

L-Ascorbinsäure- und Polyphenolgehalt sowie antioxidative Kapazität von frischen Stachelbeeren

MARTIN POUR NIKFARDJAM¹, MARKUS KOPP^{1,2}, KATRIN HEMPFLING², KARL-HEINZ ENGEL²

¹ Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau (LVWO)
D-74189 Weinsberg, Traubenplatz 5
E-Mail: Martin.PourN@lvwo.bwl.de

² Technische Universität München, Lehrstuhl für Allgemeine Lebensmitteltechnologie
D-85350 Freising-Weihenstephan, Maximus-von-Imhof-Forum 2

Insgesamt zehn Stachelbeersorten wurden mittels HPLC auf ihren Gehalt an L-Ascorbinsäure und Polyphenolen und mit Hilfe eines photometrischen Analysators auf ihren Gesamtphenolgehalt (Folin Ciocalteu-Methode) sowie die antioxidative Kapazität (TEAC-Wert) untersucht. Gleichzeitig wurden bei den Sorten 'Achilles', 'Bekay' und 'Xenia' die genannten Parameter im Zuge der Reife analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Sorten 'Bekay' und 'Rote Triumph' die höchsten Gehalte an L-Ascorbinsäure aufweisen und dass die Konzentrationen an L-Ascorbinsäure und Phenolen im Zuge der Reife zunehmen. Die Polyphenolfraktion der reifen roten Stachelbeeren besteht zu über 70 % aus Anthocyanen, und die zu einem hohen Anteil von 11 bis 33 % (gemessen am Anthocyanengehalt) aus acylierten Verbindungen. Demgegenüber weisen grüne Sorten einen weitaus geringeren Phenolgehalt auf, der hauptsächlich auf Hydroxycinnamsäuren und Flavanole zurückzuführen ist. Daher sind hohe Phenolgehalte und TEAC-Werte nur in kleinbeerigen rotgefärbten Beeren zu finden. Diese Sorten sind in ihrer antioxidativen Wirkung in etwa mit Roten Johannisbeeren vergleichbar.

Schlagwörter: Stachelbeere, L-Ascorbinsäure, Vitamin C, Polyphenole, TEAC

***Ascorbic acid contents, polyphenol contents and antioxidative capacity of fresh gooseberries.** A total of 10 gooseberry cultivars was analyzed for their content of ascorbic acid and polyphenols by means of HPLC and for their content of total phenolics (Folin-Ciocalteu method) as well as for their antioxidative capacity (TEAC value) using a photometric analyzer. We also analyzed the influence of ripening on these parameters in the varieties 'Achilles', 'Bekay', and 'Xenia'. The results show that 'Bekay' and 'Rote Triumph' contain the highest amounts of ascorbic acid. During ripening a constant increase in ascorbic acid and polyphenol concentration was found. The main part (> 70 %) of the polyphenolic fraction in red gooseberry cultivars is due to anthocyanins consisting of a considerably high amount of acylated compounds (11 to 33 % of anthocyanins). Green cultivars show a reduced content of total phenolics as compared to the latter. Their phenolic constitution is attributed to relatively high amounts of hydroxycinnamic acid derivatives and flavanols. Thus, high polyphenol contents and antioxidative capacities are only found in small, red coloured berries. These cultivars show TEAC values comparable to red currant.*

Keywords: gooseberry, ascorbic acid, vitamin C, polyphenols, TEAC

***La capacité antioxydante de groseilles à maquereau fraîches et leur teneur en acide ascorbique L et en polyphénols.** Dix variétés de groseilles à maquereau ont été analysées, d'une part par HPLC en vue de déterminer leur teneur en acide ascorbique L et en polyphénols et, d'autre part, afin de calculer à l'aide d'un analyseur photométrique leur teneur en phénols totaux (méthode de Folin Ciocalteu) et leur capacité antioxydante (valeur TEAC). En même temps, lesdits paramètres ont été analysés au cours de la maturation pour les variétés 'Achilles', 'Bekay' et 'Xenia'. Les résultats montrent que les variétés 'Bekay' et 'Rote Triumph' présentent les teneurs les plus élevées en acide ascorbique L et que les concentrations d'acide ascorbique L et de phénols augmentent au cours de la maturation. La fraction polyphénolique des groseilles à maquereau rouges mûres est constituée à plus de 70 % d'anthocyanes qui, de leur côté, consistent en grande partie, c.-à-d. de 11 à 33 % (mesuré à l'aide de la teneur en anthocyanes) en composés acylés.*

En revanche, les variétés vertes présentent une teneur en phénols beaucoup plus faible, qui est due en premier lieu aux acides hydroxy-cinnamiques et aux flavanols. De ce fait, les teneurs en phénols et les valeurs TEAC élevées ne peuvent être trouvées que dans les petites baies rouges. En ce qui concerne leur capacité antioxydante, ces variétés sont à peu près comparables aux groseilles rouges.

Mots clés : Groseille à maquereau, acide ascorbique L, vitamine C, polyphénols, TEAC

Stachelbeeren (*Ribes uva 'Crispa' L.*) gehören zur Gattung der Johannisbeeren (*Ribes*) und wachsen wie Letztere ebenfalls in Strauchform. Ihre Wildformen sind in den gemäßigten Klimazonen zu finden. Sie wachsen in wärmeren Regionen wie Griechenland und Italien aber nur in bergigen Regionen, was die Kultivierung als Nutzpflanze in diesen Gebieten erschwert. Trotzdem wurden Stachelbeeren seit dem 16. Jahrhundert in Europa immer beliebter, bedingt durch die Bevorzugung kälterer Regionen hauptsächlich in Nord- und Mitteleuropa (BARNEY und HUMMER, 2005).

Die Züchtung neuer Sorten erreichte im 19. Jahrhundert ihren Höhepunkt vor allem in Großbritannien. Über die Jahre wurden etwa 400 neue Stachelbeersorten gezüchtet. Nach BARNEY und HUMMER (2005) sind bislang 4884 verschieden gefärbte Stachelbeersorten bekannt. Aus diesem Grund gestaltet sich die Herkunftsbestimmung der Wildform als äußerst schwierig, obwohl der Ursprung aufgrund der nach BARNEY (2000) angegebenen ausgeprägten Kälteresistenz von bis zu -40 °C oder mehr generell in Gebirgsregionen vermutet wird.

Auch wenn sich Stachelbeeren einst großer Beliebtheit erfreuten, ging die weltweite Stachelbeerproduktion von 1980 bis 2000 deutlich zurück (FAO, 2011). Der Grund für diesen Rückgang liegt hauptsächlich in den hohen Produktionskosten und der Anfälligkeit gegenüber Stachelbeermehltau (*Sphaerotheca mors-uvae*) (BÖRNER, 2009). Stachelbeeren stellen darüber hinaus relativ hohe Ansprüche an den Standort. Zudem kann die Ernte aufgrund der Druckempfindlichkeit der Fruchtschale nicht, wie dies beispielsweise bei Weintrauben der Fall ist, automatisiert durchgeführt werden, sondern muss manuell erfolgen. Als nicht-klimakterische Früchte können Stachelbeeren nicht vor Erreichen der optimalen Reife geerntet werden, um die Ausreifung, wie etwa bei Äpfeln, im Lager durchzuführen.

Ein charakteristisches Merkmal für Früchte ist neben ihrem Aroma und Geschmack ihr Beitrag zur gesunden Ernährung. Als wertgebende Inhaltsstoffe sind dabei die Vitamine, und gerade bei Beerenfrüchten

das Vitamin C zu nennen, welches für eine Vielzahl von Red-Ox-Vorgängen im Körper verantwortlich ist. In Kombination mit Phenolen („Vitamin P“) schützt es den menschlichen Körper beispielsweise vor Mangelkrankungen, wie Skorbut (RUSZNYÁK & SZENT-GYÖRGYI, 1936), indem es antioxidative Wirkungen entfaltet, die vor oxidativem Stress schützen. Die Stärke der von diesen Verbindungen ausgehenden antioxidativen Kraft wird analytisch mit verschiedenen in vitro-Tests gemessen. Eines der gängigsten Testsysteme ist der sogenannte TEAC-Test (Trolox Equivalent Antioxidative Capacity). Hier wird die antioxidative Kapazität einer Probe im Vergleich zu einem wasserlöslichen Vitamin E-Derivat (Trolox) bestimmt (RE et al., 1999).

Während über die Gehalte an L-Ascorbinsäure und Phenolen vieler Kulturpflanzen schon eine Vielzahl von Daten publiziert wurde, gibt es bislang kaum Informationen über die Gehalte an den genannten Verbindungen in frischen Stachelbeeren (MOYER et al., 2002; WU et al., 2004). Ziel unserer Untersuchungen war daher die Bestimmung der Gehalte an L-Ascorbinsäure und Phenolen und die Beurteilung der antioxidativen Kapazität von frischen Stachelbeeren.

Material und Methoden

Stachelbeeren

Die verwendeten Stachelbeeren stammten vom Staatlichen Obstgut Heuchlingen (Bad Friedrichshall), dem Lehr- und Beispielbetrieb Deutenkofen sowie dem Staudengarten der Hochschule Freising-Triesdorf. Bis zur Analyse wurden die Beeren bei +4 °C kühl gelagert (maximale Lagerdauer: 24 h), um etwaigen Abbauprozessen vorzubeugen. Zur Analyse wurden nur intakte Früchte verwendet. Lediglich bei der Sorte 'Crispa' konnte aufgrund der geringen Probenmenge nicht komplett ohne aufgeplatze Früchte gearbeitet werden. Die Beurteilung des Reifegrades erfolgte

visuell (Farbe), durch Überprüfung der Festigkeit (Drucktest) und durch sensorische Evaluierung. Insgesamt wurden zehn Sorten analysiert. Die Sorten 'Achilles', 'Bekay' und 'Xenia' wurden an insgesamt drei Zeitpunkten untersucht (unreif, reif, überreif). Die Sorten 'Crispa', 'Invicta', 'Tixia', 'Frühe Rote', 'Späte Spitze', 'Rote Eva' und 'Rote Triumph' wurden nur zum Zeitpunkt der Vollreife analysiert. Da nur geringe Mengen an Früchten zur Verfügung standen, konnten die Analysen nur einfach durchgeführt werden.

Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien waren von analytischer Reinheit und wurden direkt ohne weitere Aufreinigung verwendet. Ortho- und meta-Phosphorsäure, L-Ascorbinsäure, Ethanol, Salzsäure, Eisessig, Kaliumdihydrogenphosphat, di-Kaliumhydrogenphosphat, Folin-Reagens und Natriumcarbonat wurden von VWR (Darmstadt, Deutschland), die Polyphenol-Reinsubstanzen von Extrasynthese (Genay, Frankreich) bezogen. Das verwendete doppelt-entmineralisierte Wasser entstammte einer Milli-Q Integral3 Anlage (Millipore, Dreieich, Deutschland). Gallussäure, ABTS und Trolox wurden von Sigma Aldrich (Steinheim, Deutschland) bezogen, Methanol und Acetonitril für die HPLC-Analytik ebenfalls von VWR.

Probenaufarbeitung (L-Ascorbinsäure)

Zur Bestimmung der L-Ascorbinsäure wurden etwa 120 g Stachelbeeren eingewogen und mittels eines Stabmixers zerkleinert. Von dieser Masse wurden 100 g abgewogen, mit 100 ml Stabilisierungslösung (300 mg m-H₃PO₄ + 800 µl Eisessig mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt) versetzt und 15 min bei 500 rpm verrührt. Die Suspension wurde anschließend über einen Faltenfilter in einen 250 ml Messkolben filtriert und mit Stabilisierungslösung zur Marke aufgefüllt. Bis zur Analyse wurde die Lösung bei -20 °C tiefgefroren und vor der flüssigchromatographischen Analyse membranfiltriert (25 mm Filter; 0,25 µm; regenerierte Cellulose; neoLab Migge, Heidelberg, Deutschland).

HPLC-Bestimmung der L-Ascorbinsäure

Die Bestimmung der L-Ascorbinsäure erfolgte an

einer Merck-Hitachi Anlage, bestehend aus einem AS-2000A Autosampler, einer L-6200 Intelligent Pump, einem T-6300 Säulenofen sowie einem L-4250 UV-Vis Detektor (Merck, Darmstadt, Deutschland). Die Trennung der L-Ascorbinsäure fand mittels eines Fließmittels aus 0,005 M Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung (pH = 2,3) unter isokratischen Bedingungen bei einem Fluss von 0,5 ml/min und einer Temperatur von 40 °C an einer LiChrospher 100 RP-18 (5 µm) Hauptsäule und einer LiChroCart 4-4 (NH₂) (5 µm) Vorsäule statt (Merck, Darmstadt, Deutschland). Das Injektionsvolumen betrug 20 µl, die Detektionswellenlänge 260 nm. Die Auswertung der Messwerte erfolgte über externe Standardisierung.

Probenaufarbeitung (Phenole, Gesamtphenole und Antioxidative Kapazität)

Die Probenaufarbeitung erfolgte analog zur Bestimmung der L-Ascorbinsäure. Allerdings wurde die zur Bestimmung mittels HPLC erforderliche Extraktion der Phenole mit Methanol, Wasser und Salzsäure (50:29:1; v:v) durchgeführt. Zur Extraktion der Phenole für die photometrische Analytik wurde ein Gemisch aus Ethanol und Salzsäure (99:1; v:v) verwendet.

HPLC-Bestimmung der Phenole

Die Analyse der Proben auf ihre Polyphenolzusammensetzung erfolgte nach der Methode von RECHNER et al. (1998). Die Identifizierung der Substanzen erfolgte nach Absorptionsspektren- und Retentionszeitenvergleich (RECHNER, 2000). Die Quantifizierung wurde über externe Standardisierung sowie Berechnung über die einzelnen Aglykone und freien Säuren durchgeführt.

Aufgrund der Vielzahl an analytischen Daten wurden die Phenole in Substanzgruppen zusammengefasst. Eine Einzelaufstellung kann von den Autoren angefordert werden.

Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes

Zur Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes wurde die Folin-Ciocalteu-Methode herangezogen (SINGLETON & ROSSI, 1965). Die Messung wurde an einem Arena 30-Analysenautomaten von ThermoFisher Scientific (Passau, Deutschland) durchgeführt.

Bestimmung der Antioxidativen Kapazität (TEAC-Test)

Die Bestimmung der Antioxidativen Kapazität erfolgte nach POUR NIKFARDJAM (2001). Die Messung wurde an einem Arena 30-Analysenautomaten von ThermoFisher Scientific (Passau, Deutschland) durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

L-Ascorbinsäure

Die Ergebnisse der Analyse des L-Ascorbinsäure-Gehalts sind in Abbildung 1 dargestellt. Die höchsten Gehalte wurden in reifen und überreifen Stachelbeeren der Sorten 'Bekay' und in reifen Beeren der Sorte 'Rote Triumph' festgestellt. Die niedrigste Konzentration wies die grüne Sorte 'Invicta' auf. Im Vergleich mit bereits publizierten Daten liegen die Gehalte an L-Ascorbinsäure relativ niedrig (PANTELIDIS et al., 2007). Für die rote Sorte 'Whinham's Industry' ('Rote Triumph') werden 254 mg L-Ascorbinsäure pro Kilogramm angegeben. Dieser Gehalt wurde bei den untersuchten Beeren dieser Sorte nicht erreicht. Ebenso verhält es sich mit den übrigen Stachelbeeren, die hinsichtlich ihrer L-Ascorbinsäure-Konzentration deutlich unter dem in der Literatur angegebenen Gehalt von 350 mg/kg (SENSER et al., 2004) liegen. Bei den drei untersuchten Reifeverläufen stellte sich heraus, dass 'Achilles' und 'Xenia' zum Zeitpunkt der Reife (Z4) und Überreife (Z5) deutlich weniger L-Ascorbinsäure enthielten als die Sorte 'Bekay'. Letztere wies bei Erreichen des optimalen Reifezeitpunktes 261 mg/kg L-Ascorbinsäure auf. Auch im überreifen Zustand lag der Gehalt mit 239 mg/kg noch fast doppelt so hoch wie bei 'Achilles' und 'Xenia' (123 bzw. 143 mg/kg).

Im Vergleich mit anderen Früchten enthalten Stachelbeeren durchschnittliche Gehalte an L-Ascorbinsäure. Die Abbildung 2 zeigt einen Vergleich der Gehalte verschiedener Früchte mit Stachelbeeren in Bezug auf den jeweiligen L-Ascorbinsäure-Gehalt. Demnach lassen sich die rot gefärbten Stachelbeeren zwischen Rote Johannisbeere und Apfel einordnen. Die grünen Sorten liegen hinsichtlich ihres L-Ascorbinsäure-Gehaltes in etwa zwischen Apfel und Pflaume. Frühere Studien ergaben, dass der L-Ascorbinsäure-Gehalt starken jahgangsbedingten Schwankungen unterliegt (KOCH, 1954). Mit zunehmender Reife wurde dabei eine

Abnahme des L-Ascorbinsäure-Gehaltes festgestellt. Diese Abnahme kann damit erklärt werden, dass reduktive und oxidative Stoffwechselprozesse während der Reife in ihrer Intensität mehr und mehr abnehmen und somit die L-Ascorbinsäure nur noch in geringem Umfang benötigt wird. Der verbleibende Gehalt an L-Ascorbinsäure hängt laut KOCH (1954) letztlich nur noch von der Länge der Reife- und Lagerzeit der Frucht ab.

Interessanterweise zeigte sich in unseren Versuchen über den Reifeverlauf der drei untersuchten Sorten jedoch eher eine Zunahme des L-Ascorbinsäure-Gehaltes. Aufgrund der klimatischen Bedingungen des betrachteten Zeitraums könnte es sich in Zusammenhang mit der zunehmenden Biosynthese der Phenole, hier insbesondere der Anthocyane (siehe unten), um eine gezielte Bildung eines antioxidativen Schutzschildes gegen UV-bedingten Stress handeln. Im Mai 2012 registrierte die nächstgelegene Wetterstation (Öhringen) ein Plus von 24 % in Bezug auf die Sonnenscheinstunden. Auch die photosynthetisch aktive Strahlung (PAR) lag im Mai mit 19.228 J/cm² relativ hoch (DEUTSCHER WETTERDIENST, 2012).

Neben der Reife spielt auch das Klima eine entscheidende Rolle. Insbesondere die Niederschlagsmenge ist von großer Bedeutung. Nach den Ergebnissen von KOCH (1954) wird bei zunehmendem Niederschlag weniger L-Ascorbinsäure gebildet, was vornehmlich auf das verstärkte Größenwachstum der Beeren zurückzuführen ist. Während der Reifeperiode der Stachelbeeren stellten sich die klimatischen Bedingungen am Anbauort Bad Friedrichshall wie folgt dar: Im Juni wurde eine durchschnittliche Temperatur von 16,5 °C gemessen, was im Vergleich zum langjährigen Mittel (15,1 °C) einer deutlichen Erhöhung entspricht. Hinzu kamen relativ starke Niederschläge von 113 l/m², die damit leicht über dem langjährigen Mittel von 107 l/m² liegen (DEUTSCHER WETTERDIENST, 2012). Wichtig zu bemerken an dieser Stelle ist jedoch, dass es insbesondere Ende Juni zu starken Niederschlägen verbunden mit hohen Temperaturen über 30 °C kam. Hieraus resultierte ein teilweises Aufplatzen von Früchten und starke Fäulnis. Insbesondere Früchte mit dünnen Schalen platzen leicht auf, woraus ein oxidativer Abbau der L-Ascorbinsäure zu Dehydroascorbinsäure hervorgeht. Diese Tatsache ließ sich an der Sorte 'Crispa' nachvollziehen. Die dünne Schale dieser roten Sorte platze bereits kurz nach der Ernte auf; die L-Ascorbinsäure-Gehalte lagen bei relativ niedrigen 89 mg/kg.

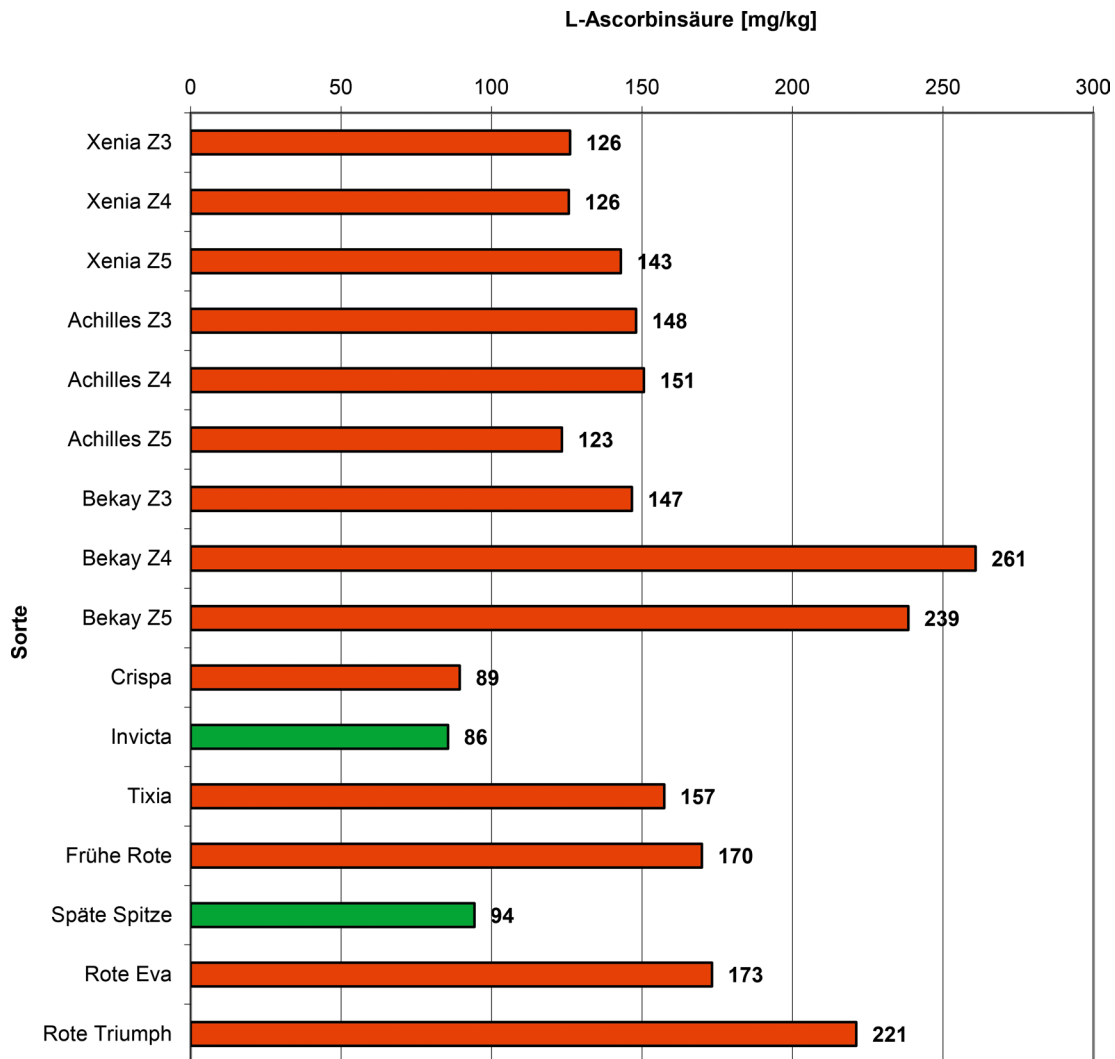


Abb. 1: Gehalte an L-Ascorbinsäure (mg/kg) von roten und grünen Stachelbeersorten verschiedener Reifestadien (Z3: unreif; Z4: reif; Z5: überreif)

Polyphenole (HPLC-Analyse)

Die Analyse der Proben hinsichtlich des Phenolmusters mittels HPLC ist in den Tabellen 1, 2 und 3 dargestellt. In allen roten Stachelbeersorten dominieren die Anthocyane. Dabei zeigt sich über den Verlauf der Reife eine konstante Zunahme, wobei die höchsten Gehalte zum Zeitpunkt der Überreife zu verzeichnen sind. Zwischen dem Zeitpunkt der Unreife und der Überreife kam es teilweise zu Zunahmen um den Faktor 20,2 (Tab. 2). Diese extremen Unterschiede sind vermutlich auf die genetische Herkunft der Pflanze zurückzuführen. Aufgrund dessen, dass der genetische Ursprung nach Literaturangaben in Gebirgsregionen

liegen soll, ist die Pflanze zwangsläufig darauf ausgerichtet, innerhalb kürzester Zeit ihre Früchte zur Reife zu bringen und gleichzeitig vor der extremen UV-Strahlung in großer Höhe zu schützen. Dies äußert sich unter anderem durch einen starken Anstieg des Anthocyangehalts in der Fruchtschale, insbesondere durch die Bildung acylierter Anthocyane, die intramolekulare Anthocyanidin-Copigmente ausbilden und sich hinsichtlich ihrer Funktion als UV-Schutz im Vergleich zu den nicht-acylierten Anthocyanen als weitaus effektiver erweisen (DA SILVA et al., 2012). Insofern ist es verständlich, dass die Frucht bei zunehmender Reife einen starken Anstieg gerade im Gehalt an Anthocyanen zeigt, da letztere als Sonnenschutz

Tab. 1: Polyphenolgehalt (mg/kg) nach HPLC verschiedener Stachelbeersorten zu drei verschiedenen Reifezeitpunkten (Z3: unreif; Z4: reif; Z5: überreif)

Sorte	Stoffgruppe	Z3	Z4	Z5
Achilles	Anthocyane	37	101	175
	Flavonole	6	8	5
	Hydroxyzimtsäuren	23	27	23
	Hydroxybenzoesäuren	4	3	3
	Flavanole	10	11	9
Bekay	Anthocyane	49	332	590
	Flavonole	9	22	6
	Hydroxyzimtsäuren	14	15	16
	Hydroxybenzoesäuren	4	8	9
	Flavanole	19	10	9
Xenia	Anthocyane	30	278	605
	Flavonole	3	9	7
	Hydroxyzimtsäuren	5	11	13
	Hydroxybenzoesäuren	5	7	4
	Flavanole	8	14	12

Tab. 2: Anthocyanengehalt (berechnet als Cyanidin-3-glucosid) (mg/kg) verschiedener Stachelbeersorten zu unterschiedlichen Reifestadien (Z3: unreif; Z4: reif; Z5: überreif)

Sorte	Anthocyanengehalt (mg/kg)		
	Z3	Z4	Z5
Achilles	37	101 (+173 %)	175 (+ 373 %)
Bekay	49	332 (+578 %)	590 (+1104 %)
Xenia	30	278 (+827 %)	605 (+1917 %)

Tab. 3: Polyphenolgehalt nach HPLC (mg/kg) verschiedener Stachelbeersorten zum Zeitpunkt der Vollreife (Z4)

Sorte	Anthocyane	Flavonole	Hydroxyzimtsäuren	Hydroxybenzoesäuren	Flavanole
Crispa	207	14	10	5	6
Invicta	n.n.	3	4	1	12
Tixia	176	7	9	3	17
Frühe Rote	36	10	10	4	13
Späte Spitze	n.n.	6	25	3	11
Rote Eva	334	14	18	11	32
Rote Triumph	385	18	16	6	20

gebildet werden.

Bei den Sorten, die nur zum Zeitpunkt der Vollreife analysiert wurden, zeigt sich ebenfalls, dass die Anthocyane die dominierende Phenolklasse darstellen (Tab. 3). Mit Ausnahme der anthocyanarmen Sorte 'Frühe Rote' sowie der grünen Sorten enthielten die Stachelbeeren durchwegs zwischen 149 und 445 mg Phenole pro Kilogramm, wobei die Anthocyane immer einen Anteil von etwa 70 % und mehr an den Polyphenolen darstellten. In den nicht rot gefärbten Sorten 'Invicta'

und 'Späte Spitze' sowie der orange gefärbten Sorte 'Frühe Rote' konnten daher in der Summe nur sehr geringe Polyphenolgehalte mittels HPLC bestimmt werden (20, 45 bzw. 72 mg/kg).

Gesamtphenole

Der Gesamtphenolgehalt der Stachelbeeren bewegt sich zwischen 3408 und 6033 mg GAE/kg (Abb. 3). Dabei sind die höchsten Gehalte in kleinen, dunkel

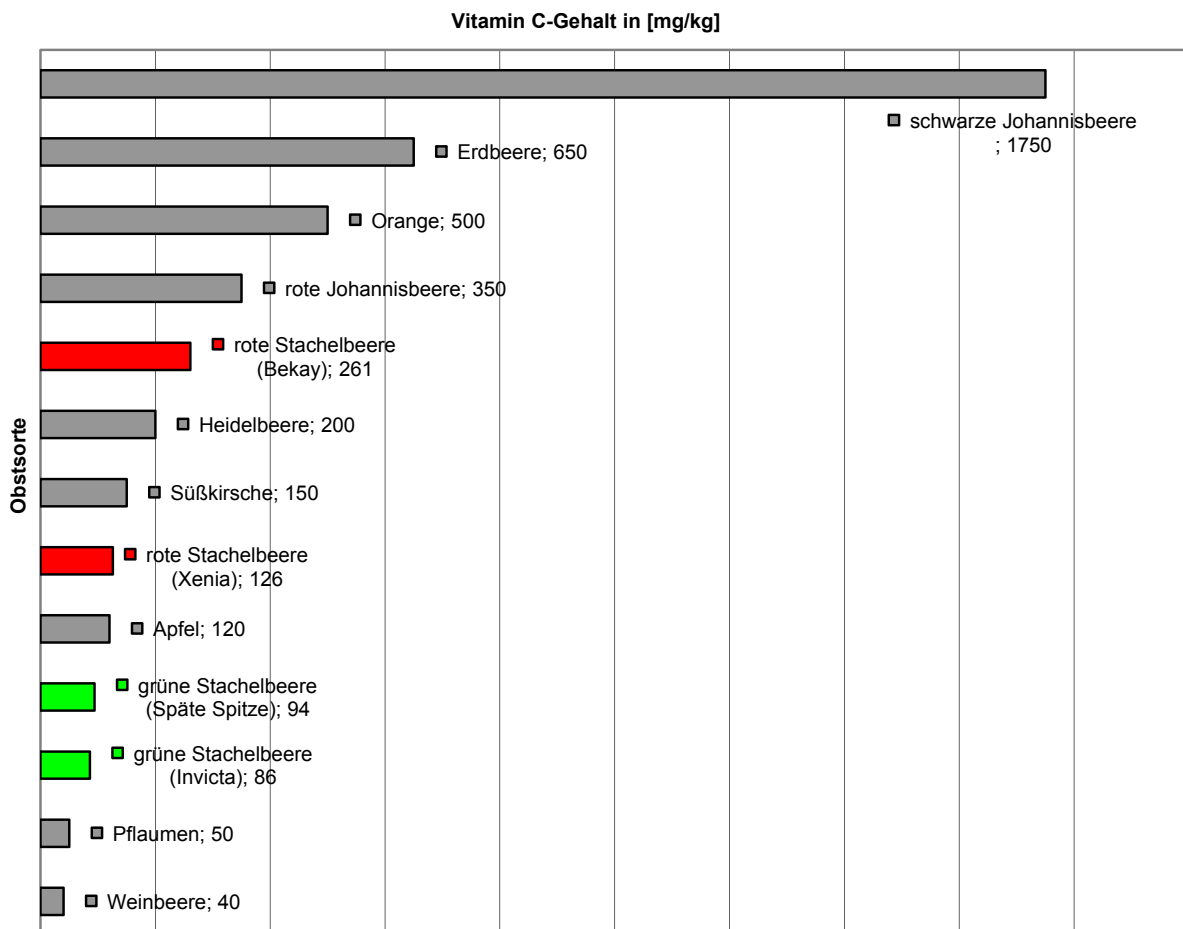


Abb. 2: Vergleich von Vitamin C-Gehalten (mg/kg) verschiedener Früchte mit denen grüner und roter Stachelbeersorten

gefärbten Sorten, wie 'Rote Triumph' und 'Rote Eva', zu finden. Hier ist der Schalenanteil im Verhältnis zur gesamten Beere pro Gewichtseinheit am größten, sodass hier deutlich mehr Phenole als in größeren Beeren vergleichbarer Färbung vorliegen.

Interessanterweise verändern sich die Gesamtphenolgehalte im Zuge der Reife bei den drei untersuchten Sorten 'Achilles', 'Bekay' und 'Xenia' kaum. Lediglich bei der letzten Sorte war zwischen Unreife (Z3) und Reife (Z4) eine Zunahme um fast 24 % zu verzeichnen. Dies ist vermutlich auf die starke Zunahme an Anthocyanen zurückzuführen (siehe HPLC-Ergebnisse). Aufgrund der deutlichen Unterschiede in der Polyphenolzusammensetzung (HPLC) wurde vermu-

tet, dass sich zwischen den Sorten deutliche Unterschiede zeigen würden. Allerdings liegen fast alle Gesamtphenolgehalte, ausgenommen die der Sorten 'Rote Triumph', 'Rote Eva' und 'Invicta', in etwa im Bereich von 3600 bis 4900 mg/kg. Die deutlichen Unterschiede bei den Ergebnissen der HPLC-Analyse lassen sich demnach nicht mit der Methode nach Folin-Ciocalteu nachvollziehen. Es ist bekannt, dass dieser Analysenparameter auch sehr stark auf polymere Phenole anspricht (KANZ und SINGLETON, 1990), die im Rahmen der Untersuchungen nicht analysiert wurden. Es ist daher davon auszugehen, dass ein Großteil der vorliegenden Phenole vermutlich in polymeren Strukturen vorliegt.

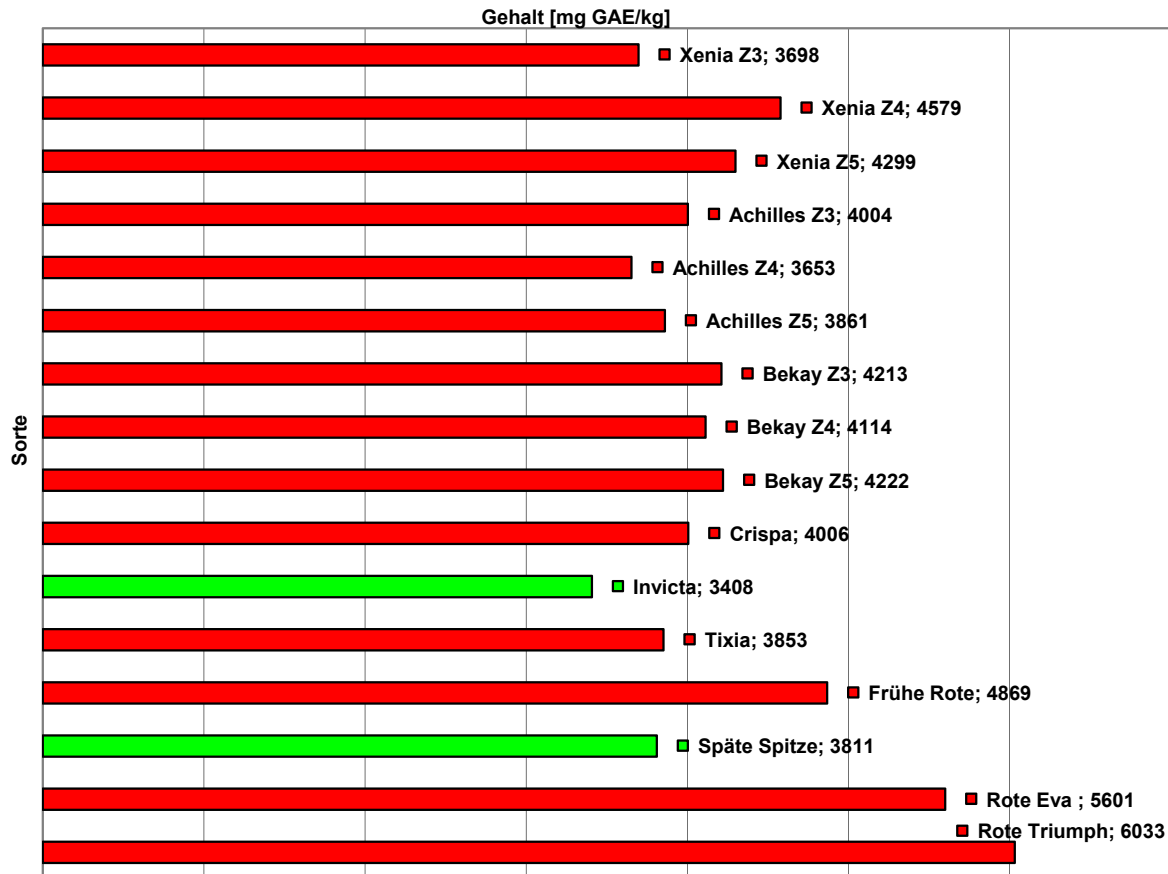


Abb. 3: Gesamtphenolgehalt nach Folin-Ciocalteu berechnet als Gallussäureequivalente (GAE) (mg GAE/kg) verschiedener Stachelbeersorten zur Vollreife (falls nicht anders angegeben: Z3: unreif; Z4: reif; Z5: überreif)

Antioxidative Kapazität (TEAC-Wert)

Die Ergebnisse der Analyse auf die antioxidative Kapazität der Proben sind in Abbildung 4 dargestellt. Wie sich bereits bei den Gesamtphenolen angedeutet hat, ist der TEAC-Wert bei kleinen, rot gefärbten Stachelbeeren am höchsten, da hier der Polyphenolgehalt bedingt durch den größeren Schalenanteil im Bezug auf die einzelne Beere deutlich erhöht ist. Die starke Abhängigkeit des TEAC-Wertes vom Gesamtphenolgehalt lässt sich auch am Korrelationskoeffizient mit $R^2 = 0,9166$ ablesen, während der TEAC-Wert mit der L-Ascorbinsäure nur ein $R^2 = 0,227$ aufweist. In der Literatur finden sich nur sehr wenige Daten zur antioxidativen Kapazität frischer Stachelbeeren

(MOYER et al, 2002; WU et al., 2004). Zumeist sind die Werte auf Trockengewichte oder auf gefrorene Beeren bezogen. Diese sind daher nicht zum unmittelbaren Vergleich geeignet. 'Rote Triumph' zählt auch in unseren Untersuchungen zu den phenolreichen Sorten. Der ermittelte TEAC-Wert mit 32,6 mmol/kg ist zugleich der höchste unter den analysierten Sorten. Dies liegt sicherlich zum einen an dem relativ hohen Gehalt an L-Ascorbinsäure und zum anderen an dem höchsten gemessenen Gehalt an Gesamtphenolen nach Folin-Ciocalteu. Die Sorten 'Captivator' und vor allem 'Invicta' sind eher als farbschwach (nur geringe bis gar keine Rotfärbung) anzusehen, daher sind die

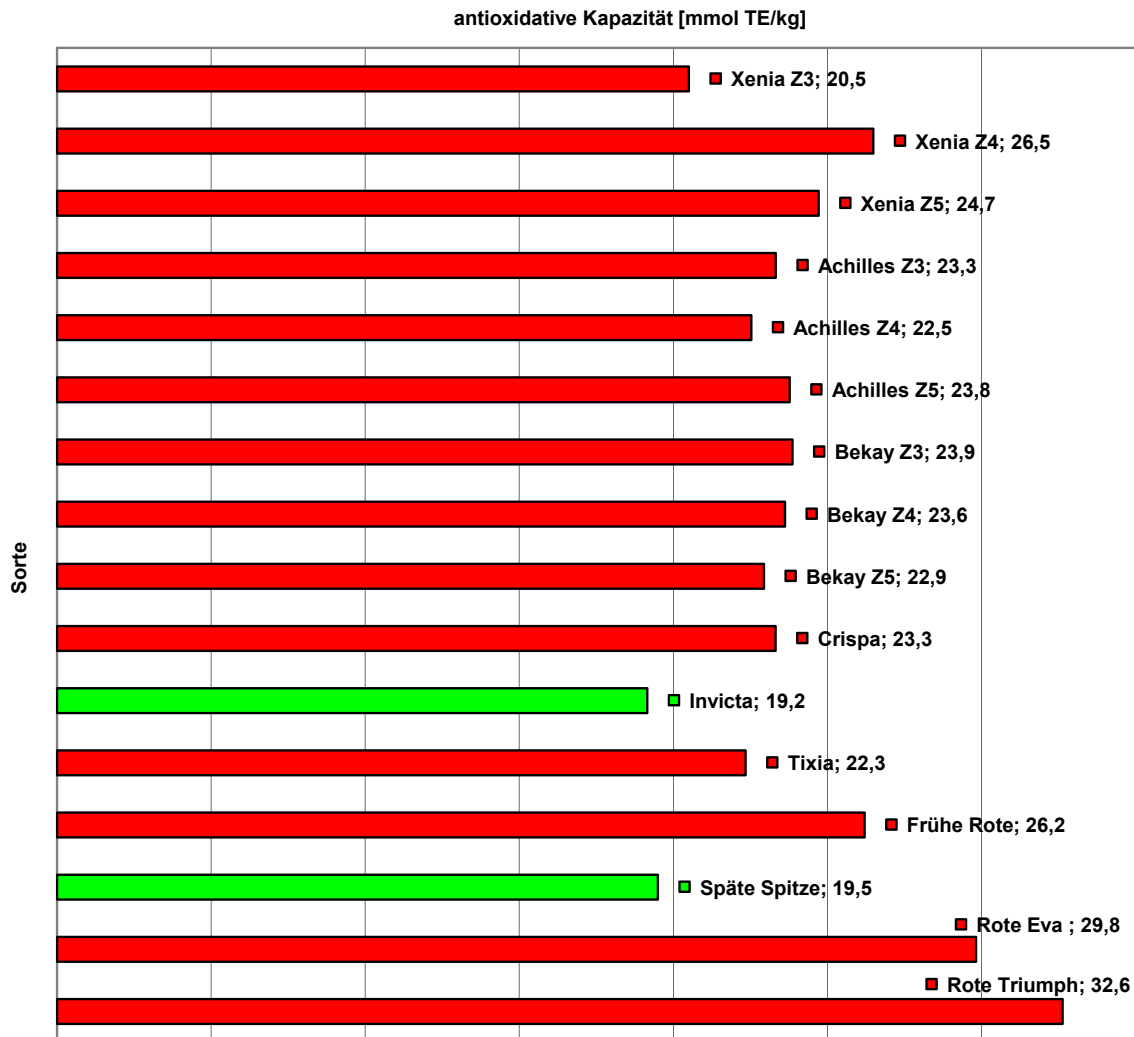


Abb. 4: Antioxidative Kapazität berechnet als Trolox-Äquivalente (TE) (mmol TE/kg) verschiedener Stachelbeersorten zur Vollreife (falls nicht anders angegeben: Z3: unreif; Z4: reif; Z5: überreif)

niedrigen TEAC-Werte alleine schon durch die geringen Gehalte an Anthocyanen zu erklären (SZALATNAY et al., 2011).

Im Allgemeinen liegen die TEAC-Werte im Bereich von Roten Johannisbeeren. Die hohen TEAC-Werte für Schwarze Johannisbeeren liegen in deren deutlich höheren Gehalten an L-Ascorbinsäure sowie Phenolen (insbesondere Anthocyanen) begründet (RECHNER, 2000; MOYER et al., 2002; WU et al., 2004).

Fazit

Die HPLC-Analyse der frischen Stachelbeeren hinsichtlich ihrer phenolischen Zusammensetzung ergab, dass der phenolische Anteil in roten Stachelbeeren größtenteils (> 70 %) von den Anthocyanen und acylierten Anthocyanen gebildet wird, während das Phenolmuster schwächer gefärbter Sorten, die diese Verbindungen nicht enthalten, von Hydroxyzimtsäuren und Flavanolen geprägt wird. Die Anthocyane stellen

neben Vitamin C, dessen Bildung stark klimaabhängig ist und aufgrund starken Niederschlags 2012 unter den Erwartungen blieb, den oxidativen Schutzschild der Frucht gegenüber intensiver Sonneneinstrahlung und oxidativem Stress dar. Rote Stachelbeeren weisen höhere Gehalte an Vitamin C auf und sind zwischen Äpfeln und Roten Johannisbeeren einzuordnen, während grüne Stachelbeeren niedrigere Vitamin C-Gehalte, ähnlich denen von Pflaumen, besitzen. Es zeigte sich eine Vergleichbarkeit mit den antioxidativen Eigenschaften der Roten Johannisbeere sowie eine Korrelation der nach Folin-Ciocalteu bestimmten Gesamtphenole und der antioxidativen Kapazität. Insgesamt betrachtet können Stachelbeeren, ausgenommen die grünen Sorten, als gute Vitamin C- und Phenolquellen, verglichen mit Obst im Allgemeinen, betrachtet werden. Bezogen auf Beerenfrüchte sind sie, bezüglich der Versorgung mit potenziell gesundheitsfördernden Nahrungsbestandteilen, ebenfalls vergleichbar mit Roten Johannisbeeren.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Frau ALEXANDRA RICHTER und Herrn Dr. FRANZ RUESS (LVWO Weinsberg) für die Bereitstellung der Stachelbeeren und wertvolle Hinweise und Diskussionen sowie bei Herrn Dr. DIETMAR RUPP (LVWO Weinsberg) für die Bereitstellung von Klima- und Wetterdaten.

Literatur

- BARNEY, D.L. 2000: Commercial Production of Currants and Gooseberries in the Inland Northwest and Intermountain West of the United States: Opportunities and Risks. Hort-Technology 10.
- BARNEY, D.L. und HUMMER, K.E. 2005: Currants, gooseberries, and jostaberries: A guide for growers, marketers, and researchers in North America. Taylor & Francis.
- BÖRNER, H. 2009: Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz. 8. Auflage – Springer, Heidelberg.
- DA SILVA, P.F., PAULO, L., BARBAFINA, A., ELISEI, F., QUINA, F.H., MACANITA, A.L. 2012: Photoprotection and the Photophysiology of Acylated Anthocyanins. Chem. Eur. J. 18: 3736-3744
- DEUTSCHER WETTERDIENST 2012: Agrarmeteorologischer Monatsbericht – Baden-Württemberg. Deutscher Wetterdienst, Niederlassung Freising.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), <http://faostat.fao.org> (last access January 14, 2011)
- KANZ, K., und SINGLETON, V.L. 1990: Isolation and Determination of Polymeric Polyphenols Using Sephadex LH-20 and Analysis of Grape Tissue Extracts. Am. J. Enol. Vitic. 41(3): 223-228.
- KOCH, J. 1954: Über den Vitamin C-Gehalt verschiedener Früchte während des Reifevorgangs. Die Industrielle Obst- und Gemüseverwertung 39.
- MOYER, R.A., HUMMER, K.E., FINN, C.E., FREI, B., und WROLSTAD, R.E. 2002: Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Capacity in Diverse Small Fruits: Vaccinium, Rubus, and Ribes. J. Agric. Food Chem. 50(3): 519-525.
- PANTELIDIS, G.E., VASILAKAKIS, M., MANGANARIS, G.A. und DIAMANTIDIS, G. 2007: Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. Food Chem. 102 (3): 777-783.
- POUR NIKFARDJAM, M.S. 2001: Polyphenole in Weißweinen und Traubensäften und ihre Veränderung im Verlauf der Herstellung. Dissertation Universität Gießen.
- RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., PANNALA, A., YANG, M., und RICE-EVANS, C. 1999: Antioxidant Capacity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay. Free Rad. Biol. Med. 26: 1231-1237.
- RECHNER, A. 2000: Einfluss der Verarbeitungstechnik auf die Polyphenole und antioxidative Kapazität von Apfel- und Beerenobstsäften. Dissertation Universität Gießen.
- RECHNER, A., PATZ, C.D., und DIETRICH, H. 1998: Polyphenolanalytik von Fruchtsäften und Weinen mittels HPLC/UV/ECD an einer fluorierten RP-Phase. Dtsch. Lebensm. Rundsch. 94: 363-365.
- RUSZNYÁK, ST., und SZENT-GYÖRGYI, A. 1936: Vitamin P: Flavonols as Vitamins. Nature 138: 327.
- SENER, F., SCHERZ, H., SOUCI, S.W. 2004: Der kleine „Souci-Fachmann-Kraut Lebensmitteltablelle für die Praxis“. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft
- SINGLETON, V.L. und ROSSI, J.A. 1965: Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. Am. J. Enol. Vitic. 16 (3): 144-158.
- SZALATNAY, D., KELLERHALS, M., FREI, M. und MÜLLER, U. 2011: Früchte, Beeren, Nüsse: Die Vielfalt der Sorten - 800 Porträts. 1. Auflage - Haupt Verlag, Bern
- WU, X., GU, L., PRIOR, R., und MCKAY, S. 2004: Characterization of Anthocyanins and Proanthocyanidins in some Cultivars of Ribes, Aronia, and Sambucus and their Antioxidant Capacity. J. Agric. Food Chem. 52: 7846-7856.

Eingelangt am 11. September 2013