schale) vorkommen, werden sie beim Pressen schlecht extrahiert. Van der Sluis et al. (2002) haben bei ihrer Bilanzierung 77% des Phloridzins im Trester gefunden.
Eine Bilanzierung der Flavanole ist aufgrund der schon beschriebenen Oxidationsproblematik in den Maischen nicht möglich. In einigen Fällen (Tabelle 10.18, Anhang) liegen auch bei den Phenolcarbonsäuren die Gehalte in den Säften höher als in den zugehörigen Maischen. Dies erklärt sich durch den Zusatz von Ascorbinsäure

zum Saft. In der Maische bilden sich unter Einwirkung der PPO schnell Chinone, die durch die Ascorbinsäure wieder reduziert werden können. Chlorogensäure kommt in Maische und Saft meist in gleich bleibender oder abnehmender Menge vor. Van der Sluis et al. (2002) haben Chlorogensäure gleichverteilt zwischen Trester und Saft gefunden.

## 4.3 Verarbeitungsstudien Apfel

### 4.3.1 Optimierung der Probenahme und Extraktion bei Verarbeitungsstudien

Bei der Probenahme und Extraktion von unpasteurisierten Proben (z.B. Maische) während Verarbeitungsstudien sind Probleme mit Polyphenolverlusten durch Oxidation aufgetreten (siehe Kapitel 4.2.2). Zudem sind Polyphenolabnahmen bei unpasteurisierten Proben während der Standzeit im Autosampler bei der HPLC-Analyse entdeckt worden. Um diese Problematik zu beheben, sind verbesserte Probenahme- und Extraktionsvorschriften erarbeitet worden (siehe Kapitel 8.3.4 und 8.7.1). Direkte Zugabe von $SO_2$ und schnelle Kühlung sind für die Probenahme (Maische und Saft) essentiell. Die Extraktion der Proben ist schonender im Ultraschallbad anstatt mit dem Ultraturrax, der weiteren Sauerstoff einschlägt, durchgeführt worden. Sie wird generell nur aus gefriergetrocknetem Material empfohlen, da die Extraktion aus feuchtem Material (z.B. Apfelmark) unvollständig ist und zu geringe Polyphenolgehalte liefert.

Die entwickelte Methode ist in einer Wiederholung des Polyphenole-in-Gewebe-Verteilungs-Versuches (siehe Kapitel 4.2) mit den beiden Apfelsorten Mauzen und Bittenfelder getestet worden. Die Früchte sind in Schale, Parenchym und Kerngehäuse zerteilt und extrahiert worden. Unter Berücksichtigung des Anteils von Schale, Parenchym und Kerngehäuse am Apfel sind die Werte wie folgt auf die Gehalte in ganzen Äpfeln zurückgerechnet worden: Gesamtwert = Polyphenole [mg/kg FM] Schale x Anteil Schale an Apfel + Polyphenole Parenchym x Anteil Parenchym an Apfel + Polyphenole Kerngehäuse x Anteil Kerngehäuse am Apfel.
Diese Werte werden in Tab. 4.5 mit denen aus der Extraktion der Früchte bzw. der Maische verglichen. Es zeigt sich, dass die aus den Gewebeteilen errechneten Gehalte für die Frucht (Summe der Gewebezonen) und die aus der ganzen Frucht bestimmten Gehalte gut übereinstimmen. Die Abweichungen sind auf Unterschiede in der natürlichen Verteilung bei den Früchten zurückzuführen. Die Gehalte in der Frucht entsprechen auch etwa denen in der frisch gemahlenen Maische. Probenahme- und Extraktionsmethodik sind also erfolgreich optimiert worden. Die Eignung der Methode zeigt sich auch am Vergleich mit dem Saft. Mit der neuen Methode sind – im Gegensatz zum vorherigen Versuch - bei beiden Sorten deutlich höhere Polyphenol-

gehalte in der Maische gefunden worden als im Saft, wie es sein sollte. Gleiche Gehalte in Früchten und Maische und niedrigere Konzentrationen im Saft entsprechen Angaben der Literatur (van der Sluis et al. 2002).

*Tab. 4.5: Vergleich der Polyphenolgehalte von aus den Gewebeteilen errechneter Frucht, Frucht, Maische und Saft (Flava=Flavanole, DHC=Dihydrochalkone, PC=Phenolcarbonsäuren, Q=Quercetine)*

| | Mauzen | | | | | Bittenfelder | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [mg/kg FM] | Flava | DHC | PC | Q | Σ | Flava | DHC | PC | Q | Σ |
| Schale | 245 | 53 | 60 | 35 | 393 | 57 | 42 | 72 | 31 | 202 |
| Parenchym | 834 | 53 | 434 | 9 | 1330 | 251 | 65 | 515 | 9 | 840 |
| Kerngehäuse | 75 | 88 | 78 | 3 | 244 | 39 | 88 | 121 | 4 | 252 |
| Summe der Gewebezonen | 1154 | 194 | 572 | 47 | 1967 | 347 | 195 | 708 | 44 | 1294 |
| Frucht | 849 | 186 | 619 | 34 | 1688 | 335 | 203 | 733 | 43 | 1314 |
| Maische | 1257 | 233 | 632 | 47 | 2169 | 249 | 290 | 666 | 54 | 1259 |
| Saft | 595 | 61 | 441 | 5 | 1102 | 36 | 95 | 487 | 7 | 625 |

### 4.3.2 Veränderungen von Polyphenolen während der Apfelsaftherstellung

Um Produkte mit möglichst vielen phenolischen Antioxidantien zu erhalten, spielen zum einen die Qualität der Rohware und zum anderen die Minimierung der Verluste bei der Verarbeitung eine große Rolle. Die Reduktion an phenolischen Antioxidantien beim Transfer von der Frucht in den Saft beträgt zum Teil über 50% (Rechner 2000) und liegt zum einen an der Oxidation und zum anderen an dem unzureichenden Zellaufschluss des Obstes. Bei der Herstellung verschiedener naturtrüber Apfelsäfte (Bohnapfel, Bittenfelder, Mauzen, Apfelmischung) in den Jahren 2003 und 2004 sind Stufenkontrollen während der Verarbeitung durchgeführt worden. Die Proben sind immer direkt vor und nach den betreffenden Schritten entnommen worden, so dass Standzeiten ausgenommen sind und allein der Einfluss des betreffenden Schrittes erfasst wird. Tab. 4.6 fasst den Einfluss des Pressens (Bucher HPL-200), des Separierens (Westphalia Separator Typ SAMR3036) und der KZE-Einlagerung[18] (Sigmatherm, Fa. Schmidt-Bretten) - den Verarbeitungsschritten zur Herstellung eines naturtrüben Saftes - auf die phenolischen Antioxidantien zusammen. Den Presssäften sind bei der Verarbeitung 200 mg/L Ascorbinsäure als Oxidationsschutz zugesetzt worden. Angegeben ist in der Tabelle der entsprechende prozentuale Anteil der Antioxidantien nach dem Verarbeitungsschritt bezogen auf 100% vor dieser Stufe. So sind nach dem Entsaften im Mittel nur noch 60% der Gesamtphenolgehalte der Maische im Presssaft bei einer Schwankung von 53 bis 70% wieder gefunden worden.

[18] Der Saft wird auf dem Weg in den Tank durch KZE (= Kurzzeiterhitzung) pasteurisiert.

*Tab. 4.6: Einfluss verschiedener Verarbeitungsschritte auf den Polyphenolgehalt (GP =Gesamtphenolgehalt, TEAC= antioxidative Kapazität, DHC= Dihydrochalkone, PC= Phenolcarbonsäuren, Q= Quercetine) Bleibende Menge nach Verarbeitugsschritt in [%] bezogen auf den Gehalt vor dem jeweiligen Verarbeitungsschritt als 100%*

| Stufenvergleich | GP | TEAC | Flavanol | DHC | PC | Q |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Maische-Saft (n=3) | 61 (53-70) | 43 (39-48) | 23 (9-45) | 21 (6-33) | 66 (58-73) | 12 (10-13) |
| Vor/nach Separation (n=4) | 93 (87-98) | 100 (88-119) | 80 (73-95) | 91 (86-96) | 92 (88-99) | 99 (84-121) |
| Vor/nach KZE (n=3) | 107 (90-136) | 90 (74-105) | 90 (82-105) | 90 (81-105) | 95 (90-103) | 89 (74-100) |

Im Folgenden sind die Ergebnisse zur besseren Anschaulichkeit nur mit den Mittelwerten dargestellt. Am stärksten sind die Verluste beim Übergang von der Maische in den Saft (Abb. 4.37).

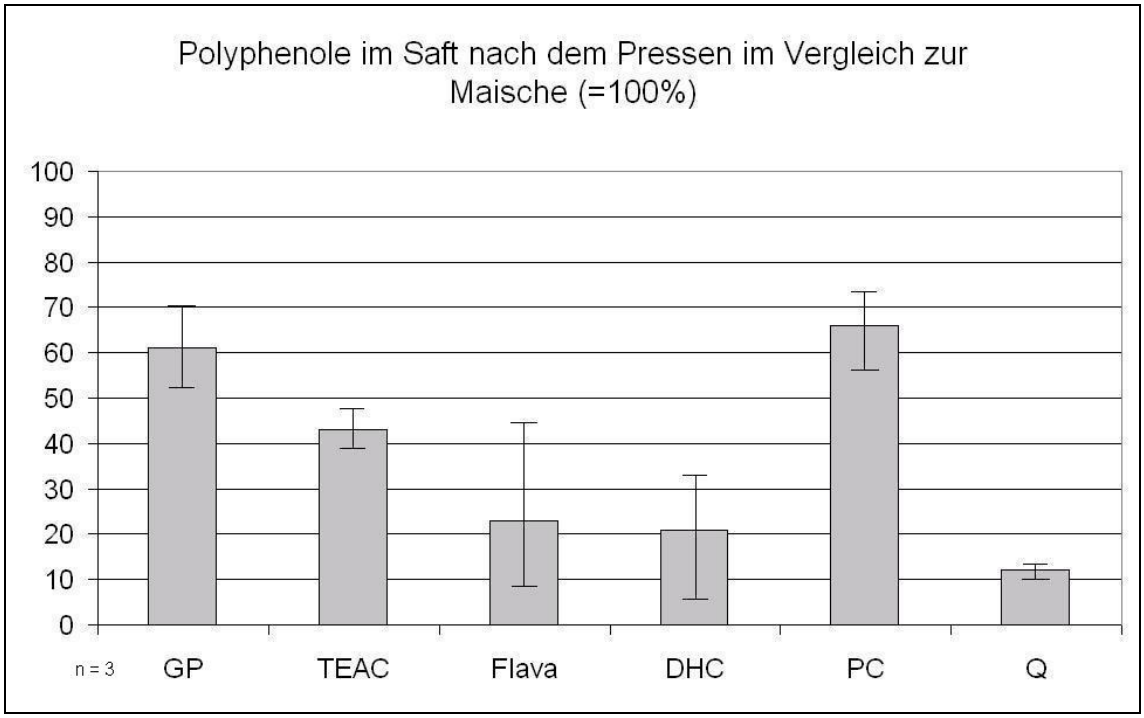



*Abb. 4.37: Einfluss des Pressens auf die Polyphenolgehalte im Saft (GP= Gesamtphenolgehalt, TEAC= antioxidative Kapazität, Flava= Flavanole, DHC= Dihydrochalkone, PC= Phenolcarbonsäuren, Q= Quercetine) (n=3)*

Gesamtphenole und TEAC sinken bis auf die Hälfte, die Phenolcarbonsäuren auf zwei Drittel, Flavanole, Dihydrochalkone und Quercetine nehmen in noch größerem Maße ab. Die Reduktionen betreffen die verschiedenen Phenolgruppen unterschiedlich stark und schwanken auch je nach Apfelsorte. Dihydrochalkone und Quercetine, die an den festen Bestandteilen der Frucht (Kerngehäuse bzw. Schale) sitzen, verbleiben beim Entsaften im Trester und gehen kaum in den Saft über, wie in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Phenolcarbonsäuren nehmen auf im Schnitt zwei Drittel ab, die Flavanole als oxidationsempfindlichste Gruppe auf bis zu 9%. Sie sind bekannte Substrate der PPO und in nicht-enymatische gekoppelte Oxidationen involviert. Die Daten stehen im

Einklang mit anderen Studien (van der Sluis et al. 2002). Die Flavanole von Mauzen, der von den untersuchten Sorten am meisten Polyphenole (auch Flavanole) besitzt, nehmen am wenigsten durch Oxidation ab. Es wird von einem hemmenden Effekt von Procyanidinen und noch stärker deren Oxidationsprodukte auf die PPO berichtet (le Bourvellec et al. 2004).

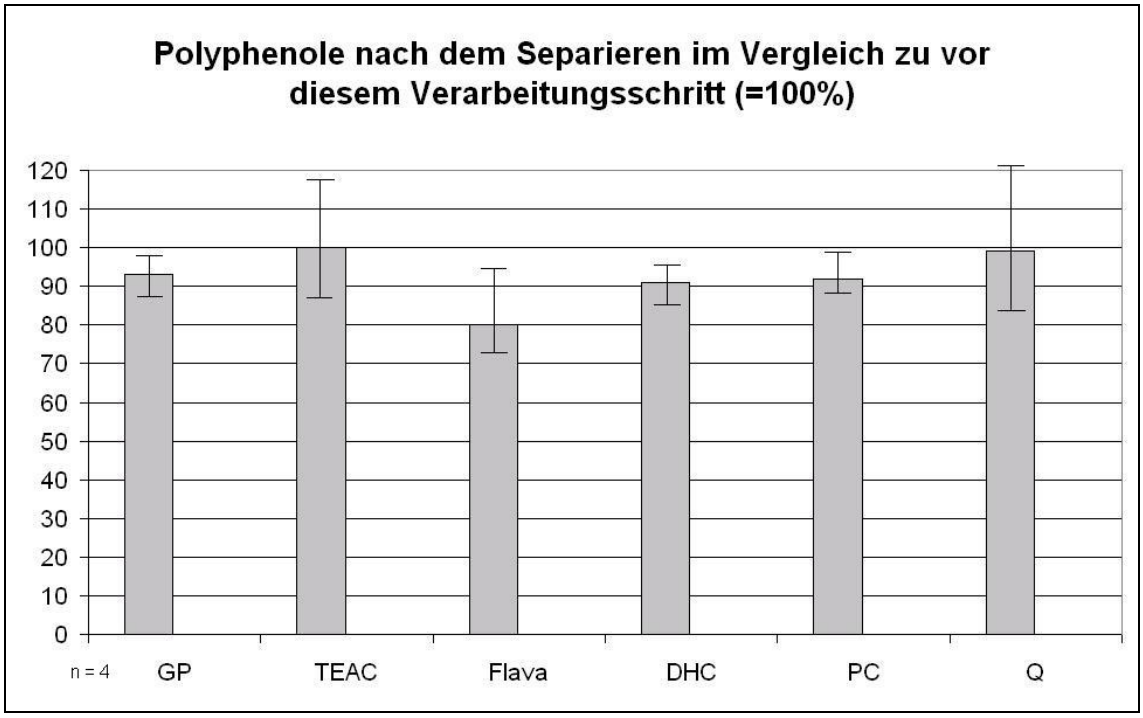



*Abb. 4.38: Einfluss des Separierens auf die Polyphenolgehalte im Saft (GP= Gesamtphenolgehalt, TEAC= antioxidative Kapazität, Flava= Flavanole, DHC= Dihydrochalkone, PC= Phenolcarbonsäuren, Q= Quercetine) (n=4)*

Der Einfluss der Separation auf die phenolischen Antioxidantien ist deutlich geringer (Abb. 4.38). Die Reduktionen durch diesen Schritt betragen 0 bis 15%, bei den Flavanolen bis zu 25%. Die Abnahmen sind auf fortlaufende Oxidationsprozesse durch die PPO zurückzuführen und auf die Entfernung von Polyphenolen mit dem Grobtrub. Durch die Grobtrubentfernung werden zwar die Gehalte an phenolischen Antioxidantien etwas vermindert, aber dieser Verarbeitungsschritt ist im Hinblick auf die Qualität und das Absetzverhalten in der Flasche unvermeidlich.

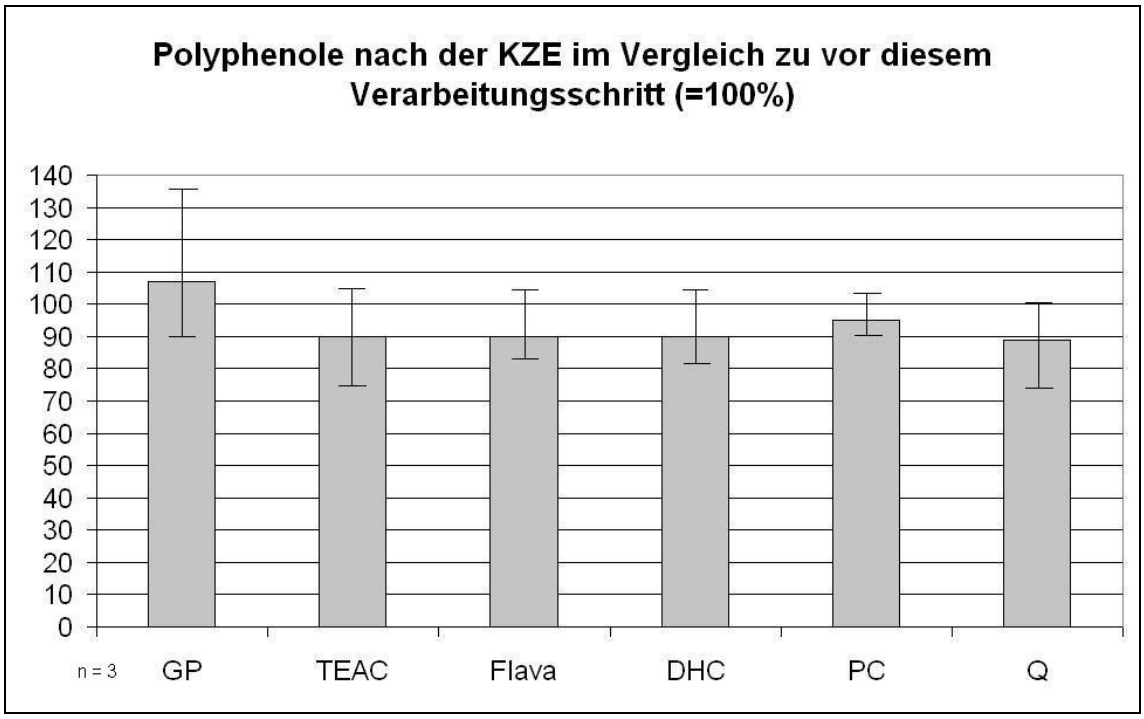



*Abb. 4.39: Einfluss der KZE auf die Polyphenolgehalte im Saft (GP= Gesamtphenolgehalt, TEAC= antioxidative Kapazität, Flava= Flavanole, DHC= Dihydrochalkone, PC= Phenolcarbonsäuren, Q= Quercetine)(n=3)*

Durch die KZE war eine Abnahme der phenolischen Antioxidantien um circa 10% festzustellen (Abb. 4.39). Dies kann auf thermisch induzierte Kondensation und Polymerisation zurückzuführen sein. Allerdings kann thermisch auch die Neubildung von Polyphenolen bzw. deren Freisetzung aus Trubpartikeln stattfinden. Die KZE ist wichtig zur Haltbarmachung der Säfte durch Abtöten von Keimen und zur Inaktivierung von Enzymen wie der PPO, die wertgebende Inhaltsstoffe des Saftes kontinuierlich vermindern.
Die Schönung zur Herstellung von klaren Säften führt zu weiteren Abnahmen an antioxidativer Kapazität und Gesamtphenolen, jedoch nicht an monomeren Polyphenolen (Dietrich et al. 2003).
Von den Verarbeitungsschritten für naturtrüben Saft sind im Folgenden die Punkte, die zu den größten Polyphenolverlusten führen, weiter untersucht worden.

### 4.3.3 Einfluss der Maischestandzeit

Das Entsaften (Presse oder Dekanter) führt wie beschrieben zu einem großen Verlust an Polyphenolen, die entweder im Trester verbleiben oder oxidiert werden. In der Maischestandzeit vor dem Pressen laufen zwei gegenläufige Prozesse ab. Zum einen werden Polyphenole oxidiert, zum anderen aber auch aus dem Fruchtgewebe freigesetzt und nachgeliefert. Zur Überprüfung welcher Einfluss überwiegt, sind systematische Studien durchgeführt worden. Dazu sind Äpfel mit einer Hammermühle gemahlen und anschließend mittels Bucherpresse bzw. Dekanter entsaftet worden.

Nach unterschiedlichen Maischestandzeiten sind alle 15 Minuten Saftproben aus dem ablaufenden Presssaft gezogen worden. Mit Maischestandzeit ist in diesem Versuch bei der Bucherpresse die Zeit während des Pressvorganges gemeint. Tab. 4.7 zeigt den Einfluss der Maischestandzeit auf die Gehalte an Gesamtphenolen (Folin-Ciocalteu), antioxidativer Kapazität (TEAC) und Polyphenolen (HPLC) im ablaufenden Saft sowohl nach Entsaftung mittels Bucher als auch mittels Dekanter.

*Tab. 4.7: Einfluss der Maischestandzeit auf die phenolischen Antioxidantien mit zwei Entsaftungssystemen (GP= Gesamtphenole, TEAC= antioxidative Kapazität, Flava= Flavanole, PXGlc=Phloretin-2'-xylosylglucosid, PXGal=Phloretin-2'-xylosyl-galactosid, Phl= Phloridzin, DHC= Dihydrochalkone, Chl= Chlorogensäure, KChl= Kryptochlorogensäure, CCh= Cumaroyl-chinasäuren, PC= Phenolcarbonsäuren, Q= Quercetine, PP= Polyphenole mittels HPLC). Angabe in [mg/L] bzw. TEAC [mmol/L]*

| | GP | TEAC | Σ Flava | PX-Glc | PX-Gal | Phl | Σ DHC | Chl | KChl | CCh | Σ PC | Σ Q | Σ PP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dekanter | | | | | | | | | | | | | |
| t = 0 min | 1059 | 13 | 10 | 19 | 2 | 12 | 33 | 66 | 5 | 60 | 131 | 3 | 178 |
| t = 15 min | 1449 | 19 | 16 | 28 | 3 | 15 | 46 | 98 | 5 | 64 | 167 | 3 | 233 |
| t = 30 min | 1544 | 19 | 17 | 39 | 4 | 15 | 58 | 97 | 4 | 52 | 153 | 3 | 232 |
| t = 45 min | 1381 | 16 | 11 | 33 | 3 | 15 | 51 | 84 | 4 | 51 | 139 | 3 | 205 |
| t = 60 min | 1303 | 16 | 7 | 26 | 3 | 14 | 43 | 63 | 4 | 45 | 112 | 3 | 166 |
| t = 75 min | 1391 | 18 | 6 | 25 | 3 | 14 | 42 | 56 | 4 | 42 | 102 | 3 | 154 |
| t = 90 min | 1408 | 17 | 6 | 24 | 3 | 14 | 41 | 52 | 4 | 40 | 96 | 3 | 147 |
| t = 105 min | 1292 | 16 | 4 | 18 | 2 | 13 | 33 | 46 | 4 | 39 | 89 | 3 | 130 |
| t = 120 min | 1392 | 18 | 4 | 17 | 2 | 13 | 32 | 44 | 4 | 39 | 87 | 4 | 128 |
| t = 135 min | 1372 | 17 | 4 | 12 | 1 | 10 | 23 | 30 | 4 | 32 | 66 | 4 | 98 |
| Bucherpresse | | | | | | | | | | | | | |
| t = 0 min | 1204 | 18 | 122 | 32 | 3 | 18 | 53 | 214 | 3 | 78 | 295 | 2 | 473 |
| t = 15 min | 903 | 13 | 18 | 20 | 2 | 23 | 45 | 84 | 6 | 58 | 148 | 3 | 217 |
| t = 30 min | 715 | 11 | 11 | 16 | 1 | 31 | 48 | 58 | 6 | 43 | 107 | 6 | 177 |
| t = 45 min | 654 | 11 | 8 | 12 | 1 | 29 | 42 | 41 | 5 | 33 | 79 | 7 | 140 |
| t = 60 min | 640 | 11 | 7 | 11 | 1 | 26 | 38 | 38 | 4 | 28 | 70 | 7 | 125 |
| t = 75 min | 753 | 13 | 5 | 9 | 1 | 23 | 33 | 26 | 3 | 23 | 52 | 8 | 100 |

Der Dekantersaft hat zum Zeitpunkt t = 0 niedrigere Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) und eine geringere antioxidative Kapazität (TEAC) als der Bucherpresssaft (Folin-Ciocalteu 1059 bzw. 1204 mg/L und TEAC 13 bzw. 18 mmol Trolox/L). Die Antioxidantiengehalte des Dekantersaftes steigen jedoch innerhalb der ersten 30 min um 45% auf 1544 mg/L Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu) bzw. 19 mmol Trolox/L TEAC. Danach fallen die Werte leicht und pendeln sich bei 1292 bis 1408 mg/L Gesamtphenole bzw. 16 bis 18 mmol Trolox/L TEAC ein.

Beim Buchersaft sinken innerhalb von 15 min die Gesamtphenolgehalte (Folin-Ciocalteu) und antioxidative Kapazitäten um 25% auf 903 mg/L bzw. 13 mmol Trolox/L. Bis zum Ende der Versuchszeit schwanken die Werte zwischen 640 und 753 mg/L Gesamtphenole und 11 bis 13 mmol Trolox/L, was circa 60% der Werte im Saft ohne Maischestandzeit (t=0) entspricht.

Ab etwa 30 min nach Beginn der Entsaftung scheinen Freisetzung der Polyphenole aus der Maische und ihr Abbau im Gleichgewicht zu stehen.

Die Polyphenolgehalte mittels HPLC ergeben ein anderes Bild: Der Dekantersaft hat zum Zeitpunkt t = 0 mit 178 mg/L weniger als halb so hohe Polyphenolgehalte wie der Buchersaft (473 mg/L). Die Gehalte einzelner Polyphenole steigen beim Dekantersaft innerhalb der ersten 15 bis 30 min auf 233 mg/L an, beim Buchersaft nehmen sie jedoch direkt stark ab, so dass nach 15 min die Polyphenolgehalte im Dekantersaft höher sind als im Buchersaft nach der gleichen Zeit. Im weiteren Verlauf fallen die Gehalte kontinuierlich innerhalb des Messzeitraumes, beim Buchersaft schneller als beim Dekantersaft. Nur der Phloridzingehalt nimmt beim Buchersaft innerhalb der ersten 30 min Maischestandzeit zu. Die Quercetingehalte (vor allem Quer-3-gal und Quer-3-rha) steigen bei beiden Entsaftungstechnologien mit zunehmender Maischestandzeit über den gesamten Untersuchungszeitraum, im Buchersaft stärker als im Dekantersaft. Die längere mechanische Belastung der Maische in der Bucherpresse begünstigt die Extraktion der Quercetine gegenüber der Verarbeitung mit dem Dekanter, wohingegen die schnellere kontinuierliche Entsaftung mittels Dekanter zu einer geringeren Oxidation der phenolischen Antioxidantien führt.

Die Abnahme der einzelnen Polyphenole spiegelt sich nicht in den Gesamtphenolgehalten (Folin-Ciocalteu) und der antioxidativen Kapazität wider. Das liegt daran, dass mit der HPLC nicht alle Polyphenole erfasst werden können. Gerade höhermolekulare Oxidationsprodukte, in die die monomeren Polyphenole umgewandelt werden, fließen nur in die Summenparameter ein.

Für den Dekanter ist eine kurze Maischestandzeit von Vorteil, wie schon beschrieben worden ist (Dietrich et al. 2003). Allerdings vermindert eine weitere Verlängerung der Maischestandzeit (Optimum 15 bis 30 min) die phenolischen Antioxidantien durch Oxidation. Da während des Entsaftungsvorganges zwangsläufig eine Mindeststandzeit vergeht bis die komplette Maische entsaftet worden ist, wird von zusätzlichen Wartezeiten abgeraten.
Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Dietrich et al. (2003) konnte kein positiver Einfluss einer längeren Maischestandzeit auf den Übergang der Polyphenole in den Saft nach Pressung mittels Bucher-Horizontalpresse beobachtet werden. Die Ergebnisse beider Studien sind im Punkt Entsaftung mittels Presse nicht direkt miteinander vergleichbar aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen: In der vorliegenden Arbeit ist die Maischestandzeit nicht die Zeit gewesen, die die Maische vor Entsaftung mit der Bucherpresse gestanden hat, sondern die Zeit, die die Maische während des Pressvorganges in der Presse verbracht hat. Sie war somit schon während dieser Zeit einer mechanischen Belastung unterworfen im Gegensatz zum Versuch bei Dietrich et al. (2003). Die im Rahmen des Versuches genommenen Saftproben nach der Bucher sind keine Mischproben gewesen, sondern Stichproben zum jeweiligen Entsaftungszeitpunkt. Sie geben den Verlauf während des Pressens wieder: Zuerst ist der Saft noch sehr antioxidantienreich gewesen, bis der Gehalt im

Lauf der Pressung durch Oxidation immer stärker abgenommen hat. Dies wird durch die Farbe des ablaufenden Saftes bestätigt, der zu Beginn sehr hell gewesen ist und im Laufe der Pressung durch zunehmende Oxidation dunkler geworden ist. Mit fortschreitender Pressdauer sind weniger Antioxidantien in den Saft gelangt, mit Ausnahme der Quercetine, die von der mechanischen Belastung profitiert haben und nicht oxidationsanfällig sind. Aufgrund der Beobachtungen der Dekanterentsaftung wird davon ausgegangen, dass die fortwährenden Oxidationsprozesse auch bei der Entsaftung mittels Bucherpresse stattfinden, und eine schnelle Pressung wird in beiden Fällen empfohlen. Dies kommt auch Aroma und Geschmack zu gute, die sich durch Zwischenlagerung der Maische verschlechtern und zwar umso mehr, je länger die Maischestandzeit anhält (Mehlitz und Minas 1966).

### 4.3.4 Einfluss einer zusätzlichen KZE nach dem Pressen

Wie bereits erwähnt wird der Saft im Laufe der Verarbeitung bis zum Erhitzungsschritt (KZE) fortwährend durch Oxidation von Inhaltsstoffen verändert. Gerade die Flavanole und auch Chlorogensäure sind von der Oxidation durch die PPO und die anschließenden gekoppelten Oxidationen stark betroffen und nehmen auch im Presssaft bis zum Erhitzungsschritt weiter ab (Spanos et al. 1990). In der vorliegenden Studie ist neben einer Kontrollvariante ohne zusätzlichen Erhitzungsschritt eine Verarbeitung mit einer zusätzlichen KZE direkt nach der Entsaftung der Maische durchgeführt worden. In regelmäßigen Abständen sind über mehrere Stunden Saftproben gezogen und auf phenolische Antioxidantien untersucht worden.

Tab. 4.8 gibt die Analysenergebnisse wieder. Im nicht-erhitzten Saft nehmen die Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu) nach einem Anstieg auf 1326 mg/L bis auf 1080 mg/L nach 6 Stunden ab, im erhitzten steigen sie innerhalb der ersten Stunde an und pendeln sich dann bei 1300 bis 1357 mg/L ein. Der Anstieg ist auf eine erhöhte Freisetzung durch thermische Zerstörung von Fruchtzellen im Saft durch die KZE zurückzuführen. Die antioxidativen Kapazitäten verändern sich nicht (13-14 mmol Trolox/L).
An monomeren Polyphenolen (HPLC) gibt es innerhalb der untersuchten Zeit beim Kontrollversuch leichte Veränderungen über die Saftstandzeit: Nur die Procyanidine B1 und B2 und Chlorogensäure, die am leichtesten oxidiert werden, fallen innerhalb von 6 Stunden auf 60 bzw. 88% des Anfangsgehaltes. Die Phloridzin- und Quercetingehalte steigen leicht an. Diese profitieren ebenso wie in der Maische von einer längeren Freisetzzeit, hier von Bestandteilen, an die sie im Saft gebunden sind. Die Trubpartikel des Saftes werden bei der Probenvorbereitung zur HPLC-Analyse durch Mikrofiltration entfernt und damit samt den ihnen anhaftenden Substanzen der Analyse entzogen.
Bei der Variante mit der zusätzlichen KZE steigen die Polyphenolgehalte innerhalb von 60 Minuten an und halten sich dann relativ konstant innerhalb der nächsten 3 Stunden. Mit der Inaktivierung der Enzyme (PPO) wird der leichte Anstieg von Phloridzin und

Quercetin, wie er beim Kontrollsaft zu sehen ist, unterbunden, allerdings auch der Abbau der Procyanidine B1 und B2 und Chlorogensäure.

*Tab. 4.8: Untersuchung der Polyphenole von Presssaft während einer mehrstündigen Standzeit mit und ohne zusätzliche KZE nach dem Entsaften (Dekanter) (GP= Gesamtphenole, TEAC= antioxidative Kapazität, Cat= Catechin, EC= Epicatechin, B1 und B2 =Procyanidine, PXGlc=Phloretin-2'-xylosylglucosid, Phl= Phloridzin, Chl= Chlorogensäure, CCh= Cumaroylchinasäuren, Q= Quercetine). Angabe in [mg/L] bzw. TEAC [mmol/L]*

| | TEAC | GP | Cat+ EC | B1+ B2 | PXGlc | Phl | Chl | CCh | Q | Σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kontrolle | | | | | | | | | | |
| t = 0 min | 13 | 1247 | 23 | 55 | 24 | 6 | 74 | 43 | 7 | 232 |
| t = 15 min | 13 | 1288 | 16 | 45 | 24 | 6 | 74 | 42 | 7 | 214 |
| t = 30 min | 14 | 1326 | 16 | 47 | 26 | 7 | 78 | 44 | 8 | 226 |
| t = 60 min | 14 | 1240 | 18 | 42 | 25 | 8 | 71 | 45 | 6 | 215 |
| t = 90 min | 13 | 1180 | 22 | 40 | 25 | 9 | 68 | 46 | 8 | 218 |
| ... | | | | | | | | | | |
| t = 6 h | 13 | 1080 | 27 | 36 | 25 | 10 | 65 | 47 | 9 | 219 |
| Zusätzl. KZE | | | | | | | | | | |
| t = 0 | 12 | 1201 | 4 | 31 | 19 | 4 | 47 | 31 | 3 | 139 |
| t = 0,5 h | 14 | 1294 | 9 | 47 | 23 | 4 | 61 | 36 | 3 | 183 |
| t = 1 h | 13 | 1339 | 9 | 51 | 25 | 5 | 64 | 37 | 4 | 195 |
| t = 1,5 h | 14 | 1328 | 5 | 52 | 24 | 4 | 59 | 35 | 3 | 182 |
| t = 2 h | 13 | 1323 | 5 | 50 | 23 | 4 | 58 | 34 | 3 | 177 |
| t = 2,5 h | 14 | 1357 | 5 | 51 | 24 | 4 | 57 | 34 | 3 | 178 |
| t = 3 h | 14 | 1313 | 5 | 51 | 24 | 4 | 59 | 35 | 3 | 181 |
| t = 3,5 h | 14 | 1332 | 6 | 50 | 23 | 4 | 58 | 35 | 3 | 179 |
| t = 4 h | 14 | 1300 | 6 | 50 | 24 | 4 | 59 | 35 | 4 | 182 |

Dietrich et al. (2003) haben verschiedene Versuche mit Maischeerhitzung durchgeführt und ein Optimum der Temperatur bei 60 °C ermittelt. Bei dieser Temperatur wird einerseits die PPO schon inaktiviert und Polyphenole werden durch Thermoplasmolyse aus den Zellen freigesetzt, andererseits setzt noch nicht der verstärkte Polyphenolabbau durch thermisch induzierte Spaltungs-, Kondensations- und Oxidationsreaktionen ein, wie dies bei 90 °C der Fall ist. Allerdings führt erhitzte Maische zur sensorisch stark abweichenden, untypischen Säften (Zimmer 1996). Daher wird stattdessen eine Erhitzung des Saftes direkt nach dem Pressen empfohlen, wie es bei der Herstellung von Konzentrat durch die Entaromatisierung verwirklicht wird. Bei dem hier durchgeführten Versuch sind die Abnahmen während der Saftstandzeit nicht sehr stark. Diese ist aber auch sortenabhängig und hängt von Polyphenolgehalten und –zusammensetzung und der natürlichen PPO-Aktivität ab. Die Apfel-PPO kann durch Produkte der Maillard-Reaktion, vor allem aus Glucose oder Fructose und L-Cystein (Billaud et al. 2004), durch Procyanidine und Polyphenol-oxidationsprodukte (le Bourvellec et al. 2004) oder kompetetiv durch Carbonsäuren (Zimtsäuren > Benzoesäuren > Phenylpropionsäuren > Phenylessigsäuren) oder nichtkompetetiv durch Natriumhalogenide (Janovitz-Klapp et al. 1990) gehemmt werden.

Da die Oxidation der Saftinhaltsstoffe während der Saftstandzeit mehr Polyphenole zerstört als parallel freigesetzt werden, wird eine zusätzliche KZE direkt nach dem Pressen empfohlen, wenn eine rasche Verarbeitung nicht gewährleistet werden kann. Nur eine lang anhaltende Wärmebehandlung bringt nachteilige Geschmacksveränderungen, nach KZE kann keine Veränderungen am Apfelaroma beobachtet werden (Koch 1956). Eine Studie hat gezeigt, wie stark die Abneigung der Verbraucher gegen Konzentratsäfte ist: Durch Erhitzen des Saftes beim Konzentrieren wird ein zusätzlicher Qualitätsverlust befürchtet. So sind bei einer Blindverkostung von Verbrauchern die Konzentratsäfte bevorzugt worden, während bei einer Verkostung unter Angabe „aus Konzentrat“ die Direktsäfte favorisiert worden sind (Dürr 1994). Entaromatisieren und Konzentrieren beeinflussen den typischen Charakter der Säfte nicht (Bolenz und Gierschner 1994).

### 4.3.5 Nachextraktion des Tresters mit und ohne Zellaufschluss (Supraton)

Die Ursachen für Verluste der Polyphenole beim Übergang von der Maische in den Saft liegen zum einen in der Oxidation und zum anderen in dem unzureichenden Zellaufschluss des Obstes. Gerade die Polyphenole, die in den festen Bestandteilen der Frucht sitzen (Quercetine und Dihydrochalkone), gehen wie beschrieben sehr schlecht in den Saft über. Zur Erhöhung des Transfers dieser Substanzen sollte der Aufschluss der Fruchtzellen und die Zerstörung der Zellwände verbessert werden. Dazu ist eine Nachextraktion des Tresters mit zusätzlichem Zellaufschluss durch eine Supratonmaschine durchgeführt worden. Mittels dieser Technologie konnte schon eine Steigerung des Übergangs von Carotinoiden in den Karottensaft erreicht werden (Schöpplein et al. 2003).

Anhand zweier Apfelsorten ist untersucht worden, ob auch der Übergang der Polyphenole in den Apfelsaft gesteigert werden kann. Nach der Gewinnung des A-Saftes (Seepexpumpe, Enzymierung, Horizontalpresse) ist eine Tresterextraktion mit Wasser zur Gewinnung des B-Saftes vorgenommen worden. Die Mischung ist im Kontrollversuch nicht weiterbehandelt worden. Bei der Zellaufschlussvariante (S) ist sie mit der Supratonmaschine bearbeitet worden, bevor der B-Saft mittels Dekanter gewonnen worden ist. A- und B-Saft sind zum Rohsaft vereinigt, separiert, kurzzeiterhitzt, geschönt (Gelatine/Kieselsol), mikrofiltriert und konzentriert worden. Aus den Konzentraten sind durch Rückverdünnung auf 14 °Brix Säfte hergestellt worden, die auf Cyanidgehalte und sensorisch untersucht worden sind. Es sind Boskoop als Tafelapfel und Bittenfelder als Mostapfelsorte verarbeitet worden. Daraus haben sich mit je einer Kontroll- und einer Supratonvariante vier Säfte ergeben.

Die Gehalte der untersuchten Proben in den einzelnen Verarbeitungsstufen an phenolischen Antioxidantien sind Tabelle 10.19 Anhang zu entnehmen. Alle Gehalte sind zur besseren Vergleichbarkeit auf gleichen Brixgehalt (13 bzw. 14 °Brix) berechnet

worden. Die folgenden Zahlen geben immer die Gehalte von Supratonvariante bzw. Kontrollvariante an. An Flavanolen sind Catechin, Epicatechin und Procyanidin B2 bestimmt worden, an Dihydrochalkonen Phloretin-2'-xylosyl-glucosid, –galactosid und Phloridzin, an Phenolcarbonsäuren Chlorogensäure, Kryptochlorogensäure und Cumaroylchinasäuren, an Quercetinen Quer-3-glc, Quer-3-gal, Quer-3-xyl, Quer-3-ara und Quer-3-rha.

Bei der Verarbeitung der Sorte Boskoop haben die Säfte zu Beginn antioxidative Kapazitäten von 15 mmol/L (S) bzw. 12 mmol/L (K) und Gesamtphenolgehalte von 1448 mg/L (S) bzw. 1217 mg/L (K). Flavanole kommen in der Summe in Mengen von 55 (S) bzw. 47 mg/L (K), Dihydrochalkone mit 81 (S) bzw. 75 mg/L (K), Phenolcarbonsäuren mit 199 (S) bzw. 202 mg/L (K) und Quercetine mit jeweils 5 mg/L vor. Die leichten Unterschiede liegen in der natürlichen Schwankung der Rohware. Aus Abb. 4.40 ist zu ersehen, wie viele phenolische Antioxidantien durch die Nachextraktion gewonnen werden konnten (B-Saft) und im Apfelsaftkonzentrat vorhanden waren. Die Gehalte sind auf den frischen Presssaft (A-Saft) als 100% bezogen.

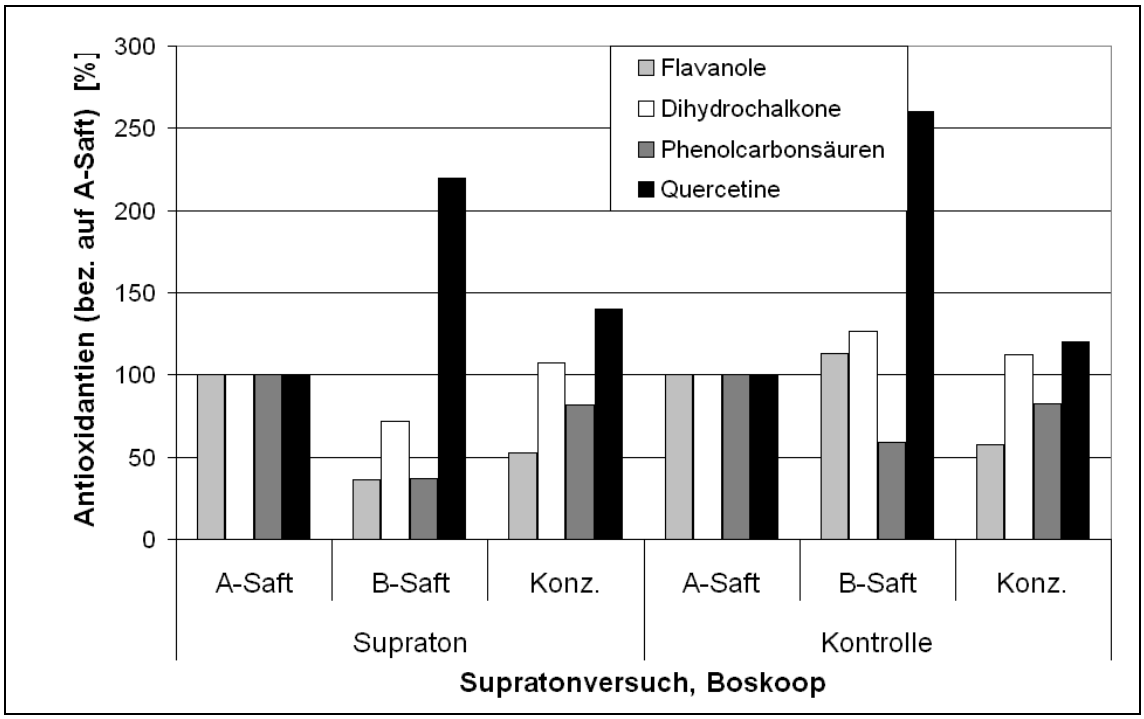



*Abb. 4.40: Phenolische Antioxidantien der Sorte Boskoop in A-Saft, B-Saft und Konzentrat, bezogen auf 14 °Brix in Kontroll- und Supratonverarbeitung*

Gesamtphenolgehalte bzw. antioxidative Kapazitäten des B-Saftes sind in der Supratonvariante kaum verändert zum A-Saft (13 mmol/L, 1568 mg/L), in der Kontrollvariante um fast die Hälfte höher (18 mmol/L, 1740 mg/L). In der Supratonvariante sind zusätzlich 36% (20 mg/L) der Flavanole, 72% (58 mg/L) der Dihydrochalkone, 37% (74 mg/L) der Phenolcarbonsäuren und 220% (11 mg/L) der Quercetine, also in der Summe 48% (163 mg/L) der monomeren Polyphenolgehalte

(HPLC) der ersten Pressung extrahiert worden. Bei der Kontrollvariante sind es 113% der Flavanole (53 mg/L), 127% (95 mg/L) der Dihydrochalkone, 59% (119 mg/L) der Phenolcarbonsäuren und 260% (13 mg/L) der Quercetine, in der Summe 85% (280 mg/L) der monomeren Polyphenolgehalte (HPLC).

Durch die Nachextraktion können somit in beiden Fällen die Polyphenolausbeute aus dem Trester, vor allem an Dihydrochalkonen und Quercetinen, gesteigert werden. Im Mischsaft aus A- und B-Saft sind die Gehalte an Gesamtphenolen (Folin-Ciocalteu), antioxidativer Kapazität, Flavanolen und Phenolcarbonsäuren niedriger als sich rechnerisch ergeben würde. Das liegt am zusätzlichen Sauerstoffeintrag durch das Mischen und dem weiteren Ablaufen der Oxidationsprozesse durch die noch aktiven Enzyme. Im weiteren Verlauf der Verarbeitung sinken die Gehalte durch die Klärung des trüben Saftes auf 38 bzw. 63% der antioxidativen Kapazität und 53% der Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu). Die monomeren Polyphenolgehalte werden durch diesen Schritt nicht beeinflusst. Die Konzentrierung des Saftes hat keinen deutlichen Einfluss auf die untersuchten Parameter.
In Abb. 4.40 ist die Steigerung der Konzentrate an Dihydrochalkonen und Quercetinen durch die erhöhten nachextrahierten Gehalte des B-Saftes deutlich zu erkennen. Im Kontrollversuch ist sogar etwas mehr nachextrahiert worden als mit Supraton-behandlung.

Bei der Sorte Bittenfelder haben die A-Säfte antioxidative Kapazitäten von 15 (S) bzw. 17 mmol/L (K) und Gesamtphenolgehalte von 1579 (S) bzw. 1698 mg/L (K). Die Gehalte an Flavanolen liegen bei 32 (S) bzw. 54 mg/L (K), an Dihydrochalkonen bei 87 (S) bzw. 111 mg/L (K), an Phenolcarbonsäuren bei 475 (S) bzw. 527 mg/L (K) und an Quercetinen bei 7 (S) bzw. 8 mg/L (K), in der Summe 601 (S) bzw. 700 mg/L (K) Polyphenole (HPLC). Der Nachextrakt enthält im Supratonversuch antioxidative Kapazität und Gesamtphenole von 165% des A-Saftes, beim Kontrollversuch liegen die Werte in der gleichen Größenordnung wie im A-Saft. Die Flavanole betragen 84 (S) bzw. 59% (K), die Dihydrochalkone 243 (S) bzw. 171% (K), die Phenolcarbonsäuren 95 (S) bzw. 81% (K) und die Quercetine 500 (S) bzw. 250% (K), die Summe der Polyphenole lag somit bei 121 (S) bzw. 97% (K) der Werte des A-Saftes. Bei dieser Sorte werden mittels Supratonbehandlung etwas mehr Polyphenole extrahiert als ohne. Durch die niedrigen Gehalte der Quercetine wirken die prozentualen Steigerungen sehr groß. Abb. 4.41 zeigt die Zunahme der Konzentrate an Dihydro-chalkonen und Quercetinen durch die erhöhten nachextrahierten Gehalte des B-Saftes. Bei der Sorte Bittenfelder sind im Versuch mit Supratonbehandlung größere Ausbeuten erzielt worden. Jedoch zeigte der A-Saft des Supratonversuches geringere Werte als der Kontrollsaft, wodurch die prozentualen Zuwächse größer wirken.

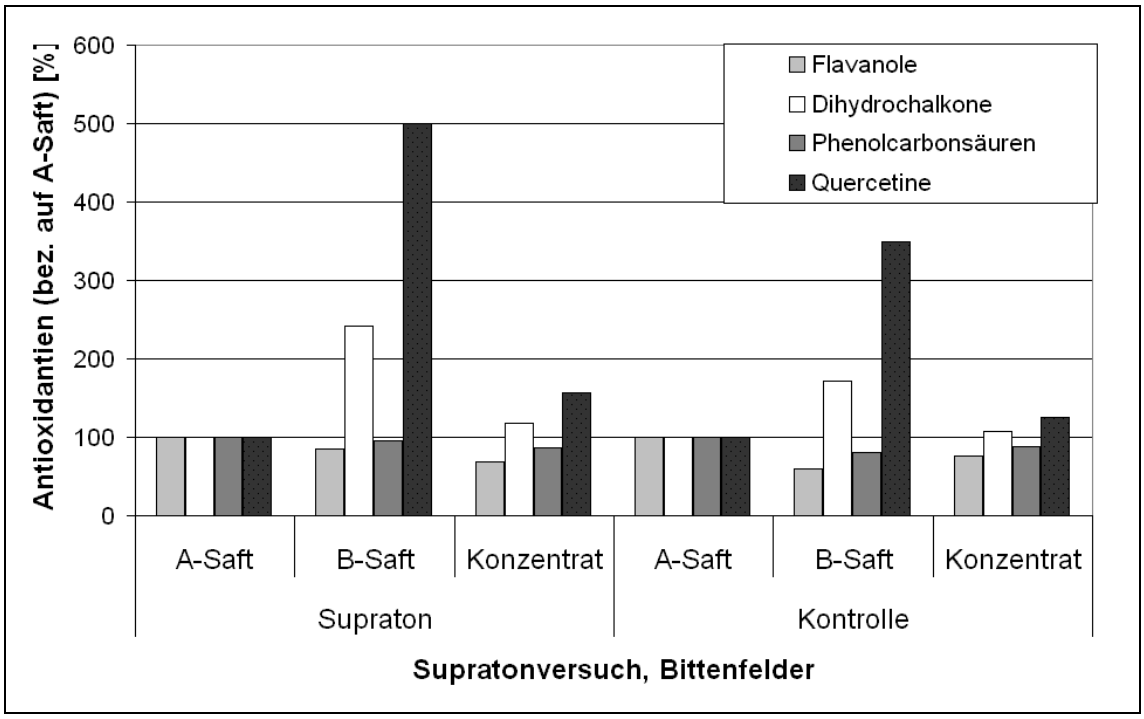



*Abb. 4.41: Phenolische Antioxidantien der Sorte Bittenfelder in A-Saft, B-Saft und Konzentrat, bezogen auf 14 °Brix in Kontroll- und Supratonverarbeitung*

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich Kontrollvariante und Supratonvariante nicht in ihrer Ausbeute an Polyphenolen unterscheiden. Durch Nachextraktion kann in beiden Fällen - mit und ohne zusätzlichen Zellaufschluss durch die Supratonmaschine - die Ausbeute an Dihydrochalkonen (aus dem Kerngehäuse) und vor allem an Quercetinen (aus der Schale) deutlich gesteigert werden. Eine Nachextraktion, wie sie für Buntsäfte wie Johannisbeersäfte Routine in der Praxis ist, wird somit auch für Apfelsäfte empfohlen.

Van der Sluis et al. (2004) haben Trester mit Ethanol extrahiert, den Extrakt aufkonzentriert und die Polyphenole dem Apfelsaft zugeführt. Sie haben damit eine Steigerung an Polyphenolen, vor allem Phloridzin und Quercetinglycosiden erzielt, die neunfach höher gewesen ist als in einer früheren Studie. In der vorliegenden Arbeit sind die Steigerungen nicht genauso hoch gewesen. Dies ist zum einen auf schlechtere Extraktion durch das verwendete Extraktionslösungsmittel Wasser zurückzuführen. Zum anderen kann im Vergleich der Sorten Boskoop und Bittenfelder gesehen werden, dass die Ausbeutesteigerung in Abhängigkeit von der Rohware unterschiedlich stark ist. Eine zusätzliche Steigerung von derselben bis doppelten Menge an Dihydrochalkonen und der zwei- bis fünffachen Menge an Quercetinen ist beachtlich, zumal es sich um einen direkten Vergleich derselben Ware eines Jahrganges handelt, was stärkere Rohwareneinflüsse ausschließt. Die Extraktion mit Wasser hat den Vorteil, dass das gewonnene Produkt unbedenklich direkt ohne Entfernung des Lösungsmittels weiterverwendet werden kann.

Da die Supratonmaschine teilweise die Kerne zerstört, sind die rückverdünnten Konzentrate (eingestellt auf 14 °Brix) auf ihre Gehalte an Gesamtcyaniden untersucht worden. Vergleichend sind die beiden Presssäfte (A-Saft, vor Nachextraktion) mitanalysiert worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.9 aufgeführt.

*Tab. 4.9: Gesamtcyanidgehalte der Apfelsäfte im Nachextraktionsversuch [µg/L]*

| | Boskoop | Bittenfelder |
|---|---|---|
| A-Saft | 6 | 6 |
| Supratonvariante | 6 | 17 |
| Kontrollvariante | 4 | 9 |

Der Boskoopsaft enthält 4-6 µg/L Gesamtcyanid, der Bittenfeldersaft 6-9 µg/L mit einem leichten Anstieg auf 17 µg/L in der Supratonvariante. Die Gehalte in den Säften liegen somit deutlich unter dem für Trinkwasser geltenden Grenzwert von 50 µg/L. Die Säfte sind gesundheitlich unbedenklich. Lehmann und Möller (2000) haben bei einer Untersuchung 57 µg/kg Gesamtcyanid in (konventionellem) Apfelsaft gefunden. Die Supratontechnologie ist also im Hinblick auf Cyanidfreisetzung in den Saft unbedenklich.

**Sensorik**

Die Apfelsäfte sind im Prüferpanel des Fachgebiets Weinanalytik und Getränkeforschung der FA Geisenheim in einer Konsensprüfung beurteilt und miteinander verglichen worden. Es sind die vier Endprodukte (rückverdünnte Konzentrate) verkostet worden: Bittenfeldersaft und Boskoopsaft, jeweils mit und ohne zusätzlichen Supratoneinsatz (Tab. 4.10). Die Farbe der Supratonvarianten ist in beiden Fällen intensiver als die der Kontrollvariante. Geruchlich und geschmacklich ist bei einer Sorte der Supratonsaft, bei der anderen der Kontrollsaft bevorzugt worden.

*Tab. 4.10: Ergebnis der sensorischen Beurteilung der Säfte aus dem Nachextraktionsversuch*

| | mit Supraton | ohne Supraton |
|---|---|---|
| Boskoop | | |
| Farbe | klar, gelb, braun, intensiver | klar, gelbbraun |
| Geruch | aromatisch, typisch, fruchtig | verhalten, typisch |
| Geschmack | kräftig, fruchtig, angenehmes Zucker/Säure-Verhältnis | Verhalten, typisch, Säure (ausgeprägt) |
| Harmonisch | Harmonisch | Harmonisch |
| | Bevorzugte Probe | |
| Bittenfelder | | |
| Farbe | gelb, braun, intensiver | klar, gelbbraun |
| Geruch | typisch | typisch |
| Geschmack | noch kräftigere Säure, adstringierend, nachhaltig | kräftige Säure (breiig), typisch, adstringierend |
| Harmonisch | Harmonisch | Harmonisch |
| | | Bevorzugte Probe |

Eine mögliche Verwendung des Nachextraktsaftes polyphenolreicher Apfelsorten ist die Aufwertung von einfachen Apfelsäften durch Beimischung. Um zu testen, ob dies

möglich ist, ist der Nachextraktsaft, der mittels Supratonmaschine gewonnen worden ist, zu einem einfachen Apfelsaft aus einer Tafelobstmischung in verschiedenen Mengen dosiert worden. Bis zu einem Anteil von 10% (bei Boskoop-Nachextraktsaft) bzw. 15% (bei Bittenfelder-Nachextraktsaft) ist der Saft sensorisch als besser bewertet worden als der leicht fehlerhafte Ausgangssaft. Bei einer größeren Zugabe des B-Saftes hat der Saft wässriger und belegender geschmeckt, da der B-Saft (2. Pressung) weniger Zucker und Säure besitzt aber größere Gehalte an Polyphenolen. Denn Apfelsorten mit hohem Polyphenolgehalt sind bitterer als solche mit niedrigem, wobei bittere Sorten höhere Gehalte an Flavanolen und/oder Dihydrochalkonen in Frucht und Saft aufweisen. Der Quercetingehalt spielt dabei keine Rolle (Alsonso-Salces et al. 2004). Auch bei van der Sluis et al. (2004) haben konventionelle und angereicherte Säfte deutlich unterschiedlich geschmeckt, eine Präferenz ist jedoch nicht abgefragt worden.

Es wird somit empfohlen, nach der Pressung von kräftigen (Most)Apfelsorten den Trester noch einmal nachzuextrahieren, wie dies bei z.B. Johannisbeeren in der Praxis üblich ist. Dieser B-Saft kann zum Verschneiden mit einfachen (Tafel)Apfelsäften benutzt werden und diese geschmacklich und phenolisch[19] aufwerten.

### 4.3.6 Herstellung eines Ganzfruchtproduktes (Apfelmark)

Um die Verluste durch das Entsaften ganz zu vermeiden, ist aus Äpfeln ein Ganzfruchtprodukt (Apfelmark) hergestellt worden. Dabei wird die Maische vor dem Abtrennen der Feststoffe (Passieren) mit speziellen Mazerierungsenzymen behandelt. Bei dieser Mazeration erfolgt die Auflockerung des Zellverbandes durch die Umwandlung des Protopektins in lösliches Pektin. Die intakten einzelnen Zellen lösen sich voneinander und bleiben als feinste Trübungspartikel in der Schwebe (Possmann und Sprinz 1986). Beim nachfolgenden Passieren fallen weniger Abfälle (Kerne, Samen, Häutchen) an als beim herkömmlichen Entsaften, weshalb mit einem deutlich höheren Transfer der Apfelinhaltsstoffe in das Produkt zu rechnen ist.

Zur Gewinnung des Ganzfruchtproduktes ist ein Apfelmark hergestellt und mit Zucker und Citronensäure auf Nektarstärke (50% Fruchtgehalt, 12 °Brix und 6,5 g/L Säure) eingestellt worden. Aus gleicher Rohware sind zum direkten Vergleich der Gehalte an phenolischen Antioxidantien auch ein trüber und ein klarer Saft hergestellt worden.
Tab. 4.11 zeigt die Polyphenolgehalte der unterschiedlichen Produkte. Der Übergang der phenolischen Antioxidantien von der Maische ins Apfelmark ist sehr gut. Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu), antioxidative Kapazität, Dihydrochalkone, Cumaroylchinasäuren und Quercetine sind zu gleichen Gehalten in beiden Proben vorhanden. Nur die Konzentrationen der oxidationsempfindlichen Flavanole und Chlorogensäure

nehmen während der Verarbeitung ab. Der Nektar besitzt circa die Hälfte der Polyphenolgehalte des Apfelmarks, wie es der Verdünnung von 50% entspricht. Die niedrigeren Gehalte des Nektars an Quercetinen liegen vermutlich an der unvollständigen Extraktion[20]. Der aus gleicher Ware hergestellte trübe Apfelsaft (100% Fruchtgehalt) hat durch die hohen Verluste beim Entsaften nur die gleichen Polyphenolgehalte wie der Nektar (50% Fruchtgehalt). Gerade die Flavanole nehmen im Saft fast völlig ab im Gegensatz zum Apfelmark (Bengoechea et al. 1997). Der klare Saft liegt in der gleichen Größenordnung wie der trübe Saft. Die Schönung beeinflusst hauptsächlich die Summenparameter TEAC und Gesamtphenol nach Folin-Ciocalteu gemäß Dietrich et al. (2003).

*Tab. 4.11: Phenolische Antioxidantien im Ganzfruchtprodukt im Vergleich zu Säften gleicher Rohware*

| | Apfelmark-Maische [mg/kg] | Apfelmark [mg/kg] | Apfelmark-Nektar [mg/L] | Saft trüb [mg/L] | Saft klar [mg/L] |
|---|---|---|---|---|---|
| Gesamtphenol | 884 | 882 | 450 | 367 | 238 |
| TEAC | 8 | 10 | 4 | 4 | 3 |
| Catechin | 2 | 1 | n.n. | n.n. | n.n. |
| Epicatechin | 44 | 15 | 4 | 2 | Sp. |
| Procyanidin B1 | 13 | 7 | 4 | n.n. | n.n. |
| Procyanidin B2 | 60 | 16 | 7 | Sp. | n.n. |
| Phloretin-2-xyloglucosid | 35 | 30 | 11 | 8 | 6 |
| Phloridzin | 19 | 34 | 10 | 12 | 10 |
| Kryptochlorogensäure | 1 | 4 | 1 | 2 | 1 |
| Chlorogensäure | 70 | 55 | 29 | 27 | 16 |
| 4+5-Cumaroylchinasäure | 23 | 24 | 12 | 14 | 9 |
| ∑ Quer | 25 | 33 | 4 | 6 | 4 |
| ∑ Polyphenole (HPLC) | 292 | 219 | 89 | 71 | 46 |

Sensorisch ist der Apfelmark-Nektar harmonisch und gut zum Trinken geeignet. Er schmeckt deutlich nach Apfelmark und ist etwas ungewohnt durch seine viskose Konsistenz. Das Produkt ist mit seinem Fruchtgehalt von mindestens 50% und Zucker- und Säurezusatz ein Nektar im Sinne der Richtlinie 2001/122/EG. Man kann den Gehalt an phenolischen Antioxidantien weiter steigern, indem man statt mit Wasser mit Apfelsaft verdünnt und so einen Apfelsaft mit hohem Pulpeanteil herstellt. Der Zusatz von Zucker und Säure erübrigt sich dann.

Die Verarbeitung eines Anteils Fruchtmarks an Stelle von Säften ist im Hinblick auf den deutlich geringeren Verlust an Antioxidantien zu empfehlen.

[19] Um 1-2 TEAC-Werte bei B-Saft TEAC 18 und mittlerer Handelsapfelsaft TEAC 4 bei Zugabe von 10-15%

[20] Die Polyphenole sind bei Maische und Apfelmark aus den gefriergetrockneten Materialien bestimmt worden, aus dem Nektar direkt nach Mikrofiltration. Der wässrige Extrakt aus dem feuchten Apfelmark (nicht dargestellt) liefert nur 5 mg Quercetine und erniedrigte Flavanol und Dihydrochalkongehalte. Somit liegen auch die Werte des Nektars vermutlich höher als angegeben.

## 4.4 Einfluss der Konzentrierung auf Buntsäfte

Bei der Konzentrierung von Buntsäften können Alterungsphänomene, insbesondere Verluste von monomeren Anthocyanen durch Polymerisierung, auftreten. Es sind die Ergebnisse von drei verschiedenen Studien in Abb. 4.42 zusammengefasst worden: Zum einen Lagerung und Konzentrierung eines Johannisbeer-B-Saftes bei einem Fruchtsafthersteller und zum anderen Schönung und Konzentrierung von Aroniasaft in der Forschungsanstalt Geisenheim (FAG), der zügig (innerhalb von 2 Tagen) verarbeitet worden ist sowie die Lagerung und Konzentrierung eines Holundersaftes in der FAG.
An Polyphenolen sind beim Johannisbeersaft Epicatechin, Caffeoylglucose, Neochlorogensäure, Cumaroylchinasäure, Quer-3-glc und drei Substanzen mit Myricetinspektrum als farblose Phenole und Cya-3-glc, Cya-3-rut, Del-3-glc und Del-3-rut neben vier Minoranthocyanen bestimmt worden. Beim Aroniasaft sind ein Kaffeesäurederivat, Chlorogensäure, Quer-3-gal und Quer-3-glc neben Cya-3-gal, Cya-3-glc, Cya-3-ara und Cya-3-xyl integriert worden, beim Holundersaft Quer-3-glc und Quer-3-rut neben Cya-3,5-Diglucosid, Cya-3-sambubiosid-5-glucosid, Cya-3-samb und Cya-3-glc.

Bei dem **B-Saft (Johannisbeere)** des industriellen Fruchtsaftherstellers nehmen Gesamtphenolgehalt und antioxidative Kapazität durch Lagerung und Schönung auf rund 85% ab. Die Gehalte an farblosen Polyphenolen verändern sich kaum, die Anthocyanmengen sinken auf 30%. In einer Studie ist eine Abnahme der Summenparameter um nur 5% durch die Schönung und kein Einfluss auf die monomeren Polyphenole festgestellt worden (Rechner 1999). Der Haupteinflussfaktor auf die sinkenden Konzentrationen gerade an Anthocyanen ist vermutlich in der Lagerung zu sehen.
Die anschließende Konzentrierung hat keinen starken Einfluss (Gesamtphenol +4%, farblose Polyphenole +8%, Anthocyane -3%). Die Reaktionen haben schon während der Lagerung stattgefunden.

Bei der Herstellung des **Aroniakonzentrates** sinken Gesamtphenole und antioxidative Kapazität durch die Schönung auf circa 90%, die farblosen Polyphenole auf 84% und die Anthocyane auf 71%. Bei diesem Versuch ist kein Lagerschritt vorangegangen, der die Konzentration der Polyphenole schon hätte beeinflussen können. Die Konzentrierung führt zu einem leichten Anstieg der Gesamtphenole auf den Ausgangsgehalt und der farblosen Polyphenole auf 91% und einem weiteren leichten Verlust der Anthocyane auf 62% des Muttersaftes.

Der **Holundersaft** hat nach einmonatiger Lagerung (Tank, 15 °C) einen leichten Anstieg an Gesamtphenolen und antioxidativer Kapazität um 10% sowie gleich

bleibende Gehalte an farblosen Polyphenolen und eine Abnahme der Anthocyane auf 69% zu verzeichnen. Durch die nachfolgende Konzentrierung verändern sich die Werte nur schwach (Gesamtphenole +5%, farblose Polyphenole +10% und Anthocyane -3%). Dies steht in Einklang mit früheren Ergebnissen, bei denen ein Verlust von 4% der Anthocyane durch Konzentrierung eines Holundersaftes und von 10,8% durch die Lagerung des Halbkonzentrates bzw. 17% durch die Lagerung des ausgemischten Nektars beobachtet worden ist (Eder 1996a).

**Einfluss der Verarbeitungsschritte**

Die *Schönung* verursacht durch die Entfernung von trubgebundenen antioxidativen Stoffen eine Reduzierung von Gesamtphenolgehalten (Folin-Ciocalteu) und antioxidativer Kapazität um 10 bis 15%. Die Abnahme der farblosen Polyphenole bei Aronia durch Schönung erfolgt vor allem durch Chlorogensäure, die vermutlich infolge des zusätzlichen Sauerstoffeintrags oxidiert worden ist. Ebenso tritt eine starke Abnahme von Anthocyanen ein, die sehr schnell zu höhermolekularen Verbindungen polymerisieren.

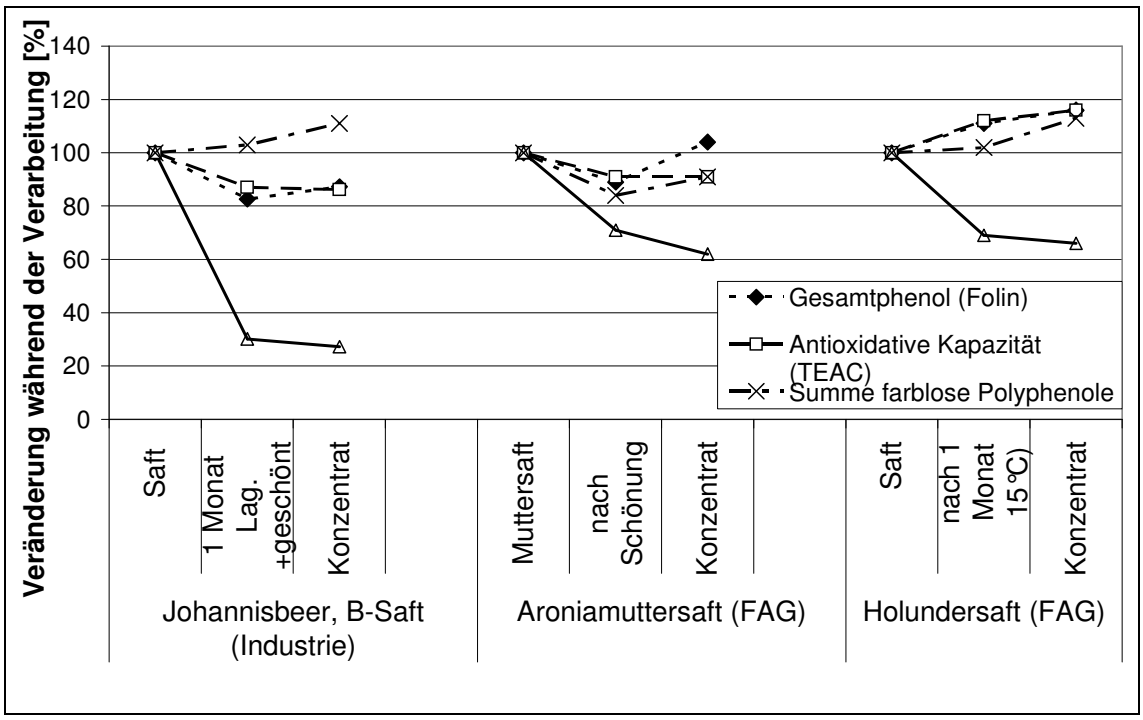



*Abb. 4.42: Einflüsse von Lagerung, Schönung und Konzentrierung auf die Gehalte an phenolischen Antioxidantien bei verschiedenen Buntsäften*

Durch die *Lagerung* ist bei Holunder, der nicht zuvor geschönt worden ist, eine Zunahme an Gesamtphenolgehalt (Folin-Ciocalteu) und antioxidativer Kapazität festzustellen. Die im Laufe der Lagerung neu gebildeten Reaktionsprodukte weisen höhere Werte auf als die Ausgangssubstanzen. Allein durch die Lagerung nehmen die

Anthocyangehalte durch Polymerisierungsreaktionen, bei denen die monomeren Anthocyane in Polymere umgewandelt werden, um 30% ab.
Der anschließende *Konzentrierungsschritt* hat kaum Einfluss, er verändert die untersuchten Parameter um maximal 10% mit einer tendenziellen Zunahme von Gesamtphenolen (Folin-Ciocalteu), antioxidativer Kapazität und farblosen Polyphenolen und einer tendenziellen Abnahme der Anthocyanmengen.

Untersuchungen in der Literatur haben gezeigt, dass die Hitzeeinwirkung einen entscheidenden Einfluss auf den Verlust an Anthocyanen hat. So gehen nach Mikkelsen und Poll (2002) während der Johannisbeersaftherstellung 25 bis 30% der Anthocyankonzentration verloren, wobei die Hitzebehandlung die größten Abnahmen bewirkt. In einer anderen Studie sind durch Konzentratherstellung Farbe und Anthocyangehalt (um circa 50%) eines Johannisbeersaftes reduziert worden (Rechner 2000). Die hier vorliegenden Ergebnisse machen jedoch deutlich, dass die Konzentrierung nicht den Haupteinfluss auf die Abnahme der Anthocyane hat. Gerade die Lagerung des Saftes vor der Konzentrierung spielt eine erhebliche Rolle. Die größten Anthocyanverluste finden während der Lagerung statt. Von dieser Alterung sind nicht nur Säfte aus Konzentrat, sondern auch Direktsäfte betroffen, wie auch die Lagerstudien im nächsten Abschnitt zeigen.

## 4.5 Einfluss der Lagerung auf die Polyphenole

Es ist der Einfluss der Lagerung auf die Gehalte an phenolischen Antioxidantien in einem Apfelsaft und einem Mehrfruchtsaft untersucht worden. Diese Säfte sind für eine Humanstudie an der Universität Jena zur Untersuchung der Bioverfügbarkeit dieser Säfte zu drei verschiedenen Lagerzeitpunkten hergestellt worden. Als Apfelsaft wurde Bohnapfelsaft verwendet, da diese Sorte sich im Sortenscreening als polyphenolreich gezeigt hat und dennoch als reiner Saft schmackhaft ist. Für den Mehrfruchtsaft ist eigens eine wohlschmeckende polyphenolreiche Rezeptur aus 60% rotem Traubensaft, 20% Brombeersaft, 10% Sauerkirschsaft und 10% schwarzem Johannisbeersaft entwickelt worden.
Die Säfte sind 1 Jahr lang ab Füllung bei Raumtemperatur hell, aber ohne direkte Sonneneinstrahlung, gelagert worden. In regelmäßigen Abständen sind Proben entnommen und auf phenolische Antioxidantien und Farbe untersucht worden. Direkt nach der Füllung, 6 Monate und 12 Monate danach ist je eine Sensorik-Prüfung sowohl deskriptiv als auch nach dem DLG-5-Punkte-Schema mit den Säften durchgeführt worden.

### 4.5.1 Apfelsaft

**Analytik**

Die Einzelwerte der analytischen Untersuchung während der Lagerung sind Tabelle 10.20 im Anhang zu entnehmen. An Flavanolen sind Catechin, Epicatechin und Procyanidin B2 bestimmt worden, an Dihydrochalkonen Phloretin-2'-xylosyl-glucosid und –galactosid und Phloridzin, an Phenolcarbonsäuren Chlorogensäure, Kryptochlorogensäure und Cumaroylchinasäuren, an Quercetinen Quer-3-glc, Quer-3-gal, Quer-3-xyl und Quer-3-rha. Abb. 4.43 stellt die Ergebnisse graphisch dar. Während der Lagerung verändern sich die antioxidative Kapazität (9 mmol Trolox/L) und Gesamtphenolgehalte (915-949 mg/L nach Folin-Ciocalteu) nicht. Die Flavanole nehmen innerhalb der 12 Monate nach Füllung bei Raumtemperatur von 33 auf 20 mg/L (61%) ab und die Phenolcarbonsäuren von 194 auf 174 mg/L (90%). Dihydrochalkone (90 bis 87 mg/L) und Quercetine (7 mg/L) bleiben unverändert in ihren Gehalten. Da die Enzyme schon durch die Füllung inaktiviert sind, sind für die leichte Abnahme der Flavanole und Phenolcarbonsäuren gekoppelte Oxidationen verantwortlich, bei denen sich die oxidierten phenolischen Verbindungen mit den reduzierten Polyphenolen zu höhermolekularen braunen Verbindungen verknüpfen. Die stärksten Veränderungen treten zu Beginn der Lagerung auf. Die Trübung nimmt innerhalb der Lagerung von 615 auf 687 etwas zu. Die Farbe wird leicht roter (zunehmender a-Wert) und weniger gelb (abnehmender b-Wert).

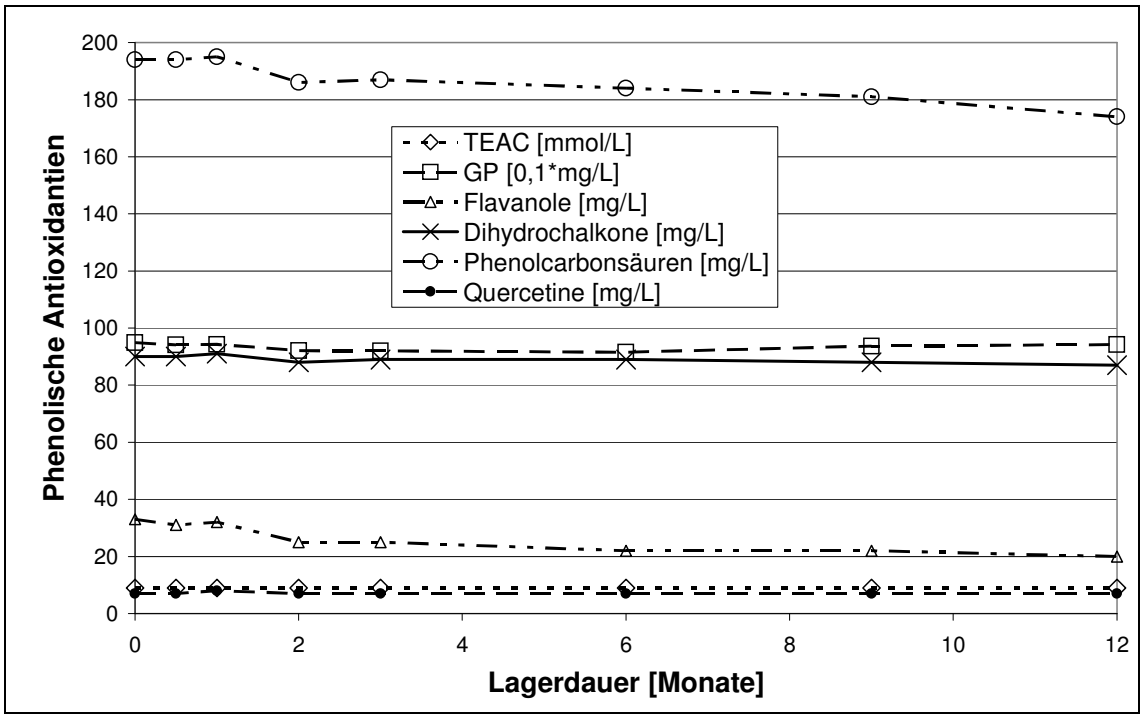



*Abb. 4.43: Veränderung der Gehalte an phenolischen Antioxidantien des Bohnapfelsaftes während der 12-monatigen Lagerung*

Während bei Lagerungsstudien bei höheren Temperaturen (Dietrich et al. 2003, van der Sluis et al. 2005) eine deutliche Reduktion an phenolischen Antioxidantien im Saft

zu messen ist, ist dies bei Raumtemperatur nicht der Fall. Über einen Monat haben sich bei 4 oder 20 °C bei gelagertem Apfelsaft keine Veränderungen ergeben (van der Sluis et al. 2005). Die Voraussage, die van der Sluis et al. (2005) aufgrund ihrer Berechnungen getroffen haben, dass Apfelsaft nach 200 Tagen einer Absenkung von Chlorogensäure- und Quercetin um 40% bei gleich bleibendem Phloridzingehalt unterliegt, kann mit dieser Studie nicht bestätigt werden. Es nehmen besonders Flavanole und Phenolcarbonsäuren ab, was auf einen Verlust durch nicht-enzymatische Oxidation deutet.
Spanos et al. (1990) haben eine deutliche Abnahme an phenolischen Antioxidantien in Konzentraten beobachten können. Die Reaktionen laufen allerdings in nicht-konzentrierten Säften langsamer ab, wie schon in Bezug auf Bräunung untersucht worden ist, da die Reaktionspartner in geringerer Konzentration vorliegen (Steil et al. 2002a).

**Sensorik**

Bei der sensorischen Untersuchung ergeben sich im Gegensatz zu Ergebnissen der Polyphenolanalytik deutliche Veränderungen des Bohnapfelsaftes über die Lagerdauer von einem Jahr.
Die Farbe ändert sich in ihrer Helligkeit von *mittel* zu *dunkel* (8 von 10), der Farbeindruck von *gelb-braun* zu *braun* (8 von 10). Eine Veränderung der Trübung kann mit dem Auge nicht wahrgenommen werden. Der Saft ist also während der Lagerzeit gebräunt, jedoch trubstabil geblieben. Den stärksten Einfluss auf die Bräunung hat die Lagertemperatur (Steil 2002a).
Beim Geruch (Abbildung 2) nehmen die Attribute „Typisch Apfel“, „fruchtig“ und „frisch“ schon nach sechs Monaten deutlich und die letzten beiden bis zu einem Jahr stark ab. Dagegen steigen die Attribute „fremdartig“ bei der 12-Monatsprobe auf *deutlich* und „alt“ über *deutlich* (6 Monate) zu *sehr stark* an.
Beim Geschmack (Abb. 4.44) verringert sich die Süße nach 12 Monaten von *deutlich* auf *fast nicht*. Das kann an einer Abnahme der Zucker durch Maillardreaktion während der Lagerung liegen. Die Säure wird in allen Proben als *stark* bewertet. Die Fruchtigkeit nimmt nach sechs Monaten von *mittel* auf *schwach* ab, der „Typische Apfelgeschmack“ von *stark* auf *schwach-deutlich*. Die „Frische“ geht von *stark* über *schwach* nach 12 Monaten ganz verloren. Die Probe schmeckt zu Beginn *nicht*, nach sechs Monaten *deutlich* und nach 12 Monaten *stark* „alt“. Nach 12 Monaten ist ein schwach fremdartiger Geschmack vorhanden.
Die Harmonie und Beliebtheit sinken von *sehr stark* zu *nicht vorhanden*.

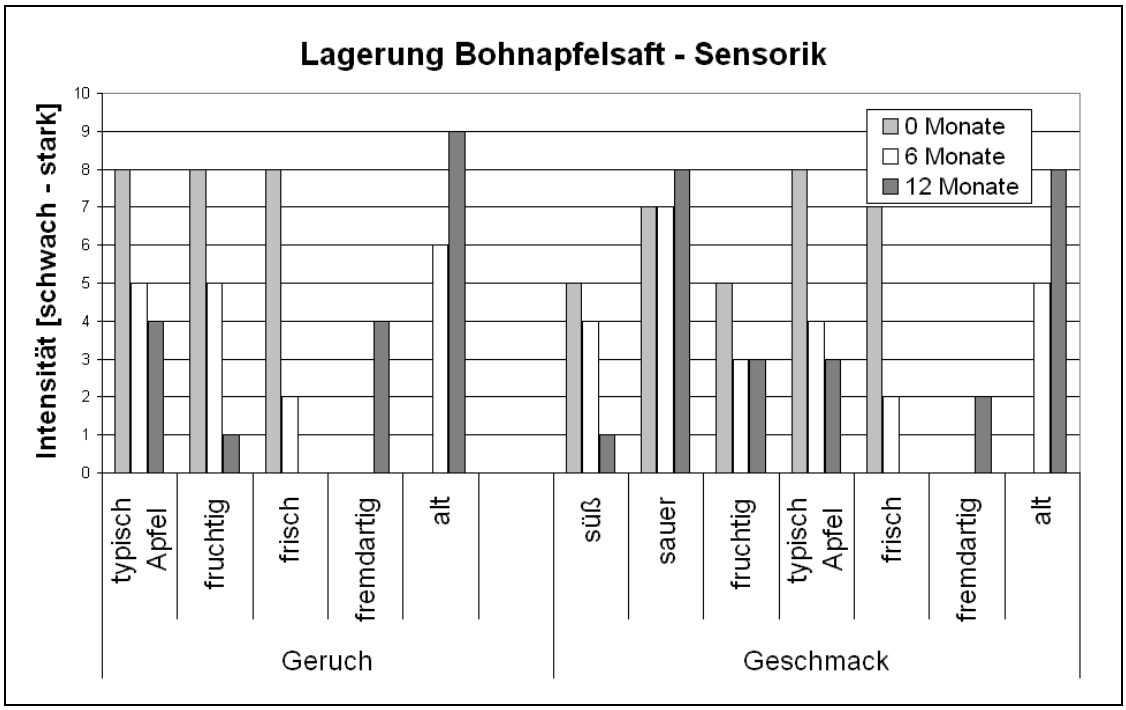



*Abb. 4.44: Veränderung von Geruch und Geschmack des Bohnapfelsaftes während der Lagerung*

Zu Beginn der Studie ist der Bohnapfelsaft in Farbe, Geruch, Geschmack und Harmonie mit 4,5 Punkten nach dem DLG-Schema beurteilt worden. Nach sechs Monaten sind für die Farbe 4,0 und für Geruch, Geschmack und Harmonie 3,5 Punkte vergeben worden. Nach 12 Monaten ist der Saft in der Farbe mit drei Punkten und aufgrund des oxidativen Geruchs und des adstringierenden, oxidativen und unsauberen Geschmacks des Weiteren mit 2,5 Punkten beurteilt worden. Bei einer Lagerstudie von Apfelsäften über neun Monate bei 10 °C, 20 °C und 37 °C sind nur bei der 37 °C-Probe fremdartiger Geruch und Geschmack wahrnehmbar gewesen (Steil et al. 2002a).
Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig die Kombination aus chemischer Analyse und Sensorik zur Beurteilung eines Saftes ist. Nach einem Jahr war der Saft nicht mehr in Ordnung, was ein Mindesthaltbarkeitsdatum von unter einem Jahr für dieses Produkt erforderlich macht.

### 4.5.2 Mehrfruchtsaft

Für den Mehrfruchtsaft ist zuvor aus Säften, die reich an Antioxidantien sind, eine wohlschmeckende Rezeptur erstellt worden. Sie setzt sich aus 60% rotem Traubensaft, 20% Brombeersaft, 10% Sauerkirschsaft und 10% schwarzem Johannisbeersaft zusammen. Die Ausgangswerte für den Saft sind antioxidative Kapazität (TEAC) von 14 mmol/L, Gesamtphenole (Folin-Ciocalteu) von 1472 mg/L und Polyphenole (HPLC) 227 mg/L. Der Monomerindex ist mit 3,8 zu Beginn gering, was darauf zurückzuführen ist, dass der verwendete Traubensaft schon gealtert war.

**Analytik**

Die Einzelwerte der analytischen Charakterisierung während der Lagerung sind in Tabelle 10.21 im Anhang zu finden. An farblosen Polyphenolen sind Epicatechin, Phenolcarbonsäuren (Neochlorogensäure, Caftarsäure, GRP[21], Coutarsäure und Chlorogensäure), Quer-3-glc, Quer-3-gal, und Quer-3-rha analysiert worden, an Anthocyanen Del-3-rut, Cya-3-glucrut, Cya-3-glc und Cya-3-rut.
Der Monomerindex stellt das Verhältnis der monomeren Anthocyane zu den polymeren dar.

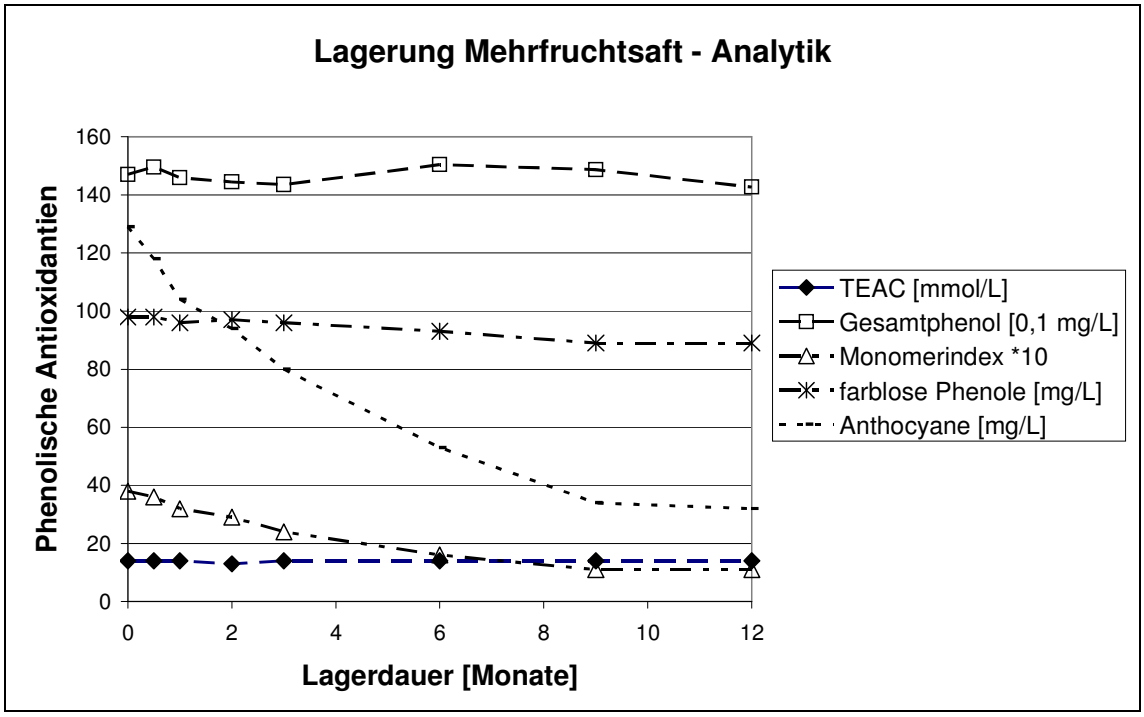



*Abb. 4.45: Veränderung der Gehalte an phenolischen Antioxidantien des Mehrfruchtsaftes während der Lagerung*

Während der Lagerung bleiben TEAC (14 mmol/L), Gesamtphenolgehalte (1427-1504 mg/L nach Folin-Ciocalteu) und Ascorbinsäuregehalte (50-64 mg/L) unverändert (Abb. 4.45). Die Mengen an farblosen Polyphenolen verändern sich kaum. Sie fallen in ihrer Summe innerhalb von 12 Monaten von 98 auf 89 mg/L (91%), wobei Epicatechin- (1-2 mg/L) und Quercetingehalte (6-8 mg/L) gleich bleiben. Die Säuren gehen leicht von 89 auf 82 mg/L zurück. Die Anthocyanmengen nehmen dagegen deutlich von 129 mg/L nach der Füllung auf 32 mg/L (25%) nach einem Jahr Lagerung ab, wie auch aus den HPLC-Chromatogrammen bei 520 nm auf einer Fluofixsäule (Abb. 4.46) ersichtlich ist. Dabei werden die monomeren Anthocyane in polymere umgewandelt, wie die Abnahme des Monomerindex von 3,8 auf 1,1 bestätigt. Dies drückt sich nicht in

[21] Bei dem GRP (Grape Reaction Product) handelt es sich um 2-S-Glutathionyl-Caffeoyl-Weinsäure, die bei der Reaktion des traubeneigenen Glutathion mit dem Chinon der Caftarsäure entsteht.

veränderten TEAC- oder Gesamtphenol (Folin-Ciocalteu)–Werten aus, da auch die Polymeren bei den Summenparametern miterfasst werden. Diese Parameter lassen somit keine Aussage über die Alterung des Produktes zu, wohl aber die monomeren Anthocyane oder der Monomerindex.

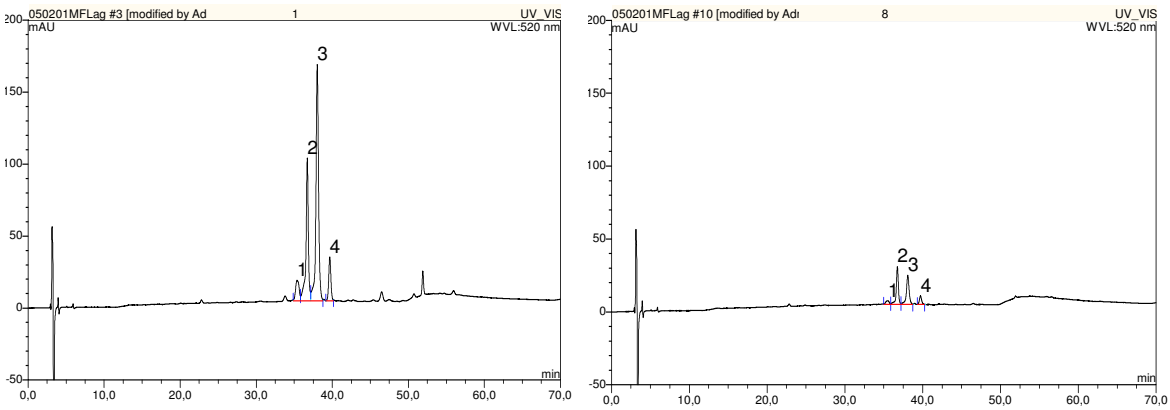



*Abb. 4.46: Chromatogramm (bei 520 nm) des Mehrfruchtsaftes direkt nach der Füllung und nach 12 Monaten Lagerung*

Auch andere Studien in der Literatur haben einen deutlichen Einfluss der Lagerung auf den Anthocyangehalt von Buntsäften gezeigt. Die Herstellung eines Holundernektars hat - hauptsächlich in Abhängigkeit von der Temperatur - zu Verlusten von -3,4% durch Schönung und Filtration, -4% durch die Konzentrierung und -10,8% durch die Lagerung des Halbkonzentrates bzw. -16,6% durch die Lagerung des ausgemischten Nektars geführt (Eder 1996 a). Bei Lagerung von Johannisbeernektar über 6 Monaten bei 20 °C im Dunkeln ist eine Abnahme der Anthocyangehalte um über 50% festgestellt worden (Iversen 1999). Der Abbau der Anthocyane bei der Lagerung von Johannisbeerkonzentraten im Dunkeln ist einer Kinetik 1. Ordnung gefolgt und war von Lagertemperatur und –dauer abhängig (Eder 1996). Eine Lagerung von Erdbeer-, Johannisbeer- und Aroniasäften bei 22 °C im Dunkeln hat zu sehr schnellen Veränderung der Anthocyanen innerhalb von 2 Wochen geführt, wobei Aronia am stabilsten war. Bei Johannisbeere und Aronia haben die Polymergehalte innerhalb eines Jahres auf 60 bis 70% des Gesamtanteils zugenommen und die Dimere sind nur auf 20 bis 30% gestiegen, während bei Erdbeeren schon innerhalb von 180 Tagen nur noch 3 bis 5% an Monomeren vorhanden sind (Zajyc 1996).

**Sensorik**

Der Farbeindruck des Mehrfruchtsaftes liegt zwischen *rot* und *rotbraun*, mit einer leichten Verstärkung des Braunen nach 12 Monaten[22]. Die Farbintensität ist gleich bleibend stark. In dunklen Säften ist eine Zunahme der Bräunung schlechter erkennbar

[22] Die analytischen Farbwerte mittels L*a*b-System sind Tab. 10.21 des Anhangs zu entnehmen.

und wie auch bei Rehfeldt et al. (2003) mit schwarzen Johannisbeersäften haben die Farbwerte während der Lagerung keine einheitlichen Veränderungen gezeigt.
Beim Geruch nehmen „fruchtig“ und „aromatisch“ von *stark* nach sechs Monaten bleibend auf *deutlich* ab. Die „Frische“ sinkt nach sechs Monaten von *stark* auf *fast nicht*. Grüne Noten, Kochton oder Fremdartigkeit treten bei keiner Probe auf. Nach sechs und 12 Monaten riecht die Probe *deutlich* „alt“ (Abb. 4.47).

Die Proben schmecken *deutlich* süß. Die Säure geht von *stark* zu Beginn nach sechs Monaten auf *deutlich* zurück. Die „Fruchtigkeit“ nimmt von *stark* zu Beginn langsam nach *deutlich* zum Ende ab. Die „Frische“, die zu Beginn stark ausgeprägt ist, ist nach sechs Monaten noch schwach vorhanden, nach 12 Monaten fehlt sie völlig. Fremdartigkeit oder Kochton treten in keiner Probe auf. Nach sechs Monaten schmeckt die Probe *deutlich* „alt“, nach 12 Monaten *stark*.
Harmonie und Beliebtheit sinken von *sehr stark* zu Beginn über *stark* auf *deutlich* zum Ende der Lagerung.

Nach dem DLG-Schema erhält die Probe zu Beginn der Lagerung in Farbe, Geruch und Geschmack 5 Punkte. Nach sechs Monaten sinken die Werte für Farbe auf 4 und für Geruch und Geschmack auf 4,5. Am Ende der Lagerung nach 12 Monaten ist die Probe mit 3 Punkten für die Farbe und 3,5 Punkten für Geruch und Geschmack beurteilt worden. Der Mehrfruchtsaft hat sich sensorisch also noch gut über die Lagerdauer von 12 Monaten gehalten, auch wenn schon analytisch nach kurzer Zeit ein starker Abfall an Anthocyanen zu messen war. Als Mindesthaltbarkeitsdauer wird ein Jahr bei kühler, dunkler Lagerung empfohlen, da unter diesen Bedingungen der Abbau langsamer vonstatten geht.

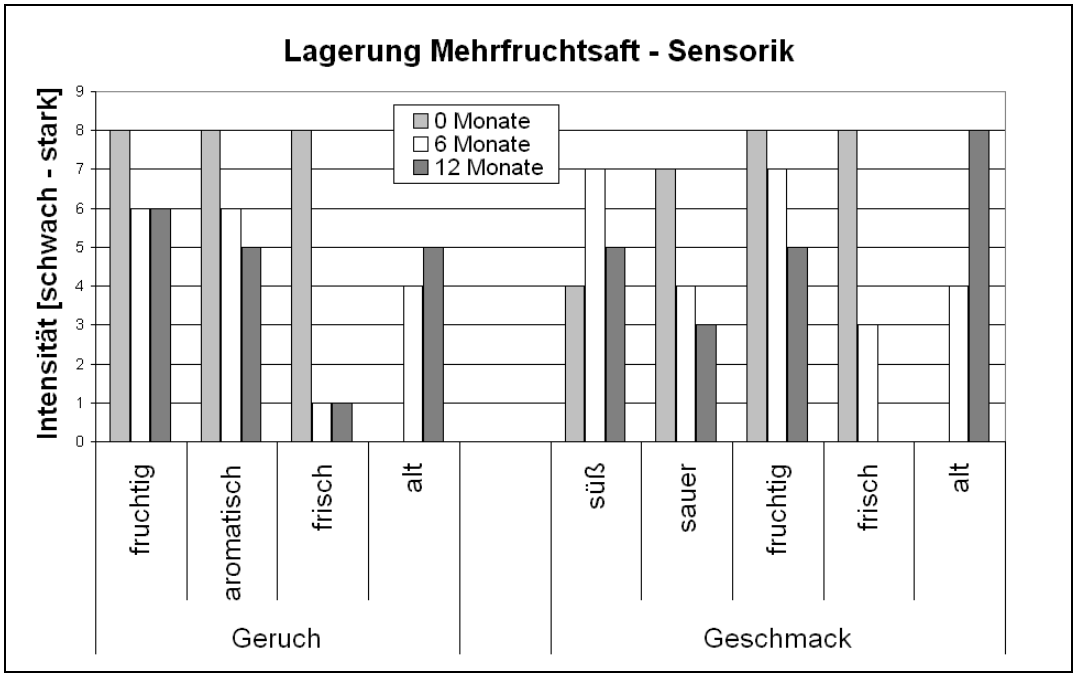



*Abb. 4.47: Veränderung von Geruch und Geschmack des Mehrfruchtsaftes während der Lagerung*

Auch eine Lagerung von schwarzem Johannisbeernektar über ein Jahr bei 30 °C und im Keller ergab eine fehlende Frische und unharmonischen Geschmack nach drei Monaten im Keller und einen unsauberen Geruch nach 8 Monaten (Otto 1984). Bei Raumtemperatur war der Saft schon nach zwei Monaten mit der gleichen Note beurteilt worden wie der im Keller gelagerte nach acht Monaten. Der Vitamin C-Abbau hat bei dem Johannisbeernektar im Keller 18% betragen gegenüber der Abnahme um 53% bei Warmlagerung (Otto 1984). Auch in diesen Versuchen, die noch mit anderen Säften durchgeführt worden sind, ist festgestellt worden, dass chemische Toleranzgrenzen, Vitaminverluste und Farbveränderungen keinesfalls mit den sensorischen Toleranzgrenzen übereinstimmen müssen. Empfohlen wurde als MHD für Johannisbeernektar 12 Monate bei dunkler, kühler Lagerung.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass beim Bohnapfelsaft während der Lagerung nur schwache Veränderungen der Gehalte an phenolischen Antioxidantien auftraten, sich der Saft aber sensorisch (Aussehen, Geruch und Geschmack) schon nach einem halben Jahr Lagerung deutlich verschlechtert hat und nach einem Jahr abgelehnt worden ist. Der Mehrfruchtsaft hingegen zeigt eine starke Abnahme der Anthocyane über die Lagerungsdauer, verliert zwar nach sechs Monaten seine Frische und die Säure im Geschmack, kann aber Fruchtigkeit und Aroma gut über den Lagerzeitraum bewahren und ist noch nach einem Jahr mit 3 von 5 Punkten für die Farbe und 3,5 für Geruch und Geschmack beurteilt worden. So kann nicht allein die Analytik zur Beurteilung von Säften und ihrer Haltbarkeit herangezogen werden. Die Sensorik ist ein wichtiges Instrument, da Lebensmittel vor allem aufgrund ihrer sensorischen Eigenschaften attraktiv für den Verbraucher sind.

# 5 Diskussion

**Frucht- und Sortenauswahl zur Verarbeitung**

Polyphenole sind sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe, denen eine positive gesundheitliche Bedeutung in der menschlichen Ernährung zugemessen wird. Sie sind nicht nur in Obst und Gemüse selbst, sondern auch in ihren Verarbeitungsprodukten wie Säften vorhanden. Es ist zu überlegen, ob es nicht sinnvoller wäre, statt des in den letzten Jahren vorherrschenden Trends zur Nahrungsergänzung oder der Anreicherung von Lebensmitteln, vorhandene Lebensmittel durch geeignete Rohwarenauswahl in ihrer Qualität zu steigern. Zweckmäßig ist es, bei Lebensmitteln wie Apfelsaft zu beginnen, die regelmäßig verzehrt werden. Hier bieten wiederum Mostapfelsorten einen guten Ansatzpunkt als Ausgangsware für die Fruchtsaftproduktion. Die über drei Jahre untersuchten sortenreinen Mostapfelsäfte zeigen sehr hohe Polyphenolgehalte. Sortenrein schmecken sie charakteristisch (wie auch verschiedenen Rebsorten unterschiedliche Weine ergeben), und aufgrund ihrer geschmacklichen Nachhaltigkeit zum Teil ungewohnt für den Verbraucher, der mit Mischsäften vertraut ist. Bei einer sensorischen Untersuchung sortenreiner Tafelobstsäfte (Bolenz und Gierschner 1994) haben die Mischsäfte besser abgeschlossen als die sortenreinen. Jedoch haben auch die sortenreinen Säfte ihre Anhänger gefunden, wie es ebenfalls für Mostapfelsäfte als Nischenprodukt möglich wäre (ähnlich wie beim Wein, der sortenrein verkauft wird). Polyphenolreiche Mostapfelsorten, die extrem sauer oder gerbig sind wie der Spitzenreiter Bittenfelder, können durch Mischung mit anderen Sorten wohlschmeckende, antioxidantienreiche Säfte ergeben. So entstehen qualitativ hochwertige Säfte, die ernährungsphysiologisch zu empfehlen sind. Mostäpfel sind jedoch immer schwieriger zu beziehen, da das Angebot geringer wird. Im Streuobstanbau Deutschlands ist der Behang im Jahr 2004 im Westen überdurchschnittlich und im Osten mit dem Vorjahr vergleichbar gewesen. Aber das vorhandene Potential ist nicht voll ausgeschöpft worden, weil viele Baumbesitzer das Auflesen nicht für lohnenswert halten. Die Rohwarenpreise sind aufgrund von Überhangbeständen an Apfelsaftkonzentrat (ASK) gefallen. So hat der Mostapfelpreis im Jahr 2004 um 15 bis 20 Cent/kg unter dem Stand des Vorjahres gelegen (Ellinger 2004). Die Marktpreise für ASK bilden sich im internationalen Wettbewerb. In allen großen Obstbaugebieten der Welt wird das anfallende Industrieobst zu ASK verarbeitet, das haltbar, lagerfähig und über weite Strecken transportfähig ist. Die zu erwartenden süßen ASK-Mengen (aus China, dem Iran und der Türkei) haben sich im Jahr 2004 gegenüber dem Vorjahr um fast 11% erhöht, während knapp 4% mehr Konzentrate mit mittlerem Säuregehalt (vor allem aus USA, Südeuropa und Ungarn) und über 12% mehr saures ASK (hauptsächlich aus Polen und Deutschland) auf den Markt gekommen sind (Braun 2004). Der Trend geht also zur Verarbeitung von Tafeläpfeln, und auch die Streuobstwiesen, die zudem ökologisch und im Sinne der Naherholung ein wichtiger,

erhaltenswerter Lebensraum sind, werden weniger. Aufpreisinitiativen (z.B. im Hinblick auf ökologische Ware oder die Regionalität) sind die einzige Möglichkeit, jedoch nur für Nischenprodukte geeignet (Rueß 2003). Im Hinblick auf die Qualitätssteigerung des Lebensmittels Apfelsaft sollten vermehrt wieder alte Mostapfelsorten zur Saftgewinnung (mit)eingesetzt werden.

Im Beerenobst steckt ein großes antioxidatives Potential. Es kann als natürliche „Antioxidans-Konzentrate“ bezeichnet werden, da es einen hohen Gehalt an Polyphenolen und oft auch an Vitamin C besitzt (vor allem die schwarze Johannisbeere). Selbst bei einer säurebedingt notwendigen Verdünnung werden bei solchen Produkten immer noch antioxidative Kapazitäten erreicht, die im Bereich von Rotwein liegen (Dietrich 2000). Somit kann Beerenobst sehr gut zu Herstellung qualitativ hochwertiger Mehrfurchtprodukte herangezogen werden. Ein Trend nach Rotfrüchten und exotischen Säften und Nektaren ist erkennbar wie z. B mit Mixzutaten wie Erdbeernektar und Cranberry-Nektar (Brühl 2003).
Auch innerhalb der Beerenobstarten gibt es starke Unterschiede im Gehalt an phenolischen Antioxidantien. Tab. 5.1 fasst die Ergebnisse der untersuchten sortenreinen Säfte und Konzentrate (K) zusammen. Es sind Mittelwert und in Klammern der Wertebereich angegeben.

*Tab. 5.1: Gehalte an phenolische Antioxidantien der untersuchten sortenreinen Säfte und Konzentrate (K, berechnet auf 12 °Brix) (GP = Gesamtpenolgehalte nach Folin-Ciocalteu, PP= Polyphenole, n.b. = nicht bestimmt)*

| Frucht | n | TEAC [mmol/L] | GP [mg/L] | Σ Farbl. PP [mg/L] | Σ Anthocyane [mg/L] |
|---|---|---|---|---|---|
| Tafelapfel | 5 | 3 (1-6) | 500 (300-700) | 102 22-221 | n.b. |
| Mostapfel | 12 | 10 (6-20) | 1200 (800-2200) | 520 (197-1229) | n.b. |
| Erdbeere | 30 | 16 (11-25) | 1600 (1100-2300) | 64 (27-102) | 126 (34-243) |
| Himbeere | 4 | 29 (24-32) | 2700 (2200-3000) | 46 (30-60) | 315 (192-448) |
| Brombeere | 11 | 28 (21-34) | 2700 (1800-3500) | 100 (41-214) | 753 (439-991) |
| Johannis-beere | 27 | 47 (32-60) | 5100 (3200-7200) | n.b. | 1196 (538-2328) |
| Cranberry (K) | 1 | 35 | 3200 | n.b. | 197 |
| Heidelbeere (K) | 1 | 38 | 4300 | n.b. | 1266 |
| Boysenberry (K) | 2 | 50+51 | 4600+5200 | n.b. | 1062+1204 |
| Aronia (K) | 5 | 59 (39-84) | 6300 (4100-8400) | 1047 (754-1500) | 1242 (935-2142) |

Es ist zu erkennen, dass die Beerenobstsäfte reicher an Antioxidantien sind als die Apfelsäfte, wobei die Mostapfelsäfte die Erdbeersäfte in Gesamtphenolgehalt und antioxidativer Kapazität erreichen. Bezogen auf die antioxidativen Kapazitäten lautet die Reihenfolge: Tafelapfel < Mostapfel ≤ Erdbeere < Himbeere = Brombeere < Cranberry < Heidelbeere < Johannisbeere = Boysenberry < Aronia. Die antioxidativen Kapazitäten der Säfte sind zusätzlich in Abb. 5.48 in einem Boxplot dargestellt.

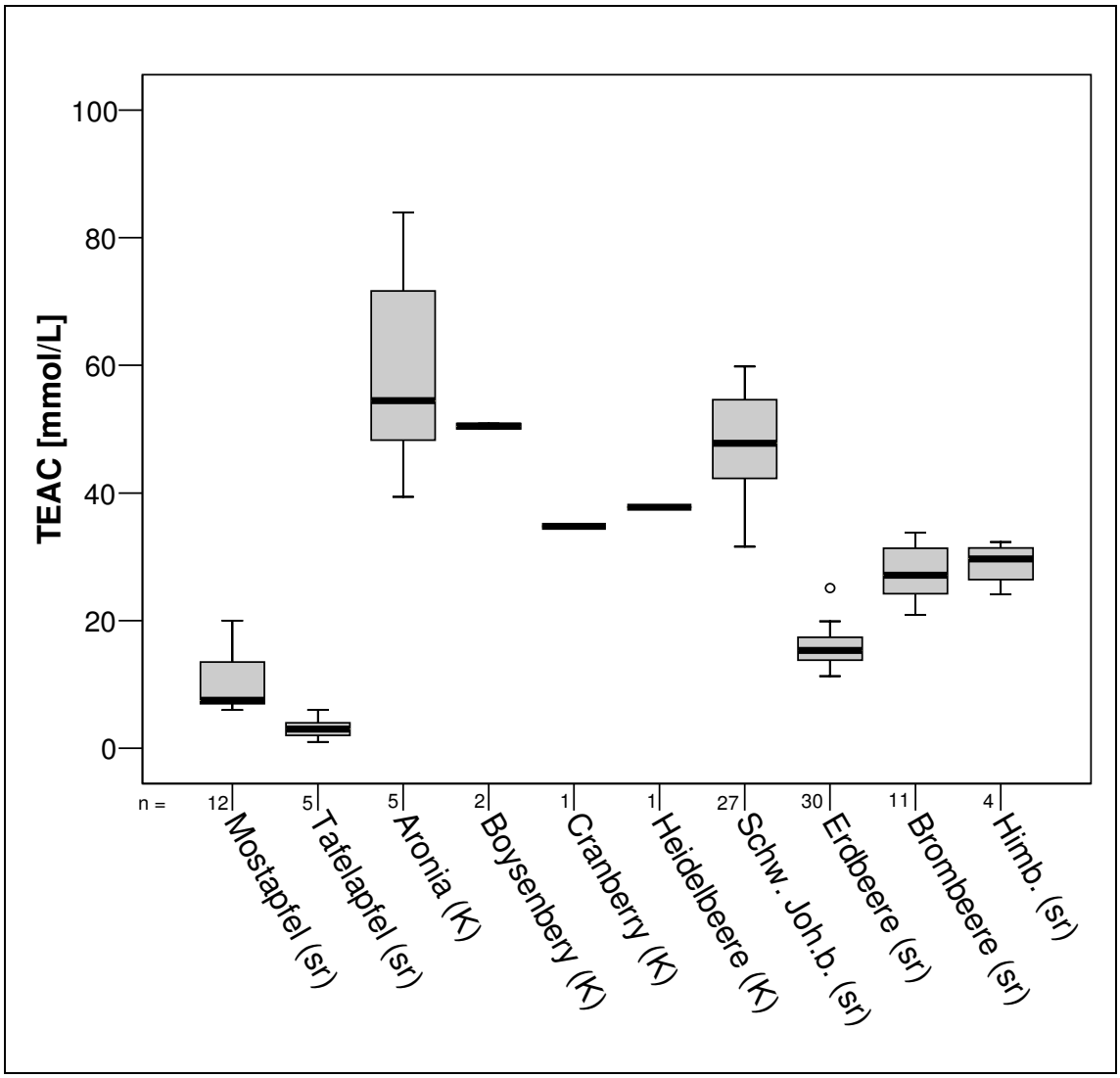



*Abb. 5.48: Antioxidative Kapazitäten der untersuchten sortenreinen Säfte und Konzentrate (berechnet auf 12 °Brix)*

Aronia, Boysenberry, Heidelbeere und Johannisbeere besitzen die höchsten Anthocyangehalte der untersuchten Sorten. Aronia und Mostäpfel haben besonders viele farblose Polyphenole, die als Copigmente zur Stabilisierung der Farbe beitragen könnten. Die farblosen Polyphenole sind nicht bei allen Proben erschöpfend bestimmt worden. Bei einer Untersuchung von industriellen Fruchtsaftkonzentraten (Bermudez-Soto und Tomas-Barberan 2004) hatten Aronia, Holunder und schwarze Johannis-

beere die höchsten Anthocyan-, Flavonol-, Gesamtphenolgehalte (HPLC und Folin-Ciocalteu) und antioxidativen Kapazitäten. Aronia besitzt darüber hinaus auch die höchsten Hydroxyzimtsäure und Flavanolgehalte. Erdbeere und Himbeere enthalten Ellagsäurederivate und rote Traube, rote Johannisbeere und Kirsche nach Aronia die meisten Flavanole (Bermudez-Soto und Tomas-Barberan 2004).

Ein Schwerpunkt beim Beerenobstscreening lag in der Untersuchung der Ellagsäurederivate. Sie kommen in den Beeren sowohl frei als auch glycosidisch gebunden als auch in Form von Ellagtanninen vor. Letztere werden nach Hydrolyse als Gesamtellagsäure zusammen mit den anderen Formen erfasst. Zur Bestimmung in den Früchten des Erdbeer- und Himbeerscreenings sind erfolgreich routinefähige Extraktions- und Analysemethoden entwickelt worden. Die Gesamtellagsäuregehalte betragen bei Erdbeeren bis zu 0,5 g/kg, bei Himbeeren bis fast 3 g/kg, was bisherige Befunde deutlich übertrifft. Auch den Ellagtanninen wird ein antioxidativer und antikanzerogener Effekt in der Nahrung zugeschrieben. Als Wirkort wird der Gastrointestinaltrakt vermutet. Aufgrund des schlechten Übergangs der Ellagsäuren in den Saft wird die Verwendung von Erdbeeren und Himbeeren als Püree empfohlen.

**Verarbeitung**

Die antioxidative Qualität des Saftes ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Rohwaren und Sorten sind entscheidende Einflussfaktoren auf das antioxidative Potential von Apfel- und Beerenobst, gefolgt von der Verarbeitung und Lagerung (Dietrich 2000). Dabei kann die Verfahrenstechnik das fruchteigene Potential nur möglichst erhalten, aber nicht steigern, was die Wichtigkeit der gewählten Rohware noch einmal unterstreicht.

*Maische-Saft*

Äpfel reagieren aufgrund der unterschiedlichen Polyphenolstruktur empfindlicher auf die Verarbeitung als die meisten Beerenobstarten. In allen Fällen ist die Oxidation der Polyphenole kritisch und muss durch Optimierung der Verfahrenstechnik minimiert werden. Auch das Problem des Übergangs der Polyphenole von der Maische in den Saft ist bei Äpfeln größer als bei Beerenfrüchten (Dietrich 2000).

Für das Verständnis der Verarbeitungsverluste ist der Vergleich der Polyphenolgehalte in den verschiedenen Apfelgewebezonen mit den aus ihnen her gestellten Säften grundlegend. Gerade die schlecht wasserlöslichen Dihydrochalkone und Quercetine, die wie in dieser Arbeit gezeigt, überwiegend in Kerngehäuse und Schale der Äpfel vorkommen, gehen schlecht in den Saft über. Dagegen unterliegen Flavanole und Phenolcarbonsäuren, die in allen Gewebeteilen vorkommen, Reduzierungen durch Oxidation. Anhand zahlreicher Verarbeitungsstudien sind Schwachpunkte der Verarbeitung, in denen Polyphenole verloren gehen, eingehend untersucht worden. So ist gezeigt worden, dass die Maischestandzeit vor dem Entsaften möglichst kurz gehalten werden sollte. Eine Inaktivierung der Enzyme (PPO) durch eine zusätzliche

KZE direkt nach dem Entsaften unterbindet den Abbau der Procyanidine B1 und B2 und Chlorogensäure im Verlauf der Saftstandzeit, allerdings auch die Freisetzung von Phloridzin und Quercetin wie es beim Kontrollsaft zu sehen ist. So führen Prozesse zur Erhöhung des Transfers der ersten beiden Gruppen wie eine längere Maischestandzeit zu einem Verlust der letzteren. Maßnahmen zum Schutz vor Oxidation wie eine zusätzliche KZE des Saftes nach dem Pressen gehen zu Lasten der Extraktion von Dihydrochalkonen und Quercetinen. Es gelingt nicht, alle Polyphenole des Apfels in den Saft zu überführen. Ein großer Teil bleibt im Trester zurück. Spanos et al. (1990) haben den Einfluss von direkter Pressung und Diffusionsextraktion bei verschiedenen Temperaturen auf den Gehalt an Polyphenolen von Red Delicious Äpfeln untersucht. Sie haben von einem drei- bis fünffachen Anstieg an Catechin-, Epicatechin- und Phloridzingehalten, einen fast zweifachen Anstieg an Chlorogensäure und eine Erhöhung von 0 auf 38 mg/L der Quercetingehalte durch Diffusionsextraktion bei 73 °C berichtet. Die erhöhten Temperaturen der Diffusionsextraktion inaktivieren die PPO, wodurch sich kaum Oxidationsprodukte bilden. Aber eine Abweichung im Aroma und Geschmack sowie eine größere Neigung zur Bräunung können auftreten (von Haug und Gierschner 1979).

*Nachextraktion*

Eine Steigerung des Polyphenolgehaltes kann durch Nachextraktion erreicht werden. Im Apfeltrester bleiben viele Polyphenole nach dem Pressen zurück. Er ist als Quelle für Polyphenole vielfach untersucht worden (Lu and Foo 1997, Schieber et al. 2001a, Will et al. 2000). Versuche zur Steigerung des Polyphenolgehaltes durch alkoholische Extraktion des Tresters und Anreicherung des Saftes mit dem Extrakt sind erfolgreich durchgeführt worden (van der Sluis et al. 2004).

Manche Substanzgruppen wie z.B. die Dihydrochalkone und Quercetinen benötigen mehr Zeit für die Freisetzung. Eine zweite Pressung des aufgeschlämmten Tresters, wie es z.B. bei Johannisbeeren üblich ist, bringt eine deutliche Steigerung an Dihydrochalkonen und Quercetinen in den Saft, auch wenn Wasser zur Extraktion verwendet wird. Die Verwendung von Wasser als Extraktionsmittel erleichtert die Weiterverarbeitung, da es bei der Konzentrierung entfernt wird. Es konnte gezeigt werden, dass der zusätzliche Einsatz einer Supratonmaschine keinen deutlichen Vorteil bei der Nachextraktion bringt. Der Nachextraktsaft kann, wie im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden ist, auch zur Steigerung der Qualität eines einfachen Apfelsaftes in Zugaben von 10 bis 15% eingesetzt werden.

*Ganzfruchtprodukt*

Der beste Übergang von Polyphenolen in den Saft wird jedoch durch die Herstellung eines Ganzfruchtproduktes erzielt, wie schon von Stüssi und Höhn (1996) vorgeschlagen worden ist. In der vorliegenden Arbeit ist ein Apfelpüree hergestellt und zur Trinkbarkeit auf Nektarstärke verdünnt worden. Noch im 50%igen Nektar waren so viele Polyphenole vorhanden wie in einem 100%-Saft aus gleicher Ware. Durch Verdünnen mit Saft anstelle von Wasser können die Gehalte an phenolischen Antioxidantien noch weiter gesteigert werden. Während Säfte nur in Wasser lösliche

Obstbestandteile enthalten, ist in Pürees dagegen die gesamte Trockensubstanz der Frucht nur vermindert durch die Abfälle des Passierens vorhanden. Schon vor 20 Jahren sind Pürees zur Herstellung von „Fruchtfleischhaltigen Nektaren“ empfohlen worden, da sie „Flüssiges Obst“ darstellen und wertvollere Produkte liefern können (Possmann und Sprinz 1986). Eine Schwierigkeit bei der Herstellung von Nektaren besteht darin, eine stabile Suspension zu erreichen und eine Ausscheidung von Saft und Absetzen von Fruchtfleisch zu verhindern. Denn physikalisch sind die Pürees Suspensionen von Fruchtfleisch im Saft. Versuche mit Nektaren aus Püree und Apfelsaft haben zu einer Stabilität von maximal 4 Wochen geführt (Stüssi und Höhn 1996). Mit dem im Rahmen dieses Versuches hergestellten Pürees konnte eine Stabilität über mehrere Monate erreicht werden. Pürees werden in der Fruchtsaft-industrie schon bei exotischen Früchten wie Bananen und Pfirsich für Mehrfruchtprodukte eingesetzt. Im Hinblick auf die Steigerung der Gehalte an phenolischen Antioxidantien in Fruchtsäften und Nektaren sollten auch andere Rohwaren wie z.B. Äpfel als Püree für wertvolle Produkte verwendet werden.

**Lagerung**

Als Basis der ernährungsphysiologischen Versuche, in denen Fruchtsäfte unterschiedlichen Alters in einer Humanstudie verabreicht werden sollten, ist die Veränderung der Polyphenole bei Apfelsaft und beerenobstreichem Mehrfruchtsaft untersucht worden. Die Säfte reagieren sehr unterschiedlich, was die Wichtigkeit von analytischen und sensorischen Untersuchungen in Kombination zeigt. Während der untersuchte Bohnapfelsaft sich analytisch über die Lagerzeit von einem Jahr kaum verändert hat, haben die Anthocyane des Mehrfruchtsaftes (Traube, Brombeere, Sauerkirsche, schwarze Johannisbeere, 100% Fruchtgehalt) schon im ersten Lager-monat deutlich abgenommen. Dagegen hat sich der Bohnapfelsaft sensorisch (Aussehen, Geruch und Geschmack) schon nach einem halben Jahr Lagerung deutlich verschlechtert bis hin zur Ablehnung nach 1 Jahr. Der Mehrfruchtsaft hat zwar nach 6 Monaten seine Frische und die Säure im Geschmack verloren, konnte aber Fruchtigkeit und Aroma gut über den Lagerzeitraum bewahren.
Die Lagerung spielt auch eine große Rolle bei der Herstellung von Fruchtsaftkonzentraten. Bislang ist über große Verluste durch die Hitzebehandlung berichtet worden (Mikkelsen und Poll 2002, Rechner 2000). Es steht jedoch nicht der Verlust durch die Konzentrierung im Vordergrund. Die stärksten Reduktionen der Anthocyanmengen in Buntsäften treten bei der betriebsbedingt unvermeidlichen Lagerung der Säfte auf. Der nachfolgende Konzentrierungsschritt vermindert die Anthocyangehalte kaum, wie die an drei unterschiedlichen Buntsäften (Holunder, Johannisbeere und Aronia) durchgeführten Verarbeitungsstudien gezeigt haben.

Anthocyanverluste während der Lagerung spielen bei Fruchtsäften eine große Rolle. Studien belegen den starken Einfluss von Licht auf den Abbau der Antioxidantien. Die Abnahmen an antioxidativer Kapazität und Gesamtphenolen von Fruchtsäften sind bei einer Lagerung in Braunglas deutlich geringer als bei Lagerung in Weißglas (Netzel et

al. 2003b). Die Reduktion der Farbstoffe in Weißglasflaschen ist sechsmal stärker als in Braunglasflaschen und in Braunglasflaschen unter Lichteinfluss doppelt so stark wie in Braunglasflaschen im Dunkeln (Krämer-Schafhalter et al. 1996). Eine dunkle Verpackung für Fruchtsäfte ist für den Qualitätserhalt der Fruchtsäfte von Vorteil. Allerdings bringt sie die Farbe der Produkte im Supermarktregal nicht zur Geltung. Bei der (industriellen) Aufbewahrung von Säften liegen die Reaktionspartner weiter von einander entfernt als bei Konzentraten vor. Allerdings werden Konzentrate üblicherweise bei -18 °C gelagert und Direktsäfte bei -1°C. Die Herstellung von Konzentraten ist im Rahmen der begrenzten Lagerkapazität unumgänglich, um das ganze Jahr über frisch abgefüllte Fruchtsäfte anbieten zu können. Weitere Studien im Bereich der Lagerung von Buntsäften und die Veränderung ihres Anthocyangehaltes in Abhängigkeit von der Frucht und Temperatur sind nötig, um die bei der Lagerung auftretenden Verluste zu minimieren. Da Anthocyane als wertgebende Bestandteile eines Fruchtsaftes angesehen werden können, ist das Mindesthaltbarkeitsdatum von vielen Fruchtsäften zu überdenken (Otto 1984, Rehfeldt et al. 2003).
In diesem Zusammenhang sind auch Copigmentierungseffekte von Bedeutung. Die Anreicherung von Beerensäften mit Phenolsäuren verbessert und stabilisiert ihre Farbe. So ist die Farbverbesserung sehr intensiv bei Erdbeer- und Himbeersäften und effektiv bei Preiselbeer- und Cranberrysäften (Rein und Heinonen 2004). Am meisten verstärkt Sinapinsäure die Farbe von Erdbeersaft und Ferula- und Sinapisäure die Farbe von Himbeersaft. Durch Zugabe von einfachen Hydroxyzimtsäuren sind neue Substanzen gebildet worden, während Rosmarinsäure intramolekular die Farbe stabilisiert hat (Rein und Heinonen 2004). Der Abbau von Anthocyanen und Ascorbinsäure folgt einer Reaktion 1. Ordnung (Eder 1996, 1996a, Iversen 1999). Durch Copigmentierung wird weniger Ascorbinsäure in Dehydroascorbinsäure umgewandelt. In Abwesenheit von Ascorbinsäure verändert die Copigmentierung die Anthocyane nicht, aber in Anwesenheit führt sie zur Verbesserung (Brenes et al. 2005). Cofaktoren können somit genutzt werden, um den Abbau von Pigmenten und Vitaminen zu reduzieren. Es sollte im Rahmen weiterer Projekte erforscht werden, welche in Fruchtsäften vorkommenden farblosen Polyphenole besonders effektiv zur Stabilisierung verschiedener Fruchtsäfte eingesetzt werden können. Mit diesem Wissen können dann für Mehrfruchtsäfte gezielt Mischungen mit Säften ausprobiert werden, die viele dieser Copigmente besitzen, um so Produkte mit verbesserter Lagerfähigkeit bzw. Qualität zu erhalten.

**Getränkeentwicklung**

Auf der Basis von polyphenolreichen Säften lassen sich funktionelle Getränke herstellen, die ohne Zusätze auskommen und mit Rotwein konkurrieren können, wie z.B. das Antioxidansgetränk von Dietrich (2000) mit 30% weißem Traubensaft, 25% schwarzem Johannisbeersaft, 15% Sauerkirschsaft, 15% Holundersaft, 10% Brombeersaft, 5% Aroniasaft oder der in dieser Arbeit hergestellte Mehrfruchtsaft aus 60% rotem Traubensaft, 20% Brombeersaft, 10% Sauerkirschsaft und 10% schwarzem Johannisbeersaft. Die einzelnen verwendeten Säfte müssen möglichst frisch sein, was eine zügige Verarbeitung und einen ausreichenden Oxidationsschutz erfordert. Bei der

Mischung von Mehrfruchtsäften ist neben dem Preis der einzelnen Komponenten die Harmonie des Gesamtproduktes, wie ein ausgeglichenes Zucker-Säure-Verhältnis, zu beachten.
Die aus solchen Mischungen entstehenden Mehrfruchtsäfte sind durchaus als „Wellnessgetränke“ anzusehen, da sie einen hohen gesundheitlichen Nutzen haben.
Der Markt der Wellnessgetränke ist immer noch stark am Wachsen und hat im Jahr 2003 um 58% im Vergleich zum Vorjahr zugenommen. Dagegen sind vom Verbrauch her Säfte nur um 6% gestiegen, Nektare um 9% gefallen und Fruchtsaftgetränke haben (aufgrund der Pfandregelung) um 36% zugenommen (Brühl 2003). Außerdem sind Mehrfruchtsäfte natürliche Produkte, die ohne Anreicherung mit künstlichen Stoffen auskommen. Nach Krämer und Stoll (2003) gibt es neben dem starken Trend zu Wellness und Gesundheit - dessen Wert die Autoren allerdings mit Supplementierung durch Produkte ihrer Firma erreichen wollen – den sogenannten Retrotrend. Durch die Reizüberflutung mit ständig neuen Produkten ist es nach ihrer Aussage zu einer Rückbesinnung auf traditionelle, vertraute Produkte gekommen - bei ungebrochener Lust auf Abwechslung und Innovation. Sie erklären damit den Erfolg des Verkaufs von trinkfertiger Apfelsaftschorle, die das Altbewährte in bequemer Form neu anbietet. Ein großes Potential sehen sie in roten Früchten, da auch der Verkauf von roten Schorlen (vor allem Cassis, Waldfrucht, Kirsch) gestiegen ist. Buntsäfte bieten eine attraktive Farbe und sind von ihrem Polyphenolgehalt her als gesund anzusehen. Allerdings dominiert allein der Preis die Kaufentscheidung, wenn das gewisse Plus fehlt. Deshalb muss der Zusatznutzen für die Verbraucher leicht erkennbar sein und entsprechend beworben werden (Krämer und Stoll 2003). Statt den Zusatznutzen von künstlich zugesetzten Substanzen zu bewerben, sollten die natürlich im Saft vorhanden Substanzen stärker herausgestellt werden. Die Bioverfügbarkeit von Polyphenole aus Fruchtsäften konnte nachgewiesen (Bitsch et al. 2001, Netzel et al. 2002) und positive Wirkungen können somit im Stoffwechsel erwartet werden.

# 6 Zusammenfassung

Da Polyphenole als gesund angesehen werden, ist es das Ziel dieser Arbeit, herauszufinden, wie ihre Gehalte in Fruchtsäften erhöht werden können. Dies beinhaltet das Auffinden polyphenolreicher Apfel- und Beerenobstsorten als geeignete Rohware. Gleichzeitig entsteht dabei ein Datensatz über sortenreine Apfel- und Beerenobstsäfte, der die RSK-Werte ergänzt. Nach der Rohwarenauswahl sind Wege zur Minimierung von Verarbeitungsverlusten durch gezielte Studien zur Qualitätssteigerung des Endproduktes Fruchtsaft wichtig.

Die untersuchten sortenreinen Mostapfelsäfte aus drei Jahrgängen zeigen sehr hohe Gesamtphenolgehalte (GP) von 822 bis 2161 mg/L (Folin-Ciocalteu) bzw. 197 bis 1229 mg/L (HPLC) und antioxidative Kapazitäten (aK) von 6 bis 20 mmol Trolox/L, die die Gehalte von Tafeläpfeln (316 bis 736 mg/L Folin-Ciocalteu, 22 bis 221 mg/L HPLC und 1 bis 6 mmol Trolox/L) übersteigen. Sorten wie Bittenfelder und Weißer Trierer Weinapfel erreichen aK von Rotwein. Polyphenolreiche Mostapfelsorten, die extrem sauer oder gerbig sind, wie der Spitzenreiter Bittenfelder, können durch Mischung mit anderen Sorten wohlschmeckende, antioxidantienreiche Säfte ergeben. Dem Trend einer Verwendung von immer mehr Tafeläpfeln zu Lasten der Mostäpfel sollte im Hinblick auf die Qualitätssteigerung von Apfelsaft entgegengewirkt werden.
Im Beerenscreening sind polyphenolreiche Beerenobstsorten gefunden worden. Erdbeersäfte besitzen GP (Folin-Ciocalteu) von 1061 bis 2327 mg/L und aK von 11 bis 25 mmol Trolox/L. Florence, Ventana, Elsanta und Honeoye sind Beispiele für antioxidantienreiche Sorten. Besonders reich an monomeren Polyphenolen ist mit über 300 mg/L die Sorte Honeoye. Beim Brombeerscreening liegen bei den Säften mit aK von 21 bis 34 mmol Trolox/L und GP von 1847 bis 3503 mg/L (Folin-Ciocalteu) in beiden Jahrgängen die Sorten Loch Ness und Navaho, die gleichzeitig über 1 g/L an monomeren Polyphenolen enthalten, an der Spitze. Die Säfte der vier untersuchten Himbeersorten liegen in ihren aK im Bereich der Brombeeren, enthalten jedoch nur 322 bis 403 mg/L GP (HPLC). Beim Johannisbeersortenscreening sind GP (Folin-Ciocalteu) von 3200 bis 7156 mg/L, aK von 32 bis 60 mmol Trolox/L und Anthocyangehalte von 538 bis 2328 mg/L in den Säften analysiert worden. Die Sorten Foxendown, PC 96 und Ben Tirran sind besonders reich an phenolischen Antioxidantien. Von den untersuchten Konzentraten hatten Aronia und Boysenberry die höchsten aK gefolgt von Heidelbeere und Cranberry. Das Screening hat das hohe antioxidative Potential dieser Konzentrate gezeigt und sollte mit größerer Probenzahl fortgesetzt werden. Ebenso ist eine Fortsetzung des Beerenscreenings über mehrere Jahrgänge und aus verschiedenen Anbaugebieten zu empfehlen, um neue oder noch nicht untersuchte Arten einordnen zu können.
Zur Bestimmung von sowohl freier als auch glycosidisch gebundener und gesamter Ellagsäure (nach Hydrolyse) sind erfolgreich Extraktions- und Analysemethoden

entwickelt worden. Erdbeeren enthalten 4 bis 24 mg/kg FM freie Ellagsäure und Himbeeren 210 bis 543 mg/kg FM. An Gesamtellagsäure enthalten Erdbeeren bis zu 0,5 g/kg, Himbeeren bis zu fast 3 g/kg, was bisher in der Literatur beschriebene Gehalte bei Himbeeren deutlich übersteigt (de Ancos et al. 2000, Häkkinen et al. 2000a). Die Verwendung von Erdbeeren und Himbeere in der Getränkeherstellung wird als Püree empfohlen, da die Ellagsäuren schlecht in den Saft übergehen.

Die Aufteilung der Äpfel in die Gewebezonen hat ergeben, dass die Quercetine fast ausschließlich in der Schale vorhanden sind und die Dihydrochalkone größtenteils im Kerngehäuse. Die Phenolcarbonsäuren kommen ebenso wie die Flavanole in allen Gewebezonen vor, erstere hauptsächlich im Kerngehäuse und letztere in Schale und Kerngehäuse. Gerade die schlecht wasserlöslichen Dihydrochalkone und Quercetine, die an den festen Bestandteilen der Frucht sitzen, gehen schlecht in den Saft über (0-14% an Quercetinen bzw. 14-72% an Dihydrochalkonen im Saft).
Probleme bei der Probenahme und Extraktion während Apfelverarbeitungsstudien sind erkannt und behoben worden. Die durchgeführten Verarbeitungsstudien haben ergeben, dass Prozesse zur Erhöhung des Transfers von Dihydrochalkonen und Quercetinen wie etwa eine längere Maischestandzeit zu einem Verlust von Flavanolen und Phenolcarbonsäuren führen. Dagegen verhindern Maßnahmen zum Schutz vor Oxidation, wie eine zusätzliche KZE des Saftes nach dem Pressen, die Extraktion der Dihydrochalkone und Quercetine. Eine Steigerung des Polyphenolgehaltes kann jedoch durch eine Nachextraktion erreicht werden, wobei die Supratonmaschine keinen Vorteil bringt. Im B-Saft wird bis zu der 2,4fachen Menge des Gehaltes an Dihydrochalkonen und die doppelte bis fünffache Menge des Quercetingehaltes des A-Saftes nachextrahiert. Zu einer Nachextraktion, wie sie z.B. bei Johannisbeersaft in der Industrie gängige Praxis ist, wird deshalb auch bei der Apfelsaftherstellung geraten. Dieser Nachextraktsaft von polyphenolreichen Sorten kann darüber hinaus zur Qualitätssteigerung von einfacheren (Tafel)Apfelsäften in Zugaben von 10 bis 15% eingesetzt werden. Die besten Ergebnisse des Übergangs der Polyphenole von der Frucht in das Getränk konnten bei der Herstellung eines Ganzfruchtproduktes erzielt werden. Selbst nach Verdünnung auf Nektarstärke sind mehr Polyphenole im Getränk enthalten als in einem vergleichbaren Saft. Die Herstellung von Ganzfruchtprodukten anstelle der klassischen Saftherstellung sollte weiter untersucht werden und auf auch Produkte wie Äpfel, bei denen sie bislang unüblich ist, ausgedehnt werden.

Bei Buntsäften festgestellte Verluste an Anthocyanen sind durch die Lagerung stärker beeinflusst als durch die Konzentrierung. Eine weitere Erforschung der Copigmentierungseffekte ist wichtig zur Erhöhung der Lagerfähigkeit bzw. des Qualitätserhalts von Säften und Konzentraten.
Bohnapfelsaft und Mehrfruchtsaft verhalten sich während der Lagerung über ein Jahr hinweg sehr unterschiedlich. Während der untersuchte Bohnapfelsaft sich analytisch kaum über die Lagerzeit verändert, nehmen die Anthocyane des Mehrfruchtsaftes schon im ersten Lagermonat deutlich ab. Dagegen verschlechtert sich der Bohnapfelsaft sensorisch schon nach einem halben Jahr deutlich und ist nach einem

Jahr abgelehnt worden, während der Mehrfruchtsaft noch geschmeckt hat. Daher ist es sinnvoll, nicht nur die Analytik zur Beurteilung von Säften und ihrer Haltbarkeit heranzuziehen: Die Sensorik sollte bei solchen Studien immer einbezogen werden.

Aus polyphenolreichen Säften hergestellte Mehrfruchtsäfte (100% Saft) können als „Wellnessgetränke“ angesehen werden, da sie einen hohen gesundheitlichen Nutzen haben. Neue Rezepturen mit phenolreichen Ausgangssäften und optimierter Verarbeitung sollten weiter entwickelt werden.

# 7 Summary

Polyphenols are important secondary plant metabolites which are considered beneficial to health. Aim of this study was to examine how to increase the content of polyphenols in fruit juices. The most appropriate cultivars of apples and berries, rich in polyphenols, had to be found as raw material for juice processing. Additionally, a way to minimize the decrease of polyphenols during processing was developed in further studies.

The analyzed cider apple juice of three harvesting years show very high total phenolic contents from 822 to 2161 mg/L (Folin-Ciocalteu) respectively 197 to 1229 mg/L (HPLC) and total antioxidant capacities from 6 to 20 mmol trolox/L. They exceed the amounts of table apple juice (316 to 736 mg/L Folin-Ciocalteu, 22 to 221 mg/L HPLC and 1 to 6 mmol trolox/L) by far. Cultivars like Bittenfelder or Weißer Trierer Weinapfel reach antioxidant capacities of red wine. Varieties rich in polyphenols, being extremely sour or bitter like Bittenfelder, can give good-tasting antioxidant-rich juices by mixturing with other cultivars. The trend in raw materials goes towards more and more table apples and away from cider apples. This should be reversed to increase the quality of apple juice.
During two years screening, berry varieties rich in polyphenols were found. Strawberry juices contain total phenolics (Folin-Ciocalteu) from 1061 to 2327 mg/L and antioxidant capacities from 11 to 25 mmol trolox/L. Florence, Ventana, Elsanta and Honeoye are examples for cultivars rich in antioxidants. Especially rich in monomeric polyphenol contents is the variety Honeoye with over 300 mg/L. Blackberry juices show antioxidant capacities from 21 to 34 mmol trolox/L and total phenolic contents from 1847 to 3503 mg/L (Folin-Ciocalteu). In both harvesting years, the cultivars Loch Ness and Navaho, which contain over 1 g/L monomeric polyphenols, had the highest level. Four analyzed juices of raspberry varieties were in the same rank as blackberry with regard to the antioxidant capacity, but only contain 322 to 403 mg/L monomeric polyphenols. Black currant juices reach total phenolic contents (Folin-Ciocalteu) from 3200 to 7156 g/L, antioxidant capacities from 32 to 60 mmol trolox/L and antocyanins from 538 to 2328 mg/L. The cultivars Foxendown, PC 96 and Ben Tirran are especially rich in polyphenolic antioxidants. Aronia and boysenberry have the highest antioxidant capacity of the analyzed industrial fruit juice concentrates, followed by blueberry and cranberry. The screening has shown the antioxidant potential of these concentrates. Further studies should be done with a larger number of samples. Additionally, a continued screening of berry varieties from different cultivating areas for a prolonged period is recommended to integrate cultivars not yet analyzed.
New analytical methods for the determination of free ellagic acid, its glycosides and total ellagic acids (after hydrolysis) have been developed. In stawberries 4 to 24 mg/kg (fresh weight) free ellagic acid and in raspberries 210 to 543 mg/kg have been found. Strawberries contain up to 0,5 g/kg total ellagic acid and raspberries up to nearly 3

g/kg, which is an increase to the so far reported figures (de Ancos et al. 2000, Häkkinen et al. 2000a). The use of strawberries and raspberries is recommended as purees because of the limited transfer of ellagic acids into juice.

The examination of different tissues of apple has shown that flavonols (quercetins) were nearly exclusively localized in the peel zone and dihydrochalcones above all in the core zone. Phenolic acids and flavanoles have been found in all compartments, phenolic acids especially in the core zone and flavanols mainly in the peel and core zone. The transfer of dihydrochalcones and quercetins into the juice is poor (0-14 % of the quercitines and 14-72 % of the dihydrochalcones get into the juices).
Problems concerning sample taking and extraction during processing studies have been revealed and eliminated. Studies have shown that processes intended to increase the transfer of dihyrochalcones and quercetines, like increased extraction time of the mash, lead to a reduction of flavanols and phenolic acids in juice. On the other hand, steps that protect polyphenols from oxidation like an additional short term heating step after pressing reduces the extraction of dihydrochalcones and quercetines. But an enhancement of the polyphenol content can be achieved by an additional extraction step of the juice with no advantage of using a supraton machine. During the second extraction the 2,4 fold amount of the dihydrochalcone content and the 2-5 fold amount of quercetin glycoside contents was extracted, compared to the first extraction. An additional extraction step, as it is already used in black current juice production, can therefore be recommended for apple juice. Additionally, the extraction juices of varieties rich in polyphenols can be used to improve the quality of simple (table)apple juices in doses of 10-15%. The best transfer results of polyphenols into juice could be reached with the production of a whole-fruit-product. Diluted to nectar to make it drinkable, this product contains more polyphenols than a 100%- juice of the same apples. The production of whole-fruit-juices should be further investigated and include products hitherto not as common as apples.

The losses during processing of red juices are higher during storage than during concentration. Further investigation on co-pigmentation effects are important in order to improve shelf- life, respectively the quality of juices and concentrates.
While the Bohnapfel-juice only shows slight analytical changes during the storage period of over one year, the anthocyanins of a juice from different fruits (“Mehrfruchtsaft”) decrease even during the first month of storage. Whereas the Bohnapfel-juice gets less sensory quality (appearance, odour, taste) after half a year and was rejected after one year, the “Mehrfruchtsaft” still tasted good. Sensory evaluation is a very important instrument as the sensory qualities make a food attractive for consumers. Thus, sensory aspects shall be considered along with the chemical parameters with the aim to achieve best-quality beverages.

Mixtures (100% juice) of juices rich in polyphenols could be seen as wellness-beverages, because of their high value to health. New mixtures with juices rich in polyphenols and optimal processing need further investigation.

# 8 Material und Methoden

## 8.1 Photometrische Bestimmungsmethoden

### 8.1.1 Geräte

| | |
|---|---|
| UV-VIS Photometer: | Shimadzu UV-1202 |
| Trübungsphotometer: | Nephla, Dr. Lange (Beobachtungswinkel 90°) |
| Farbmessung: | Minolta CR-A70 (für trübe Proben) |
| | Photometer UNICAM UV 500 (für klare Proben) |
| Vortex | VF2 (Jahnke und Kunkel) |
| Destillationsapparatur | Vapodest, Gerhard |

### 8.1.2 Chemikalien

Entionisiertes Wasser

Gesamtphenol nach Folin-Ciocalteu:
Folin-Ciocalteu-Reagenz (Merck, Darmstadt)
Natriumcarbonat (Merck, Darmstadt), gesättigte Lösung
D(+)-Catechin-Hydrat (Fluka Buchs, Schweiz)

<u>Antioxidative Kapazität</u>:
ABTS (2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)) (Fluka, Buchs, Schweiz)
Di-Kaliumhydrogenphosphat, wasserfrei, p.a. (Merck, Darmstadt)
Kaliumdihydrogenphosphat, rotipuran > 99,5%, p.a. (Carl Roth GmbH, Karlsruhe)
Kaliumpersulfat (Fluka, Buchs, Schweiz)
Trolox® (6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure) (Fluka, Buchs, Schweiz)
PBS-Puffer: 7,14 g Di-Kaliumhydrogenphosphat und 1,23 g Kaliumdihydrogenphosphat werden mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt (pH = 7,2-7,4).
ABTS-Stammlösung: 77 mg ABTS und 13 mg Kaliumpersulfat werden jeweils in PBS-Puffer angelöst und auf 20 ml aufgefüllt. Der Kolben wird mit Alufolie umwickelt und über Nacht im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Monomerindex:
Salzsäure, 5%
Kaliumdisulfit (Merck, Darmstadt), 0,5 M-Lösung

Gesamtcyanide:
Phosphorsäure, 85% p.a. (Carl Roth, Karlsruhe)
NaOH, 4 N
EDTA (Carl Roth, Karlsruhe)
Salzsäure, 38% und 4 N
Pyridin (Merck, Darmstadt)
Chloramin-T (Merck, Darmstadt)
Dimethylbarbitursäure (Merck, Darmstadt)
Kaliumcyanid (Merck, Darmstadt)
Chloramin-T (Merck, Darmstadt), Lösung: 3% in Wasser (m/v)
Dimethylbarbitursäurelösung: 3,658 g 1,3-Dimethylbarbitursäure werden in einem 50 ml-Messkolben nacheinander mit 15 ml Pyridin und mit 3 ml 38% Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die Lösung muss bei 4 °C im Dunkeln aufbewahrt werden.

### 8.1.3 Gesamtphenolgehalt nach Folin-Ciocalteu

Die Gesamtphenole sind photometrisch mit dem Folin-Ciocalteau-Phenolreagenz nach der Methode von Singleton und Rossi (1965), modifiziert nach Ritter (1994) vermessen worden. Die Bestimmung beruht auf der Redoxreaktion der Phenole im alkalischen Milieu mit Wolframat und Molybdat zu einem blauen Farbkomplex. Die Berechnung ist anhand einer Kalibriergeraden der Bezugssubstanz (+)-Catechin, die bis 1000 mg/l linear ist ($R^2$=0,9986), erfolgt.

Durchführung:
7,5 ml entionisiertes Wasser sind mit 1 ml Probe und 0,5 ml Folin-Ciocalteu –Reagenz in einem Reagenzglas gemischt und 3-6 min stehen gelassen worden. Danach sind 1 ml $NaCO_3$-Lösung dazugeben worden. Die Lösung ist durchmischt und nach genau 60 min photometrisch bei 720 nm gegen den Reagenzienblindwert (1 ml Wasser statt Probe) gemessen worden.

### 8.1.4 Antioxidative Kapazität mittels TEAC-Decolorisation

Für die Bestimmung der antioxidativen Kapazität mittels TEAC-Decolorisation ist die Methode von Re et al. (1999) modifiziert worden. Die Methode beruht auf dem Vergleich der antioxidativen Kapazität eines wasserlöslichen Vitamin E-Derivates (Trolox®= 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylsäure) mit der der Probelösung. Durch Zugabe von Kaliumpersulfat zu einer ABTS-Lösung wird das

langlebige Radikalkation $ABTS^{+*}$ (2,2'-Azinobis-3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonat) gebildet, das bei 734 nm photometrisch vermessen wird. Antioxidantien zerstören das Radikalkation und bewirken somit eine Entfärbung der intensiv blau gefärbten Lösung. Die Entfärbung der Probelösung ist somit ein Maß für die antioxidative Kapazität, die in Trolox-Äquivalenten (TEAC = Trolox Equivalent Antioxidative Capacity) angegeben wird. Die Berechnung ist anhand einer Kalibriergeraden der Bezugssubstanz Trolox®, die von 0,025 – 0,45 mmol/l linear ist ($R^2$=0,9997), erfolgt.

Durchführung:
Die ABTS-Stammlösung ist 1:50 bis 1:70 mit PBS-Puffer verdünnt worden bis die Extinktion der Lösung 0,7-0,8 beträgt (Arbeitslösung). In Küvetten sind 1900 µl ABTS-Arbeitslösung und 100 µl Probe (bzw. PBS-Puffer für den Blindwert) pipettiert und gemischt worden. Nach genau 6 min sind die Proben gegen den Blindwert bei 734 nm photometrisch vermessen worden. Bei Extinktionen unter 0,2 müssen die Proben stärker verdünnt werden.

### 8.1.5 Monomerindex

Die Bestimmung des Monomerindex basiert auf einer Methode nach Giusti und Wrolstad (2001), modifiziert von Bonerz et al. (2005). Durch Zugabe von Salzsäure liegen alle Anthocyane als rote Flavyliumkationen vor. Die monomeren Anthocyane werden im Anschluss durch die Sulfitlösung entfärbt, die polymeren nicht. Der Monomerindex entspricht dem Verhältnis der Extinktionen von monomeren Anthocyanen zu polymeren. Die Monomere sind die originären Farbstoffe, so wie sie auch in der Frucht vorkommen, die Polymere („sekundären" Farbpigmente) entstehen im Laufe der Herstellung und Lagerung durch die „Alterung" der Produkte.

Durchführung:
Messung der Gesamtanthocyane ($E_1$): 100 µl Probe sind mit 1700 µl Wasser und 200 µl HCl (5%) gemischt und nach 20 min bei 520 nm gegen den Reagenzienblindwert (Wasser statt Probe) gemessen worden.
Messung der polymeren Anthocyane ($E_2$): 100 µl Probe sind mit 900 µl Wasser, 200 µl HCl (5%) und 800 µl Kaliumdisulfit (0,5 M) gemischt und nach 20 min bei 520 nm gegen den Reagenzienblindwert (Wasser statt Probe) gemessen worden.

Auswertung:
Freie monomere Anthocyane: $E_{Mono} = (E_1\text{-}BW_1) – (E_2\text{-}BW_2)$
Monomerindex $= E_{Mono} / (E_2\text{-}BW_2)$

### 8.1.6 Bestimmung der Gesamtcyanide

Da bei der Verarbeitung der Äpfel mit der Supratonmaschine auch die Kerne zerstört werden, sind in den Säften des entsprechenden Versuches auch die Cyanidgehalte bestimmt worden.
Cyanid ist nach Patz et al. (1997) photometrisch nach Destillation und Umsetzung mit Dimethylbarbitursäure als Gesamtcyanid bestimmt worden. Das EDTA sorgt durch Komplexierung vorhandener Metallionen für die Zerstörung stabiler Metall-Cyankomplexe. Das so freigesetzte Cyanid wird dann im sauren Medium als Cyanwasserstoff abdestilliert. Das Cyanid reagiert zu Chlorcyan, das mit Pyridin zu Glutacondialdehyd weiterreagiert und mit 1,3-Dimethylbarbitursäure zu einem violetten Polymethinfarbstoff kondensiert. Der Farbstoff ist photometrisch bei 590 nm quantifiziert worden. Die Berechnung ist anhand einer Kalibriergeraden als Cyanid ($R^2$=0,9967) erfolgt.

Durchführung:
Destillation: 50 ml Probe sind mit 10 ml einer 10%igen EDTA-Lösung versetzt und destilliert worden. Als Vorlage hat ein 50 ml-Messkolben mit 1 ml 4N NaOH gedient. Direkt vor Beginn der Destillation sind 1 ml 85%ige Phosphorsäure zur Probe gegeben worden. Nach dem Temperieren ist der Kolben zur Marke aufgefüllt worden. Die Lösung zur Photometrie eingesetzt worden.
Photometrie: Nacheinander sind 25 ml des Destillats, 0,5 ml 4 N HCl und 1 ml Chloramin-T-Lösung in einen 100 ml-Erlenmeyerkolben pipettiert und vermischt worden. Nach 1 min sind 3 ml Dimethylbarbitursäure-Lösung zugegeben und gemischt worden. Nach 10 min ist die Lösung bei 590 nm in 1 cm Kunststoffküvetten gegen einen Reagenzienblindwert gemessen worden.

### 8.1.7 Trübungsmessung

Für die Herstellung naturtrüber Säfte ist es wichtig, die Trübung genau und reproduzierbar messen zu können. Trübung ist eine Streulichterscheinung, die durch ungelöste Teilchen in einer klaren Trägerflüssigkeit hervorgerufen wird. Am besten mit dem visuellen Trübungseindruck korreliert nach Zimmer et al. (1996) die nephelometrische Streulichtmessung. Hierbei wird das Streulicht einer Probenküvette unter z.B. 90° gegen einen Referenzstrahl gemessen. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit einer Formazin-Standardsuspension nach DIN 38 404 C2. Die Einheit der Trübung ist „Trübungseinheit Formazin“ (TE/F).

### 8.1.8 Farbmessung

Farbe ist neben der Trübung eines der wichtigsten visuellen Merkmale eines naturtrüben Fruchtsaftes. Farbveränderungen und Bräunungsreaktionen spielen bei

der Verarbeitung oder Lagerung eine wichtige Rolle. Die Bewertung der Farbe erfolgt in der Praxis häufig mit Hilfe der Farbintensitätsmessung durch ein Photometer (Durchlichtmessung). Bei Buntsäften wird hierbei die Extinktion bei 420 nm, 520 nm und 620 nm gemessen, bei Apfelsäften 420 nm als Maß für Farbe/Bräunung. Bei naturtrüben Säften muss aufgrund der Streulichtphänomene ein anderes Vorgehen gewählt werden.

Farbe ist eine äußerst subjektive Wahrnehmung. Für eine objektive Beschreibung ist es sinnvoll, genormte Farbmesssysteme zu verwenden. Um eine Farbe zu beschreiben, werden zweckmäßigerweise drei Merkmale angegeben: Der Farbton (rot, gelb, blau usw.), die Helligkeit und die Sättigung (Maß für Buntheit). 1967 stellte die CIELAB ein neues System zur Farbbeschreibung vor, das L*a*b*- oder CIELAB-System. In diesem Farbsystem bezeichnet der Wert L* die Helligkeit und mit den Werten a* und b* werden Farbton und Sättigung beschrieben. a* und b* bilden ein zweidimensionales Koordinatensystem, auf dem die L*-Achse senkrecht aufgetragen wird. Die a*-Achse reicht von Grün (negativer Bereich) bis Rot (positiver Bereich), die b*-Achse von Blau (negativer Bereich) bis Gelb (positiver Bereich). Je größer a* und b* sind, desto stärker ist die Sättigung. Der Hue Angle (=arctan a*/b*) beschreibt den Farbton. Dabei ist h=0° +a*(rot), h=90° +b* (gelb), h=180° -a* (grün) und h=270° -b* (blau). Das Chroma ($C^*=((a^*)^2+(b^*)^2)^{0,5}$) ist ein Maß für die Buntheit. Für die weiterführende Darstellung wird auf die Literatur (MINOLTA 1996, Richter 1981) verwiesen. Bei zu stark gefärbten Proben wie Johannisbeer- oder Brombeersäften kann das CIELAB-System nicht verwendet werden, sondern nur die Extinktionen bei 420, 520 und 620 nm gemessen werden.

Zur Bestimmung der Farbwerte gibt es zwei Verfahren, das Dreibereichsverfahren und das Spektralphotometerverfahren. Beim Dreibereichsverfahren trifft das von der Probe reflektierte (Norm)Licht auf drei Sensoren, die so gefiltert sind, dass sie jeweils einer der spektralen Empfindlichkeitskurven des menschlichen Auges entsprechen. Die Normfarbwerte werden direkt angegeben. Beim Spektralphotometer sind die Spektralwertfunktionen gespeichert. Das Gerät misst zunächst die Spektralverteilung des von der Probe reflektierten Lichtes und berechnet daraus in einem zweiten Schritt die Normfarbwerte. Bei der Messung klarer Proben ist das Transmissionsspektrum Grundlage der Berechnung. Während also naturtrübe Säfte im Reflexionsverfahren gemessen werden, können klare Säfte im Durchlicht in Spektralphotometern unter Einsatz einer speziellen L*a*b*-Software analysiert werden. Die Werte sind nicht miteinander vergleichbar. Außerdem sind die farbmetrischen Resultate wegen der unterschiedlichen Geometrien, Licht und Beleuchtungsarten bei Reflexionsmessungen geräteabhängig (Steil et al. 2002).

## 8.2 Chromatographische Analysenmethoden

Die Analytik der monomeren Polyphenole ist mittels HPLC-DAD erfolgt, da die Polyphenolmuster sehr komplex sind und neben den Retentionszeiten auch die UV/VIS-Spektren zur Zuordnung der Substanzen benötigt werden. Aufgrund der Vielzahl und Konzentrationsvariationen der Polyphenole ist die Schaffung einer einzigen Methode für alle Substanzen nicht möglich. So muss jeweils eine Methode auf ein Lebensmittel (oder eine Gruppe) optimiert werden, um die Trennung der in ihm vorkommenden Polyphenole bei möglichst kurzer Analysenzeit sicherzustellen. Je nach Probe sind unterschiedliche Säulen zur Trennung der Polyphenole gewählt worden.

### 8.2.1 Geräte

HPLC-Anlagen:
HPLC-Anlage HP 1090 mit Diodenarray Detektor (für Versuch Kapitel 4.2)
Dionex-Anlage (alle anderen Proben): P 680 HPLC Pump, ASI-100 Automated Sample Injector, STH 585 Column Oven, PDA-100 Photodiode Array Detector

Ellagsäure ist bei 255 nm, Flavanole und Dihydrochalkone bei 280 nm, Phenolcarbonsäuren bei 320 nm, Quercetinderivate bei 360 nm und Anthocyane bei 520 nm ausgewertet worden.

### 8.2.2 Chemikalien

HPLC-Standards:
(+)-Catechin, Chlorogensäure, Kaffeesäure, Kämpferol Rotichrom, Phloridzin-Dihydrat, Phloretin, Quer-3-rha (Quercitrin), Quer-3-glc (Isoquercitrin), Quer-3-ara (Carl Roth GmbH, Karlsruhe);
(+)-Catechin, p-Cumarsäure, Ellagsäure, (-)-Epicatechin, Gallussäure-Monohydrat (Fluka, Buchs, Schweiz)
Pel-3-gluc (Callistephin*Cl), Quer-3-gal (Hyperosid), Cya-3-gluc (Kuramin*Cl), Procyanidin B1 und Procyanidin B2 (Extrasynthèse, Genay, Frankreich);
Quer-3-rut (Rutin) (Serva Feinbiochemica, Heidelberg);
4-Hydroxybenzoesäure (Merck-Schuchard, Hohenbrunn);
Cumaroyl-Chinasäure, Phloretin-2'-xylosylglucosid und Neochlorogensäure wurden mittels präparativer HPLC isoliert (s. Kapitel 8.5.3 bzw. 8.5.4).

Die Standardsubstanzen sind in Methanol angesetzt und mit Methanol/Fließmittel A (1:4) verdünnt worden. Ellagsäure ist zuerst in Dimethylsulfoxid im Ultraschallbad vorgelöst und wird dann mit Methanol (1:4) verdünnt worden.

Sofern für Substanzen keine Standards vorhanden waren und sie auf eine andere Substanz bezogen worden sind, ist dies an entsprechender Stelle im Text vermerkt.

Fließmittel HPLC:
Acetonitril (HPLC gradient grade (J.T.Baker, Deventer)
Ameisensäure 98-100% (Riedel de Haen, Seelze)
Methanol (Rotisolv® HPLC gradient grade) (Carl Roth GmbH, Karlsruhe)
Essigsäure (p.a.) (Carl Roth GmbH, Karlsruhe)
Ortho-Phosphorsäure (85%) (Merck, Darmstadt)
Reinstwasser ist mittels Purelab Ultra (Elga Labwater, Vivendi Water Systems) hergestellt worden.

### 8.2.3 Bestimmung der Polyphenole in Apfelsäften

Zur Untersuchungen der Polyphenolgehalte in Apfelproben (bis auf die Polyphenolverteilung im Apfelgewebe, diese Proben wurden auf der Fluofix gemessen) ist die Methode nach Schieber et al. (2001) modifiziert worden, mit der zwar keine Anthocyane parallel bestimmt werden können, die aber eine gute Trennung der Quercetine und die Trennung von Epicatechin und Chlorogensäure auch bei Apfelsäften mit hohen Chlorogensäuregehalten, wie der Sorte Bittenfelder, gewährleistet. Verwendet worden ist zur Polyphenolanalytik eine Aqua-Säule (5µ C18 125A, 250x4, 60mm 5 u micron, Phenomenex) mit einer C18–Vorsäule (ODS, Octadecyl, 4 mm l x 3,0 mm id, Phenomenex). Gradient: A = Wasser/Essigsäure konz. (98:2), B = Wasser/Acetonitril/Essigsäure konz. (500:500:5). 0 min: 10% B, 0-30 min linearer Anstieg auf 30% B, 30-55 min linearer Anstieg auf 55% B, 55-65 min linearer Anstieg auf 100% B, innerhalb von 5 min zurück auf 5% B und 10 min äquilibrieren. Temperatur: 40 °C, Fluss: 1 ml/min.
Nachweis und Bestimmungsgrenzen[23]: Flavanole 0,5/1,0 mg/L, Dihydrochalkone 0,1/0,5 mg/L, Hydroxyzimtsäuren 0,2/1,0 mg/L, Quercetine 0,2/1,0 mg/L.

### 8.2.4 Bestimmung der Polyphenole in Buntsäften

Die Polyphenolanalytik der Extrakte und der Buntsäfte ist nach Rechner et al. (1998) auf einer Fluofix 120 E-Säule (250/4,6 mm, 5 µm Partikelgröße, NEOS Company Ltd., Kobe, Japan) mit entsprechender Vorsäule erfolgt. Diese Säule ermöglicht die gleichzeitige Trennung von farblosen Polyphenolen und Anthocyanen in einem Lauf. Der Gradientenverlauf ist wie folgt gewesen: A = Wasser/Phosphorsäure (99,5:0,5), B = Acetonitril/Wasser/ Phosphorsäure (50:49,5:0,5); 0-5 min 0% B, 5-45 min linearer Anstieg auf 25% B, 45-65 min linearer Anstieg auf 80% B, 65-70 min linearer Anstieg

[23] Nachweisgrenze: dreifaches Rauschen, Bestimmungsgrenze: zehnfaches Rauschen

auf 100% B, 10 min Spülen mit 100% B, anschließend zurück auf 0% B und äquilibrieren. Fluss: 1 mL/min, Temperatur: 25 °C.
Nachweis und Bestimmungsgrenzen: Flavanole 1,0/2,0 mg/L, Dihydrochalkone 0,2/0,5 mg/L, Chlorogen-, Kaffee-, Cumaroylchinasäuren 0,5/1,0 mg/L, Ferula-, Cumarsäure 0,1/1,0 mg/L, Neochlorogensäure 0,1/0,2 mg/L, Ellagsäure 0,5/2,0 mg/L, Quercetine 0,2/0,5 mg/L, Kämpferol 0,2/2,0 mg/L, Myricetin 0,2/1,0 mg/L, Cya-3-glc und Pel-3-glc 0,5/2,0 mg/L.

### 8.2.5 Bestimmung der Anthocyane in Johannisbeersäften

Die Bestimmung der Anthocyane in den Johannisbeersäften des Sortenscreenings erfolgte auf einer LiChrospher 100 RP 18-Säule (250-3 mm, 5 µm Partikelgröße) mit entsprechender 4 mm Vorsäule. Die farblosen Polyphenole werden hierbei nicht erfasst, die Minoranthocyane jedoch besser aufgetrennt. Der Gradient war wie folgt: Fließmittel A: Wasser/Acetonitril/Phosphorsäure (94:4:2), Fließmittel B Wasser/Acetonitril/ Phosphorsäure (48:50:2). 0-1 min: 100% A, 1-5 min Anstieg auf 15% B, 5-45 min Anstieg auf 45%B, 45-47 min Anstieg auf 100% B, 47-52 min: 100% B, danach zurück auf 0% B. Fluss: 1 ml/min, Temperatur: 20 °C.

### 8.2.6 Bestimmung von Ellagsäure in Fruchtextrakten

Für die Ellagsäureanalytik ist eine einfache billige RP-18-Säule gewählt worden, da gerade nach der Hydrolyse sehr saure Proben vorliegen, die das Säulenmaterial schädigen können. Für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode ist auch schon dem aktuellen Trend folgend eine dünne Säule (125x2 mm, 5 µm Material) verwendet worden. Diese verbraucht weniger Fließmittel durch kürzere Trennzeiten bei gleicher Trennleistung. Diese Entwicklung setzt sich in der Analytik durch, da sie einen höheren Probendurchsatz gewährleistet, was im Rahmen der Routineuntersuchungen sehr vorteilhaft ist (Lamotte 2005). Zur Messung sowohl der Extrakte als auch der Hydrolysate ist eine Methode mit einer Reprosil ODS-A-Säule (125x2 mm, 5 µm Material) mit entsprechender 4 mm Vorsäule (Fa. Maisch, Ammerbuch, Deutschland) entwickelt worden. Fließmittel A: 5% Ameisensäure in bidestilliertem Wasser, B: Methanol. Gradient: 0 min 10% B, 0-25 min linearer Anstieg auf 50% B, 25-40 min linearer Anstieg auf 90% B, danach Abfall auf 10% B und 40,5-54,9 min: 10% B. Fluss: 0,2 ml/min, Temperatur: 25 °C.
Nachweisgrenze der Methode: 0,5 mg/L, Bestimmungsgrenze: 1,0 mg/L.

## 8.3 Probenvorbehandlung (Extraktion) zur Polyphenolanalytik

### 8.3.1 Geräte

Zerteilung der Apfelgewebe und Extraktion:
Schälmesser, Edelstahlzylinder zum Ausstechen des Kerngehäuses, Messer (haushaltsüblich)

| | |
|---|---|
| Ultraturrax | T 50 (Jahnke & Kunkel) |
| Rotationsverdampfer | Rotavapor R134 (Büchi) |
| Zentrifuge | Rotana 460 RS (Hettich) |
| Gefriertrocknungsanlage | P20-B (Dieter Pritowski, München) |
| Vakuumtrockenschrank | (Heraeus) |

Extraktion der Maischen/Früchte:

| | |
|---|---|
| Tischzentrifuge | Rotina 35 (Hettich) |
| Ultraschallbad | Bandelin Super RK 106 (SONOREX) |

Ellagsäure-Hydrolyse:

| | |
|---|---|
| Thermoblock | (Liebisch) |
| Vortex | VF2 (Jahnke und Kunkel) |

### 8.3.2 Chemikalien

Extraktion nach Zerteilung der Apfelgewebe:
Hexan, Ethanol, Methanol und Aceton (alle p.a.) (Merck, Darmstadt)
Essigsäure (p.a.) (Carl Roth GmbH+Co, Karlsruhe)
Die $SO_2$–Lösung wurde aus Kadifit ($K_2S_2O_5$), (Erbslöh, Geisenheim) hergestellt

Extraktionslösungsmittel für Apfelpolyphenole und Ellagsäure:
Methanol (HPLC-Qualität), Salzsäure (Merck, Darmstadt)
Reinstwasser ist mittels Purelab Ultra (Elga Labwater, Vivendi Water Systems) hergestellt worden

### 8.3.3 Zerteilung des Apfelgewebes und Extraktion der Äpfel/Maische

Um herauszufinden, wie die Polyphenole innerhalb der Äpfel verteilt sind, sind neun Apfelsorten (Jonagold, Schöner von Nordhausen, Hauxapfel, Gewürzluiken, Kardinal Bea, Roter Boskoop, Wöbers Rambour, Lohrers Rambour und Topaz) in Schale, Parenchym und Kerngehäuse zerteilt worden. Die Gewebeteile sind getrennt auf

phenolische Antioxidantien untersucht worden. Darüber hinaus sind die Äpfel sortenrein zu Saft verarbeitet (Kapitel 8.6.3) und Maische und Saft miteinander verglichen worden, um den Übergang der Polyphenole in den Saft zu untersuchen.

Aufarbeitung der Früchte zur Extraktion:
Die Früchte stammen aus dem Fachgebiet Obstbau der Forschungsanstalt Geisenheim.
a) Für die Teilfruchtanalytik sind jeweils 5 bis 6 Früchte mit warmem Leitungswasser gewaschen und mit Papiertüchern getrocknet worden. Die Stiele sind entfernt, die Früchte gewogen und mit einem handelsüblichen Schälmesser geschält worden. Das Kerngehäuse ist mit einem Edelstahlzylinder (Durchmesser 1,75 cm) ausgestochen und die Kerne sind entfernt worden. Parenchym und Kerngehäuse sind gewürfelt worden (Kantenlänge etwa 1 cm). Die Schalen sind ebenfalls in kleinere Streifen geschnitten, die Gewebeteile mit 2%iger $SO_2$-Lösung besprüht, eingefroren und gefriergetrocknet worden. Die gefriergetrockneten Materialien sind im Vakuum-trockenschrank nachgetrocknet, ausgewogen und gemahlen worden. Die Pulver sind in PE-Weithalsflaschen abgefüllt und bis zur Extraktion fest verschlossen worden.
b) Parallel sind die Polyphenole aus einer Fruchtmaische bestimmt worden. Etwa 1 kg Maische sind nach dem Mahlen mit einer Rätzmühle (Fa. Amos) während der Saftverarbeitung entnommen, gewogen, mit 2%iger $SO_2$-Lösung besprüht, eingefroren und gefriergetrocknet worden.

Extraktion der gefriergetrockneten Fruchtpulver: Zur Charakterisierung und Quantifizierung der phenolischen Substanzen in Apfelgeweben und Apfelmaischen sind die gefriergetrockneten und homogenisierten Fruchtpulver mit verschiedenen Lösungsmitteln in Anlehnung an Guyot et al. (1998) extrahiert worden:
Hexanextraktion: 5 g gefriergetrocknete und homogenisierte Probe sind mit 3 x 50 ml Hexan extrahiert worden. Dabei ist jeweils 5 min mit dem Ultra-Turrax bei 4.000 U/min dispergiert worden. Die Suspensionen sind über ROBU Glassinterfilter (Porosität 1) abfiltriert worden. Die Extrakte sind vereinigt und zur Trockne einrotiert worden (200 mbar, 40 °C). Der halbtrockene Rückstand ist kurz bei 40-50 °C getrocknet, dann bei Raumtemperatur ausgewogen worden. Der Hexanextrakt hat der Entfernung von lipidartigen Substanzen (Schalenwachse etc.) gedient und keine Polyphenole enthalten.
Methanolextraktion: Der trockene Rückstand der Hexan-Extraktion wurde mit 3 x 50 ml Methanol extrahiert und die Extrakte über Glassinterfilter abfiltriert. Die vereinigten Extrakte wurden auf unter 10 ml einrotiert. Nach Zugabe von ca. 40-50 ml 2,5%iger Essigsäure wurde das restliche Methanol abrotiert. Die Suspensionen wurden eingefroren und gefriergetrocknet. Die Rückstände wurden kurz bei 40-50 °C getrocknet und gewogen.
Acetonextraktion: Der Rückstand der Methanolextraktion wurde mit 3 x 50 ml 80%igem Aceton extrahiert und abfiltriert. Die vereinigten Extrakte wurden analog zu den Methanolextrakten weiterbehandelt.

### 8.3.4 Extraktion von Apfelmaische (neu)

Da sich das Besprühen fester Bestandteile mit 2%iger $SO_2$-Lösung als nicht ausreichend gegen Oxidation erwiesen hat, ist die Menge in Vorversuchen optimiert worden und wird nun genau dosiert. Zudem ist die unter 8.3.3 aufgeführte Methode sehr aufwendig und hat dennoch zu Verlusten durch Oxidation geführt. Deshalb ist eine neue, schnelle Extraktionsmethode entwickelt worden.
Zur Extraktion wird gefriergetrocknetes (und bei der Probenahme vorher mit 500 mg/L $SO_2$-versetztes) Material eingesetzt, da die Extraktion aus feuchten Materialien unvollständig ist. Nicht $SO_2$-behandeltes Material sollte vorsichtshalber während der Extraktion durch Zugabe von $SO_2$-Lösung (auf 300 mg/L) gegen Oxidation geschützt werden.
1 g Pulver sind im Culture-Tub mit 10 ml Extraktionslösungsmittel (Methanol / Wasser (1:1) mit HCl auf 60 mM) versetzt, gut gemischt und 30 min im Ultraschallbad extrahiert worden. Danach sind die Tubes zentrifugiert (6 min 6000 U) worden. Der Überstand ist nach Mikrofiltration zur Polyphenolanalytik (HPLC) eingesetzt worden.

### 8.3.5 Extraktion der Ellagsäure aus Erdbeeren und Himbeeren

Ellagsäure kommt in verschiedenen Formen vor: als freie Ellagsäure, als Ellagsäureglycoside und als Tannine.
Zur Bestimmung von freier Ellagsäure und Ellagsäureglycosiden ist folgende Methode entwickelt worden: 1 g gefriergetrocknetes Pulver wird mit 10 mL Methanol versetzt und 90 min (Erdbeeren) bzw. 60 min (Himbeeren) im Ultraschallbad extrahiert. Die Proben werden zentrifugiert (6 min 6000 U) und der Überstand nach Mikrofiltration für die HPLC-Analytik eingesetzt.
Zur Bestimmung der gesamten Ellagsäure sind die Früchte einer salzsaurer methanolischen Hydrolyse in Anlehnung an Häkkinen et al. (2000) unterzogen worden. Die Methode ist jedoch so modifiziert worden, dass sie auch für eine große Probenanzahl praktikabel ist. Dazu sind 100 mg gefriergetrocknetes Material in einem Culture Tube mit 5 ml Extraktionslösungsmittel (MeOH/ Wasser/ 6M HCl (2,5:1,5:1)) 8 h lang bei 80 °C im Thermoblock hydrolysiert worden. Abb. 8.49 zeigt, dass 8 h zur Hydrolyse ausreichend sind.

Während der Hydrolyse wurden die Proben in regelmäßigen Abständen mit dem Vortex aufgeschüttelt. Anschließend wurde die Lösung mit Methanol/Wasser (50/50 v/v) auf 10 ml aufgefüllt und nach Mikrofiltration zur HPLC-Analytik eingesetzt.

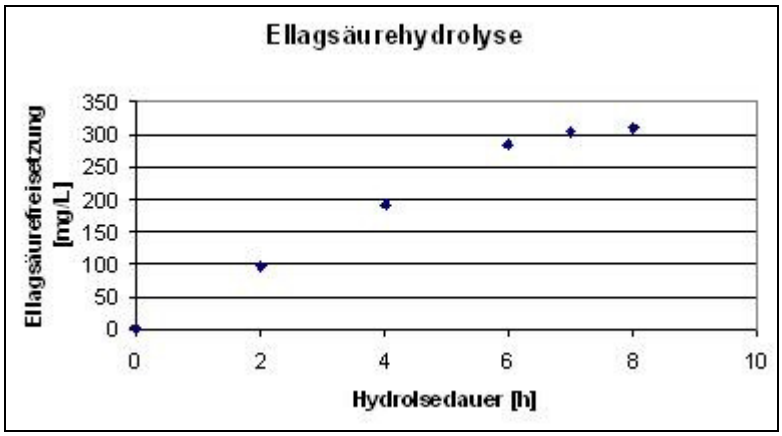



*Abb. 8.49: Freisetzung der Ellagsäure während der Hydrolyse*

## 8.4 Sonstige Bestimmungen (RSK-Werte)

Saftanalytik: Die relative Dichte ist mit dem Biegeschwinger (Anton Paar DMA 48) und der Brix-Wert refraktometrisch (Dr. Kernchen ABBEMAT) gemessen worden. Extrakt und zuckerfreier Extrakt sind errechnet worden. Titrierbare Gesamtsäure (titriert bis pH 8,1, berechnet als Citronensäure), pH-Wert und Formolzahl sind potentiometrisch bestimmt worden (Titrator Fa. Schott) und Glucose, Fructose, Saccharose und Sorbit enzymatisch. Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Kupfer, Eisen und Zink sind mittels AAS (Perkin Elmer AS 4100) analysiert worden. Für die Bestimmungen sind die IFU-Methoden zugrunde gelegt worden.

## 8.5 Präparative Trennung von Standardsubstanzen

Die Identifizierung und Quantifizierung von Polyphenolen wird dadurch erschwert, dass viele Substanzen nicht als Standards kommerziell erhältlich sind. Beim Bezug auf ähnliche Stoffe können große Abweichungen vom tatsächlichen Gehalt entstehen. Deshalb sind mittels präparativer HPLC Polyphenole als Standardsubstanzen isoliert worden.

### 8.5.1 Geräte

Säule zur Herstellung der Polyphenolextrakte: BPG 100 Säule (Pharmacia), Volumen: 5 L, Harz: Amberlite XAD 16 HP (Rohm and Haas France S.A.S.)

Rotationsverdampfer Rotavapor R134 (Büchi)

| | |
|---|---|
| Gefriertrocknung | P20-B (Dieter Pritowski, München) |
| Präparative HPLC: | Varian Pro Star- Serie (Autosampler 410, Pumpen 210, UV-VIS-Detektor 320, Fraktionssammler 701 D). |
| Säule: | Microsorb 100 C18, 21,4 x 250, 5 µm mit entspr. Vorsäule. |

### 8.5.2 Chemikalien

Ethanol, Methanol (p.a.) (Merck, Darmstadt)
Essigsäure (p.a.) (Carl Roth GmbH+Co, Karlsruhe)
Entionisiertes Wasser

### 8.5.3 Präparative Isolierung von Cumaroylchinasäure und Phloretin-2'-xylosylglucosid aus Apfelsaft

Probenvorbereitung:
Um das Polyphenolmuster zur Isolierung der gewünschten Substanzen aus Apfelsaft zu vereinfachen, ist der Saft einer Laccase/$O_2$-Behandlung nach Ritter (1994) unterzogen worden. Dadurch werden Cumarsäure und Phloretinderivate kaum oxidiert, jedoch Polyphenole mit einer o-Dihydroxyphenolstruktur wie Kaffeesäurederivate, Quercetinderivate, Flavan-3-ole und Procyanidine. Danach ist der Saft klar filtriert worden.

Herstellung des Extraktes:
100 Liter depektinisierter und Laccase-behandelter Saft sind auf die BPG 100- Säule gegeben worden. Es ist mit 15 Litern Wasser nachgespült und mit 17 Litern Ethanol eluiert worden (50 ml/min). Das ethanolische Eluat ist fast zur Trockne eingeengt, gefriergetrocknet und für die präparative HPLC verwendet worden.
500 mg des Apfelsaftextraktes sind in 10 ml Methanol gelöst und mit bidestilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt worden. Die trübe Lösung ist über Spartan 30 / 0,45 RC Filtereinheiten (Braunrand H) von Schleicher & Schuell für die HPLC filtriert worden. Die Aufgabemenge für die HPLC sollte nicht über 4 ml betragen.

Präparative HPLC:
Die Fließmittel waren A: 90% Essigsäure (0,5%)/ Methanol (90:10), B: Methanol. Der Gradient war wie folgt:

| | | |
|---|---|---|
| 0 min | 0% B | Fluss: 10 ml/min |
| bis 15 min: | 30% B | |
| bis 35 min | 50% B | |
| bis 38 min | 100% B | Fluss: 12 ml/min |
| bis 60 min | Bedingungen halten | |
| bis 65 min | 0% B | Fluss: 10 ml/min |

Die Fraktionen sind gesammelt, einrotiert und gefriergetrocknet worden.
Die drei Hauptpeaks entsprechen 4-Cumaroylchinasäure, Phloretin-2`-xylosylglucosid und Phloridzin. Reinheit und Identität der isolierten Substanzen sind mittels analytischer HPLC überprüft worden.

### 8.5.4 Präparative Isolierung von Neochlorogensäure aus Speierlingfrüchten

Die Speierlingfrüchte sind halbiert, entkernt, mit $SO_2$ (ca. 7%) besprüht und gefriergetrocknet worden. Das gefriergetrocknete Pulver ist gemahlen und in Pulverflaschen abgefüllt worden.
100 g Speierlingpulver sind mit 350 g Wasser (60 °C) 30 min bei 60 °C auf dem Magnetrührer gerührt und danach zentrifugiert worden (4500 U/min, 15 Minuten). Der Überstand ist über Schwarzbandfilter abgesaugt worden. Die Wasserphase ist über XAD 16 – Harz (50 mL Harz) gegeben worden. Das ethanolische Eluat ist fast zur Trockne eingeengt, gefriergetrocknet und für die präparative HPLC verwendet worden.
150 mg Speierling-Extrakt sind in 20 mL Fließmittel A angelöst worden. Die trübe Lösung ist über Celtron 30 / 0,45 CA-GF92 Filtereinheiten von Schleicher & Schuell in die Vials filtriert worden.
Der Extrakt muss täglich neu eingewogen werden, maximale Konzentration 8%. Die Aufgabemenge für die HPLC sollte unter 2 mL liegen.

<u>Präparative HPLC</u>:
Die Fließmittel waren A: Wasser/Acetonitril (80:20), B: Wasser/Acetonitril (50:50). Der Gradient war wie folgt:

| | |
|---|---|
| 0– 4,5 min. | 0% B |
| 4,5-6 min | Anstieg auf 100% B |
| 6-10 min | 100% B |
| 10-12 min | Abfall auf 0%B |
| 12-13 min | 0%B |

Der Fluss hat 14 mL/min betragen. Neochlorogensäure eluiert von 3:35 – 5:20 min.
Die Ausbeute liegt bei 12%.

## 8.6 Herstellung der Fruchtsäfte

### 8.6.1 Herstellung der Apfelsäfte des Sortenscreenings

Zum Screening von Polyphenolen in Apfelsorten sind in den Jahren 2001 bis 2003 sortenreine Säfte hergestellt worden. Die Äpfel sind gewaschen, verlesen und gemahlen worden. Als Mahlsystem ist bei den Mostäpfeln eine Hammermühle (Bellmer

BAC) und bei den Tafelobstverarbeitungen eine Seepexschneidpumpe Typ BTM mit Vorzerkleinerung und einstellbarer Nachzerkleinerung (Fa. Seepex) verwendet worden. Die Entsaftung ist stets auf einer Horizontalpresse Bucher HPL-200 erfolgt.

Alle Sorten der untersuchten Mostäpfel sind ohne Maischeenzymierung zu naturtrüben Säften verarbeitet worden. Nach dem Pressen ist eine Dosage von 200 mg/L L-Ascorbinsäure als Oxidationsschutz erfolgt. Anschließend ist der Saft separiert (Separator Typ SAMR 3036, Fa. Westfalia) und mittels Kurzzeiterhitzung bei 87 °C, 40 sec (Sigmatherm, Fa. Schmidt-Bretten) in Edelstahltanks eingelagert worden. Die Proben für die Analytik sind nach dem Separator entnommen, in 0,7 l Glasflaschen gefüllt und flaschenpasteurisiert worden (86-87 °C, 20 min).

Die sortenreinen Tafeläpfel sind jeweils zu vier verschiedenen Endprodukten verarbeitet worden: Direktsaft naturtrüb, Saft naturtrüb aus Halbkonzentrat, Direktsaft klar und Saft klar aus Konzentrat. Der Saft der Sorte Boskoop, die sowohl als Tafel- als auch als Mostapfel verwendet wird, ist nach beiden Verarbeitungsvarianten erzeugt worden.
Zur Herstellung der beiden klaren Produkte ist die Maische enzymiert (Fructozym MA, Fa. Erbslöh, 60 min Standzeit) und nach dem Pressen ist die Gesamtmenge separiert und in zwei gleiche Einzelmengen aufgeteilt worden.
a) Eine Teilmenge ist depektinisiert (Fructozym P, Fa. Erbslöh) und nach negativem Pektintest mit Gelatine (12 g/hl), Kieselsol 15% (120 ml/hl) und Bentonit (50 g/hl) geschönt worden. Nach Absetzen der Trubstoffe über Nacht ist die erneute Separation und eine anschließende Schichtenfiltration (Schichten: Beco KD) erfolgt. Der Klarsaft ist KZE-behandelt und nach Flaschenfüllung erneut flaschenpasteurisiert worden (86 °C, 20 min).
b) Die zweite Teilmenge ist nach der Separation auf einer Konzentratanlage (Unipektin PAV 103 B) entaromatisiert worden. Dabei ist das Produkt auf circa 22 °Brix vorkonzentriert worden. Anschließend ist bei 40 °C bis zum negativen Pektintest depektinisiert (Fructozym P) worden. Zur Schönung sind Gelatine (12 g/hl) und Kieselsol (120 ml/hl) verwendet worden. Die anschließende Filtration ist mittels Ultrafiltration auf einer Supercore-Membran M-180 (Fa. Koch) erfolgt. Das geklärte Vorkonzentrat ist im dreistufigen Steigfilmverdampfer auf ca. 72 °Brix aufkonzentriert worden. Nach kühler Lagerung über Nacht ist durch Zugabe von entmineralisiertem Wasser und dem abgetrennten Aroma ein Klarsaft aus Konzentrat rekonstituiert worden. Der Saft ist auf Flaschen gefüllt und flaschenpasteurisiert worden (86 °C, 20 min).
Die beiden trüben Produkte sind ohne vorherige Maischeenzymierung gepresst worden. Als Oxidationsschutz sind 150 mg/kg L-Ascorbinsäure zum frisch gepressten Saft zudosiert worden, der anschließend separiert worden ist. Die Saftmenge ist auch hier in zwei gleiche Mengen aufgeteilt worden.
a) Der Anteil für den naturtrüben Direktsaft ist auf Flaschen gefüllt und flaschenpasteurisiert worden (86 °C, 20 min).

b) Die zweite Teilmenge ist auf der Konzentratanlage entaromatisiert und auf ca. 42 °Brix aufkonzentriert worden. Nach kühler Lagerung über Nacht ist die Rekonstitution mit entmineralisiertem Wasser und dem abgetrennten Aroma erfolgt. Der naturtrübe Saft aus Konzentrat ist ebenfalls auf Flaschen gefüllt und flaschenpasteurisiert worden (86 °C, 20 min).

Es sind die klassischen Mostäpfel Ausbacher Roter, Bittenfelder, Bohnapfel, Boskoop, Erbachhofer, Kaiser Wilhelm, Rheinische Schafsnase, Winterrambour und Weißer Trierer Weinapfel verarbeitet worden. Boskoop wird sowohl als Tafel- als auch als Mostapfel verwendet. Er ist nach beiden beschriebenen unterschiedlichen Verarbeitungsvarianten hergestellt worden. Boskoop1 ist der Saft aus der Verarbeitung der Mostäpfel, Boskoop2 der Saft aus der Verarbeitungslinie der Tafeläpfel. Aus Vergleichsgründen ist auch die neue Apfelsorte Topaz verarbeitet worden, ein Tafelapfel, der sich auch zur Saftgewinnung zu eignen scheint. Die Saftgewinnung ist wie bei den klassischen Mostäpfeln erfolgt.
Darüber hinaus sind Mischsäfte aus Tafel- und Mostäpfeln hergestellt worden.

### 8.6.2 Herstellung der Beerensäfte des Screenings

Für das Beerenscreening sind 15 Erdbeerproben, 2 Himbeersorten, 6 Brombeersorten und 27 Johannisbeersorten sortenrein zu Saft verarbeitet worden. Ein Teil der Erdbeeren stammt vom Obstgut Geiger (G), die anderen Früchte vom Fachgebiet Obstbau der Forschungsanstalt Geisenheim. Zur Saftherstellung sind die tiefgefrorenen Früchte (Erdbeeren 1 kg, Himbeeren/Brombeeren/Johannisbeeren 1,5 kg) schnell auf Enzymierungstemperatur gebracht (Backofen, Wasserbad) und nach Herstellerangabe mit Pektinex® BE XXL (Novozymes, Dittingen Schweiz) enzymiert (Erdbeeren mit 50 mL/t, 1 h 25 °C, Himbeeren mit 100 mL/t 1 bis 1,5 h 50 °C, Brombeeren mit 100 mL/t 0,5 h bei 45 °C, Johannisbeeren mit 400 mL/t) worden. Danach ist die Maische mittels Tinkturenpresse gepresst, der Saft gefüllt und 30 min bei 85 °C flaschenpasteurisiert worden. Die Säfte waren klar.

### 8.6.3 Herstellung der Apfelsäfte vergleichend zum Gewebeverteilungsversuch

Neun Apfelsorten (Jonagold, Schöner von Nordhausen, Hauxapfel, Gewürzluiken, Kardinal Bea, Roter Boskoop, Wöbers Rambour, Lohrers Rambour und Topaz) sind in Schale, Parenchym und Kerngehäuse geteilt (8.3.3) und zudem sind aus der sortenreinen Ware wie folgt Säfte hergestellt worden. Die Früchte (etwa 30 kg) sind vom Fachgebiet Obstbau der Forschungsanstalt Geisenheim bezogen worden. Sie sind nach der Ernte in einer Rätzmühle (Fa. Amos) gemahlen und auf einer 40 x 40 cm Packpresse (Fa. Wahler) entsaftet worden. In den ablaufenden Saft sind 150 mg/L Ascorbinsäure zugegeben worden. Zur Ausbeutebestimmung ist der Saft gewogen, anschließend in 0,7 L VdF Flaschen gefüllt, im Wasserbad bei 85 °C 20 min

pasteurisiert und danach auf Umgebungstemperatur gekühlt worden. Die Ausbeuten haben um 75% betragen.

## 8.7 Verarbeitungsstudien

### 8.7.1 Probenahme

Um Oxidationsverluste bei der Probenahme von Apfelverarbeitungsproben zu vermeiden, ist die Probenahme im Rahmen dieser Arbeit optimiert und die folgende Vorschrift erstellt worden: Die Probe muss direkt ohne Verzögerung am entsprechenden Verarbeitungsschritt entnommen (z.B. direkt nach Mühle) und sofort mit 500 mg/L $SO_2$ versetzt werden. Dazu werden z.B. 10 mL einer schon vorbereiteten Kaliumdisulfitlösung (43,63 g/L) sofort mit dem Löffel unter 500 g Maische gehoben bzw. 500 µL einer Kaliumdisulfitlösung von 86,7 g/L direkt in das Probefläschchen (50 mL Saft) pipettiert. Die Proben müssen sofort tiefgekühlt werden.
Die Menge von 500 mg/L gewährleistet auch beim langsamen Auftauen[24] und bei längeren Standzeiten (z.B. im Autosampler) der aufgetauten Proben ausreichenden Oxidationsschutz.

### 8.7.2 Stufenkontrolle einer Apfelsaftherstellung

Zur Untersuchung der Polyphenolverluste durch die verschiedenen Verarbeitungsschritte, sind Daten mehrerer durchgeführter Stufenkontrollen während Apfelverarbeitungen miteinander verglichen worden. Die verschiedenen Verarbeitungen sind jeweils im 200 kg-Maßstab nach demselben Schema erfolgt. Die Äpfel sind mit einer Hammermühle (Bellmer BAC) gemahlen worden. Die Maische ist enzymiert worden (Fructozym MA, Fa. Erbslöh, Standzeit 60 min). Die Entsaftung ist mittels Horizontalpresse Bucher HPL-200 geschehen. Der Saft ist separiert (Westfalia Separator Typ SAMR3036) und mittels Konzentratanlage (Unipektin PAV 103 B) auf 27 °Brix aufkonzentriert worden. Anschließend ist bei 40 °C bis zum negativen Pektintest depektinisiert worden (Fructozym P, Fa. Erbslöh). Zur Schönung sind 24 g/hL Gelatine, 240 g/hL Kieselsol und 70 g/hL Bentonit eingesetzt worden. Mittels Separator ist der Schönungstrub entfernt worden. Der Saft ist auf einer Supercore-Membran M-180 (Fa. Koch) ultrafiltriert worden. Das geklärte Vorkonzentrat ist im dreistufigen Steigfilmverdampfer konzentriert worden. Nach jedem Verarbeitungsschritt sind gemäß 8.7.1 Proben entnommen und bis zur Analyse tiefgefroren worden.

[24] Während des Auftauprozesses wird die PPO wieder aktiv

### 8.7.3 Einfluss der Maischestandzeit (Apfelsaft)

Ziel der Untersuchungen war, zu ermitteln, wie schnell die phenolische Antioxidantien aus der Maische freigesetzt werden, und ob Mindeststandzeiten für Maischen sinnvoll sind. Dazu sind Apfelsäfte nach folgendem Verarbeitungsschema (Abb. 8.50) hergestellt worden:

a) *Entsaftung durch Bucherpresse*: 200 kg Äpfel (Mischobst FA Geisenheim) sind mit einer Hammermühle (Bellmer BAC (10 mm)) gemahlen und direkt in die Horizontalpresse (Bucher HPL 200) geleitet worden. Sofort nach Beenden des Mahlvorganges ist ein Pressprogramm über 60 min gestartet worden. Die Probenahme hat mit dem ersten ablaufenden Saft (t = 0) direkt unter dem zentralen Ablaufrohr im Saftsammeltank begonnen. Die weiteren Proben sind während der gesamten Presszeit in 15-Minuten-Abständen genommen worden. Die Maischestandzeit ist somit die Verweildauer der Maische in der Bucherpresse während des Pressvorgangs.

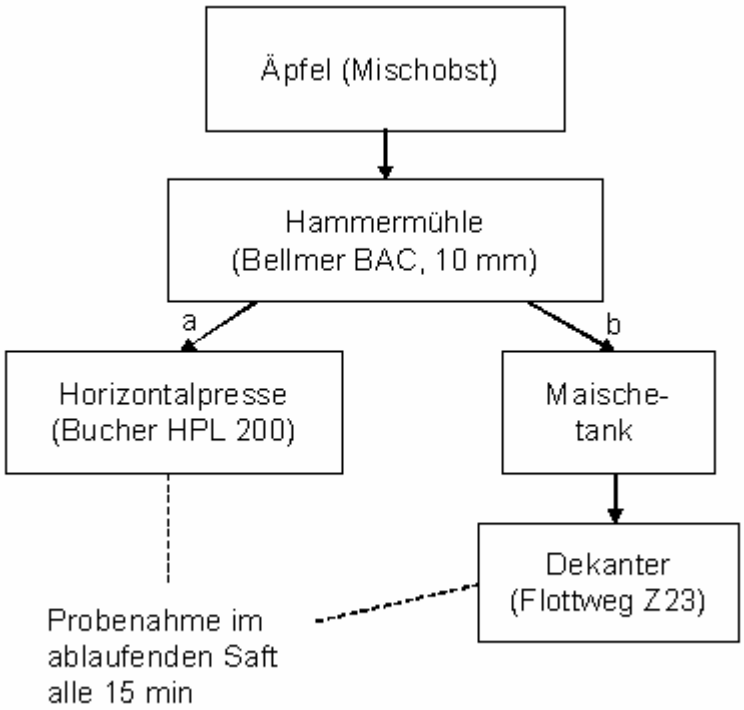



*Abb. 8.50: Verarbeitungsschema zum Einfluss der Maischestandzeit*

b) *Entsaftung durch Dekanter*: 600 kg Äpfel (Mischobst FA Geisenheim, gleiche Ware wie unter a) sind mit der Hammermühle (Bellmer BAC (10 mm)) gemahlen und in einen Maischetank geleitet worden. Der Dekanter (Flottweg Z 23) hat nach Beendigung des Mahlvorgangs sofort mit der Entsaftung bei circa 200 kg/h gestartet. Im Maischetank ist dabei eine lange Maischestandzeit über die 2,25 Stunden Verarbeitung entstanden. Der erste ablaufende Saft ist als Nullprobe (t=0) gezogen worden. In 15-Minuten-

Abständen sind während der gesamten Verarbeitung weitere Proben entnommen worden.

### 8.7.4 Einfluss einer zusätzlichen Kurzzeiterhitzung (KZE) nach dem Pressen von Apfelsaft

Da die fruchteigenen PPO bis zu ihrer Inaktivierung durch die KZE Polyphenole abbauen können (Spanos et al. 1990), wird zur weitgehenden Erhaltung der Antioxidantien die Erhitzung des frischen Saftes direkt nach dem Pressen oder eine Verkürzung der Saftstandzeit vor der KZE vorgeschlagen. In der vorliegenden Studie sind neben einer Kontrollvariante ohne zusätzlichen Erhitzungsschritt eine Verarbeitung mit einer zusätzlichen KZE direkt nach der Entsaftung der Maische durchgeführt worden (Abb. 8.51). In regelmäßigen Abständen sind über mehrere Stunden Saftproben gezogen und auf phenolische Antioxidantien untersucht worden.

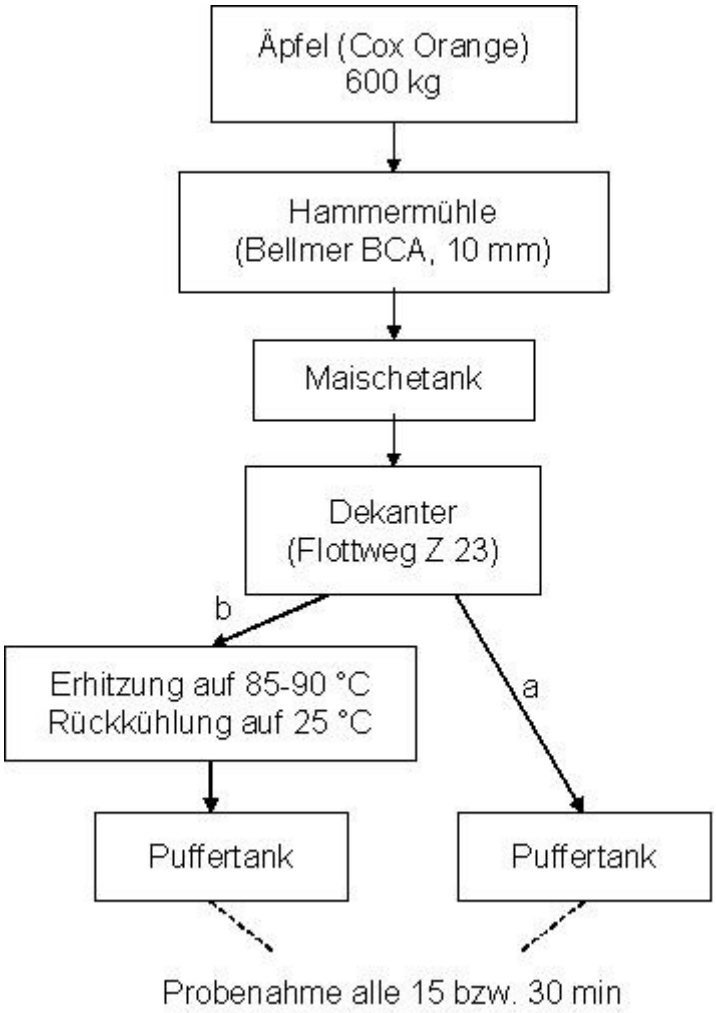



*Abb. 8.51: Verarbeitungsschema zusätzliche KZE*

a) *konventionelle Dekanterentsaftung*: 600 kg Äpfel (Cox Orange) sind mit einer Hammermühle (Bellmer BAC (10 mm)) kontinuierlich in einen Maischebehälter gemahlen worden. Von hier ist der Dekanter (Flottweg Z23) mit 300 kg/h Maische beschickt worden. Der Saft ist in einem Puffertank aufgefangen und unverzüglich die Nullprobe (t=0) genommen worden. Während der weiteren Entsaftung sind in regelmäßigen Abständen Proben gezogen worden. Danach ist der Saft separiert (Westfalia Separator Typ SAMR3036) und mittels Kurzzeiterhitzung bei 87° C, 40 sec in einen Edelstahltank eingelagert worden (Sigmatherm, Fa. Schmitt-Bretten).

b) *Dekanterentsaftung mit direkter KZE Behandlung*: 600 kg Äpfel (Cox Orange) sind mit einer Hammermühle (Bellmer BAC (10 mm)) kontinuierlich in einen Maischezwischenbehälter gemahlen worden. Von hier ist der Dekanter (Flottweg Z23) mit 300 kg/h Maische beschickt worden. Der Saft ist sofort vom Dekanterauslauf in einen Wärmetauscher (Alfa-Laval, Typ MT 57/1*25) gefahren und auf Temperaturen von 85 bis 90 °C zur Inaktivierung der Enzymtätigkeit erhitzt worden. Im Anschluss ist er direkt auf circa 24 bis 25 °C rückgekühlt worden. Der Presssaft ist in einem Puffertank aufgefangen und die Nullprobe t=0 gezogen worden. Vor der weiteren Verarbeitung ist der Presssaft einer mehrstündigen Standzeit ausgesetzt worden, während der in regelmäßigen Abständen Proben entnommen worden sind. Danach ist der Saft separiert (Westfalia Separator Typ SAMR3036) und mittels Kurzzeiterhitzung bei 87° C, 40 sec in einen Edelstahltank eingelagert worden (Sigmatherm, Fa. Schmitt-Bretten).

### 8.7.5 Einfluss einer Nachextraktion mit/ohne Zellaufschluss (Supratonmaschine)

Es sollte geprüft werden, ob die Supratonmaschine den mechanischen Aufschluss von Apfelmaischen verbessert und somit den Transfer von phenolischen Inhaltsstoffen in die Saftphase steigert. Sie ist ein mehrstufiger in-line Rotor/Stator-Homogenisator, der zum Zellaufschluss oder auch zum Homogenisieren genutzt werden kann. Mittels dieser Technologie konnte schon eine Steigerung des Übergangs von Carotinoiden in den Karottensaft erreicht werden (Schöpplein et al. 2003).

Es sind Boskoop als Tafelapfel und Bittenfelder als Mostapfelsorte verarbeitet worden. Daraus haben sich mit je einer Kontroll- und einer Supratonvariante vier Säfte ergeben. Die Verarbeitung sind gemäß dem Schema in
Abb. 8.52 durchgeführt worden. Es sind 700 kg jeder Apfelsorte verarbeitet worden.

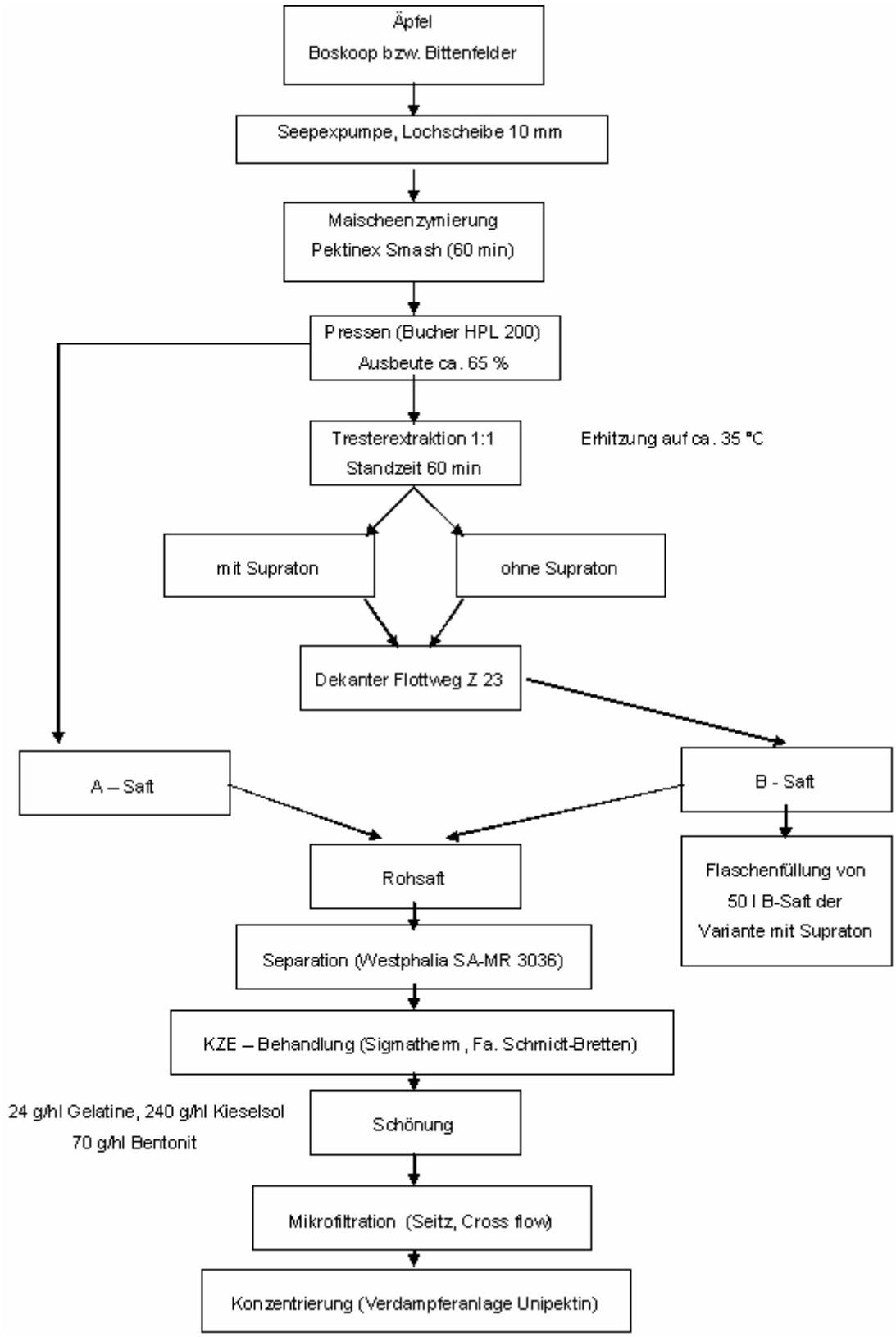



*Abb. 8.52: Einfluss eines zusätzlichen Zellaufschlusses (Supratonmaschine) auf die Polyphenolgehalte der Apfelsäfte, Verarbeitungsschema*

Die Äpfel sind mittels Seepexpumpe (10 mm) zerkleinert worden. Die Maische ist mit 200 ml/t Pectinex Smash (Fa. Novozymes, Standzeit 60 min) enzymiert worden. Sie ist mittels Horizontalpresse (Bucher HPL-200) entsaftet worden (A-Saft). Danach ist eine Tresterextraktion bei 35 °C (1:1 mit Wasser) zur Gewinnung des B-Saftes vorgenommen worden. Die Mischung ist im Kontrollversuch nicht weiterbehandelt, im Supratonversuch mit der Supratonmaschine (BWS Technologies, Typ S 200.4.3.5) bearbeitet worden, bevor der B-Saft mittels Dekanter (Flottweg Z23) gewonnen worden ist. A- und B-Saft sind zum Rohsaft vereinigt, separiert (Westfalia Separator Typ SAMR3036) und bei 87° C, 40 sec kurzzeiterhitzt worden (Sigmatherm, Fa. Schmitt-Bretten). Danach ist mit 24 g/hL Gelatine und 240 g/hL Kieselsol geschönt und mittels Seitz, Crossflow mikrofiltriert worden. Der geklärte Saft ist im dreistufigen Steigfilmverdampfer (Fa. Unipektin) konzentriert worden. Nach jedem Verarbeitungsschritt sind gemäß 8.7.1 Proben entnommen und bis zur Analyse tiefgefroren worden. Aus den Konzentraten sind durch Rückverdünnung auf 14 °Brix Säfte hergestellt worden, die auch auf ihre Gehalte an Cyanid und ihre Sensorik untersucht worden sind. Die Cyanidbestimmung ist vorsichtshalber durchgeführt worden, da durch die Supratonmaschine auch die Kerne zerkleinert werden.

### 8.7.6 Herstellung eines Ganzfruchtproduktes (Apfelmark)

Die Verluste an Polyphenolen beim Entsaften (Übergang Maische-Saft) betragen über 50%. Um die Verluste durch das Entsaften zu vermeiden, ist aus Äpfeln ein Ganzfruchtprodukt (Apfelmark) hergestellt worden. Dazu sind die Äpfel mittels Schleuderfräse (Fa. Kleemann, Typ KM 201/F, 6 mm) gemahlen und mit 200 mg/kg Ascorbinsäure versetzt worden. Die Maische ist mittels Spiralflow auf 70-75 °C erhitzt und im Röhrentauscher auf 35 °C rückgekühlt worden. Anschließend ist mit dem Mazerationsenzym Rohament PL (150 mg/kg) enzymiert worden. Durch die Mazeration erfolgt die Auflockerung des Zellverbandes durch die Umwandlung des Protopektins in lösliches Pektin. Die intakten einzelnen Zellen lösen sich voneinander und bleiben als feinste Trübungspartikel in der Schwebe (Possmann und Sprinz 1986). Beim Passieren (Passiermaschine, Fa. Leonhardt, Typ L400) fallen weniger Abfälle an als beim Entsaften, was den Transfer der Apfelinhaltsstoffe in das Produkt erhöht. Danach ist das Produkt mittels Spiralflow auf 70 bis 75 °C erhitzt und im Röhretauscher auf 20 bis 25 °C zurückgekühlt worden. Das Apfelmark ist mit Wasser, Zucker und Säure (auf 12 °Brix und 6,5 g/L Säure) auf Nektarstärke eingestellt und mittels Supratonmaschine (Typ S 200.4.3.5, Fa. BWS Technologies) homogenisiert und unter Kurzzeiterhitzung bei 85° C, 45 sec in einen Edelstahltank eingelagert worden (Sigmatherm, Fa. Schmitt-Bretten).

### 8.7.7 Versuche zur Konzentrierung von Buntsäften

Der Einfluss der Konzentrierung von Beerenobstsäften auf die phenolischen Antioxidantien ist systematisch anhand mehrerer Verarbeitungen untersucht worden. Zum einen sind Proben während einer industriellen Johannisbeerverarbeitung gezogen, zum anderen Johannisbeeren, Aronia und Holunder im Fachgebiet der FA Geisenheim zu Fruchtsäften verarbeitet und an einer Unipektin Verdampferanlage aufkonzentriert worden.

a) Herstellung des Johannisbeernektars beim industriellen Fruchtsaftverarbeiter:
Die entrappten Johannisbeeren sind aus dem Tankzug auf 52 °C erhitzt und mit Pektinasen über 2 h enzymiert worden. Die Maische ist mit einer Horizontalpresse (HP X 5000, Fa. Bucher) gepresst worden. Es ist eine Nachextraktion erfolgt. A-Saft und Nachextraktsaft (B-Saft) sind bei einer Temperatur von 95 °C und einer Verweildauer von 40 sec. entgast und pasteurisiert und bei 15 °C zwischengelagert worden. Zwei Monate später ist der B-Saft separat geschönt (1,5 kg Bentonit, 200 g Gelatine, 2 L Kieselsol pro 1000 L) und mittels Fallstromverdampfer auf 65 °Brix konzentriert worden. Nochmals drei Monate später ist der Saft entnommen und der Nektar gemischt und gefüllt worden.

b) Herstellung des Aroniakonzentrates
600 kg gefrorene Aroniabeeren sind aufgetaut und zusammen mit frischen Früchten mittels Walzenmühle (Amos) gemahlen, im Röhrenerhitzer (Alfa-Laval, Typ MT 57/1*25) auf 50 °C erwärmt und 3 h mit Pectinex BE XXL (500 ml/t, Fa. Novozymes) enzymiert worden. Entsaftet worden ist mittels Dekanter (Flottweg Z23) (A-Saft). Der Trester ist 1:1 mit Wasser vermischt und nach der Extraktion mittels Dekanter entsaftet worden (B-Saft). A- und B-Saft sind separiert (Westfalia Separator Typ SAMR3036) und zum Muttersaft vereinigt worden. Der Muttersaft ist mittels Fructozym P (125 ml, Erbslöh) über Nacht depektinisiert und danach geschönt worden (14 g/hL Gelatine und 140 g/hL Kieselsol). Nach Abtrennung des Schönungstrubes (Westphalia Separator) ist der Saft mittels Crossflow (Seitz Mikro) membranfiltriert worden. Danach ist er entaromatisiert und auf 65 °Brix konzentriert worden (Verdampfer Unipektin).

c) Herstellung des Holunderkonzentrates:
500 kg erhitzte Rohware (Fa. Rabenhorst, Unkel) ist heiß im Tankzug nach Geisenheim gekommen. Sie ist über Nacht mit Fructozym Color (Fa. Erbslöh, 300 ml/t) enzymiert worden. Sie ist mittels Dekanter (Flottweg Z23) entsaftet und der Saft mittels Kurzzeiterhitzung (Sigmatherm, Fa. Schmitt-Bretten) eingelagert worden.
Einen Monat später ist der Saft mittels Unipektin-Verdampfer von 10 auf 23 °Brix aufkonzentriert und über Nacht mit 16 g /hL Gelatine und 160 g/hL Kieselsol geschönt worden. Am nächsten Tag ist der Saft separiert (Westfalia Separator), mittels Crossflow (Seitz Mikro) filtriert und mittels Unipektin-Verdampfer auf circa 65 °Brix konzentriert worden.

## 8.8 Lagerstudie

Für die Lagerstudie sind ein Bohnapfelsaft des Jahrgangs 2003 und ein Mehrfruchtsaft aus Ware des Jahrganges 2003 verwendet worden. Für den Mehrfruchtsaft ist folgende Rezeptur entwickelt worden: 60% roter Traubensaft, 20% Brombeersaft, 10% Sauerkirschsaft und 10% roter Johannisbeersaft.
Die Säfte sind auf klare Glasflaschen (0,7 L VdF) gefüllt und bei Raumtemperatur im Hellen, aber ohne direkte Sonneneinstrahlung, in handelsüblichen Getränkekisten (Kunststoff) gelagert worden. Zu jedem Probenahmezeitpunkt ist eine Flasche geöffnet und ein Aliquot für die chemische Analyse eingefroren worden. Alle chemischen Parameter sind nach Abschluss der Studie gleichzeitig aus allen Proben bestimmt worden.
Die Sensorik ist zum jeweiligen Zeitpunkt direkt durchgeführt worden. Zum Vergleich sind in der Kühlzelle bei 0 °C im Dunkeln gelagerte Säfte derselben Charge mitverkostet worden, um temperatuabhängige Veränderungen auszuschließen.

## 8.9 Sensorische Beurteilung der Säfte

Bei zwei Versuchen (Lagerung der Säfte und Supraton-Verarbeitung von Apfelsaft) ist begleitend zur Analytik eine Sensorik mit dem Prüferpanel des Fachgebietes Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim durchgeführt worden. Zum einen ist eine deskriptive Sensorik durchgeführt worden, zum anderen eine Beurteilung der Proben nach dem DLG-5-Punkte–Schema. So sind bei den durchgeführten Sensoriken sowohl einzelne Eigenschaften als auch der Gesamteindruck der Probe beurteilt worden.

Deskriptive Sensorik
Bei der deskriptiven Sensorik für die Lagerungsversuche sind im Vorfeld anhand der frisch gefüllten Proben und von durch Temperaturbehandlung forciert gealterten Proben Begriffe zur Beschreibung von Farbe/Aussehen, Geruch und Geschmack der Säfte gesammelt worden. Diese Eigenschaften sind dann während der Sensorik auf einer Skala von 0-10 (nicht bis sehr stark) beurteilt worden. Somit ist eine Ab- oder Zunahme dieser Eigenschaften auch über einen längeren Zeitraum relativ objektiv zu verfolgen. Bei den Prüfungen nach einem halben bzw. einem Jahr Lagerung sind auch gekühlt gehaltene Proben der vorherigen Zeitpunkte, die sich sensorisch nicht verändert haben, als Referenz mitgeführt worden.

DLG-5-Punkte-Skala
Das Prüfverfahren nach dem DLG-5-Punkte-Schema ist eine bewertende Prüfung mit einer 5-Punkte-Skala, nach der Farbe/Aussehen, Geruch, Geschmack und Harmonie einer Probe beurteilt werden (Tab. 8.2).

*Tab. 8.2: Bewertung nach der 5-Punkte-Skala DLG (Fliedner und Wilhelmi 1989)*

| Punkte | Qualitätsbeschreibung | Beschreibung der Eigenschaften |
|---|---|---|
| 5 | Sehr gut | Volle Erfüllung der Qualitätserwartung |
| 4 | Gut | Geringfügige Abweichung |
| 3 | Zufriedenstellend | Merkliche Abweichung |
| 2 | Weniger zufriedenstellend | Deutlicher Fehler |
| 1 | Nicht zufrieden stellend | Starker Fehler |
| 0 | Ungenügend | Nicht bewertbar |

Zu den Prüfmerkmalen gehört ein Fachvokabular mit Negativbeschreibungen. Weist das zu prüfende Produkt Fehler auf, so werden nur noch 4 oder weniger Punkte vergeben. Die Fehlerpunkte im Text werden bei den Ziffern 2 bis 4 unterstrichen (Fliedner und Wilhelmi 1989).

Alle Versuche sind als Konsenstests durchgeführt worden, d.h. alle beteiligten Prüfer haben sich in der Gruppe auf die Beurteilung jedes Kriteriums geeinigt. Somit kann eine bessere Aussagekraft der Ergebnisse in der kleinen Gruppe von 10 bis 15 erfahrenen Prüfern erzielt werden.

## 8.10 Statistische Auswertung der Analysenergebnisse

Die Ergebnisberechnung, Mittelwert- und Medianberechnung ist mit Microsoft Excel 2002 erfolgt, die Erstellung der Graphiken mit SPSS 12.0G für Windows.
Die Korrelation ist mittels bivariater Korrelation, Korrelationskoeffizient nach Pearson, bestimmt worden mit zweiseitigem Test auf Signifikanz.

# 9 Literatur


Aaby K., Skrede G, Wrolstad R. E.: Phenolic composition and antioxidant activities in flesh and achenes of strawberries. Journal of Agricultural and Food Chemistry *53:* 4032-4040 (2005).

A.I.J.N. Code of Practice for Evaluation of Fruit and Vegetable Juices. Reference Guide Strawberry (2003).

A.I.J.N. Code of Practice for Evaluation of Fruit and Vegetable Juices. Reference Guide Raspberrry (2003).

A.I.J.N. Code of Practice for Evaluation of Fruit and Vegetable Juices. Reference Guide Black Currant (2003).

A.I.J.N. Code of Practice for Evaluation of Fruit and Vegetable Juices. Reference Guide Apple (2004).

Alonso-Salces R.M., Korta E., Barranco A., Berrueta L.A., Gallo B., Vicente F..: Determination of Polyphenolic Profiles of Basque Cider Apple Varieties Using Accelerated Solvent Extraction. J. Agric. Food Chem *49*: 3761-3767 (2001).

Alonso-Salces, R., Barrancol A., Abad B., Berrueta L.S., Gallo B., Vicente F.: Polyphenolic Profiles of Basque Cider Apple Cultivars and their Technological Properties. J. Agric. Food Chem. *52*: 2938-2952 (2004).

Amakura, Y., Umino Y., Tjuji S., Tonogai Y.: Influence of Jam Processing on the Radical Scavening Activity and Phenolic Content in Berries. J. Agric. Food Chem. *48*: 6292-6297 (2000).

Ames, B.N., Profet M., Gold L.S.: Dietary Pesticides (99,99 % all natural). Proc Natl. Acad. Sci USA *87*: 7777-7781 (1990).

Ancos, B. de, Gonzalez E.M., Cano M.P.: Differentiation of Raspberry Varieties According to Anthocyanin Composition. Z Lebensm. Unters. Forsch. A *208*: 33-38 (1999).

Ancos, B. de, Gonzalez E.M., Cano M.P.: Ellagic Acid, Vitamin C, and Total Phenolic Contents and Radical Scavening Capacity Affected by Freezing and Frozen Storage in Raspberry Fruit. J. Agric. Food Chem. *48*: 4565-4570 (2000).

Ara, V.: Schwarzfruchtige Aronia: Gesund – und bald „in aller Munde“? Flüss. Obst *69*: 653-658 (2002)

Azadonlou, R., Darbellay C., Luisier J.L., Villetaz J.C., Amado R.: Changes in Flavour and Texture During the Ripening of Strawberries. Eur. Food Res Technol *218*: 167-172 (2004).

Bakker J., Bridle P., Bellworthy S.J. : Strawberry Juice Colour : A Study of the Quantitative and Qualitative Pigment Composition of Juices Form 39 Genotypes. J. Sci. Agric. *64* : 31-37 (1994).

Beer, D. de, Joubert E., Gelderblom W.C.A., Manley M.: Phenolic Compounds: A Review of their Possible Role as in vivo Antioxidants of Wine. S. Afr. J. Enol. Vitic. *23*: 48-61 (2003).

Belitz H.-D., Grosch W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992).

Bengoechea M.L., Sancho A.I., Bartolome B., Estrella I., Gomez-Cordoves C., Hernandez M.T.: Phenolic Composition of Industrially Manyfactured Purees and Concentrates from Peach and Apple Fruits. J. Agric. Food Chem. *45*: 4071-4075 (1997).

Bermudez-Soto M.J., und Tomas-Barberan F.A.: Evaluation of Commercial Red Fruit Juice Concentrates as iIngredients for Antioxidant Functional Juices. Eur. Food Res Technol *219*: 133-141 (2004).

Billaud C., Maraschin C., Nicolas J.: Inhibition of Polyphenoloxidase from Apple by Maillard Reaction Products Prepared from Glucose oder Fructose with L-Cystein under Various Conditions of pH and Temperature. Lebensm.-Wiss. u.-Technol. *37*: 69-78 (2004).

Bitsch, R., Netzel M., Carle E., Strass G., Kesenheimer B., Herbst M. und Bitsch I.: Bioavailability of antioxidative compounds from Brettacher apple juice in humans. Innovative Food Science & Emerging Technologies 1: 245-249 (2001).

Bitsch, I., Netzel M., Strass G., Janssen M., Kesenheimer B., Herbst M., Carle E., Böhm V., Harwart M., Rechner A., Dietrich H., Bitsch R.: Hochwertige Fruchtsäfte aus speziellen Apfelsorten – Beitrag zu einer gesunden Ernährung im Rahmen der „5 am Tag"-Kampagne. Ernährungs-Umschau *47*, 428-431 (2000).

Block G., Patterson B., Subar A.: Fruit, Vegetables and Cancer Prevention: A review of the Epidemiological Evidence. Nutrition and Cancer *18*, 1-29 (1992).

Böhm V.: Bestimmung der antioxidativen Kapazität – methodische Ansätze und Bewertung. Ernährungsumschau *47*: 372-375 (2000).

Bolenz S., Gierschner K.: Untersuchung sortenreiner Apfelaromen und Säfte. Flüss. Obst *61*, 272-276 (1994).

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. Eingereicht bei Deutsche Lebensmittel-rundschau (2005).

Bourvellec C. le, Quéré J-M Le, Sanomer P., Drilleau J-F, Guyot S.: Inhibition of Apple Polyphenol Oxidase Activity by Procyanidins and Polyphenol Oxidation Products. J. Agric. Food Chem. *52*, 122-130 (2004).

Boyles M.J., Worlstad R.E.: Anthocyanin Composition of Red Raspberry Juice: Influences of Cultivar, Processing, and Environmental Factors. J. Food Sci. *58*: 1135-1141 (1993).

Brennan M.: Mitochondrial Enzyme Catalyzes Varied Research. C & EN, Feb. *23*: 59-61 (1998).

Brenes C.H., Pozo-Insfran D. del, Talkot S.T.: Stability of Copigmented Anthocyanins and Ascorbic Acid in a Grape Juice Model System. J. Agric. Food Chem. *53*: 49-56 (2005).

Braun G.: Marktbeobachtung: Angebot und Nachfrage von Äpfeln. Flüss. Obst *71*: 656-657 (2004).

Brinkmann, B., Eichhorn A., Loch R., Reiter C.: Aktuelle Untersuchungen an Apfelsäften. Posterbeitrag auf der GdCh Regionaltagung Lebensmittelchemie 7.-8. März in Frankfurt (2005)

Brühl I.: Süße Saison für Säfte. Der Fruchtsaftmarkt im Überblick. Getränkefachfrosshandel: 20-21 (2003).

Buchter-Weisbrodt H.: Attraktives Rot.Obst & Garten: 404-405 (2002).

Buchter-Weisbrodt H.: Preiselbeere – Rotes Gold. Obst & Garten: 239 (2002a).

Buchter-Weisbrodt H.: Roter Apfelsaft ohne Fruchtbeimischung. Flüssiges Obst 70: 78-79 (2003).

Buchter-Weisbrodt H.: Heimische Erdbeeren liefern Folsäure. Obst & Garten: 204 (2003a).

Cerda B., Tomas-Barberan F.A., Espin J.C.: Metabolism of Antioxidant and Chemopreventive Ellagitannins from Strawberries, Walnuts, and Oak-Aged Wine in Humans: Identification of Biomarkers and Individual Variability. J. Agric. Food Chem. *53*: 227-235 (2005).

Cerdá B., Periago P., Espin J. C., Tomas-Barberan F. A.: Identification of urolithin A as a metabolite produced by human colon microflora from ellagic acid and related compounds. J. .Agric. Food Chem. *53:* 5571-5576 (2005a)

Cheynier V., Osse C., Rigaud J.: Oxidation of Grape Juice Phenolic Compounds in Modell Solutions. J. Food Sci. *53*: 1729-1732 (1988).

Cheynier V., Basire N., Rigaud J.: Mechanism of trans-Caffeoyltartaric Acid and Catechin Oxidation in Model Solutions Containing Grape Polyphenoloxidase. J. Agric. Food Chem. *37*: 1069-1071 (1989).

Cheynier V., Ricardo da Silva J.M.: Oxidation of Grape Procyanidins in Model Solutions Containing Transcaftaric Acid and Polyphenol Oxidase. J. Agric. Food Chem. *39*: 1047-1049 (1991).

Clifford M.N.: Review: Chorogenic Acids and other Cinnamates – Nature, Occurence, Dietary Burden, Absorption and Metabolism. J. Sci. Food Agric *80*: 1033-1043 (2000).

Clifford M.N.: Review: Anthocyanins – Nature, Occurence and Dietary Burden. J. Sci. Food Agric *80*: 1063-1072 (2000a).

Clifford M.N., Scalbert A.: Review: Ellagitannins – Nature, Occurence and Dietary Burden. J. Sci. Food Agric *80*: 1118-11125 (2000).

Cordenunsi B.R., Oliveira do Nascimento J.R., Genovese M.I., Lajolo F.M.: Influence of Cultivar and Quality Parameters and Chemical Composition of Strawberry Fruits Grown in Brazil. J. Agric. Food Chem. *50*: 2581-2586 (2002).

Crozier A., persönliche Kommunikation (2005).

Daniel E.M., Krupnick A.S., Heur Y.H., Blinzer J.A., Nims R.W., Stoner G.D.: Extraction, Stability, and Quantitation of Ellagic Acid in Various Fruits and Nuts. J food compositon and analysis *2*: 338-349 (1989).

Dietrich H., persönliche Kommunikation (2005)

Dietrich H.: Bioaktive Substanzen in Fruchtprodukten – Neue Chancen für die Fruchtsaftindustrie. Flüss. Obst 67: 464-469 (2000).

Dietrich H., Will F.: Identifikation von Ellagsäure als Trübungsursache in einem Himbeerlikör. Lebensmittelchemie 51 (1997).

Dietrich, H., Krüger E., Patz CD, Schöpplein E: Charakterisierung von schwarzen Johannisbeersorten im Hinblick auf die Saft- und Nektarherstellung. Obst-, Gemüse- und Kartoffelverarbeitung *85*: 86-99 (2000).

Dietrich H., Rechner A., Patz C.D., Bitsch R., Böhm V., Bitsch I., Netzel M.: Polyphenols and Antioxidant Capacity of Blackcurrant Juice during Processing. Obst-, Gemüse- und Kartoffelverarbeitung *87*: 16-23 (2002).

Dietrich H., Rechner A.,. Patz C.-D, Bitsch R., Böhm V., Bitsch I., Netzel M.: Einfluss der Verarbeitung auf die phenolischen Antioxidantien von Apfelsäften. Dtsch. Lebensm. Rdsch. *99*, 1-10 (2003).

Dietrich H., Rechner A., Patz C.-D.: Einfluss der Verarbeitungstechnik auf die phenolischen Antioxidantien von Fruchtsäften (Holunder, Brombeere, Sauerkirsche, Stachelbeere. Flüss. Obst *70*: 714-721 (2003a).

Dietrich H., Rechner A., Patz C.-D.: Bioactive compounds in fruit and juice. Fruit Processing No. *1*, 50-55 (2004).

Dürr P.: Schonend behandelte Fruchtsäfte. Schweiz. Obst- u. Weinbau 43 (1994).

Eberhardt MV, Yong Lee C., Hai Liu R.: Antioxidant acrtivity of fresh apples. Nature 405: 903-904 (2000).

Eder R.: Degradation Kinetics of Anthocyanins in Concentrated Juices of Blackcurrant (Ribes nigrum L.), in: Polyphenol Communications 96, Bordeaux, July 15-18, Groupe Polyphenols 2: 277-278 (1996).

Eder R.: Changes of Anthocyanin Content and Profile during Processing and Storage of Elderberry Juice and Nectar, in: Proceedings of the Symposium on Polyphenols and Anthocyanins as Food Colorants and Antioxidants, Vienna, 15th Nov. 58-63 (1996a).

Ellinger W.: Druck auf Mostapfelpreise. Getränkeindustrie: 22-27 (2004).

Feucht W., Treutter D.: Phenolische Naturstoffe – Ihre Bedeutung für Gartenbau, Land- und Forstwirtschaft. Obst- und Gartenbauverlag München (1989).

Fleschhut J: Untersuchungen zum Metabolismus, zur Bioverfügbarkeit und zur antioxidativen Wirkung von Anthocyanen. Dissertation Universität Karlsruhe (2004).

Fleschhut J., Rechkemmer G., Winterhalter P., Kulling S.: Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit und zum Metabolismus von Anthocyanen. Lebensmittelchemie *57*: 140-141 (2003).

Fliedner I., Wilhelmi F.: Grundlagen und Prüfungsverfahren der Lebensmittelsensorik. Behrs Verlag (1989).

Formica J.V., Regelson W.: Review of the Biology of Quercetin and Related Bioflavonoids. Fd Chem Toxic *33*: 1061-1080 (1995).

Garcia-Alonso M., Pascual-Teresa S. de, Santos-Buelga C., Rivas-Gonzalo J.C.: Evaluation of the Antioxidant Properties of Fruits. Food Chemistry *84*: 13-18 (2004).

Gee JM, Johnson IT: Polyphenolic compounds interactions with the gut and implications for human health. Current medical chemistry 64: 21-26 (2001).

Giusti M.M., Wrolstad R.E.: Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. In: Current Protocols in Food Analytical Chemistry. Edits: Wrolstad,R.E.; Acree,T.E.; An,H.; Decker,E.A.; Penner,M.H.; Reid,D.S.; Schwartz,S.J.; Shoemaker,C.F.; Sporns,P.. John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).

Goiffon,J.P., Mouly,P.P., Gaydou,E.M.: Anthocyanic pigment determination in red fruit juices, concentrated juices and syrups using liquid chromatography. Anal.Chim.Acta, *382,* 39-50 (1999).

Guyot S., Marnet N., Laraba D., Sanoner P., Drilleau J.F.: RP HPLC following Thiolysis for Quantitative Estimation and Characterization of the Four Main Classes Phenolic Compounds in Different Tissue Zones of a French Cider Apple Variety. J. Agric. Food Chem. *46*,1698-1705 (1998).

Guyot S., Marnet N., Sanomer P., Drilleau J.F.: Variability of the Polyphenolic Composition of Cider Apple (Malus domestic) Fruts and Juices. J. Agric. Food Chem. *51*, 6240-6247 (2003).

Habermeyer M., Marko D.: Induktion von DNA-Schäden durch Anthocyanidine? Vortrag auf 33. Dt. Lebensmittelchemikertag in Bonn (2004).

Häkkinen S. H., Törrönen A.R.: Content of Flavonols and Selected Phenolic Acids in Strawberries and Vaccinium species: Influence of Cultivar, Cultivation Site and Technique. Food Res. Internat. *33*: 517-524 (2000).

Häkkinen S.H., Kärenlampi S.O., Mykkänen H.M., Heinonen I.M., Törrönen A.R.: Ellagic Acid Content in Berries: Influence of Domestic Processing and Storage. Eur Food Res Technol *212*:75-80 (2000a).

Halliwell B, Zhao K Whiteman M: The gastrointestinal tract: the major site of antioxidant action? Free Radical Research 33: 819-830 (2000).

Hartmann W.: Sterben unsere Streuobstwiesen? Obst &Garten: 94-95 (2004).

Hartmann W. , Fritz E.: Erhaltung alter Obstsorten. Obst &Garten: 446-449 (2004).

Haug, M. von, Gierschner K.: Auswirkung unterschiedlicher industrieller Herstellungsverfahren (Auspressen, Extraktion) auf die phenolischen Verbindungen in Apfelsäften. 1. Mitteilung: Abtrennung und Dünnschichtchromatographie der Pflanzenphenole. Dtsch. Lebensm. Rdsch. *75*, 248-253 (1979).

Heo, H. J. and Lee, C. Y.: Strawberry and its anthocyanins reduce oxidative stress-induced apoptosis in PC12 cells. J. Agric. Food Chem. 53, 1984-1989 (2005)

Herrmann K.: Über die Gehalte der hauptsächlichen Pflanzenphenole in Obst. Flüssiges Obst *59*: 66-70 (1992).

Herrmann K.: Zur quantitativen Veränderung phenolischer Inhaltsstoffe bei der Gewinnung von Apfel- und Birnensäften. Flüss. Obst 60: 7-10 (1993).

Herrmann, K.: Inhaltsstoffe der Erdbeeren. Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung: 154-161 (1996).

Herrmann K.: Inhaltsstoffe der Himbeeren und Brombeeren. Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung: 186-194 (1996a).

Herrmann K.: Über die Inhaltsstoffe von Heidelbeeren und Preiselbeeren. Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung: 218-223 (1996b).

Herrmann K.: Inhaltsstoffe der Johannisbeeren. Die industrielle Obst- und Gemüseverwertung: 14-20 (1997).

Herrmann K.: Inhaltsstoffe von Obst und Gemüse. Verlag Eugen Ulmer (2001).

Hertog M.G.L., Hollmann P.C.H., Katan M.B., Kromhoud D.: Intake of Potentially Anitcarcinogenic Flavonoids and their Determinants in Adults in the Netherlands. Nutr. Cancer *20*: 21-29 (1993)

Hertog M.G.L., Freskens E.J.M., Hollmann PCH, KatanMB, Kromhoud D: Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen elderly study. Ancet 342: 1007-1011 (1993b).

Hertog M.G.L., Kromhout D., Aravanis C., Blackburn H., Buzina R., Fidanza F., Giampoali S., Jansen A., Menotti A., Nedeljkovic S., Pekkarinen M., Simic B.S., Toshima H., Feskens E.J.M., Hollmann P.C.H., Katan M.B.: Flovonoid Intake and Long-term Risk of Coronary Heart Desease and Cancer in Seven Countries Study. Arch. Intern. Med. *27*, 381-386 (1995).

Hertog MGL, Feskens EJM, Kromhout D: Antioxidant flavonols and coronary heart disease risk. Lancet 349: (1997).

Hilt P., Schieber A., Yildrim C., Arnold G., Klaiber I., Conrad J., Beifuss U., Carle R.: Detection of Phloridzin in Strawberries (Fragaria x ananassa Duch.) by HPLC-PDA-MS/MS and NMR Spectroscopy. J Agric Food Chem *51*: 2896-2899 (2003).

Hollmann P.C.H., Vries J.H.M. de, Leuwen S.D. van, Mengelers M.J.B., Katan M.B.: Absorption of Dietary Quercetin Glycosides and Quercetin in Healthy Ileostomy Volunteers. Am J Clin Nutr. *62*: 1276-1282 (1995).

Hollmann P.C.H., Gaag M.V.D., Mengelers M.J.B., Trijp J.M.B. van, Vries J.H.M. de, Katan M.B.: Absorption and Disposition Kinetics of the Dietary Antioxidant Quercetin in Man. Free Redical Biol Med *21*: 703-707 (1996).

Hollman P.C.H., Arts I.C.W.: Review: Flavonols, Flavones and Flavanols – Nature, Occurence and Dietary Burden. J. Sci. Food Agric *80*: 1081-1093 (2000).

Hollman P.C.H.: Evidence for Health Benefits of Plant Phenols: Local or Systemic Effects? J. Sci. Food Agric *81*: 842-852 (2001).

Howell A.B., Vorsa N., Marderosian A.D., Foo L.Y.: Inhibition of the adherence of P-fimbriated Escherichia coli to uroepithelia call surfaces by proanthocyanidin extracts form cranberries. N Engl J Med *339*: 1085-4086 (1998).

Huang D., Ou B., Prior R. L.: The chemistry behind antioxidant capacity assays. J. Agric. Food Chem. 53, 1841-1856 (2005)

Iversen C.K.: Black current nectar: Effect of processing and storage an anthocyanin and ascorbic acid content. J. Food Sci. *64*: 37-41 (1999).

Janovitz-Klapp A.H., Richard F.C., Goupy P.M., Nicolas J.J.: Inhibition studies on apple polyphenol oxidase. J. Agric. Food Chem. *38*: 926-931 (1990).

Janzowski C., Schäfer S., Fritzen S., Baum M., Dietrich H., Eisenbrand, G.: Preventive antioxidative effectiveness of polyphenolic apple juice compounds in human colon cells. Proc. Am. Ass. Cancer Res., 45, No. 731 (2004).

Jiang J., Paterson A., Piggott J.R.: Short Communication: Effects of pecteolytic enzyme treatments on anthocyanins in raspberry juice. Inter. J. Food Sci. Techn. *25*: 596-600 (1990).

Kähkönen M.P., Hopia A.I., Heinonen M.: Berry Phenolics and Their Antioxidant Activity. J. Agric. Food Chem. *49*: 4076-4082 (2001).

Kanner J, Lapidot T: The stomach as a bioreactor: dietary lipid peroxidation in the gastric fluid and the effects of plant-derived antioxidants. Free Radical Biology & Medicine 31: 1388-1395 (2001).

Keller P., Streker P., Arnold G., Schieber A., Carle R.: Bestimmung phenolischer Verbindungen in Tafel- und Mostäpfeln mittels HPLC. Flüssiges Obst *68*: 480-483 (2001).

Kermasha S., Goetghebeur M., Dumont J., Couture R.: Analyses of phenolic and furfural compounds in concentrated and non-concentrated apple juices. Food Res. Internat. *28* (3): 245-252 (1995).

Klick S., Herrmann K.: Glucosides and glucose esters of hydroxybencoic acids in plants. Phytochemistry *27*: 2177-2180 (1988).

Klopotek Y, Otto K, Böhm V.: Processing strawberries to different products alters contents of vitamin C, total phenolics, total anthocyanins, and antioxidant capacity. J. Agric. Food Chem. *53*: 5640-5646 (2005).

Knekt P, Järvinen R., Reunanen A.I, Maatela J: Flavonoid intake and coronary mortality in Finland: a cohort study. BMJ 312: 478-481 (1996).

Koch J.: Ein Beitrag zur Technologie naturtrüber Apfelsäfte. Fruchtsaftindustrie 1: 121-125 (1956).

Kosar M., Kafkas R., Paydas S., Baser K.H.S.: Phenolic composition of strawberry genotypes at different maturarion stages. J. Agric. Food Chem. *52*: 1586-1589 (2004).

Krämer N., Stoll P.: Rote Früchte: ideale Ausgangsbasis für moderne Klassiker. Flüss. Obst *70*: 86-87 (2003).

Krämer-Schafhalter A, Fuchs H., Pfannhauser W., Silhar S., Mariassyova M., Kontlerova A., Kovac M.: Anthocyanins of aronia melanocarpa: Analysis, stability, changes during treatment and storage, in: Proceedings of the symposium on Polyphenols and anthocyanins as food colorants and antioxidants, Vienna, 15th Nov. 75-79 (1996).

Krinski N.I.: Mechanism of action of biological systems. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. *200*: 248-254 (1992).

Kuhlmann F.: Neuere Analytik von Heidelbeer-, Brombeer- und Holunderbeersäften, Dtsch Lebensmittelrundschau *75*: 390-395 (1979).

Lamotte, S.: Schnelle HPLC-Trennungen. Nachr. aus der Chemie *53*: 593-594 (2005).

Lea A.G.H., Arnold G.M.: The phenolics of ciders: bitterness and astringency. J. Sci. Food Agric.*29*: 478-483 (1978).

Lea A.G.H: Analytik – Farb und Gerbstoffe in englischen Mostäpfeln. Flüss. Obst *51*: 356-361(1984).

Lehmann G., Möller S.: Blausäure im menschlichen Organismus. Teil 2: Bestimmung und Beurteilung des Gehalts und nitrilosid-unabhängige Entstehung von Blausäure in Lebensmitteln. Ernährungs-Umschau *47*: 223-227 (2000).

Liu M., Li XQ, Weber C., Lee CY, Brown J., Liu RH: Antioxidant and antiproliferative activities of raspberries. J. Agric. Food Chem. *50*: 2926-2930 (2002).

Lotito SB, Frei B.: Relevance of apple polyphenolx as antioxidants in human plasma: contrasting in vitro and in vivo effects. Free Radic. Biol. & Med. *36*: 201-211 (2004).

Lu Y., Foo L. Y.: Identification and quantification of major polyphenols in apple pomace. Food Chemistry *59*, 187-194 (1997)

Maas JL, Galetta GJ, Stoner GD: Ellagic acid, an antiocarcinogen in fruits, especially in strawberries: a review. HortSci *26*: 10-14 (1991).

Mazza G., Miniati E.: Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains. CRC Press Boca Raton Ann Arbor London Tokyo (1993).

Mazza G., Kay CD, Cottrell T., Holub BR: Absorption of anthocyanins from blueberry and serum antioxidant status in human subjects. J. Agric Food Chem. *50*: 7731-7737 (2002).

Määttä K.R., Kamal-Eldin A., Törrönen A.R.: High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) Analysis of Phenolic Compounds in Berries wirh Diode Array and Elektrospray Ionization Mass Spectrometric (MS) Detection: Ribes Species. J. Agric. Food Chem. *51*: 6736-6744 (2003).

Määttä-Riihinnen K.R., Kamal-Eldin A., Törrönen A. R.: Identification and Quantification of Phenolic Compounds in Berries of Fragaria and Rubus Species (Family Rosaceae), J. Agric. Food Chem., *52*: 6178-6187 (2004).

Määttä-Riihinnen K.R., Kamal-Eldin A., Mattila PH, Gonzalez-Paramas AM, Törrönen AR: Distribution and contents of phenolic compounds in eighteen scandinavian berry species. J. Agric. Food Chem. *52*: 4477-4486 (2004a).

McDougall G. J., Shpiro F., Dobson P., Smith P., Blake A., Stewart D.: Different polyphenolic components of soft fruits inhibit alpha-amylase and alpha-glucosidase. J. Agric. Food Chem. *53:* 2760-2766 (2005)

McGhie T.K., Ainge G.D., Barnett L.E., Cooney J.M., Jensen D.J.: Anthocyanin glycosides from berry fruit are absorbed and excreted unmetabolized by both humans and rats. J. Agric. Food Chem. *51*: 4539-4548 (2003).

McRae K.B., Lidster P.D.: Comparison of the polyphenol profiles of apple fruit cultivars by correspondence analysis. J. Sci. Food Agric. *50*, 1572-1579 (1990).

Mehlitz A., Minas T.: Über den Einfluss des Stehenlassens von Apfelmaische und die Bedeutung von Ascorbinsäurezusätzen auf die Saftqualität. Flüss. Obst *33*: 9-14 (1966).

Metzler M. und Eisenbrand G.: Toxikologie für Chemiker. Thieme Verlag Stuttgart New York (1994).

Middleton E, Kandaswami C: Effects of flavonoids on immune and inflammatory cell functions. Biochem. Phrmacol. 43: 1167-1179 (1992).

Mikkelsen B.B., Poll L.: Decomposition and Transformation of Aroma Compounds and Anthocyanins during Black Currant (Ribes nigrum L.) Juice Processing. J. Food Sci. *67*: 3447-3455 (2002).

Miller N.J., Rice-Evans C.A.: Cinnamtes and hydroxybenzoates in the diet : Antioxidant activity assessed using the ABTS*+ radical cation. Brit. Food J. *99* : 57-61 (1997).

Minolta: Exakte Farbkommunikation.-Minolta GmbH Ahrensbug (1996).

Moyer R.A., Hummer K.E., Finn C.E., Frei B., Wrolstad R.E.: Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity in Diverse Small Fruits: Vaccinium, Rubus, and Ribes. J. Agric. Food Chem. *50*: 519-525 (2002).

Mullen W., McGinn J., Lean M.E.J., McLean M.R., Gardner P., Duthie G.G., Yokot, T., Crozier A.: Ellagitannins, Flavonoids, and Other Phenolics in Red Raspberries and Their Contribution to Antioxidant Capacity and Vasorelaxation Properties. J. Agric. Food Chem. *50*: 5191-5196 (2002).

Müller C., Treutter D.: Phenolische Verbindungen in Apfelsaft, Apfelwein und Apfelessig. Mitteilungen Klosterneuburg *51*, 138-147 (2001).

Ness A.R., Powles J. W.: Fruits and Vegetables, ande cardiovascular cisease: a review. Int. J Epidemiol *26*: 1-13 (1997).

Netzel M., Straß G., Kesenheimer B., Janssen M., Bitsch I., Böhm V., Bitsch R.: Anthocyanins in human urine after ingestion of elderberry and blackcurrant juice. In: Schubert, R., Flachowski G., Bisch R. und Jahreis G. (Hrsg): Vitamine Zusatzstoffe in der Ernährung

von Mensch und Tier. 7. Symposium 22. und 23. September Jena/Thüringen. S. 199-204 (1999).

Netzel M., Strass G., Bitsch I., Rechner A., Dietrich H., Böhm V., Bitsch R.: Bioaktive Fruchtsäfte – in vivo Untersuchungen mit schwarzem Johannisbeersaft, naturtrübem Apfelsaft und Mehrfruchtsaft. Flüss. Obst *69*, 113-116 (2002).

Netzel M., Strass G., Kaul C., Bitsch I., Dietrich H., Bitsch R.: In vivo antioxidative capacity of a composite berry juice. Food Res. Internat. *35*: 213-216 (2002a)

Netzel M., Straß G., Frank T., Köitz R., Christmann M., Bitsch R., Bitsch I.: Ingestion of a Spätburgunder (Pinot Noir) red wine – in vivo antioxidant activity and availability of phenolic compounds. In: Schubert, R., G. Flachowski, G. Jahreis und R. Bisch (Hrsg): Vitamine Zusatzstoffe in der Ernährung von Mensch und Tier. 9. Symposium 24. und 25. September Jena/Thüringen. S. 148-153 (2003).

Netzel M., Straß G., Frank lT., Kranl K., Könitz R., Christmann M., Bitsch I., Bitsch R.: Antioxidative Wirkungen von „Traubenverarbeitungsprodukten“ – Untersuchungen mit Rotwein und rotem Traubensaft. Lebensmittelchemie *57*: 155 (2003a).

Netzel M., Haas S., Straß G, Bitsch I.: Untersuchungen von bioaktiven Inhaltsstoffen in Fruchtsäften – Einfluss der Lagerbedingungen und des Verpackungsmaterials. Lebensmittelchemie *57*: 155-156 (2003b).

Nicolas J.J., Richard-Forget F.C., Goupy P.M., Amiot M.J., Aubert S.Y.: Enzymatic browning reactions in apple and apple products. Crit. Rev. Food Sci. *34*, 109-157 (1994).

Nilsson, J., Pillai, D, Önning, G., Persson, C., Nilsson, A., and Akesson, B.: Comparison of the 2,2`-azinobis-3-ethylbenzotiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) methods to assess the total antioxidant capacity in extracts of fruits and vegetables. Mol.Nutr.Food Res. 49, 239-246 (2005)

Ofek I, Goldhar J., Zafiri D., Lis H., Adar R, Sharon N.: Anti-Escherichia adhesin activity of cranberry and blueberry juices. New Engl J Med *324*: 1599 (1991).

Okuda T, Yoshida T., Mori K., Hatano T.: Tannins of medical plants and drugs. Heterocycles *15*: 1323-1348 (1981).

Olsson ME, Ekvall J., Gustavsson KE, Nilsson J., Pillai D., Sjöholm I., Svensson U., Akesson B., Nyman MGL: Antioxidants, low molecular weight carbohydrates, and total antioxidant capacity in strawberries (Fragaria x ananassa): effect of cultivar, ripening, and storage. J. Agric. Food Chem. *52*: 2490-2498 (2004).

Osman H., Shanmuganayagam D., Wiebe D., Folts J: Varying antiplatelet / antioxidant properties of flavonoid plant extracts. FASEB Jorunal 14: A 664 (2000).

Oszimiaski J, Lee C.Y.: Enzymatic oxidative reaction of catechin and chlorogenic acid in a model system. J. Agric. Food Chem. *38*, 1202-1204 (1990).

Otto K.: Zur Mindesthaltbarkeit von Fruchtsäften. Flüss. Obst. *51*: 560-570 (1984).

Paganga G., Rice-Evans CA: The identification of flavonoids as glycosides in human plasma. FEBS Letters *401*: 78-82 (1997).

Parr A.J., Bolwell G.P.: Review: Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. J. Sci. Food Agric *80*: 985-1012 (2000).

Patz C.-D., Dietrich H., Giehl A.: Bestimmung der Gesamtcyanide im Wein –Ein Methodenvergleich. Vitic. Enol. Sci. *52* (1): 10-14 (1997).

Pearson DA, Tan CH, German JB, Davis PA, Gershwin ME: Apple juice inhibits human low densitiy lipoprotein oxidation. Life Sciencees *64* (21): 1913-1920 (1999).

Possmann P., Sprinz C.: Ganzfruchtverarbeitung – Herstellung von Frucht- und Gemüsepüree, Frucht- und Gemüsemarkkonzentrat sowie tropischen Fruchtpürees für Nektare und Trunke. Confructa Studien *30*: 24-39 (1986).

Price K.R., Prosser T., Richetin A.M.F., Rhodes M.J.C.: A comparision of the flavonolcontent and composition in dessert, cooking and cider-making apples; distribution within the fruit and effect of juicing. Food Chemistry *66*, 489-494 (1999).

Prior RL, Lazarus SA, Citelli G., Hammerstone JF: Identification of procyanidins and anthocyanins in blueberries and cranberries (vaccinium ssp.) using high-performance liquid chromatography/mass spectrometrie. J. Agric. Food Chem. *49*: 1270-1276 (2001).

Prior, R. L., Wu, X., and Schaich, K.: Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53, 4290-4302 (2005)

Pschyrembel: Klinisches Wörterbuch. 257. Auflage. Walter de Gruyter Berlin New York (1994).

Puupponen-Pimiä R, Nohynek L, Meier C., Kähkönen M, Heinonen M, Hopia A, Oksman-Caldentey KM: Antimicronial properties of phenolic compounds from berries. Journal of applied microbiology 90: 494-507 (2002).

Re R.., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.A.: Antioxidant Activity Applying An Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay, Free Radic.Biol.Med. *26*:1231-1237 (1999).

Rechner A., Patz C.-D, Dietrich H.: Polyphenolanalytik von Fruchtsäften und Weinen mittels HPLC/UV/ECD an einer fluorierten Phase. Dtsch. Lebensm. Rdsch. *94*, 363-365 (1998).

Rechner A., Dietrich H., Patz C.-D., Netzel M., Böhm V., Bitsch R., Bitsch I..: Antioxidative Wirkung von naturtrüben Apfelsäften: Einfluß der Apfelsorte und des Polyphenolgehaltes. Flüss. Obst *66*, 227-230 (1999).

Rechner, A.: Einfluss der Verarbeitungstechnik auf die Polyphenole und antioxidative Kapazität von Apfel- und Beerenobstsäften. Dissertation Universität Gießen (2000).

Rehfeldt, B., C.D. Patz, A. Rheinberger und H. Dietrich: Große Unterschiede bei der Deklaration des MHD's. Getränkeindustrie 18-21 (2003).

Rein, MJ und M Heinonen: Stability and enhancement of berry juice color. J. Agric. Food Chem. *52*: 3106-3114 (2004).

Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.: Structure-antioxidant activity relationships of flavonoid and phenolic acids. Free Radikal Biol Med *20*: 933-956 (1996).

Rice-Evans C.A., Miller NJ..: Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and isoflavonoids. In: Rice-Evans C.A. und Packer L. (eds): Flavonoids in Health and Desease. Marcel Dekker, Inc., New York, USA, S. 199-219 (1998).

Richter M.: Einführung in die Farbmetrik. Wilhelm de Gryter Verlag, Berlin (1981).

Ritter G.: Die Bedeutung der phenolischen Saft- und Weininhaltsstoffe während der Verarbeitung von Äpfeln, Speierling und weißen Trauben – Der Einfluss moderner Verfahrenstechnologie auf die Qualität des Endproduktes. Dissertation Universität Gießen (1994).

Robbins R.J.: Phenolic Acids in Food: An overview of Analytical Methodology. J. Agric. Food Chem. *51*: 2866-2887 (2003).

Rodriguez MJ, Ortiz M, Vazquez A, Lluch M, Ponz F: Competitive kinetics in the inhibition of sugar intestinal transport by phloridzin in vitro. Rev. Esp Fisiol 38: 397-402 (1982).

Rommel A., Wrolstad R.E., Heatherbell D.A.: Blackberry juice and wine: processing and storage effects on anthocyanin composition, color and appearence. J. Food Science *57* (2): 385-410 (1992).

Rommel A., Wrolstadt R.E.: Composition of Flavonols in Red Raspberry Juice as Influenced by Cultivar, Processing, and Environmental Factors. J. Agric. Food Chem. *41*: 1941-1950 (1993).

Rommel A., Wrolstadt R.E.: Ellagic Acid Content of Red Raspberry Juice as Influenced by Cultivar, Processing, and Environmental Factors. J. Agric. Food Chem. *41*: 1951-1960 (1993a).

Rueß F.: Steuobstanbau mit Zukunft? Flüssiges Obst *70*: 265-269 (2003).

Sakanaka S., Aizawa M., Kim M, Yamamoto. T.: Inhibitory effects of green tea poyphenols on growth and cellular adherence of an oral bacterium, porphyromonas gingivalis. Biosci Biotech Biochem *60*: 745-749 (1996).

Sanomer P., Guyot S., Marnet N., Molle D., Drilleau J.F.: Polyphenol Pofiles of French Cider Apple Varieties (Malus domestica sp.). J. Agric. Food Chem. *47*, 4847-4853 (1999).

Santos-Buelga C., Scalbert A.: Review: Proanthocyanidines and tannin-like compounds – nature, occurence dietary intake and effects in nutrition and health. J. Sci. Food Agric *80*: 1033-1043 (2000).

Schäfer S., Baum M., Eisenbrand G., Janzowski C.: Das antioxidtive Potential von Apfelsaftinhaltsstoffen und Apfelsaftextrakt in der humanen Kolonzelllinie Caco-2. Lebensmittelchemie *58*: 26 (2004).

Schieber A., Keller P., Carle R..: Determination of phenolic acids and flavonoids of apple and pear by high-performance liquid chromatography. J. Chrom A. *910,* 265-273 (2001).

Schieber A., Stintzing F. C., Carle R.: By-products of plant food processing as a source of functinal compounds - recent developments. Trends Food Sci.Technol. *12*, 401-413 (2001a).

Schmidt .B.M., Howell A.B., McEniry B., Knight C.T., Seigler D., Erdmann J.W.,.Lila M.A: Effective separation of potent antiproliferation and antiadhesion components from wild blueberry (vaccinium angustifolium Ait.) Fruits. J. Agric. Food Chem. *52*: 6433-6422 (2004).

Schmitz-Eiberger M., Weber V., Treutter D., Baab G., Lorenz J.: Bioactive Compounds in Fruits from different Apple Varieties. J.Appl.Bot. *77*, 167-171 (2003).

Schobinger U.: Möglichkeiten und Grenzen der Ultrafiltration in der Klärung von Apfelsaft. Flüss. Obst *59*: 462-466 (1992).

Schobinger U., Barbic I., Dürr P., Waldvogel R.: Polyphenole in Apfelsaft – positive und negative Auswirkungen. Flüss. Obst. *63*: 267-271 (1996).

Schobinger U.: Frucht- und Gemüsesäfte. 3. Auflage. Verlag Eugen Ulmer (2001).

Schöpplein E., Dietrich H., Dietrich P., Ludwig M., Kürbel P., Paschold PJ:: Verbesserung des Zellaufschlusses von Obst und Gemüse. Ergebnisse aus Forschung und Entwicklung 2000-2002. (Hrsg) Der Präsident der Fachhochschule Wiesbaden (2003).

Seidemann J.: Die Aroniafrucht eine bisher wenig bekannte Obstart. Deutsch. Lebensm. Rundsch. *89*: 149-151 (1993).

Sellappan S., Akoh C.C., Krewer G.: Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity of Georgia-Grown Blueberries and Blackberries, J. Agric. Food Chem. *50*: 2432-2438 (2002).

Selway JWT: Antiviral activity of flavones and flavans. In: Coouly, V., Middleton E. Jr., Harborne, J.B: (eds): Plant flavonoids in biology and medicine: Biochemical, pharcmacological, and structure activity relationsship. Liss, New York, S. 521-536 (1986).

Shahidi F. , Wanasundara PK: Phenolic antioxidants. Crit. Rev Food Sci Nutr. *32*:67-103 (1992).

Siems WG, Sommerburg O., Mayer H., Grune T.: Die wichtigsten Radikalquellen im menschlichen Organismus. PZ *19:* 11-25 (1998).

Siers H., Stahl W., Sundquist AR: Antioxidant functions of vitamins – vitamin E and C, beta-carotene, and other carotinoids. Ann. NY Acad Sci *669*: 7-21 (1992).

Singleton V.L., Rossi J.A.: Colorimetry of total phenolics with Phosphotic acid reagents, Am.J.Enol.Vitic. *37*: 144-158 (1965).

Siriwoharn T., Wrolstad RE, Finn CE, Pereira CB: Influence of cultivar, maturity and sampling on blackberry (Rubus L. Hybrids) anthocyanins, polyphenolics, and antioxidant properties. J. Agric Food Chem. *52*: 8021-8030 (2004).

Skupien K. , Oszimianski J.: Comparision of six cultivars of strawberries (Fragaria x ananassa Duch.) grown in northwest Poland. Eur Food Res Technol *219*: 66-70 (2004).

Slimstad R., Solheim H.: Anthocyanins from black currant (Ribes nigrum L.). J. Agric. Food Chem. *20*: 3228-3231 (2002).

Sluis AA van der, Dekker M., Skrede G., Jongen WMF: Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 1. Effect of existing production methods. J. Agric. Food Chem. *50*, 7211-7219 (2002).

Sluis AA van der, Dekker M., Skrede G., Jongen WMF: Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 2. Effect of novel production methods. J. Agric. Food Chem. *52*, 2840-2848 (2004).

Sluis AA van der, Dekker M., Boekel MAJS van: Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 3. Stability during storage. J. Agric. Food Chem. *53*: 1073-1080 (2005).

Sobota AE: Inhibition of bacterial adherence by cranberry juice: potential use for the treatment of urinary tract infections. J urol. *131*: 1013-1016 (1984).

Spanos G.A., Wrolstad R.E.: Anthocyanin Pigment, Nonvolatic Acid, and Sugar Composition of Red Raspberry Juice. J. assoc. Off. Anal. Chem *70*: 1036-1046 (1987).

Spanos G.A., Wrolstad R.E., Heatherbell D.A.: Influence of Processing and Storage on the Phenolic Composition of Apple Juice. ). J. Agric. Food Chem. *38*, 1572-1579 (1990).

Spanos G.A., Wrolstad R.E.: Phenolics of Apple, Pear, and White Grape Juices an Their Changes with Processing and Storage – A Review. ). J. Agric. Food Chem. *40*, 1478-1487 (1992).

SPSS 12.OG for Windows. Programmdokumentation (Version Nov. 2003).

Stadt Frankfurt am Main, Dezernat für Umwelt, Energie und Brandschutz: Streuobstwiesen (1991).

Staatliche Lehr und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau Weinsberg (Hrsg): Sortenbeschreibungen Beerenobst. Weinsberg (2004).

Steil A., Patz C.D., Will F. und H. Dietrich: Die Bewertung der Farbe naturtrüber Fruchtsäfte. Flüssiges Obst *69*: 648-652 (2002).

Steil A., Dietrich H., Will F.: Vermeidung von Qualitätseinbußen bei der Herstellung und Lagerung von naturtrüben Apfelsafthalbkonzentraten. Flüss. Obst *69*: 200-206 (2002a).

Steinmetz K.A., Potter J.D.: Vegetables, fruit and cancer. I. Epidemiology. Cancer Causes Contr *2*: 325-357 (1991).

Stinzing FL, Carle R.: Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. Trends in Food Science & Technology 15: 19-38 (2004).

Stopar M., Bolcina U., Vanzo A., Vrhovsek U.: Lower crop load for cv. Jonagold apples (malus x domestica Borkh.) increases polyphenol content and fruit quality. J. Agric. Food Chem. *50*: 1643-1646 (2002).

Strigl, AW, E. Leitner, W. Pfannhauser: Qualitative und quantitative Analyse der Anthocyane in Schwarzen Apfelbeeren (Aronia melanocarpa) mittels TLC, HPLC und UV-Spektroskopie. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 201: 266-268 (1995).

Strigl AW, Leitner E., Pfannhauser W.: Bestimmung des „Farbwertes“ von Früchten und Beeren am Beispiel der Schwarzen Apfelbeere (Aronia melanocarpa). Lebensmittelchemie *49*: 103-104 (1995a).

Stüssi J., Höhn E.: Produktion von pulpehaltigem Apfelsaft. Schweiz. Z. Obst-Weinbau 20/96: 520-523 (1996).

Suganuma M., Okabe S., Oniyama M, Tada Y, Ito H., Fujiki H: Wide distribution of [3H](-).epigallocatechin gallate, a cancer preventive tea polyphenol, in mouse tisue. Carcinogenesis *19*: 1771-1776 (1998).

Tomas-Barberan F.A., persönliche Kommunikation (2005)

Tomas-Barberan F.A., Clifford M.N.: Review: Dietary hydroxybenzoic acid derivatives – nature, occurence and dietary burden. J Sci Food Agric *80*: 1024-1032 (2000).

Tomas-Barberan F.A., Clifford M.N.: Review: Flavanones, chalcones and dihydrochalkones – nature, occurence and dietary burden. J Sci Food Agric *80*: 1073-1080 (2000a).

Thönges H., Rinder H.: Rohwarenkunde für die Fruchtsaftindustrie. Confructa studien Jan/Feb (1984).

Tsao R., Yang R., Young J.C., Zhu H.: Polyphenolic Profiles in Eight Apple Cultivars Using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). J. Agric. Food Chem. *51*, 6347-6353 (2003).

Visti, A.., Viljakainen S., Laakso S.: Preparation of fermentable lingonberry juice through removal of benzoic acid by Saccharomyces cerevisiae yeast. Food Res. Intern. *36*: 597-602 (2003).

Vivas N., Lonvaud-Funel A, Glories Y: Effect of phenolic acids and anthocyanins on growth, viability and malolactic activity of a lactic acid bacterium. Food Microbiology 14: 291-300 (1997).

Wada L., Ou B.: Antioxidant activity and phenolic content of oregon caneberries. J. Agric. Food Chem. *50*: 3495-3500 (2002).

Wallrauch S., Hofsommer H.-J.: Beitrag über die Zusammensetzung von Erdbeermark(-saft). Flüss.Obst *57*: 740-756 (1990).

Wang SY, Maas JL, Payne JA, Galetta GJ: Ellagic acid content in small fruits, mayshaws, and other plants. J Small Fruit Vitic *2*: 39-49 (1994).

Wang S.Y., Lin H.-S.: Antioxidant Activity in Fruits an Leaves of Blackberry, Raspberry and Strawberry Varies with Cultivar and Developmental Stage. J. Agric. Food Chem. *48*: 140-146 (2000).

Wang SY, Zheng W., Galletta GJ: Cultural system affects fruit quality and antioxidant capacity in strawberries. J. Agric. Food Chem. *50*: 6534-6542 (2002).

Wattenberg L.W.: Inhibition of carcinogenesis by minor dietary constituents. Cancer Res. *52*: 2085S-2091S (1992)

Watzl B., Leitzmann C.: Bioaktive Substanzen in Lebensmitteln. 2. Überarbeitete Auflage. Hippokrates Verlag GmbH Stuttgart (1999).

Watzl B, Briviba K, Rechkemmer G: Anthocyane. Ernährungs-Umschau 49: 148-150 (2002).

Weinges K, Müller O.: Über die enzymatische oxidative Kopplung der natürlichen Polyhydroxyflavane. Chem. Zeit. *96*, 612-618 (1972).

Will F., Bauckhage K, Dietrich H.: Apple pomace liquefaction with pectinases and cellulases: Analytical data of the corresponding juices. Eur.Food Res.Technol: *211*: 291-297 (2000).

Williner MR, Pirovani ME, Güemes DR: Ellagic acid content in strawberries of different cultivars and ripening stages. J. Sci. Food Agric. *83*: 842-845 (2003).

Zajyc KB: Some aspects of anthocyanins polymerization, in: Proceedings of the symposium on Polyphenols and anthocyanins as food colorants and antioxidants, Vienna, 15th Nov. 92-96 (1996).

Zaphrilla, P., Ferreres F., Tomas-Barberan FA: Effect of Processing and storage on the antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoids of red raspberry (Rubus idaeus) jams. J. Agric. Food Chem. *49*: 3651-3655 (2001).

Zhang Z., Kou X., Fugal K., McLaughlin J: Comparision of HPLC methods for determination of anthocyanins and anthocyanidins in bilberry extracts. J. Agric. Food Chem. *52*: 688-691 (2004).

Zheng W., Wang S.Y.: Effect of plant growth temperature on antioxidant capicity in strawberry. J. Agric. Food Chem. *49*: 4977-4982 (2001).

Zheng W., Wang S.Y.: Oxygen radical absorbing capacity of phenolics in blueberries, Cranberies, Chokeberries, and Lingonberries. J. Agric. Food Chem. *51*: 502-509 (2003).

Zimmer E., Pecoroni S., Dietrich H., Gierschner K.: Bewertung der Trübungsstabilität naturtrüber Säfte, Flüss.Obst *63*: 16-20 (1996).

# 10 Anhang

Im Folgenden sind die Tabellen mit den Einzelwerten verschiedener Analysen aufgeführt.

Dazu folgende Hinweise:
Die Gehalte in Früchten beziehen sich immer auf das Frischgewicht
Die Gesamtsäure wurde auf pH 8,1 titriert und als Citronensäure berechnet.
n.b. = nicht bestimmbar
n.n. = nicht nachweisbar
Sp. = Spuren (zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze)

*Tab. 10.1: Analytische Charakterisierung der sortenreinen Mostapfelsäfte (naturtrübe Direktsäfte) (GE= Gesamtextrakt, ZE= zuckerfreier Extrakt, GS= Gesamtsäure)*

| | Dichte | Ex-trakt | GE | ZE | Glu-cose | Fruc-tose | Gluc/ Fruc Verh. | Sac-cha-rose | Sor-bit | pH - Wert | GS | For-mol-zahl | Trü-bung | Na | K | Ca | Mg | Cu | Fe | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | [20/20] | [°Brix ] | [g/L] | [g/L] | [g/L] | [g/L] | | [g/L] | [g/L] | | [g/L] | | [TE/F] | Ionen in [mg/L] | | | | | | |
| Mostapfelsäfte 2003: | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bittenfelder | 1,0798 | 19,0 | 207,9 | 63,4 | 34,3 | 69,4 | 0,5 | 45,2 | 25,8 | 3,5 | 8,8 | 4,9 | 4221 | 7 | 1166 | 88 | 46 | n.n. | 0,9 | 0,2 |
| Bohnapfel | 1,0547 | 13,2 | 142,1 | 26,8 | 19,5 | 70,8 | 0,3 | 32,0 | 4,9 | 3,3 | 6,9 | 3,5 | 630 | 17 | 1148 | 44 | 45 | 0,1 | 0,5 | 1,8 |
| Ausbacher Roter | 1,0547 | 13,1 | 142,1 | 23,8 | 19,4 | 71,1 | 0,3 | 34,9 | 4,7 | 3,3 | 6,6 | 3,5 | 1166 | 4 | 1269 | 61 | 48 | 0,2 | 1,6 | 0,2 |
| Boskoop1 | 1,0587 | 14,2 | 152,5 | 37,7 | 21,4 | 61,6 | 0,3 | 33,3 | 10,8 | 3,2 | 10,1 | 6,9 | 636 | 5 | 1687 | 86 | 55 | 0,1 | 0,5 | 0,2 |
| Mostapfelsäfte 2002: | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Bittenfelder | 1,0595 | 14,5 | 154,6 | 32,6 | 28,5 | 65,1 | 0,4 | 29,9 | 8,8 | 3,1 | 11,2 | 2,8 | 1434 | 7 | 1200 | 61 | 47 | 0,5 | 1,3 | 0,7 |
| Bohnapfel | 1,0358 | 8,5 | 92,8 | 24,7 | 15,4 | 44,4 | 0,3 | 8,3 | 2,8 | 3,4 | 4,5 | 1,4 | 1272 | 6 | 1033 | 67 | 44 | 0,3 | 0,9 | 0,3 |
| Rhein.Schafsnase | 1,0425 | 10,3 | 110,3 | 27,3 | 19,6 | 53,4 | 0,4 | 10,0 | 3,4 | 3,5 | 4,3 | 1,7 | 1180 | 8 | 1104 | 67 | 51 | 0,2 | 0,6 | 0,7 |
| Winterrambour | 1,0449 | 10,9 | 116,5 | 25,9 | 21,8 | 51,2 | 0,4 | 17,6 | 3,9 | 3,6 | 3,6 | 2,4 | 2540 | 3 | 1446 | 96 | 70 | 0,3 | 0,8 | 0,2 |
| Topaz | 1,0495 | 12,1 | 128,5 | 19,0 | 20,9 | 58,7 | 0,4 | 29,9 | 1,5 | 3,3 | 6,2 | 4,2 | 786 | 2 | 1038 | 44 | 45 | 0,4 | 0,6 | 0,3 |
| Mostapfelsäfte 2001: | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Weißer Trierer W. | 1,0412 | 10,1 | 106,8 | 26,8 | 21,6 | 48,8 | 0,4 | 9,6 | 2,1 | 3,2 | 8,4 | 12,5 | 525 | 6 | 1362 | 60 | 53 | 0,3 | 0,8 | 0,3 |
| Bohnapfel | 1,0526 | 13,0 | 136,7 | 18,4 | 31,7 | 73,8 | 0,4 | 12,8 | 4,7 | 3,4 | 5,2 | 2,7 | 1106 | 13 | 1229 | 50 | 44 | 0,6 | 0,2 | 0,5 |
| Erbachhofer | 1,0404 | 9,8 | 104,7 | 26,7 | 20,3 | 51,1 | 0,4 | 6,6 | 3,8 | 3,3 | 6,2 | 1,7 | 335 | 8 | 1043 | 33 | 40 | 0,3 | 6,2 | 0,5 |
| Kaiser Wilhelm | 1,0553 | 13,6 | 143,7 | 18,8 | 25,1 | 66,3 | 0,4 | 33,5 | 4,3 | 3,2 | 6,3 | 3,4 | 778 | 3 | 963 | 60 | 53 | n.n. | 1,1 | 0,4 |
| Mittelwert | 1,0515 | 12,5 | 133,8 | 28,6 | 23,0 | 60,4 | 0,4 | 23,4 | 6,3 | 3,3 | 6,8 | 4,0 | 1278 | 7 | 1207 | 63 | 49 | 0,3 | 1,2 | 0,5 |
| Median | 1,0526 | 13,0 | 136,7 | 26,7 | 21,4 | 61,6 | 0,4 | 29,9 | 4,3 | 3,3 | 6,3 | 3,4 | 1106 | 6 | 1166 | 61 | 47 | 0,3 | 0,8 | 0,3 |
| kleinster Wert | 1,0358 | 8,5 | 92,8 | 18,4 | 15,4 | 44,4 | 0,3 | 6,6 | 1,5 | 3,1 | 3,6 | 1,4 | 335 | 2 | 963 | 33 | 40 | n.n. | 0,2 | 0,2 |
| größter Wert | 1,0798 | 19,0 | 207,9 | 63,4 | 34,3 | 73,8 | 0,5 | 45,2 | 25,8 | 3,6 | 11,2 | 12,5 | 4221 | 17 | 1687 | 96 | 70 | 0,6 | 6,2 | 1,8 |

*Tab. 10.2: Gesamtphenole (GP, nach Folin-Ciocalteu), antiox. Kapazität (TEAC) und Polyphenolgehalte (HPLC) in den Most- und Tafelapfelsäften (naturtrübe Direktsäfte) (EC= Epicatechin, B1=Procyanidin B1, B2=Procyanidin B2, PXGlc=Phloretin-2'-xylosylglucosid, PXGal= Phloretin-2'-xylosyl-galactosid, Phl= Phloridzin, KChl= Kryptochlorogensäure, Chl Chlorogensäure, CCh=Cum.lchinasäuren, Q=Quercetine, PP= Polyphenole, Angabe in [mg/L] bzw. TEAC in [mmol/L]*

| | GP | TEAC | EC | B1 | B2 | PXGlc | PXGal | Phl | KChl* | Chl | CCh | Σ Q | Σ PP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mostäpfel: | | | | | | | | | | | | | |
| Bittenfelder 2003 | 2161 | 20 | 30 | 21 | 45 | 61 | 4 | 36 | 14 | 656 | 354 | 8 | 1229 |
| Bohnapfel 2003 | 1122 | 8 | 10 | 8 | 12 | 67 | 4 | 14 | 3 | 145 | 52 | 4 | 319 |
| Ausbacher Roter 2003 | 1048 | 7 | 3 | 3 | 3 | 37 | 2 | 12 | 5 | 86 | 44 | 2 | 197 |
| Boskoop1 2003 | 840 | 6 | 2 | n.n. | 2 | 31 | 2 | 20 | 5 | 139 | 71 | 1 | 273 |
| Bittenfelder 2002 | 1353 | 14 | 27 | n.n. | 34 | 47 | 8 | 57 | n.n. | 373 | 226 | 2 | 774 |
| Bohnapfel 2002 | 929 | 7 | 18 | n.n. | 22 | 136 | 18 | 18 | 1 | 198 | 52 | 2 | 465 |
| Rhein.Schafsnase 2002 | 916 | 7 | 23 | n.n. | 6 | 76 | 8 | 19 | n.n. | 236 | 245 | 1 | 614 |
| Winterrambour 2002 | 822 | 6 | 9 | n.n. | n.n. | 44 | 5 | 9 | 1 | 147 | 95 | 1 | 311 |
| Weißer Trierer W. 2001 | 2105 | 18 | 26 | n.n. | 30 | 93 | 7 | 79 | 1 | 346 | 21 | 2 | 605 |
| Bohnapfel 2001 | 1654 | 13 | 29 | n.n. | 13 | 166 | 23 | 25 | 2 | 297 | 68 | 4 | 627 |
| Erbachhofer 2001 | 1051 | 9 | Sp. | n.n. | n.n. | 93 | 13 | 18 | 2 | 244 | 107 | 1 | 478 |
| Kaiser Wilhelm 2001 | 837 | 7 | Sp. | n.n. | n.n. | 37 | 4 | 16 | 2 | 164 | 125 | 2 | 350 |
| Mittelwert | 1237 | 10 | 18 | 3 | 14 | 74 | 8 | 27 | 3 | 253 | 122 | 2 | 520 |
| Median | 1049 | 8 | 20 | n.n. | 9 | 64 | 6 | 19 | 2 | 217 | 83 | 2 | 472 |
| kleinster Wert | 822 | 6 | Sp. | n.n. | n.n. | 31 | 2 | 9 | n.n. | 86 | 21 | 1 | 197 |
| größter Wert | 2161 | 20 | 30 | 21 | 45 | 166 | 23 | 79 | 14 | 656 | 354 | 8 | 1229 |
| Tafeläpfel | | | | | | | | | | | | | |
| Golden Delicious 2003 | 458 | 1 | 2 | n.n. | Sp. | 10 | n.n. | 13 | 2 | 47 | 19 | 4 | 97 |
| Cox Orange 2003 | 564 | 2 | 10 | n.n. | 9 | 11 | n.n. | 8 | 2 | 38 | 21 | 6 | 105 |
| Boskoop2 2003 | 736 | 6 | 7 | n.n. | Sp. | 25 | n.n. | 29 | 3 | 120 | 34 | 3 | 221 |
| Granny Smith 2003 | 448 | 4 | 6 | n.n. | 5 | 11 | n.n. | 8 | Sp. | 25 | 7 | 2 | 64 |
| Topaz 2002 | 316 | 3 | 5 | n.n. | n.n. | 4 | n.n. | 1 | n.n. | 11 | n.n. | 1 | 22 |
| Mittelwert | 504 | 3 | 6 | n.b. | 5 | 12 | n.b. | 12 | 2 | 48 | 16 | 3 | 102 |
| Median | 458 | 3 | 6 | n.b. | 5 | 11 | n.b. | 8 | 2 | 38 | 19 | 3 | 97 |
| kleinster Wert | 316 | 1 | 2 | n.n. | n.n. | 4 | n.n. | 1 | n.n. | 11 | n.n. | 1 | 22 |
| größter Wert | 736 | 6 | 10 | n.n. | 9 | 25 | n.n. | 29 | 3 | 120 | 34 | 6 | 221 |

*berechnet als Kaffeesäure

*Tab. 10.3: Analysenergebnisse der Mischsäfte aus Tafel- und Mostäpfeln (Direktsäfte)*

| | | Mischsaft trüb 2002 | Mischsaft klar 2002 |
|---|---|---|---|
| Dichte | [20/20] | 1,0509 | 1,0486 |
| Extrakt | [°Brix ] | 12,3 | 12,1 |
| Gesamtextrakt | [g/L] | 132,1 | 126,2 |
| Glucose | [g/L] | 21,9 | 21,2 |
| Fructose | [g/L] | 59,2 | 58,9 |
| Glucose-Fructose-Verhältnis | | 0,4 | 0,4 |
| Saccharose | [g/L] | 31,2 | 26,8 |
| zuckerfreier Extrakt | [g/L] | 21,4 | 19,3 |
| Sorbit | [g/L] | 2,8 | 4,7 |
| pH - Wert | | 3,3 | 3,3 |
| Gesamtsäure | [g/L] | 6,4 | 6,3 |
| Formolzahl [mmol/l 0,1 n NaOH] | | 4,0 | 3,4 |
| Trübung | [TE/F] | 1252 | 0,49 |
| Natrium | [mg/L] | 5 | 7 |
| Kalium | [mg/L] | 1268 | 1244 |
| Calcium | [mg/L] | 49 | 65 |
| Magnesium | [mg/L] | 52 | 51 |
| Kupfer | [mg/L] | 0,4 | 0,4 |
| Eisen | [mg/L] | 1,2 | 1,0 |
| Zink | [mg/L] | 0,3 | 0,4 |
| Gesamtphenol (Folin) | [g/L] | 622 | 667 |
| Antioxidative Kapazität (TEAC) | [mmol/L] | 5 | 6 |
| Epicatechin (HPLC) | [mg/L] | 18 | 19 |
| Procyanidin B1 (HPLC) | [mg/L] | n.n. | n.n. |
| Procyanidin B2 (HPLC) | [mg/L] | 12 | 14 |
| Phloretin-2'-xylosylglucosid (HPLC) | [mg/L] | 62 | 58 |
| Phloretin-2'-xylosylgalactosid (HPLC) | [mg/L] | 14 | 8 |
| Phloridzin (HPLC) | [mg/L] | 23 | 19 |
| Kryptochlorogensäure* (HPLC) | [mg/L] | 2 | 2 |
| Chlorogensäure (HPLC) | [mg/L] | 164 | 156 |
| Cumaroylchinasäuren (HPLC) | [mg/L] | 77 | 74 |
| Σ Quercetine (HPLC) | [mg/L] | 1 | 1 |
| Σ Phenole (HPLC) | [mg/L] | 373 | 351 |

*berechnet als Kaffeesäure

*Tab. 10.4: Gesamtphenole und antioxidative Kapazität von klaren und trüben Direkt (D)- und Konzentratsäften (K), berechnet auf 14 °Brix*

| | Golden Delicious | | | | Cox Orange | | | | Boskoop | | | | Granny Smith | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Trüb | | Klar | | Trüb | | Klar | | Trüb | | Klar | | Trüb | | Klar | |
| | D | K | D | K | D | K | D | K | D | K | D | K | D | K | D | K |
| GP | 412 | 449 | 242 | 218 | 576 | 576 | 163 | 201 | 618 | 607 | 476 | 603 | 591 | 559 | 233 | 268 |
| TEAC | 3 | 3 | 2 | 2 | 5 | 5 | 1 | 2 | 4 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 2 | 2 |

*Tab. 10.5: Analyse der Erdbeersäfte (GE= Gesamtextrakt, ZE= zuckerfreier Extrakt, GS= Gesamtsäure, CS= Citronensäure)*

| | Leitfähgk. [µS/cm] | Dichte [20/20] | Extrakt [° Brix] | GE [g/L] | ZE [g/L] | Glucose [g/L] | Fructose [g/L] | Sacch. [g/L] | pH- Wert | GS [g/L] | CS [g/L] | ÄpfelS [g/L] | AscS [mg/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Erdbeeren 2004* | | | | | | | | | | | | | |
| Florence | 3480 | 1,0372 | 8,8 | 96,4 | 28,0 | 29,4 | 30,6 | 8,4 | 3,3 | 9,8 | 9,5 | 2,5 | 290 |
| CL-380 | 3380 | 1,0384 | 9,2 | 99,5 | 25,9 | 30,2 | 33,9 | 9,5 | 3,5 | 7,3 | 8,1 | 1,5 | 191 |
| Ventana | 3330 | 1,0313 | 7,6 | 81,1 | 25,8 | 22,0 | 23,7 | 9,6 | 3,5 | 6,6 | 6,4 | 1,8 | 330 |
| Yamaska | 3930 | 1,0336 | 7,6 | 87,1 | 31,5 | 20,4 | 21,8 | 13,4 | 3,4 | 9,2 | 8,4 | 3,2 | 409 |
| Alba | 3700 | 1,0360 | 10,5 | 93,3 | 29,3 | 25,4 | 27,3 | 11,3 | 3,3 | 9,0 | 7,9 | 3,2 | 310 |
| Elsanta | 3760 | 1,0344 | 8,2 | 89,1 | 28,4 | 24,7 | 27,8 | 8,2 | 3,5 | 7,5 | 7,4 | 2,3 | 274 |
| 94-5682 | 3520 | 1,0388 | 9,3 | 100,6 | 27,6 | 27,1 | 31,7 | 14,2 | 3,5 | 7,6 | 7,6 | 1,9 | 238 |
| Marianna | 3490 | 1,0328 | 7,4 | 85,0 | 25,8 | 20,4 | 23,4 | 15,4 | 3,4 | 7,5 | 7,8 | 1,6 | 340 |
| Roxana | 3620 | 1,0359 | 8,5 | 93,0 | 29,2 | 25,4 | 28,5 | 9,9 | 3,3 | 9,1 | 8,6 | 2,8 | 254 |
| Nancy | 3590 | 1,0372 | 8,9 | 96,4 | 27,8 | 26,6 | 30,4 | 11,6 | 3,3 | 9,0 | 8,5 | 2,8 | 343 |
| Honeoye | 3750 | 1,0349 | 8,3 | 90,6 | 30,3 | 22,9 | 26,2 | 11,2 | 3,3 | 10,1 | 10,3 | 1,8 | 287 |
| Yamaska (G) | 3460 | 1,0290 | 7,0 | 75,1 | 28,0 | 15,9 | 19,8 | 11,4 | 3,4 | 7,5 | 7,2 | 2,0 | 356 |
| Symphonie (G) | 3350 | 1,0381 | 9,1 | 98,8 | 28,6 | 31,0 | 34,9 | 4,3 | 3,3 | 9,2 | 9,7 | 1,8 | 125 |
| Honeoye (G) | 3730 | 1,0327 | 7,8 | 84,7 | 31,8 | 21,3 | 24,4 | 7,2 | 3,2 | 10,0 | 10,5 | 1,5 | 244 |
| Florence (G) | 3060 | 1,0310 | 7,4 | 80,3 | 25,3 | 23,0 | 26,9 | 5,1 | 3,2 | 8,0 | 8,3 | 1,4 | 254 |
| *Erdbeeren 2003* | | | | | | | | | | | | | |
| Elsanta | 3620 | 1,0349 | 8,2 | 90,4 | 30,6 | 24,3 | 27,7 | 7,8 | 3,5 | 8,6 | 8,9 | 1,5 | 495 |
| Honeoye | 3570 | 1,0325 | 7,9 | 84,2 | 31,1 | 21,3 | 24,1 | 7,7 | 3,4 | 10,1 | 10,3 | 1,6 | 446 |
| Yamaska | 3810 | 1,0294 | 6,9 | 76,1 | 28,7 | 15,0 | 15,8 | 16,6 | 3,6 | 8,2 | 7,7 | 2,4 | 469 |
| Sophie | 3630 | 1,0318 | 7,6 | 85,0 | 30,7 | 23,7 | 26,0 | 4,6 | 3,4 | 9,7 | 9,9 | 2,0 | 234 |
| Florence | 3590 | 1,0321 | 7,7 | 83,2 | 26,6 | 23,0 | 25,3 | 8,3 | 3,6 | 7,8 | 8,0 | 1,7 | 389 |
| Cifrance | 3870 | 1,0404 | 9,8 | 104,7 | 31,2 | 23,6 | 26,0 | 23,9 | 3,5 | 9,9 | 9,7 | 3,8 | 488 |
| Granda | 3500 | 1,0297 | 7,1 | 76,9 | 24,5 | 21,4 | 24,5 | 6,5 | 3,7 | 6,1 | 5,9 | 1,8 | 446 |
| Nancy | 3780 | 1,0385 | 9,2 | 99,8 | 31,1 | 27,0 | 29,9 | 11,8 | 3,5 | 9,5 | 9,6 | 1,7 | 508 |
| Patty | 3770 | 1,0332 | 9,3 | 86,0 | 30,4 | 21,2 | 24,5 | 9,9 | 3,5 | 8,6 | 9,4 | 1,3 | 607 |
| Alice | 3730 | 1,0390 | 9,3 | 101,1 | 29,8 | 24,0 | 27,0 | 20,3 | 3,5 | 9,7 | 9,7 | 1,6 | 479 |
| Marianna | 3730 | 1,0350 | 8,3 | 90,7 | 24,1 | 23,5 | 25,0 | 18,1 | 3,6 | 8,3 | 8,3 | 1,2 | 353 |
| Elsanta (G) | 3390 | 1,0538 | 12,9 | 139,8 | 33,1 | 33,6 | 41,9 | 31,2 | 3,6 | 8,0 | 7,9 | 2,4 | 343 |
| Korona (G) | 3480 | 1,0372 | 9,0 | 96,4 | 28,0 | 25,9 | 30,2 | 12,4 | 3,7 | 7,0 | 6,9 | 0,9 | 231 |
| Honeoye (G) | 3700 | 1,0378 | 9,2 | 98,0 | 32,5 | 25,0 | 28,6 | 11,9 | 3,5 | 8,9 | 8,8 | 1,9 | 360 |
| Pegasus (G) | 3450 | 1,0415 | 10,2 | 107,6 | 33,7 | 33,4 | 37,9 | 2,6 | 3,6 | 8,1 | 8,8 | 0,9 | 393 |
| Mittelwert | 3592 | 1,0356 | 8,6 | 92,4 | 29,0 | 24,4 | 27,5 | 11,5 | 3,5 | 8,5 | 8,5 | 2,0 | 350 |
| Median | 3605 | 1,0350 | 8,4 | 90,7 | 28,9 | 23,9 | 27,0 | 10,6 | 3,5 | 8,6 | 8,5 | 1,8 | 343 |
| Kleinster Wert | 3060 | 1,0290 | 6,9 | 75,1 | 24,1 | 15,0 | 15,8 | 2,6 | 3,2 | 6,1 | 5,9 | 0,9 | 125 |
| Größter Wert | 3930 | 1,0538 | 12,9 | 139,8 | 33,7 | 33,6 | 41,9 | 31,2 | 3,7 | 10,1 | 10,5 | 3,8 | 607 |

*Tab. 10.6: Gesamtphenol (GP), Antioxidative Kapazität (TEAC) und Farbe der sortenreinen Erdbeersäfte*

| | GP | TEAC | Farbe | | | | | | | | Frucht-gewicht |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | [mg/L] | [mmol/L] | L* | a* | b* | C* | H* | F 420 | F 520 | F 620 | [g/20 St.] |
| Erdbeeren 2004 | | | | | | | | | | | |
| Florence | 1950 | 16 | 46,4 | 64,8 | 88,9 | 110,0 | 53,9 | 2,980 | 4,145 | 0,170 | 295 |
| CL-380 | 1417 | 13 | 45,6 | 63,7 | 85,5 | 106,6 | 53,3 | 2,875 | 3,820 | 0,190 | 381 |
| Ventana | 1683 | 17 | 48,4 | 63,0 | 81,1 | 102,7 | 52,2 | 2,395 | 3,275 | 0,165 | 512 |
| Yamaska | 1538 | 14 | 57,9 | 56,6 | 72,7 | 92,1 | 52,1 | 1,675 | 1,920 | 0,100 | 452 |
| Alba | 1541 | 14 | 54,4 | 61,0 | 76,6 | 97,9 | 51,5 | 1,925 | 2,350 | 0,110 | 615 |
| Elsanta | 1667 | 15 | 64,1 | 46,0 | 56,3 | 72,7 | 50,7 | 1,265 | 1,140 | 0,090 | 464 |
| 94-5682 | 1416 | 13 | 63,0 | 50,7 | 61,3 | 79,5 | 50,4 | 1,350 | 1,350 | 0,075 | 593 |
| Marianna | 1310 | 11 | 63,2 | 49,5 | 60,9 | 78,5 | 50,9 | 1,275 | 1,395 | 0,090 | 670 |
| Roxana | 1524 | 15 | 55,8 | 60,9 | 75,7 | 97,2 | 51,2 | 1,790 | 2,400 | 0,100 | 657 |
| Nancy | 1707 | 15 | 61,7 | 53,9 | 63,3 | 83,1 | 49,6 | 1,360 | 1,600 | 0,080 | n.b. |
| Honeoye | 1691 | 15 | 43,6 | 66,0 | 92,5 | 113,6 | 54,5 | 3,700 | 5,375 | 0,190 | 399 |
| Yamaska (G) | 1710 | 15 | 53,2 | 59,8 | 77,5 | 97,9 | 52,3 | 1,990 | 2,525 | 0,135 | 344 |
| Symphonie (G) | 1496 | 14 | 47,5 | 64,2 | 86,9 | 108,0 | 53,5 | 2,715 | 3,845 | 0,165 | 286 |
| Honeoye (G) | 1620 | 15 | 44,7 | 67,3 | 95,8 | 117,1 | 54,9 | 3,875 | 5,780 | 0,165 | 588 |
| Florence (G) | 2059 | 18 | 44,7 | 67,1 | 92,4 | 114,2 | 54,0 | 3,445 | 5,330 | 0,165 | 505 |
| Erdbeeren 2003 | | | | | | | | | | | |
| Elsanta | 1616 | 16 | 70,6 | 38,7 | 48,6 | 62,1 | 51,5 | 0,965 | 0,860 | 0,065 | 187 |
| Honeoye | 1570 | 17 | 43,6 | 66,2 | 91,4 | 112,9 | 54,1 | 3,585 | 5,100 | 0,190 | 283 |
| Yamaska | 1393 | 14 | 44,4 | 65,1 | 88,5 | 109,9 | 53,7 | 3,185 | 4,435 | 0,190 | 457 |
| Sophie | 1361 | 16 | 44,4 | 65,1 | 88,4 | 109,8 | 53,6 | 3,180 | 4,425 | 0,190 | 282 |
| Florence | 1444 | 16 | 47,1 | 63,5 | 84,7 | 105,9 | 53,1 | 2,685 | 3,420 | 0,175 | 377 |
| Cifrance | 1757 | 19 | 46,3 | 63,2 | 85,7 | 106,5 | 53,6 | 2,785 | 3,665 | 0,185 | 274 |
| Granda | 1230 | 12 | 66,2 | 44,2 | 51,4 | 67,8 | 49,3 | 1,070 | 1,085 | 0,085 | 444 |
| Nancy | 1279 | 14 | 74,5 | 35,9 | 45,6 | 58,0 | 51,8 | 0,820 | 0,755 | 0,045 | 707 |
| Patty | 1558 | 16 | 61,8 | 53,8 | 67,1 | 86,0 | 51,3 | 1,430 | 1,575 | 0,075 | 343 |
| Alice | 1495 | 18 | 56,3 | 56,4 | 71,9 | 91,4 | 51,9 | 1,715 | 2,035 | 0,125 | 343 |
| Marianna | 1061 | 13 | 64,9 | 42,6 | 56,8 | 71,0 | 53,1 | 1,205 | 1,115 | 0,110 | 308 |
| Elsanta (G) | 2327 | 25 | 53,5 | 52,2 | 66,5 | 84,5 | 51,9 | 1,895 | 1,590 | 0,170 | 214 |
| Korona (G) | 1400 | 18 | 36,1 | 61,2 | 79,6 | 100,4 | 52,4 | 3,815 | 4,765 | 0,335 | 348 |
| Honeoye (G) | 1660 | 20 | 33,8 | 61,5 | 81,6 | 102,2 | 53,0 | 4,860 | 6,595 | 0,360 | 271 |
| Pegasus (G) | 1618 | 19 | 40,7 | 60,2 | 80,8 | 100,8 | 53,3 | 3,205 | 3,770 | 0,280 | 394 |
| Mittelwert | 1570 | 16 | 52,6 | 57,5 | 75,2 | 94,7 | 52,4 | 2,367 | 3,048 | 0,152 | 414 |
| Median | 1550 | 15 | 50,8 | 60,9 | 78,6 | 99,2 | 52,4 | 2,193 | 2,900 | 0,165 | 381 |
| Kleinster Wert | 1061 | 11 | 33,8 | 35,9 | 45,6 | 58,0 | 49,3 | 0,820 | 0,755 | 0,045 | 187 |
| Größter Wert | 2327 | 25 | 74,5 | 67,3 | 95,8 | 117,1 | 54,9 | 4,860 | 6,595 | 0,360 | 707 |

*Tab. 10.7: Polyphenolgehalte der Erdbeersäfte (A= Anthocyane, Cat= Catechin, Kaffglyc= Kaffeesäureglycosid, Cumglc= Cumarsäureglucosid, fP= farblose PP, PP= Polyphenole (Mittelwert aus n=2), Angabe in [mg/L]*

| | Cya-3-glc | Pel-3-glc | Pel-3-rut* | Pel-3-glyc* | Σ A | Cat | Kaff-glyc** | Cum-glc*** | Quer-3-glc | Σ fP | Σ PP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Erdbeersäfte 2004* | | | | | | | | | | | |
| Florence | 9 | 129 | 2 | 15 | 155 | 24 | 1 | 23 | 12 | 60 | 215 |
| CL-380 | 10 | 151 | 9 | 38 | 208 | 20 | 1 | 7 | 5 | 33 | 241 |
| Ventana | 6 | 151 | 19 | Sp. | 176 | 33 | 3 | 43 | 12 | 91 | 267 |
| Yamaska | 4 | 72 | 8 | 13 | 97 | 20 | 1 | 48 | 6 | 75 | 172 |
| Alba | 7 | 69 | 8 | 9 | 93 | 15 | 2 | 19 | 13 | 49 | 142 |
| Elsanta | 5 | 44 | Sp. | 10 | 59 | 29 | 1 | 21 | 10 | 61 | 120 |
| 94-5682 | 5 | 53 | 4 | 8 | 70 | 20 | 3 | 42 | 9 | 74 | 144 |
| Marianna | 4 | 53 | 6 | 14 | 77 | 23 | Sp. | 6 | 7 | 36 | 113 |
| Roxana | 7 | 78 | 15 | Sp. | 100 | 23 | 2 | 43 | 13 | 81 | 181 |
| Nancy | 5 | 53 | 5 | 8 | 71 | 20 | 1 | 29 | 11 | 61 | 132 |
| Honeoye | 7 | 163 | 10 | 22 | 202 | 26 | 2 | 37 | 12 | 77 | 279 |
| Yamaska (Geiger) | 5 | 111 | 8 | 20 | 144 | 20 | 2 | 59 | 7 | 88 | 232 |
| Symphonie (Geiger) | 6 | 142 | 7 | 13 | 168 | 18 | 1 | 28 | 7 | 54 | 222 |
| Honeoye (Geiger) | 8 | 189 | 12 | 22 | 231 | 22 | 2 | 47 | 11 | 82 | 313 |
| Florence (Geiger) | 14 | 161 | Sp. | 19 | 194 | 22 | 1 | 30 | 13 | 66 | 260 |
| *Erdbeersäfte 2003* | | | | | | | | | | | |
| Elsanta | Sp. | 53 | n.n. | 12 | 65 | 49 | 1 | 25 | 6 | 81 | 146 |
| Honeoye | 2 | 149 | 6 | 14 | 171 | 33 | 1 | 31 | 6 | 71 | 242 |
| Yamata | Sp. | 99 | 10 | 14 | 123 | 19 | 1 | 58 | 3 | 81 | 204 |
| Sophie | Sp. | 142 | n.n. | 13 | 155 | 23 | Sp. | 27 | 2 | 52 | 207 |
| Florence | 4 | 127 | n.n. | 15 | 146 | 18 | 1 | 31 | 3 | 53 | 199 |
| Cifrance | 3 | 102 | 8 | 8 | 121 | 50 | Sp. | 28 | 6 | 84 | 205 |
| Granda | 2 | 52 | 3 | 3 | 60 | 19 | Sp. | 4 | 4 | 27 | 87 |
| Nancy | Sp. | 29 | 2 | 3 | 34 | 18 | 1 | 26 | 2 | 47 | 81 |
| Patty | Sp. | 57 | 3 | 8 | 68 | 28 | Sp. | 5 | 4 | 37 | 105 |
| Alice | Sp. | 47 | 7 | 11 | 65 | 25 | 1 | 49 | 3 | 78 | 143 |
| Marianna | Sp. | 37 | 3 | 8 | 48 | 22 | Sp. | 7 | 2 | 31 | 79 |
| Elsanta (G) | 2 | 46 | n.n. | 11 | 59 | 59 | 1 | 28 | 8 | 96 | 155 |
| Korona (G) | 5 | 168 | 6 | 34 | 213 | 19 | Sp. | 21 | 4 | 44 | 257 |
| Honeoye (G) | 3 | 203 | 10 | 27 | 243 | 27 | 2 | 67 | 6 | 102 | 345 |
| Pegasus (G) | 5 | 131 | n.n. | 26 | 162 | 23 | 1 | 29 | 9 | 62 | 224 |
| Mittelwert | 4 | 102 | 6 | 14 | 126 | 26 | 1 | 31 | 7 | 64 | 190 |
| Median | 5 | 101 | 6 | 13 | 122 | 23 | 1 | 29 | 7 | 64 | 202 |
| Kleinster Wert | Sp. | 29 | n.n. | Sp. | 34 | 15 | Sp. | 4 | 2 | 27 | 79 |
| Größter Wert | 14 | 203 | 19 | 38 | 243 | 59 | 3 | 67 | 13 | 102 | 345 |

* berechnet als Pel-3-glc, ** berechnet als Kaffeesäure, *** berechnet als Cumarsäure

*Tab. 10.8: Analysenwerte der sortenreinen Himbeer- und Brombeersäfte (GE= Gesamtextrakt, ZE= zuckerfreier Extrakt, GS= Gesamtsäure, CS= Citronensäure, ÄS= Äpfelsäure, AscS= Ascorbinsäure)*

| | Leitfähig- [µS/cm] | Dichte [20/20] | Extrakt [° Brix] | GE [g/L] | ZE [g/L] | Glucose [g/L] | Fruc- [g/L] | Saccha- [g/L] | pH- Wert | GS [g/L] | CS [g/L] | ÄS [g/L] | AscS [mg/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Himbeeren 2003 | | | | | | | | | | | | | |
| Rucami | 3530 | 1,0607 | 14,6 | 157,8 | 50,2 | 30,7 | 34,2 | 42,7 | 3,2 | 15,0 | 16,0 | 0,4 | 168 |
| Meeker | 3720 | 1,0513 | 12,3 | 133,2 | 53,3 | 20,1 | 27,8 | 32,0 | 3,1 | 20,3 | 22,1 | 0,1 | 227 |
| Elida | 5200 | 1,0532 | 12,5 | 138,2 | 57,9 | 29,2 | 41,8 | 9,3 | 3,0 | 22,6 | 25,1 | 0,6 | 254 |
| Wei Rula | 4260 | 1,0483 | 11,5 | 125,4 | 46,0 | 31,2 | 35,8 | 12,4 | 3,1 | 16,3 | 18,4 | 0,5 | 67 |
| Mittelwert | 4178 | 1,0534 | 12,7 | 138,7 | 51,9 | 27,8 | 34,9 | 24,1 | 3,1 | 18,6 | 20,4 | 0,4 | 179 |
| Median | 3990 | 1,0523 | 12,4 | 135,7 | 51,8 | 30,0 | 35,0 | 22,2 | 3,1 | 18,3 | 20,3 | 0,5 | 198 |
| Kleinster Wert | 3530 | 1,0483 | 11,5 | 125,4 | 46,0 | 20,1 | 27,8 | 9,3 | 3,0 | 15,0 | 16,0 | 0,1 | 67 |
| Größter Wert | 5200 | 1,0607 | 14,6 | 157,8 | 57,9 | 31,2 | 41,8 | 42,7 | 3,2 | 22,6 | 25,1 | 0,6 | 254 |
| Brombeersäfte 04 | | | | | | | | | | | | | |
| Hull Thornless | 3400 | 1,0431 | 11,0 | 111,9 | 36,1 | 38,3 | 37,5 | n.n. | 3,2 | 10,2 | 0,7 | 2,2 | 30 |
| Loch Ness | 3770 | 1,0421 | 10,3 | 109,0 | 48,0 | 31,0 | 30,0 | n.n. | 2,8 | 18,7 | 0,4 | 4,0 | 50 |
| Chester Thornless | 3250 | 1,0393 | 9,9 | 101,9 | 38,0 | 32,6 | 31,3 | n.n. | 2,8 | 15,3 | 0,4 | 3,4 | 36 |
| Navaho | 3790 | 1,0582 | 14,2 | 151,2 | 48,1 | 52,0 | 51,1 | n.n. | 2,9 | 16,1 | 0,4 | 4,1 | 89 |
| Jumbo | 3240 | 1,0438 | 11,2 | 113,7 | 40,7 | 36,9 | 36,1 | n.n. | 3,0 | 13,1 | 0,6 | 7,4 | 43 |
| Brombeersäfte 03 | | | | | | | | | | | | | |
| Hull Thornless | 3020 | 1,0473 | 11,2 | 122,8 | 31,8 | 44,2 | 46,8 | n.n. | 3,1 | 10,8 | 0,2 | 1,8 | 92 |
| Loch Ness | 3018 | 1,0541 | 13,2 | 140,6 | 35,4 | 52,4 | 52,8 | n.n. | 2,9 | 13,5 | 0,1 | 2,0 | 92 |
| Chester Thornless | 2980 | 1,0425 | 10,5 | 110,3 | 32,2 | 38,6 | 39,5 | n.n. | 2,9 | 13,8 | 0,3 | 3,6 | 119 |
| Navaho | 3530 | 1,0550 | 13,2 | 142,9 | 42,6 | 49,8 | 50,5 | n.n. | 2,9 | 19,0 | 0,3 | 7,2 | 182 |
| Chester | 3040 | 1,0394 | 9,7 | 102,1 | 30,9 | 35,3 | 35,9 | n.n. | 2,9 | 13,9 | 0,3 | 3,3 | 99 |
| Jumbo | 3380 | 1,0442 | 10,5 | 114,7 | 40,6 | 36,9 | 37,2 | n.n. | 2,8 | 19,7 | 0,6 | 10,9 | 102 |
| Mittelwert | 3311 | 1,0463 | 11,4 | 120,1 | 38,6 | 40,7 | 40,8 | | 2,9 | 14,9 | 0,4 | 4,5 | 85 |
| Median | 3250 | 1,0438 | 11,0 | 113,7 | 38,0 | 38,3 | 37,5 | | 2,9 | 13,9 | 0,4 | 3,6 | 92 |
| Kleinster Wert | 2980 | 1,0393 | 9,7 | 101,9 | 30,9 | 31,0 | 30,0 | | 2,8 | 10,2 | 0,1 | 1,8 | 30 |
| Größter Wert | 3790 | 1,0582 | 14,2 | 151,2 | 48,1 | 52,4 | 52,8 | | 3,2 | 19,7 | 0,7 | 10,9 | 182 |

*Tab. 10.9: Gesamtphenole, TEAC und Farbwerte der Himbeer- und Brombeersäfte*

| | Gesamt-phenole [mg/L] | TEAC [mmol/L] | Farbe* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | L | a | b | F 420 | F 520 | F 620 |
| *Himbeersäfte 2003* | | | | | | | | |
| Rucami | 2744 | 24 | 5,1 | 31,2 | 36,1 | 8,200 | 18,165 | 1,480 |
| Meeker | 2198 | 32 | 12,5 | 42,7 | 48,9 | 8,135 | 20,595 | 1,105 |
| Elida | 2953 | 29 | 13,0 | 44,2 | 49,6 | 7,480 | 16,460 | 1,160 |
| Wei Rula | 2884 | 31 | 17,6 | 50,1 | 57,1 | 6,485 | 16,065 | 0,885 |
| Mittelwert | 2695 | 29 | 12,1 | 42,1 | 47,9 | 7,575 | 17,821 | 1,158 |
| Median | 2814 | 30 | 12,8 | 43,5 | 49,3 | 7,808 | 17,313 | 1,133 |
| Kleinster Wert | 2198 | 24 | 5,1 | 31,2 | 36,1 | 6,485 | 16,065 | 0,885 |
| Größter Wert | 2953 | 32 | 17,6 | 50,1 | 57,1 | 8,200 | 20,595 | 1,480 |
| *Brombeersäfte 04* | | | | | | | | |
| Hull Thornless | 2301 | 22 | n.b. | n.b. | n.b. | 7,82 | 13,10 | 2,01 |
| Loch Ness | 3443 | 34 | n.b. | n.b. | n.b. | 14,75 | 35,60 | 1,90 |
| Chester Thornless | 2491 | 27 | n.b. | n.b. | n.b. | 12,15 | 29,60 | 1,55 |
| Navaho | 3503 | 33 | n.b. | n.b. | n.b. | 13,75 | 31,75 | 2,05 |
| Jumbo | 2684 | 27 | n.b. | n.b. | n.b. | 9,37 | 19,48 | 1,66 |
| *Brombeersäfte 03* | | | | | | | | |
| Hull Thornless | 1847 | 21 | n.b. | n.b. | n.b. | 9,45 | 19,23 | 2,10 |
| Loch Ness | 2997 | 31 | n.b. | n.b. | n.b. | 16,23 | 41,55 | 1,90 |
| Chester Thornless | 2277 | 24 | n.b. | n.b. | n.b. | 15,98 | 40,05 | 2,00 |
| Navaho | 3027 | 31 | n.b. | n.b. | n.b. | 15,48 | 38,83 | 2,05 |
| Chester | 2197 | 24 | n.b. | n.b. | n.b. | 13,68 | 35,13 | 1,58 |
| Jumbo | 2657 | 27 | n.b. | n.b. | n.b. | 14,15 | 33,38 | 2,40 |
| Mittelwert | 2675 | 28 | | | | 12,98 | 30,70 | 1,93 |
| Median | 2657 | 27 | | | | 13,75 | 33,38 | 2,00 |
| Kleinster Wert | 1847 | 21 | | | | 7,82 | 13,10 | 1,55 |
| Größter Wert | 3503 | 34 | | | | 16,23 | 41,55 | 2,40 |

*Die Brombeersäfte waren zu farbstark für die Farbmessung nach dem L*a*b*-System

*Tab. 10.10: Polyphenolgehalte der Him- und Brombeersäfte. EC= Epicatechin, Ell= Ellagsäure, Elld= Ellagsäuregderivat, NChl= Neochlorogensäure, fP= farblose Polyhenole, A= Anthocyane (* als Cya-3-glc berechnet), PP= Polyphenole*

| | EC [mg/L] | Elld [mg/L] | Ell [mg/L] | NChl [mg/L] | Quer-3-gal [mg/L] | Quer-3-glc [mg/L] | Σ fP [mg/L] | Cya-3-soph* [mg/L] | Cya-3-glc-rut* [mg/L] | Cya-3-glc [mg/L] | Cya-3-rut* [mg/L] | A1* [mg/L] | A2* [mg/L] | Σ A [mg/L] | Σ PP [mg/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Himbeersäfte 2003* | | | | | | | | | | | | | | | |
| Meeker | 17 | 5 | 15 | | | 9 | 46 | 120 | 79 | 64 | 63 | | | 326 | 372 |
| Rucami | 6 | 9 | 11 | | | 11 | 37 | 193 | 40 | 49 | 20 | | | 302 | 339 |
| Elida | 11 | 8 | 12 | | | 19 | 50 | 104 | 107 | 28 | 33 | | | 272 | 322 |
| Wei Rula | 17 | 8 | 14 | | | 8 | 47 | 209 | 47 | 69 | 31 | | | 356 | 403 |
| Mittelwert | 13 | 8 | 13 | | | 12 | 46 | 157 | 68 | 53 | 37 | | | 314 | 359 |
| Median | 14 | 8 | 13 | | | 10 | 45 | 157 | 63 | 57 | 32 | | | 314 | 356 |
| Kleinster Wert | 6 | 5 | 11 | | | 8 | 37 | 104 | 40 | 28 | 20 | | | 272 | 322 |
| Größter Wert | 17 | 9 | 15 | | | 19 | 50 | 209 | 107 | 69 | 63 | | | 356 | 403 |
| *Brombeersäfte 2004* | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hull Thornless | 12 | n.n. | 5 | 11 | 4 | 9 | 41 | | | 335 | 30 | 17 | 55 | 437 | 478 |
| Loch Ness | 126 | 3 | 4 | 7 | 11 | 15 | 166 | | | 897 | 27 | 7 | n.n. | 931 | 1097 |
| Chester Thornless | 15 | Sp. | 3 | 11 | 10 | 16 | 55 | | | 792 | 27 | 29 | 71 | 919 | 974 |
| Navaho | 164 | n.n. | 3 | 11 | 18 | 18 | 214 | | | 844 | 63 | 24 | 60 | 991 | 1205 |
| Jumbo | 5 | 10 | 5 | 6 | 5 | 14 | 45 | | | 545 | n.n. | 18 | 72 | 635 | 680 |
| *Brombeersäfte 2003* | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hull Thornless | 12 | 2 | 7 | 21 | n.n. | 4 | 46 | | | 409 | 32 | 17 | 50 | 508 | 554 |
| Loch Ness | 110 | 5 | 6 | 17 | 14 | 7 | 159 | | | 855 | 23 | 5 | Sp. | 883 | 1042 |
| Chester Thornless | 17 | 3 | 4 | 26 | 3 | 5 | 58 | | | 707 | 21 | 25 | 64 | 817 | 875 |
| Navaho | 152 | n.n. | 3 | 30 | 14 | 6 | 205 | | | 657 | 37 | 18 | 50 | 762 | 967 |
| Chester | 16 | 3 | 3 | 27 | 4 | 6 | 59 | | | 646 | 18 | 23 | 57 | 744 | 803 |
| Jumbo | 11 | 6 | 4 | 8 | 5 | 12 | 46 | | | 561 | n.n. | 16 | 82 | 659 | 705 |
| Mittelwert | 58 | 3 | 4 | 16 | 8 | 10 | 100 | | | 659 | 25 | 18 | 51 | 753 | 853 |
| Median | 16 | 3 | 4 | 11 | 5 | 9 | 58 | | | 657 | 27 | 18 | 57 | 762 | 875 |
| Kleinster Wert | 5 | n.n. | 3 | 6 | n.n. | 4 | 41 | | | 335 | n.n. | 5 | n.n. | 437 | 478 |
| Größter Wert | 164 | 10 | 7 | 30 | 18 | 18 | 214 | | | 897 | 63 | 29 | 82 | 991 | 1205 |

*Tab. 10.11: Analytische Charakterisierung der schwarzen Johannisbeersäfte*

| | Leit-fähigk. [µS/cm] | Dichte [20/20] | Gesamt-extrakt [°Brix] | Extrakt [g/L] | zuckerfr Extrakt [g/L] | Glu-cose [g/L] | Fruc-tose [g/L] | Sacchar ose [g/L] | pH - Wert | Gesamt säure [g/L] | Citronen -säure [g/L] | L-Äpfel-säure [g/L] | Ascorbi nsäure [mg/L] | L-Milch-säure [g/L] | Ethanol [g/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Foxendown | 6320 | 1,0764 | 17,9 | 198,9 | 93,9 | 49,2 | 55,8 | n.n. | 2,9 | 38,8 | 39,2 | 5,7 | 1774 | 0,1 | 0,1 |
| Ben Loyal | 6050 | 1,0663 | 15,3 | 172,5 | 90,6 | 37,4 | 44,5 | n.n. | 2,7 | 50,1 | 51,4 | 4,5 | 842 | n.n. | 0,1 |
| PC 96 | 5400 | 1,0857 | 20,3 | 223,3 | 105,2 | 52,6 | 65,5 | n.n. | 2,7 | 46,8 | 47,7 | 4,0 | 1543 | 0,1 | 0,1 |
| Neva | 5300 | 1,0705 | 16,4 | 183,5 | 83,8 | 40,6 | 59,1 | n.n. | 2,8 | 37,1 | 38,9 | 2,8 | 916 | 0,1 | 0,1 |
| PC 106 | 5240 | 1,0745 | 17,2 | 193,9 | 86,5 | 43,4 | 59,0 | 5,0 | 2,7 | 40,8 | 44,7 | 2,3 | 916 | n.n. | 0,1 |
| Tifon | 5480 | 1,0695 | 16,4 | 180,8 | 89,0 | 35,6 | 46,5 | 9,7 | 2,7 | 39,6 | 41,1 | 1,8 | 1345 | 0,1 | 0,1 |
| Tisel | 5260 | 1,0814 | 19,0 | 212,0 | 85,8 | 53,7 | 65,6 | 6,9 | 2,7 | 38,5 | 36,5 | 4,2 | 2723 | 0,1 | 0,2 |
| PC 73 | 4850 | 1,0684 | 16,2 | 177,9 | 76,3 | 43,3 | 50,9 | 7,4 | 2,7 | 37,6 | 36,8 | 1,9 | 1254 | 0,1 | 0,1 |
| Ben Tirran | 5090 | 1,0758 | 18,0 | 197,4 | 90,5 | 41,9 | 57,8 | 7,2 | 2,7 | 44,0 | 45,0 | 3,3 | 1304 | 0,1 | 0,1 |
| Polar | 4850 | 1,0789 | 18,6 | 205,5 | 93,2 | 45,5 | 55,4 | 11,4 | 2,6 | 48,0 | 48,5 | 3,2 | 1172 | 0,1 | 0,1 |
| Kristin | 5380 | 1,0670 | 15,9 | 174,3 | 72,0 | 40,0 | 56,9 | 5,4 | 3,0 | 26,4 | 25,4 | 4,3 | 619 | 0,1 | 0,1 |
| Bona | 4810 | 1,0591 | 14,1 | 153,6 | 51,9 | 38,2 | 46,6 | 16,9 | 2,8 | 28,8 | 27,7 | 3,6 | 850 | 0,1 | 0,1 |
| Ben Conan | 5880 | 1,0641 | 15,0 | 166,7 | 90,2 | 30,4 | 39,4 | 6,7 | 2,6 | 52,7 | 54,6 | 4,1 | 1056 | n.n. | 0,1 |
| Tiben 1-21 | 5100 | 1,0738 | 17,5 | 192,1 | 89,2 | 36,2 | 55,5 | 11,2 | 2,7 | 43,5 | 42,2 | 3,6 | 1246 | 0,1 | 0,1 |
| Andega | 5420 | 1,0631 | 14,8 | 164,1 | 74,2 | 41,5 | 48,4 | n.n. | 2,6 | 41,3 | 42,3 | 3,2 | 858 | n.n. | 0,1 |
| Triton | 5390 | 1,0739 | 16,4 | 192,3 | 80,8 | 43,1 | 59,8 | 8,6 | 2,9 | 40,4 | 41,4 | 3,2 | 1147 | n.n. | 0,1 |
| Ben Tron | 5240 | 1,0638 | 15,4 | 165,9 | 61,6 | 42,7 | 53,5 | 8,1 | 2,7 | 32,7 | 33,8 | 2,5 | 1337 | n.n. | 0,1 |
| Ben Lomond | 5320 | 1,0647 | 15,1 | 168,2 | 67,5 | 42,4 | 52,3 | 6,0 | 2,9 | 40,8 | 42,2 | 3,1 | 1733 | n.n. | 0,1 |
| Intercontinental | 5730 | 1,0741 | 17,4 | 192,9 | 75,4 | 49,2 | 59,1 | 9,2 | 2,8 | 42,6 | 43,4 | 4,1 | 908 | n.n. | 0,1 |
| Farleigh | 4980 | 1,0720 | 16,7 | 187,4 | 80,1 | 43,7 | 56,4 | 7,2 | 2,7 | 31,7 | 32,7 | 2,4 | 652 | n.n. | 0,1 |
| Tsema | 5640 | 1,0654 | 15,5 | 170,1 | 94,3 | 31,0 | 41,9 | 2,9 | 2,7 | 39,4 | 41,0 | 2,2 | 1650 | n.n. | 0,1 |
| Ceres | 5080 | 1,0697 | 16,3 | 181,3 | 82,8 | 44,6 | 51,8 | 2,1 | 2,8 | 45,9 | 43,0 | 3,8 | 2285 | n.n. | 0,1 |
| PC 110 (21A/13) | 5430 | 1,0756 | 17,7 | 196,9 | 100,2 | 40,0 | 54,3 | 2,4 | 2,9 | 35,8 | 36,7 | 3,4 | 965 | n.n. | 0,1 |
| Titania | 5130 | 1,0720 | 16,8 | 187,4 | 91,5 | 41,4 | 46,6 | 7,9 | 2,8 | 42,2 | 43,2 | 3,4 | 1238 | n.n. | 0,1 |
| Narve Viking | 5250 | 1,0699 | 16,7 | 181,8 | 84,1 | 39,5 | 51,5 | 6,7 | 2,8 | 33,7 | 33,2 | 3,6 | 1493 | n.n. | 0,1 |
| Ometa | 5310 | 1,0798 | 18,8 | 207,9 | 100,8 | 44,9 | 59,7 | 2,5 | 2,9 | 41,8 | 42,8 | 3,4 | 1056 | n.n. | 0,1 |
| PC 95 | 4830 | 1,0723 | 16,9 | 188,2 | 96,2 | 42,2 | 46,8 | 3,0 | 2,8 | 37,2 | 35,9 | 4,2 | 2269 | n.n. | 0,1 |
| Mittelwert | 5324 | 1,0714 | 16,8 | 185,8 | 84,7 | 42,0 | 53,4 | 5,7 | 2,8 | 39,9 | 40,4 | 3,4 | 1302 | | 0,1 |
| Median | 5300 | 1,0720 | 16,7 | 187,4 | 86,5 | 42,2 | 54,3 | 6,7 | 2,7 | 40,4 | 41,4 | 3,4 | 1238 | | 0,1 |
| kleinster Wert | 4810 | 1,0591 | 14,1 | 153,6 | 51,9 | 30,4 | 39,4 | n.n. | 2,6 | 26,4 | 25,4 | 1,8 | 619 | n.n. | 0,1 |
| größter Wert | 6320 | 1,0857 | 20,3 | 223,3 | 105,2 | 53,7 | 65,6 | 16,9 | 3,0 | 52, 7 | 54,6 | 5,7 | 2723 | 0,1 | 0,2 |

*Tab. 10.12: Gesamtphenole, antioxidativer Kapazität, Farbe und Anthocyangehalte der sortenreinen Johannisbeersäfte (*als Cya-3-glc)*

| | Gesamt-phenole [mg/L] | TEAC [mmol/L ] | TEAC - Asc. [mmol/L ] | Farbe 420 | Farbe 520 | Farbe 620 | Del-3-glc* [mg/L] | Del-3-rut* [mg/L] | Cya-3-glc [mg/L] | Cya-3-rut* [mg/L] | Pet-3-glc* [mg/L] | Pet-3-rut* [mg/L] | Pel-3-rut* [mg/L] | Del-3-6``-cmglc* [mg/L] | Cya-3-6`cmglc* [mg/L] | Σ A* [mg/L] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Foxendown | 7156 | 59 | 52 | 25,70 | 68,50 | 4,25 | 236 | 818 | 86 | 570 | n.n | 21 | n.n | 52 | 19 | 1802 |
| Ben Loyal | 3465 | 32 | 28 | 9,55 | 23,55 | 1,45 | 94 | 231 | 29 | 141 | n.n | 10 | n.n | 25 | 8 | 538 |
| PC 96 | 7040 | 57 | 50 | 37,25 | 102,55 | 6,05 | 290 | 1207 | 79 | 690 | n.n | 34 | n.n | 22 | 6 | 2328 |
| Neva | 5815 | 44 | 41 | 17,70 | 45,50 | 2,65 | 157 | 556 | 79 | 380 | 5 | 15 | n.n | 8 | 5 | 1205 |
| PC 106 | 3507 | 33 | 29 | 11,20 | 29,90 | 1,50 | 134 | 336 | 42 | 191 | n.n | 9 | n.n | n.n | n.n | 712 |
| Tifon | 5622 | 56 | 50 | 18,00 | 45,60 | 3,60 | 226 | 450 | 70 | 316 | n.n | 15 | n.n | n.n | n.n | 1077 |
| Tisel | 5504 | 52 | 40 | 16,95 | 44,45 | 2,45 | 128 | 278 | 65 | 289 | 6 | 16 | n.n | n.n | n.n | 782 |
| PC 73 | 4158 | 43 | 38 | 15,90 | 43,30 | 2,15 | 164 | 418 | 65 | 306 | 7 | 22 | n.n. | n.n. | n.n. | 982 |
| Ben Tirran | 6326 | 60 | 54 | 29,85 | 83,55 | 4,95 | 243 | 1017 | 76 | 605 | n.n | 18 | n.n. | n.n. | n.n. | 1959 |
| Polar | 5618 | 44 | 39 | 23,95 | 69,00 | 2,90 | 115 | 791 | 53 | 685 | n.n | 20 | n.n. | n.n. | n.n. | 1664 |
| Kristin | 4520 | 37 | 34 | 17,80 | 46,05 | 3,55 | 169 | 764 | 38 | 348 | n.n | 20 | n.n. | n.n. | n.n. | 1339 |
| Bona | 3652 | 37 | 33 | 17,50 | 45,70 | 2,75 | 193 | 416 | 111 | 430 | n.n | 8 | n.n | n.n | n.n | 1158 |
| Ben Conan | 3539 | 32 | 28 | 12,20 | 33,50 | 1,70 | 143 | 334 | 45 | 221 | n.n | 13 | n.n | n.n | n.n | 756 |
| Tiben 1-21 | 5377 | 55 | 49 | 25,55 | 74,60 | 3,75 | 273 | 958 | 64 | 397 | n.n | 27 | n.n | n.n | n.n | 1719 |
| Andega | 4702 | 51 | 47 | 19,55 | 55,80 | 2,30 | 170 | 454 | 83 | 450 | n.n | 10 | 5 | n.n | n.n | 1172 |
| Triton | 4709 | 43 | 39 | 16,00 | 42,60 | 2,30 | 93 | 547 | 32 | 319 | n.n | 20 | n.n | n.n | n.n | 1011 |
| Ben Tron | 5842 | 48 | 42 | 17,55 | 49,70 | 2,40 | 182 | 528 | 54 | 300 | n.n | 18 | n.n | n.n | n.n | 1082 |
| Ben Lomond | 5122 | 58 | 50 | 22,45 | 61,85 | 3,60 | 227 | 770 | 53 | 354 | n.n | 18 | n.n | n.n | n.n | 1422 |
| Intercontinental | 3731 | 55 | 51 | 21,20 | 60,75 | 2,90 | 215 | 618 | 84 | 462 | n.n | 16 | n.n | n.n | n.n | 1395 |
| Farleigh | 3200 | 37 | 34 | 11,30 | 30,25 | 1,30 | 113 | 293 | 48 | 253 | n.n | 17 | n.n | n.n | n.n | 724 |
| Tsema | 6590 | 55 | 48 | 16,30 | 46,10 | 2,20 | 163 | 486 | 46 | 304 | n.n | 15 | n.n | n.n | n.n | 1014 |
| Ceres | 5900 | 52 | 42 | 19,75 | 55,55 | 2,70 | 131 | 610 | 53 | 396 | n.n | 15 | n.n | n.n | n.n | 1205 |
| PC 110 (21A/13) | 4243 | 49 | 44 | 18,10 | 49,25 | 2,65 | 145 | 604 | 47 | 351 | n.n | 21 | n.n | n.n | n.n | 1168 |
| Titania | 5006 | 44 | 39 | 14,10 | 38,35 | 1,85 | 124 | 397 | 38 | 238 | n.n | 13 | n.n | n.n | n.n | 810 |
| Narve Viking | 6278 | 48 | 42 | 19,75 | 54,70 | 3,10 | 192 | 667 | 47 | 323 | n.n | 15 | n.n | n.n | n.n | 1244 |
| Ometa | 6328 | 42 | 37 | 16,70 | 46,40 | 2,15 | 167 | 463 | 77 | 403 | n.n | 14 | n.n | n.n | n.n | 1124 |
| PC 95 | 4696 | 44 | 35 | 15,10 | 41,50 | 1,95 | 161 | 438 | 41 | 255 | n.n. | 17 | n.n | n.n | n.n | 912 |
| Mittelwert | 5098 | 47 | 41 | 18,78 | 51,43 | 2,78 | 172 | 572 | 59 | 370 | n.b. | 17 | n.b. | 4 | 1 | 1196 |
| Median | 5122 | 48 | 43 | 17,70 | 46,10 | 2,65 | 164 | 528 | 53 | 348 | n.n. | 16 | n.n. | n.n. | n.n. | 1158 |
| kleinster Wert | 3200 | 32 | 28 | 9,55 | 23,55 | 1,30 | 93 | 231 | 29 | 141 | n.n. | 8 | n.n. | n.n. | n.n. | 538 |
| größter Wert | 7156 | 60 | 54 | 37,25 | 102,55 | 6,05 | 290 | 1207 | 111 | 690 | 7 | 34 | 5 | 52 | 19 | 2328 |

*Tab. 10.13: Freie Ellagsäure in Erdbeeren und Gesamtellagsäure (nach Hydrolyse) bezogen auf mg/kg FM. Die Werte sind ±Standardabweichung angegeben. (n=2)*

| Erdbeersorte 2004 | Freie Ellag-säure | Gesamt Ellagsäure nach Hydrolyse | | Erdbeersorte 2003 | Freie Ellag-säure | Gesamt Ellagsäure nach Hydrolyse |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Elsanta | 5 ±0 | 298 ±62 | | Korona (G) | 22 ±1 | 461 ±26 |
| Honeoye | 12 ±0 | 363 ±62 | | Honeoye (G) | 14 ±1 | 261 ±37 |
| Yamaska | 11 ±0 | 436 ±9 | | Pegasus (G) | 18 ±0 | 496 ±44 |
| Florence | 25 ±1 | 504 ±36 | | Elsanta (G) | 16 ±0 | 388 ±88 |
| Marianna | 8 ±1 | 243 ±59 | | Yamaska | 13 ±0 | 261 ±23 |
| Ventana | 14 ±2 | 323 ±25 | | Granda | 16 ±0 | 298 ±24 |
| Roxana | 12 ±2 | 381 ±25 | | Florence | 21 ±0 | 423 ±13 |
| Alba | 14 ±1 | 337 ±11 | | Cifrance | 13 ±1 | 390 ±44 |
| 94-5682 | 9 ±0 | 403 ±52 | | Sophie | 16 ±0 | 361 ±10 |
| CL-380 | 14 ±1 | 303 ±1 | | Marianna | 7 ±0 | 213 ±2 |
| Honeoye (G) | 12 ±1 | 457 ±69 | | Nancy | 11 ±0 | 249 ±29 |
| Yamaska (G) | 21 ±1 | 543 ±50 | | Patty | 8 ±1 | 223 ±12 |
| Symphonie (G) | 15 ±2 | 380 ±29 | | Elsanta | 15 ±1 | 275 ±44 |
| Florence (G) | 25 ±1 | 438 ±20 | | Alice | 19 ±1 | 313 ±18 |
| | | | | Honeoye | 20 ±1 | 210 ±50 |
| Mittelwert | 14 | 376 | | Mittelwert | 15 | 320 |
| Median | 13 | 383 | | Median | 16 | 298 |
| Kleinster Wert | 5 | 243 | | kleinster Wert | 7 | 210 |
| größter Wert | 25 | 543 | | größter Wert | 22 | 496 |

*Tab. 10.14: Ellagsäureglycoside (E1-E6) und freie Ellagsäure in Himbeeren vor der Hydrolyse und Gesamtellagsäure nach der Hydrolyse bezogen auf mg/kg FM. (n=2)*

| | Vor Hydrolyse (±. max. 0,5 mg/kg) | | | | | | | | Nach Hydrolyse |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | E1 | Ellag | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | Summe | |
| Rt | 25,6 | 26,6 | 29,3 | 30 | 30,7 | 32,9 | 35,1 | | |
| Rucami | 24 | 9 | 3 | 5 | 1 | 2 | 2 | 46 | 2312+315 |
| Meeker | 31 | 10 | 4 | 6 | 3 | 2 | 2 | 63 | 2852+67 |
| Wei-Rula | 25 | 9 | 3 | 6 | 2 | 2 | 3 | 47 | 1964+363 |
| Elida | 20 | 7 | 2 | 3 | 2 | 1 | 2 | 36 | 2480+377 |
| Schönemann | 17 | 6 | 2 | 4 | 1 | 2 | 2 | 30 | 1524+69 |
| Mittelwert | 23 | 8 | 3 | 5 | 2 | 2 | 2 | 44 | 2226 |
| Median | 24 | 9 | 3 | 5 | 2 | 2 | 2 | 46 | 2312 |
| kleinster Wert | 17 | 6 | 2 | 3 | 1 | 1 | 2 | 30 | 1524 |
| größter Wert | 31 | 10 | 4 | 6 | 3 | 2 | 3 | 63 | 2852 |

*Tab. 10.15: Trockenmasse (TM) der Apfelgewebeteile und ihr Anteil (A) an der Gesamtfrucht [%] (G= Ganzfrucht, S= Schale; P= Parenchym; K= Kerngehäuse)*

| Sorte | G | S | | P | | K | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | TM | TM | A | TM | A | TM | A |
| Jonagold | 13,8 | 18,2 | 13,8 | 14,1 | 77,7 | 14,2 | 6,7 |
| Schöner v. Nordhausen | 13,6 | 18,7 | 15,6 | 14,0 | 73,9 | 14,6 | 8,3 |
| Hauxapfel | 14,8 | 19,7 | 16,0 | 13,0 | 72,3 | 13,6 | 8,9 |
| Gewürzluiken | 13,6 | 16,4 | 15,9 | 13,6 | 74,8 | 14,1 | 7,6 |
| Kardinal Bea | 15,2 | 17,2 | 16,7 | 13,6 | 71,8 | 14,0 | 10,7 |
| Roter Boskoop | 14,2 | 19,1 | 14,6 | 15,3 | 73,7 | 13,5 | 9,1 |
| Wöbers Rambour | 13,4 | 14,8 | 16,4 | 12,1 | 73,4 | 13,2 | 9,2 |
| Lohrer Rambour | 15,2 | 16,8 | 14,9 | 14,7 | 74,7 | 13,5 | 9,4 |
| Topaz | 15,0 | 18,8 | 15,4 | 13,8 | 73,2 | 14,2 | 8,7 |
| Mittelwert | 14,3 | 17,7 | 15,5 | 13,8 | 73,9 | 13,9 | 8,7 |
| Minimum | 13,4 | 14,8 | 13,8 | 12,1 | 71,8 | 13,2 | 6,7 |
| Maximum | 15,2 | 19,7 | 16,7 | 15,3 | 77,7 | 14,6 | 10,7 |

*Tab. 10.16: Polyphenolgehalte in Schale (S), Parenchym (P) und Kerngehäuse (K) der verschiedenen Apfelsorten [mg/kg FM]*

| | Jonagold | | | Schöner von Nordhsn. | | | Hauxapfel | | | Gewürzluiken | | | Kardinal Bea | | | Roter Boskoop | | | Wöbers Rambour | | | Lohrers Rambour | | | Topaz | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | S | P | K | S | P | K | S | P | K | S | P | K | S | P | K | S | P | K | S | P | K | S | P | K | S | P | K |
| Catechin | 5 | 9 | 23 | n.n. | n.n. | 24 | n.n. | n.n. | 14 | n.n. | n.n. | 33 | n.n. | 10 | 15 | n.n. | 12 | 18 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 10 | 32 | 30 |
| Epicatechin | 79 | n.n. | 15 | 31 | n.n. | 63 | 14 | n.n. | 25 | 26 | n.n. | 106 | 77 | 56 | 8 | 224 | n.n. | 16 | 97 | n.n. | 24 | 74 | 59 | 15 | 64 | n.n. | 82 |
| Procyanidin B1 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1 | n.n. | n.n. | 1 | 1 | n.n. | 12 | 1 | 10 | 13 | 11 | n.n. | 1 | 1 | 10 | 1 | n.n. | 9 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1 |
| Procyanidin B2 | 53 | 12 | 22 | n.n. | n.n. | 38 | 10 | n.n. | 15 | 16 | 19 | 92 | 46 | 52 | 8 | 164 | n.n. | 6 | 65 | 36 | n.n. | 41 | 32 | n.n. | 16 | 46 | 31 |
| Σ Flavanole | 137 | 21 | 60 | 31 | 1 | 125 | 24 | 1 | 55 | 42 | 31 | 232 | 133 | 131 | 42 | 388 | 13 | 41 | 172 | 37 | 24 | 124 | 91 | 15 | 90 | 78 | 144 |
| Phloretin-2'-xylosylgluc. | 69 | 22 | 337 | 86 | 25 | 301 | 144 | 101 | 458 | 35 | 20 | 151 | 68 | 36 | 182 | 125 | 52 | 211 | 59 | 21 | 111 | 12 | 6 | 80 | 48 | 15 | 113 |
| Phloridzin | 72 | 6 | 285 | 99 | 6 | 265 | 177 | 36 | 512 | 83 | 34 | 448 | 112 | 21 | 361 | 72 | 13 | 213 | 113 | 14 | 249 | 24 | 4 | 151 | 90 | 8 | 226 |
| Σ Dihydrochalkone | 141 | 28 | 622 | 185 | 32 | 566 | 321 | 137 | 970 | 118 | 54 | 599 | 180 | 57 | 543 | 197 | 65 | 424 | 172 | 35 | 360 | 36 | 10 | 231 | 138 | 23 | 339 |
| Cumaroylglucose** | n.n. | n.n. | 4 | n.n. | n.n. | 9 | n.n. | 3 | 19 | n.n. | 4 | 43 | n.n. | n.n. | 14 | n.n. | 7 | 7 | 27 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 9 |
| Chlorogensäure | 44 | 7 | 331 | 90 | 67 | 453 | 123 | 191 | 475 | 101 | 248 | 555 | 64 | 263 | 263 | 248 | 405 | 493 | 4 | 104 | 204 | 25 | 55 | 128 | 97 | 212 | 383 |
| Kaffeesäure | n.n. | 76 | n.n. | 3 | 1 | 8 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 14 | n.n. | 3 | 3 | 13 | 4 | 4 | n.n. | 3 | 5 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 1 | 1 |
| Cumaroylchinasre | n.n. | n.n. | 65 | 38 | 24 | 182 | n.n. | 19 | 38 | 133 | 282 | 583 | 9 | 50 | 56 | 115 | 103 | 102 | 32 | 73 | 133 | n.n. | 27 | 16 | 68 | 66 | 66 |
| Cumarsäure | n.n. | 31 | 4 | n.n. | n.n. | 11 | n.n. | 3 | 11 | n.n. | 1 | 8 | n.n. | 2 | 2 | n.n. | 5 | 7 | n.n. | 1 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | 4 | 16 |
| Σ Phenolcarbonsre | 44 | 115 | 404 | 131 | 91 | 663 | 123 | 216 | 543 | 234 | 535 | 1203 | 73 | 318 | 338 | 376 | 524 | 613 | 63 | 181 | 342 | 25 | 82 | 144 | 165 | 283 | 475 |
| Quer-3-gal | 228 | n.n. | n.n. | 35 | n.n. | n.n. | 31 | n.n. | n.n. | 133 | n.n. | n.n. | 82 | n.n. | n.n. | 19 | n.n. | n.n. | 62 | n.n. | 2 | 100 | n.n. | n.n. | 27 | n.n. | n.n. |
| Quer-3-glc | 45 | n.n. | n.n. | 35 | n.n. | n.n. | 30 | n.n. | n.n. | 42 | n.n. | n.n. | 22 | n.n. | n.n. | 34 | n.n. | n.n. | 25 | n.n. | 2 | 27 | n.n. | n.n. | 15 | n.n. | n.n. |
| Que-3-xyl* | 135 | n.n. | n.n. | 29 | n.n. | n.n. | 31 | n.n. | n.n. | 58 | n.n. | 2 | 51 | n.n. | n.n. | 30 | n.n. | n.n. | 37 | n.n. | 3 | 68 | n.n. | n.n. | 20 | n.n. | n.n. |
| Quer-3-ara | 322 | n.n. | 7 | 84 | n.n. | n.n. | 81 | n.n. | n.n. | 154 | n.n. | 3 | 98 | n.n. | 1 | 64 | n.n. | n.n. | 65 | n.n. | 7 | 121 | n.n. | 3 | 51 | n.n. | 4 |
| Quer-3-rha | 329 | 8 | 14 | 89 | n.n. | 4 | 47 | n.n. | 2 | 31 | n.n. | 4 | 77 | n.n. | 3 | 69 | n.n. | 5 | 89 | n.n. | 5 | 408 | n.n. | 14 | 20 | n.n. | 5 |
| Σ Flavonole | 1059 | 8 | 21 | 273 | n.n. | 4 | 220 | n.n. | 2 | 418 | n.n. | 9 | 330 | n.n. | 4 | 216 | n.n. | 5 | 278 | n.n. | 19 | 724 | n.n. | 17 | 133 | n.n. | 9 |
| Summe: | 1381 | 171 | 1107 | 619 | 124 | 1358 | 688 | 354 | 1570 | 812 | 620 | 2043 | 716 | 506 | 927 | 1177 | 602 | 1083 | 685 | 253 | 745 | 909 | 183 | 407 | 526 | 384 | 967 |

*berechnet als Quer-3-rha; **berechnet als Cumarsäure

*Tab. 10.17: Umrechnung der Polyphenolgehalte unter Berücksichtigung des Anteils des Gewebes an der Frucht [mg/kg FM] (S= Schale, P= Parenchym, K= Kerngehäuse)*

| | Flavanole | | | | Dihydrochalkone | | | | Phenolcarbonsäuren | | | | Flavonole | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | S | P | K | Σ | S | P | K | Σ | S | P | K | Σ | S | P | K | Σ |
| Jonagold | 19 | 16 | 4 | 39 | 19 | 22 | 41 | 82 | 6 | 89 | 27 | 122 | 146 | 6 | 1 | 153 |
| Schöner v. Nordhsn | 5 | 1 | 10 | 16 | 29 | 24 | 47 | 100 | 21 | 67 | 55 | 143 | 43 | n.n. | n.n. | 43 |
| Hauxapfel | 4 | 1 | 5 | 10 | 51 | 99 | 86 | 236 | 20 | 156 | 48 | 224 | 35 | n.n. | n.n. | 35 |
| Gewürzluiken | 7 | 23 | 18 | 48 | 19 | 41 | 45 | 105 | 37 | 401 | 91 | 529 | 67 | n.n. | 1 | 68 |
| Kardinal Bea | 15 | 56 | 15 | 86 | 23 | 16 | 36 | 75 | 28 | 204 | 51 | 283 | 22 | n.n. | 1 | 23 |
| Roter Boskoop | 19 | 96 | 4 | 119 | 26 | 42 | 49 | 117 | 11 | 235 | 31 | 277 | 48 | n.n. | n.n. | 48 |
| Wöbers Rambour | 64 | 9 | 4 | 77 | 32 | 47 | 39 | 118 | 62 | 384 | 57 | 503 | 35 | n.n. | 1 | 36 |
| Lohrers Rambour | 26 | 27 | 2 | 55 | 26 | 26 | 34 | 86 | 9 | 136 | 32 | 177 | 42 | n.n. | 2 | 44 |
| Topaz | 19 | 68 | 1 | 88 | 6 | 8 | 20 | 34 | 4 | 60 | 13 | 77 | 112 | n.n. | 2 | 114 |
| Mittelwert | 20 | 33 | 7 | 60 | 26 | 36 | 44 | 106 | 22 | 192 | 45 | 259 | 61 | 1 | 1 | 63 |
| Median | 19 | 23 | 4 | 55 | 26 | 26 | 41 | 100 | 20 | 156 | 48 | 224 | 43 | n.n. | 1 | 44 |
| Min. | 4 | 1 | 1 | 10 | 6 | 8 | 20 | 34 | 4 | 60 | 13 | 77 | 22 | n.n. | n.n. | 23 |
| Max. | 64 | 96 | 18 | 119 | 51 | 99 | 86 | 236 | 62 | 401 | 91 | 529 | 146 | 6 | 2 | 153 |

*Tab. 10.18: Polyphenolgehalte in Maische (M) [mg/kg FM] und Saft (S) [mg/L] der verschiedenen Äpfel*

| | Jonagold | | Schöner v.Ndhs | | Hauxapfel | | Gewürz-luiken | | Kardi-nal Bea | | Roter Boskoop | | Wöbers Ramb. | | Lohrer Ramb. | | Topaz | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | M | S | M | S | M | S | M | S | M | S | M | S | M | S | M | S | M | S |
| Catechin | n.n. | 9 | n.n. | 2 | n.n. | 7 | 11 | 3 | n.n. | 3 | n.n. | 2 | 15 | 2 | n.n. | 9 | n.n. | 6 |
| Epicatechin | 26 | n.n. | n.n. | 6 | 55 | 3 | 48 | 11 | n.n. | 9 | 9 | n.n. | 75 | 6 | n.n. | 13 | n.n. | 19 |
| Procyanidin B2 | n.n. | 11 | n.n. | n.n. | n.n. | 6 | 13 | 31 | n.n. | 11 | n.n. | 11 | 49 | 23 | n.n. | 27 | n.n. | 41 |
| Σ Flavanole | 26 | 20 | n.n. | 8 | 55 | 16 | 72 | 46 | n.n. | 23 | 9 | 13 | 139 | 31 | n.n. | 49 | n.n. | 66 |
| Phloretinglycosid* | n.n. | 7 | n.n. | 26 | n.n. | 42 | n.n. | 6 | n.n. | 9 | n.n. | 14 | n.n. | 7 | n.n. | 21 | n.n. | 7 |
| Phloretinglycosid* | n.n. | 7 | n.n. | 14 | n.n. | 14 | n.n. | 10 | n.n. | 6 | n.n. | 10 | n.n. | 45 | n.n. | 15 | n.n. | 9 |
| Phloretin-2'-xylosylglucosid | 46 | 8 | 56 | 67 | 335 | 61 | 23 | 15 | n.n. | 12 | 54 | 21 | 74 | 22 | 14 | 13 | 8 | 7 |
| Phloridzin | 115 | 4 | 346 | 26 | 239 | 25 | 101 | 14 | 86 | 7 | 258 | 17 | 73 | 1 | 64 | 8 | 42 | 4 |
| Σ Dihydrochalkone | 161 | 26 | 402 | 133 | 574 | 142 | 124 | 45 | 86 | 34 | 312 | 62 | 147 | 75 | 78 | 57 | 50 | 27 |
| Chlorogensäure | 44 | 24 | 235 | 99 | 139 | 71 | 120 | 94 | 130 | 77 | 122 | 76 | 175 | 223 | 28 | 36 | 15 | 30 |
| Kaffeesäure | 9 | 2 | n.n. | 6 | 5 | 2 | 4 | 18 | n.n. | 4 | 2 | 5 | 4 | 6 | n.n. | 5 | n.n. | n.n. |
| Cumaroylchinasäure | n.n. | 12 | n.n. | 68 | 117 | 20 | 291 | 182 | 16 | 30 | 34 | 39 | 83 | 101 | 20 | 28 | n.n. | n.n. |
| Σ Phenolcarbonsäuren | 53 | 38 | 235 | 173 | 261 | 94 | 415 | 294 | 146 | 111 | 158 | 120 | 262 | 330 | 48 | 69 | 15 | 30 |
| Quer-3-gal | 99 | n.n. | 20 | 2 | 22 | n.n. | 20 | n.n. | 3 | n.n. | 4 | n.n. | 5 | n.n. | 8 | n.n. | 16 | n.n. |
| Quer-3-glc | 8 | n.n. | 18 | n.n. | 16 | n.n. | 2 | n.n. | 4 | n.n. | n.n. | n.n. | 6 | n.n. | 2 | n.n. | 7 | n.n. |
| Quer-2-xyl** | 47 | n.n. | 14 | n.n. | 11 | n.n. | 4 | n.n. | 7 | n.n. | 5 | n.n. | 7 | n.n. | 5 | n.n. | 9 | n.n. |
| Quer-3-ara | 116 | n.n. | 10 | n.n. | 28 | n.n. | 38 | n.n. | 16 | n.n. | 9 | 3 | 15 | n.n. | 12 | n.n. | 26 | n.n. |
| Quer-3-rha | 140 | 5 | 27 | 4 | 38 | 1 | 4 | n.n. | 10 | 4 | 7 | n.n. | 18 | n.n. | 17 | n.n. | 63 | 3 |
| Σ Flavonole | 410 | 5 | 89 | 6 | 115 | 1 | 69 | n.n. | 40 | 4 | 25 | 3 | 51 | n.n. | 44 | n.n. | 121 | 3 |
| Summe: | 650 | 89 | 726 | 320 | 1005 | 253 | 681 | 384 | 272 | 172 | 504 | 198 | 599 | 436 | 170 | 175 | 186 | 126 |

*berechnet als Phloretin; **berechnet als Quer-3-rha

*Tab. 10.19: Polyphenolgehalte der Apfelsäfte während der Verarbeitung (K= Kontrollvariante, S= Supratonvariante) berechnet auf 14 bzw. 13 °Brix. GP= Gesamtphenolgehalt (Folin-Ciocalteu, Cat= Catechin, EC= Epicatechin, B2= Procyanidin B2, Flava= Summe der Flavanole, Pxgal= Phloretin-2'-xylosylgalactosid, Pxglc= Phloretin-2'-xylosyglucosid, Phl= Phloridzin, DC= Summe der Dihydrochalkone, KCh= Kryptochlorogensäure, Chl= Chlorogensäure, CCh= Cumaroylchinasäuren, PC= Summe der Phenolcarbonsäuren, Q= Summe der Quercetine), Angabe in [mg/L] bzw. TEAC in [mmol/L]*

| | Brix orig. | TEAC | GP | Cat | EC | B2 | Flava | Pxgal | PXglc | Phl | DC | KCh* | Chl | CCh | PC | Q | Σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Boskoop, berechnet auf 14 °Brix* | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| S, A-Saft | 14,7 | 15 | 1448 | 4 | 31 | 20 | 55 | 5 | 34 | 42 | 81 | 3 | 146 | 50 | 199 | 5 | 340 |
| S, B-Saft | 7,9 | 13 | 1568 | n.n. | 9 | 11 | 20 | n.n. | 19 | 39 | 58 | 4 | 49 | 21 | 74 | 11 | 163 |
| S, Trübsaft | 12,8 | 13 | 1095 | 2 | 24 | 12 | 38 | 5 | 32 | 50 | 87 | 4 | 122 | 43 | 169 | 7 | 301 |
| S, Klarsaft | 12,1 | 5 | 591 | n.n. | 23 | 12 | 35 | 5 | 31 | 51 | 87 | 3 | 116 | 45 | 164 | 7 | 293 |
| S, Konzentrat | 72 | 5 | 590 | n.n. | 19 | 10 | 29 | 4 | 32 | 51 | 87 | 3 | 116 | 44 | 163 | 8 | 288 |
| K, A-Saft | 13,8 | 12 | 1217 | 3 | 28 | 16 | 47 | 5 | 33 | 37 | 75 | 3 | 151 | 48 | 202 | 5 | 329 |
| K, B-Saft | 7,8 | 18 | 1740 | 2 | 22 | 29 | 53 | n.n. | 27 | 68 | 95 | 4 | 83 | 32 | 119 | 13 | 280 |
| K, Trübsaft (A+B) | 11,7 | 8 | 1088 | 1 | 15 | 8 | 24 | 3 | 27 | 35 | 65 | 3 | 101 | 39 | 143 | 6 | 238 |
| K, Klarsaft | 11,9 | 5 | 582 | 2 | 19 | 9 | 30 | 4 | 27 | 43 | 74 | 2 | 105 | 38 | 145 | 6 | 255 |
| K, Konzentrat | 12,8 | 5 | 572 | 1 | 17 | 9 | 27 | 4 | 32 | 48 | 84 | 3 | 119 | 44 | 166 | 6 | 283 |
| *Bittenfelder, berechnet auf 13 °Brix* | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| S, A-Saft | 13,3 | 15 | 1579 | 3 | 29 | ** | 32 | 4 | 37 | 46 | 87 | 11 | 251 | 213 | 475 | 7 | 601 |
| S, B-Saft | 6,7 | 25 | 2554 | 2 | 25 | | 27 | 6 | 58 | 147 | 211 | 15 | 236 | 201 | 452 | 35 | 725 |
| S, Trübsaft | 10,7 | 15 | 1479 | 2 | 26 | | 28 | 5 | 36 | 63 | 104 | 11 | 231 | 204 | 446 | 11 | 589 |
| S, Klarsaft | 9,5 | 12 | 1187 | 3 | 28 | | 31 | 4 | 37 | 69 | 110 | 12 | 228 | 198 | 438 | 12 | 591 |
| S, Konzentrat | 79,5 | 8 | 1041 | 2 | 20 | | 22 | 4 | 35 | 64 | 103 | 11 | 210 | 188 | 409 | 11 | 545 |
| K, A-Saft | 12,9 | 17 | 1698 | 5 | 49 | | 54 | 5 | 42 | 64 | 111 | 10 | 284 | 233 | 527 | 8 | 700 |
| K, B-Saft | 7,1 | 18 | 1852 | 4 | 28 | | 32 | 6 | 48 | 136 | 190 | 13 | 219 | 195 | 427 | 28 | 677 |
| K, Trübsaft | 11,5 | 15 | 1619 | 5 | 45 | | 50 | 5 | 44 | 76 | 125 | 10 | 278 | 222 | 510 | 10 | 686 |
| K, Klarsaft | 9,7 | 14 | 1364 | 4 | 43 | | 47 | 5 | 42 | 74 | 121 | 11 | 273 | 214 | 498 | 11 | 677 |
| K, Konzentrat | 78 | 10 | 1252 | 3 | 38 | | 41 | 5 | 41 | 73 | 119 | 10 | 250 | 208 | 468 | 10 | 638 |

*ber. als Kaffeesäure **Bei der Sorte Bittenfelder war B2 so von anderen Substanzen überlagert, dass es nicht ausgewertet werden konnte.

*Tab. 10.20: Veränderung der phenolischen Antioxidantien des Bohnapfelsaftes während der Lagerung über 12 Monate (PXglc= Phloretin-2'-xylosylglucosid, PXgal= Phloretin-2'-xylosylgalactosid, KCh= Kryptochlorogensäure, CCh= Cumaroylchinasäuren)*

| Lagerdauer | [Monat] | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| TEAC | [mmol/L] | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| Gesamtphenol | [mg/L] | 949 | 941 | 943 | 921 | 920 | 915 | 937 | 942 |
| Catechin | [mg/L] | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Epicatechin | [mg/L] | 16 | 15 | 15 | 12 | 12 | 10 | 10 | 9 |
| Procyanidin B2 | [mg/L] | 14 | 13 | 14 | 11 | 11 | 10 | 10 | 9 |
| Σ Flavanole | [mg/L] | 33 | 31 | 32 | 25 | 25 | 22 | 22 | 20 |
| PXglc | [mg/L] | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| PXgal | [mg/L] | 69 | 69 | 69 | 68 | 69 | 68 | 67 | 67 |
| Phloridzin | [mg/L] | 13 | 13 | 14 | 12 | 12 | 13 | 13 | 12 |
| Σ Dihydrochalkone | [mg/L] | 90 | 90 | 91 | 88 | 89 | 89 | 88 | 87 |
| KCh* | [mg/L] | 5 | 5 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 | 4 |
| Chlorogensäure | [mg/L] | 144 | 144 | 145 | 139 | 140 | 137 | 135 | 131 |
| CCh | [mg/L] | 45 | 45 | 45 | 43 | 43 | 42 | 41 | 39 |
| Σ Phenolcarbon | [mg/L] | 194 | 194 | 195 | 186 | 187 | 184 | 181 | 174 |
| Quer-3-gal | [mg/L] | 2 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Quer-3-glc | [mg/L] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Quer-3-xyl** | [mg/L] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Quer-3-rha | [mg/L] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Σ Quercetine | [mg/L] | 7 | 7 | 8 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Σ Phenole (HPLC) | [mg/L] | 324 | 322 | 326 | 306 | 308 | 302 | 298 | 288 |
| Trübung | [TE/F] | 615 | 600 | 603 | 622 | 630 | 687 | 701 | 687 |
| Farbe | L | 28,90 | 28,97 | 29,10 | 28,99 | 29,08 | 29,02 | 28,60 | 28,34 |
| schwarz | a | -0,20 | -0,15 | -0,05 | -0,06 | 0,02 | 0,23 | 0,41 | 0,71 |
| | b | 5,90 | 5,90 | 5,64 | 5,49 | 5,60 | 5,56 | 5,65 | 5,40 |
| | L | 35,62 | 35,62 | 35,61 | 35,35 | 34,99 | 33,90 | 33,02 | 33,58 |
| weiß | a | 4,39 | 4,56 | 4,64 | 4,67 | 4,73 | 5,34 | 5,66 | 6,41 |
| | b | 16,29 | 16,29 | 15,75 | 15,10 | 14,70 | 13,32 | 12,67 | 13,89 |

*berechnet als Kaffeesäure, **berechnet als Quer-3-rha

*Tab. 10.21: Veränderung der phenolischen Antioxidantien des Mehrfruchtsaftes während der Lagerung*

| Lagerdauer | [Monate] | 0 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 6 | 9 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| TEAC | [mmol/L] | 14 | 14 | 14 | 13 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| Gesamtphenole | [mg/L] | 1472 | 1496 | 1459 | 1444 | 1435 | 1504 | 1487 | 1427 |
| Ascorbinsäure | [mg/L] | 50 | 57 | 57 | 59 | 63 | 64 | 53 | 62 |
| Mindex | | 3,8 | 3,6 | 3,2 | 2,9 | 2,4 | 1,6 | 1,1 | 1,1 |
| Epicatechin | [mg/L] | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Neochlorogensre | [mg/L] | 55 | 56 | 55 | 55 | 54 | 53 | 51 | 51 |
| Caftarsäure** | [mg/L] | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| GRP** | [mg/L] | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | 10 | 10 | 10 |
| Coutarsäure** | [mg/L] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Chlorogensäure | [mg/L] | 14 | 14 | 13 | 13 | 13 | 13 | 12 | 12 |
| Σ Säuren | [mg/L] | 89 | 90 | 88 | 88 | 87 | 85 | 82 | 82 |
| Quer-3-gal | [mg/L] | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| Quer-3-glc | [mg/L] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Quer-3-rha | [mg/L] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 |
| Σ Quercetine | [mg/L] | 7 | 7 | 7 | 8 | 8 | 7 | 6 | 6 |
| Σ farbl. Phenole | [mg/L] | 98 | 98 | 96 | 97 | 96 | 93 | 89 | 89 |
| Del-3-rut* | [mg/L] | 11 | 10 | 9 | 9 | 8 | 6 | 5 | 5 |
| Cya-3-glucrut* | [mg/L] | 38 | 35 | 32 | 29 | 25 | 18 | 12 | 11 |
| Cya-3-glc | [mg/L] | 67 | 61 | 52 | 46 | 38 | 22 | 12 | 11 |
| Cya-3-rut* | [mg/L] | 13 | 12 | 11 | 10 | 9 | 7 | 5 | 5 |
| Σ Anthocyane | [mg/L] | 129 | 118 | 104 | 94 | 80 | 53 | 34 | 32 |
| Σ Polyphenole (HPLC) | [mg/L] | 227 | 216 | 200 | 191 | 176 | 146 | 123 | 121 |
| Farbe | L | 21,28 | 20,91 | 20,84 | 21,45 | 21,79 | 21,41 | 21,41 | 21,22 |
| schwarz | a | 1,76 | 2,01 | 2,04 | 1,86 | 1,79 | 1,74 | 1,53 | 1,55 |
| | b | 1,12 | 1,02 | 1,01 | 1,07 | 1,22 | 1,19 | 1,08 | 1,41 |
| | L | 21,12 | 21,14 | 21,23 | 21,02 | 21,55 | 21,26 | 21,44 | 21,64 |
| weiß | a | 2,57 | 2,62 | 2,59 | 2,36 | 2,36 | 2,14 | 1,86 | 1,77 |
| | b | 1,04 | 1,12 | 1,19 | 0,97 | 0,99 | 1,14 | 1,25 | 1,39 |

*berechnet als Cya-3-glc, **berechnet als Kaffeesäure

## Publikationen

Thielen, C., Will, F., Zacharias, J., Dietrich, H., Jacob, H. (2004): Verteilung von Polyphenolen im Apfel und Vergleich der Frucht mit Apfelsaft. Deutsch. Lebensm. Rundsch. 100: 389-398.
Thielen, C., M. Ludwig, C.-D. Patz, H. Dietrich, G. Straß, M. Netzel, R. Bitsch, I. Bitsch: Beitrag zur Charakterisierung sortenreiner Apfelsäfte (eingereicht bei Deutsche Lebensmittelrundschau).

## Poster und Vorträge

Thielen, C., Ludwig, M., Dietrich, H.: Polyphenole und antioxidative Kapazität sortenreiner Apfelsäfte, Posterpräsentation 32. Dt. Lebensmittelchemikertag München 2003. Abstract: Lebensmittelchemie 58: 6.

Thielen, C., Will, F., Zacharias, J., Dietrich, H., Jacob, H.: Verteilung von Polyphenolen im Apfelgewebe, Posterpräsentation 33. Dt. Lebensmittelchemikertag Bonn 2004. Abstract: Lebensmittelchemie 59: 44.

Thielen, C., Will, F., Ludwig, M., Zacharias, J., Dietrich, H.: Polyphenole in sortenreinen Äpfeln und Apfelsäften (Vortrag auf der GdCh Regionaltagung Lebensmittelchemie 7.-8. März 2005 in Frankfurt).

Thielen, C., Will, F., Zacharias, J., Dietrich, H., Jakob, H.: Distribution of Dihydrochalkones and Flavonols in Apple Tissue and Comparision between Fruit and Juice. (Posterpräsentation European Symposium on Apple Processing, 16-18. März 2005, Rennes, Frankreich)

# Danksagung

Mein Dank gilt allen ehemaligen Mitarbeitern des Fachgebietes Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, vor allem Anja G., Anja R., Frau Zacharias, Walburga, Marita, Frau Kreutz, Petra, Frau Pendelin und Caro.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Frau Dr. Mirjam Kreck, Anja Giehl und Anja Rheinberger für ihre wertvollen Anregungen.

Den Herren Franz Fuchs, Michael Ludwig, Karl-Ludwig Schirmer und Peter Bach danke ich für die Herstellung der Säfte im Betrieb, ganz besonders Herrn Fuchs für die freundliche und kompetente Einführung in die Fruchtsafttechnologie.

Ich danke Herrn Dr. Patz für die Beratung bei der statistischen Auswertung und Hilfe in Computerfragen.

Ich danke Herrn Günther, Frau Baumgart und Frau Gotthard für die kritische Durchsicht des Manusskripts.

Ich danke Frau Dr. Popken für die Bereitstellung der industriellen Fruchtsaftkonzentrate.

Danken möchte ich auch Herrn Sigrist für die Erlaubnis der Probenahme der industriellen Stufenkontrollen und Herrn Servay für das Ziehen ebendieser.

Nicht zuletzt vielen herzlichen Dank an Marco, Wolfgang, Maria, Chris, Jota, Brigitte und Peter für die moralische Unterstützung während der Promotionszeit und den Mitgliedern des WSG, die mir während dieser Zeit am Rhein einen sportlichen und freundschaftlichen Ausgleich zur geistigen Tätigkeit geboten haben.

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-FV 13431bg). Ich danke für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.