

VERGLEICH VON WILDHEIDELBEEREN (VACCINIUM MYRTILLUS) UND KULTURBLAUBEEREN (VACCINIUM CORYMBOSUM) HINSICHTLICH AUSGEWÄHLTER INHALTSSTOFFE

SILVIA WENDELIN, KARIN KORNTHEUER, REINHARD BAUMANN und WALTER BRANDES

HBLA und BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
E-Mail: Silvia.Wendelin@weinobst.at

Der Anbau der Kulturblaubeeren (*Vaccinium corymbosum*) hat in den letzten Jahren sehr stark zugenommen. Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, die Inhaltsstoffe der Wildheidelbeere (*Vaccinium myrtillus*) an verschiedenen Standorten in vier aufeinanderfolgenden Jahren zu untersuchen und einen Vergleich mit einzelnen Sorten der Kulturblaubeeren (*Vaccinium corymbosum*) am Standort Haschhof in Klosterneuburg anzustellen. Die durchgeführten Analysen zeigen deutliche Unterschiede zwischen Wildheidelbeeren und Kulturblaubeeren. Wildheidelbeeren enthalten bis zur doppelten Menge mehr an Gesamtphenolen und Anthocyanen als Kulturblaubeeren. Der Wert der Antioxidativen Kapazität ist bei den Wildheidelbeeren doppelt so hoch wie in den Kultursorten. Die Gehalte der Quercetin-Verbindungen, der Flavan-3-ole und Procyanidine B1 und B2 zeigen sehr starke Unterschiede zwischen den beiden Spezies. Die prozentuelle Anthocyanzusammensetzung kann als eindeutige Unterscheidungsmöglichkeit herangezogen werden. Wildheidelbeeren haben einen hohen Anteil an glycosidisch gebundenen Anthocyanen und keine acetylierten Anthocyane. Im Gegensatz dazu enthalten die Kulturblaubeeren wesentlich weniger glycosidisch gebundene Anthocyane und oft auch acetylierte Anthocyane. Die Aromastoffe zeigen sowohl qualitative als auch quantitative Unterschiede. Kulturblaubeeren enthalten mehr Terpene, die Hauptkomponenten in Wildheidelbeeren sind Alkohole und Ester. Die Komplexität der Aromen ist bei Wildheidelbeeren stärker ausgeprägt als bei Kulturblaubeeren. Von den untersuchten organischen Säuren dominieren in den Wildheidelbeeren Äpfelsäure, Chinasäure und Zitronensäure, hingegen in den Kulturblaubeeren nur Zitronensäure. Die Wildheidelbeeren haben einen wesentlich geringeren Anteil an Aminosäuren im Vergleich zu den Kulturblaubeeren. Bei Glucose und Fructose konnte dieser Unterschied nicht eindeutig festgestellt werden, das Zuckerverhältnis ist in beiden Spezies annähernd gleich. Im statistischen Gesamtvergleich der Hauptkomponentenanalyse konnte die eindeutige Unterscheidung zwischen den Wildheidelbeeren und den Kulturblaubeeren herausgearbeitet werden.

Schlagwörter: Aminosäuren, Anthocyane, Antioxidative Kapazität, Aromaprofil, Blaubeeren, organische Säuren, Phenole, Wildheidelbeeren, Zucker

Comparison of specific analytical parameters of wild bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and cultivated blueberry (*Vaccinium corymbosum*). Cultivation of blueberries (*Vaccinium corymbosum*) has increased very strongly in recent years. The aim of this study was to examine the contents of wild bilberry (*Vaccinium myrtillus*) at different locations for four consecutive years and to compare the results to those of certain varieties of cultivated blueberry (*Vaccinium corymbosum*) from the experimental orchard Haschhof in Klosterneuburg. The analyses show clear differences bet-

ween bilberry and blueberry. Bilberries contain more than twice the amount of total phenols and anthocyanins than cultivated blueberries and their value of antioxidant capacity is also twice as high. The contents of quercetin compounds, flavan-3-oles and procyanidins B1 and B2 show very clear differences between the two species. The percentaged anthocyanin composition can be used as a clear distinction. Bilberries show high contents of glycosidically bound anthocyanins and contain no acetylated anthocyanins whereas blueberries show significantly lower contents of glycosidically bound anthocyanins and often also contain acetylated anthocyanins. Both qualitative and quantitative differences were found with the aroma substances. Blueberries contain more terpenes and the main components in bilberries are alcohols and esters. The complexity of aromas is more pronounced in bilberries than in blueberries. Of the organic acids investigated, malic acid, quinic acid and citric acid predominate in bilberries, whereas in blueberries only citric acid dominates. Bilberries have a much lower share of amino acids compared to blueberries. For glucose and fructose, this difference could not be clearly determined; the sugar ratio is approximately the same in both species. In the statistical overall comparison of the principal component analysis, the clear distinction between bilberries and cultivated blueberries could be elaborated.

Keywords: amino acids, anthocyanins, antioxidant capacity, aroma profile, blueberry, organic acids, phenols, bilberry, sugar

Vaccinium-Spezies sind Sträucher der Familie der Heidekrautgewächse (*Ericaceae*). Zu dieser Gattung gehören etwa 450 verschiedene Arten, die vorwiegend in der nördlichen Hemisphäre und in Gebirgsregionen tropischer Teile Asiens und Südamerikas angesiedelt sind. Die wichtigsten Vertreter sind in den Untergattungen *Cyanococcus*, *Vitis-idaea*, *Oxycoccus*, *Myrtillus* und *Vaccinium* zu finden. In der Sektion *Cyanococcus* sind die wichtigsten Vertreter die Heidelbeere (*Vaccinium myrtillus*) sowie die beiden Blaubeeren *Vaccinium corymbosum* (Hochbusch-Blaubeere) und *Vaccinium angustifolium* (Niedrigbusch-Blaubeere). *Vaccinium myrtillus* ist einer der wichtigsten wild geernteten Vertreter, wohingegen *V. corymbosum* und *V. angustifolium* kultiviert werden. Vor 1916 wurden beide Blaubeeren als Wildfrüchte geerntet (JUNGFER, 2013).

Die gesundheitsfördernde Wirkung der Heidelbeere wurde bereits in vielen Arbeiten beschrieben. Die enthaltenen Polyphenole beugen Herz- und Gefäßkrankheiten vor, sie wirken antioxidativ, krebshemmend, entzündungshemmend und antibakteriell und spielen eine Rolle bei der Diabetes-Prävention (CHU et al., 2011). Es

gibt Studien über die gesundheitliche Wirksamkeit von Anthocyanen im Heidelbeerextrakt (SCHANTZ, 2011). Die Unterscheidung von *Vaccinium myrtillus* und *Vaccinium corymbosum* anhand der Inhaltsstoffe wurde 2011 in einer Dissertation in Deutschland ausführlich durchgeführt (JUNGFER, 2013), ebenso der Vergleich der Polyphenolzusammensetzung und der Werte der Antioxidativen Kapazität von Wildheidelbeeren mit einigen Sorten der Kulturlaubeeren in Italien (GIOVANELLI et al., 2009). In der Naturmedizin werden die Früchte der Heidelbeere gegen Durchfallerkrankungen eingenommen. Die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe der getrockneten Heidelbeere wurde dahingehend ausführlich untersucht. (OEHME, 2010).

MATERIAL UND METHODEN

PROBEN UND STANDORTE

Untersucht wurden 24 Proben Wildheidelbeeren (*Vaccinium myrtillus*) von acht Standorten über einen Zeitraum von vier Jahren (2013 bis 2016) (Tab. 1):

Tab. 1: Standorte der untersuchten Wildheidelbeeren

Standort	Bundesland	Bereich	Seehöhe (m über N. N.)
Am Hagen	NÖ	Wienerwald Nähe Pressbaum	300
Artner Nordwald	NÖ	Waldviertel Nähe Weitra	850
Fischbach	Stmk.	"Zellerkreuz"	1250
Raumberg 1	Stmk.	Irdning-Donnersbachtal, oben	1230
Mölbegg	Stmk.	Ennstal	1200
Planneralm	Stmk.	Nähe Liezen und Stainach	1750
Am Sailer	K	Lavanttal Nähe Bad St. Leonhard	1100
Kronsegg	NÖ	Ortsteil von Schiltern	330
Wartberg	Stmk.	Mürztal Nähe Kindberg	900

Während des Untersuchungszeitraumes herrschten starke Witterungsunterschiede, was hinsichtlich der Variabilität von Vorteil war. Andererseits konnten aufgrund der extremen Trockenheit im Jahr 2015 die Beeren an einigen Standorten nicht ausreifen und vertrockneten. Weitere Probleme stellten ungeklärte Probenverluste und insuffiziente Kühlung einzelner Proben während des Transportes dar.

Am Versuchsgut Haschhof der HBLAuBA Klosterneuburg wurden die 16 unterschiedlichen Sorten der Kulturblaubeeren bzw. Hochbusch-Blaubeeren (*Vaccinium corymbosum*) geerntet (Tab. 2).

Tab. 2: Untersuchte Kulturheidelbeeren und ihre Abstammung

Sorte	Kreuzung (zit. nach BOCHES et al., 2006)
'Aurora'	('Brigitta Blue' x 'Elliot')
'Berkeley'	('Stanley' x ('Jersey' x 'Pioneer'))
'Bluecrop'	(('Jersey' x 'Pioneer') x ('Stanley' x 'June'))
'Bonifacy'	
'Brigitta'	
'Caroline blue'	
'Chandler'	('Darrow' x 'M23')
'Darrow'	('F72' x 'Bluecrop')
'Draper'	('Duke' x ('290-2' x 'MU 652'))
'Duke'	((('Ivanhoe' x 'Earliblue') x ('E 30' x 'E 11'))
'Liberty'	('Brigitta Blue' x 'Elliot')
'Nui'	((('Ashworth' x 'Earliblue') x 'Bluecrop'))
'Ozark blue'	('G 144' x 'FL 4-76')
'Patriot'	('US3' x 'Earliblue')
'Spartan'	('Earliblue' x 'US11-93')
'Toro'	('Earliblue' x 'Ivanhoe')

Aufgrund von produktionstechnischen Problemen war es nicht möglich, alle Varianten durchgehend über die vier Jahre zu beproben. Besonders schwierig war es im extrem trockenen Jahr 2015.

PROBENVORBEREITUNG

Für die Bestimmung der Polyphenole, Zucker, Aminosäuren, organischen Säuren, Gesamtphenole und der Antioxidativen Kapazität wurde ein Teil der jeweiligen Probe nach der Einwaage (Frischgewicht) gefriergetrocknet, nochmals gewogen (Trockengewicht), vakuumverpackt und bei -20 °C bis zur Weiterverarbeitung gelagert.

Die Vermahlung erfolgte mit einer Cryo-Mill (Retsch, Haan, Deutschland), gekühlt mit flüssigem Stickstoff. Das erhaltene Pulver wurde wieder bei -20 °C gelagert. Für die Extraktion und anschließende Analyse wurden ca. 0,2 g des homogenisierten Pulvers exakt eingewogen,

dreimal mit je 3 ml der Extraktionslösung (s. u.) versetzt, 10 min im Ultraschallbad (SONOREX RK 100; Bandelin, Berlin, Deutschland) ausgelaugt und anschließend für 10 min bei 4700 U/min (HERAEUS Megafuge 40R; Thermo, Waltham, USA) zentrifugiert (JUNGFER, 2013; HUANG et al., 2012). Die überstehenden Lösungen wurden gesammelt und mit entionisiertem Wasser bzw. Boratpuffer/Methanol auf 10,0 ml aufgefüllt, und für die jeweilige Analyse verwendet.

EXTRAKTIONSLÖSUNGEN

1 für die Gesamtphenolbestimmung, Antioxidative Kapazität, Flavonoide und Phenolcarbonsäuren: 70 % Methanol + 30 % entionisiertes Wasser

2 für die Anthocyanbestimmung: Methanol, entionisiertes Wasser, Essigsäure (85+15+0,5)

3 für die Analyse von Zuckern und Säuren: entionisiertes Wasser

4 für die Analyse von Aminosäuren: Boratpuffer (UMAGAT et al., 1982) und Methanol (30+70)

PROBENVORBEREITUNG FÜR DIE AROMAANALYTIK

Von jeder Probe wurden ca. 3 g gefrorene Frischfrucht genau abgewogen, mit 10 ml deionisiertem Wasser versetzt und anschließend 2 min bei 30000 U/min im Probenmischer HD 4 RP (Edmund Bühler, Hechingen, Deutschland) weitgehend homogenisiert. Das Homogenisat wurde in ein Reagenzglas gegossen und nach kurzer Wartezeit ca. 5 g in ein 20 ml-Vial mit 2 g NaCl und einem kleinen Magnetstab eingewogen. Nach Zugabe von 100 µl Interner Standardlösung wurde das Vial mit Teflondichtung und Schraubkappe verschlossen und für die GC-MS Analytik verwendet.

ANALYSEMETHODEN

ANTHOCYANE

Die monomeren Anthocyane wurden auf einer HPLC Typ 1090 (Agilent, Santa Clara, USA) mit einer RP-

C₁₈-Säule (LiChroCart-Kartusche 250-4; Merck, Darmstadt, Deutschland) aufgetrennt und mit DAD bei 525 nm detektiert (EDER et al., 1990, modifiziert).

Mobile Phase: Eluent A: 0,05 mMol Phosphatpuffer pH = 1.8; Eluent B: Methanol

Gradient: 0 min 15 % B, 0-30 min 30 % B, 30-55 min 45 % B, 55-60 min 60 % B mit 0,8 ml/min Durchfluss.

Als externer Standard dienten Delfinidin-3-glucosid, Cyanidin-3-glucosid und Malvidin-3-glucosid. Die Gesamt-Anthocyankonzentration wurde als Delfinidin-3-glucosid-Äquivalent berechnet.

FLAVANOLE, FLAVONOLE, PHENOLSÄUREN

Die Analyse erfolgte auf einer Rapid Resolution HPLC Typ 1200 (Agilent, Santa Clara, USA) mittels RP-C₁₈-Säule (Poroshell 120 SB-C18 2,1 x 150 mm; Agilent, Santa Clara, USA); Detektion mit DAD bei 280 nm, 320 nm und 362 nm.

Mobile Phase: Eluent A: 0.5 % Ameisensäure; Eluent B: Methanol

Gradient: 0 min 3 % B, 0-13 min 3 % B, 13-19 min 5 % B, halten bis 25 min, 25-34 min 6 % B, 34-35 min 9 % B, 35-52 min 10 % B, 52-70 min 25 % B, halten bis 85 min, 85-100 min 40 % B, 100-105 min 90 % B mit 0,3ml/min Durchfluss.

Die Quantifizierung erfolgte mit externen Standardlösungen.

Die Methode von VRHOVSEK et al. (1997) wurde geringfügig für die Analyse von Vaccinium-Spezies modifiziert.

ANTIOXIDATIVE KAPAZITÄT

Für die Bestimmung der antioxidativen Kapazität, angegeben als TEAC-Aktivität (Trolox Equivalent Antioxidative Capacity), wurden die Lösungen entsprechend verdünnt und mit einer 0,07 mM ABTS-Lösung versetzt. Die Extinktionsabnahme erfolgte im Photometer Typ 8453 (Agilent, Santa Clara, USA) bei 734 nm. Die Konzentration wurde mithilfe einer externen Kalibrierung mit 3 mM, 1,5 mM und 1 mM Trolox-Standardlösung auf mMol/kg Fruchtgewicht berechnet (HUANG et al., 2012).

GESAMTPHENOLE

Für die Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes wurde Extraktionslösung mit deionisiertem Wasser, Folin-Cioalteau Reagenz und Natriumcarbonatlösung (7 %) gemixt und die entstandene Farbe bei 765 nm auf dem Photometer gemessen und als Kaffeesäure-Äquivalent angegeben. (ZOECKLEIN et al., 1994).

ORGANISCHE SÄUREN

Die wesentlichen organischen Säuren wurden mittels Austauschchromatographie und chemischer Suppression auf einem Dionex Gerät der Serie ICS 3000 (Dionex, Sunnyvale, USA) mit Ionenleitfähigkeitsdetektor analysiert.

Als Stationäre Phase dienten die Anionenaustauschsäulen (IonPac AG 11-HC und AS 11-HC; Dionex, Sunnyvale, USA).

Eluent A: Wasser, Eluent B: 1,0 mM Natronlauge, Eluent C: 100,0 mM Natronlauge und Eluent D: Methanol
Gradient: 0-8 min 100 % B, 8-16 min 67 % A, 15 % C, 18 % D, halten bis 30 min, 30-38 min 22 % A, 60 % C, 18 % D mit 1,0 ml/min Durchfluss gemäß Firmenempfehlung (DIONEX AN143).

ZUCKER

Die Analysen der Zucker erfolgten auf dem Prinzip der Austauschchromatographie mit elektrochemischer Detektion mit der Elektrode ED 40 Gold Electrode, Ag/AgCl Reference Elektrode (Dionex, Sunnyvale, USA). Zur Auftrennung dienten zwei Austauschchromatographiesäulen (CarboPac PA10, 4 x 250 und 4 x 50, (Dionex, Sunnyvale, USA) auf einem IC-Gerät (Serie ICS 3000; Dionex, Sunnyvale, USA).

Mobile Phase: Eluent A: Wasser; Eluent B: 90 mM Natronlauge

Gradient (Arbeitsanweisung Fa. Dionex AN 122): 0-3 min 20 %B, 3-8 min 100 % B, halten bis 22 min.

Durchfluss: 1.0 ml/min.

AMINOSÄUREN

Die Aminosäuren wurden mit einer modifizierten Methode nach UMAGAT et al. (1982) analysiert. Als Analysengerät diente eine HPLC (Serie 1200) mit FLD (Typ 1100) (beide: Agilent, Santa Clara, USA) bei einer Anregungswellenlänge von EX:330 nm und Messwellenlänge von EM:450 nm., Für die Auftrennung wurde die Stationäre Phase RP-18e (LiChrospher100 4 x 250 und 4 x 125, 5 µm; Merck, Darmstadt, Deutschland) verwendet.

Eluent A:50 mM Acetatpuffer, pH 6.6, Eluent B: Methanol

Gradient: 0-10min 20 % B, 10-30min 40 % B, 30-35 min 49 % B, 35-47 min 66 % B, halten bis 60 min.

Durchfluss: 1.0 ml/min.

AROMAANALYTIK

Extraktion und Anreicherung der Analyten erfolgte 30 Minuten bei 35 °C in der Headspacephase mit einer 100 µm PDMS-Faser (Supelco Bellefonte, USA). Anschließend wurde die Faser im Injektor des Gaschromatographen 5 min bei 250 °C desorbiert.

Gerät: 6890N Gaschromatograph mit 5975 Massenselektivem Detektor (beides: Agilent, Santa Clara, USA).

Autosampler: Combipal (CTC Analytics, Zwingen, Schweiz)

Trennsäule: ZB-WAX, 60 m Länge, 0,25 mm ID, Filmdicke 0,25 µm (Phenomenex, Aschaffenburg, Deutschland).

Gasfluss 1,5 ml/min konstant

Injektion: Splitless 3 min

Temperaturprogramm: Initialtemperatur 40 °C,
Haltezeit 8 min
Heizen mit 2 °C/min auf
120 °C, Haltezeit 0 min
Heizen mit 10 °C/min auf
250 °C, Haltezeit 0 min

Die Identifizierung erfolgte im Vergleich zu den Referenzsubstanzen (Sigma Aldrich, St.Louis, USA; Merck, Darmstadt, Deutschland) an Hand von Retentionszeit und Massenspektrum. Die Kalibrationsgeraden wurden im SIM-Modus mit 3,4-Dimethylanisol als Internem

Standard unter Verwendung der folgenden Targetionen ermittelt:

3,4-Dimethylanisol m/z 136

Geraniol m/z 69

Essigsäure-cis-3-hexenylester m/z 43

α-Terpineol m/z 59

Linalool m/z 71

Trans-Linalooloxid m/z 94

cis-Linalooloxid m/z 94

cis-3-Hexen-1-ol m/z 67

STANDARDS UND REAGENZIEN

Ameisensäure p.A 98-100 %, Phosphorsäure 85 %, Essigsäure p.A 100 % (alle: Merck, Darmstadt, Deutschland), Methanol RotisolV HPLC Gradient grade (Roth, Karlsruhe, Deutschland).

ANTHOCYANE

Kaliumdihydrogenphosphat (Merck, Darmstadt, Deutschland), Delphinidin-3-glucosid, Cyanidin-3-glucosid und Malvidin-3-glucosid (alle: EXTRASYNTHESE, Genay Cedex Frankreich).

FLAVANOLE, FLAVONOLE, PHENOLSÄUREN

Gallussäure, Ferulasäure, p-Cumarsäure und Quercetin-3-rutinosid (alle: Roth, Karlsruhe, Deutschland). (+)-Catechin, Chlorogensäure, Kaffeesäure und (-)-Epicatechin (alle: SIGMA, Kawasaki, Japan), Procyanidin B1, Procyanidin B2, Quercetin-3-arabinosid, Quercetin-3-galaktosid, Quercetin-3-glucosid und Quercetin-3-glucuronid (alle: EXTRASYNTHESE, Genay Cedex, Frankreich).

ANTIOXIDATIVE KAPAZITÄT

2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonicacid Diamonium salt (ABTS) (Fluka-Sigma Aldrich, St. Louis, USA)(R)-(+)-6-Hydroxy-2,5,7,8-tetraethylchroman-2-carboxylicacid (Trolox) (Sigma Aldrich, St. Louis, USA)

GESAMTPHENOLE

Folin-Cioalteau-Reagenz und Natriumcarbonat (Merck, Darmstadt, Deutschland)

ORGANISCHE SÄUREN

Natronlauge 50 w/v%-Lösung (CHEM-LAB, Bensheim, Deutschland)

Schwefelsäure (Merck, Darmstadt, Deutschland)

(L-)Äpfelsäure und Zitronensäure-Monohydrat (Fluka-Sigma Aldrich, St. Louis, USA), (L-)Chinasäure (Roth, Karlsruhe, Deutschland), Oxalsäure und di-Natriumhydrogenphosphat wasserfrei (Merck, Darmstadt, Deutschland).

ZUCKER

D(+)-Saccarose (VWR, Radnor, USA), D(+)-Glucose, D(-)-Fructose, Sorbit, Arabinose, Galactose, Xylose, MyoInosit (alle: Merck, Darmstadt, Deutschland).

AMINOSÄUREN

Natriumacetat-Trihydrat, Borsäure, Phtaldialdehyd (Merck, Darmstadt, Deutschland), 2-Mercaptoethanol (Riedel-de-Haën Honeywell, Seelze, Deutschland)

L-Asparaginsäure (Fluka-Sigma Aldrich, St. Louis, USA)

L-Glutaminsäure, L-Asparagin, L-Serin, L-Glutamin, Glycin, L-Threonin, L-Arginin, L-Alanin, L-Tyrosin, L-Tryptophan, L-Methionin, L-Valin, L-Phenylalanin, L-Isoleucin, L-Leucin, L-Ornithin monohydrochlorid, L-Lysin monohydrochlorid (alle: Merck, Darmstadt, Deutschland)

AROMAANALYTIK

3,4-Dimethylanisol, Geraniol, Essigsäure-cis-3-hexenylester, α -Terpineol, Linalool, Linalooloxid mix of Isomers, cis-3-Hexen-1-ol (alle: Sigma Aldrich, St. Louis, USA), Natriumchlorid p.A., Ethanol p.A. (Merck Darmstadt, Deutschland).

STATISTIK

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mittels SPSS-Statistics 22.0 (IBM) und Excel Office 2016 hinsichtlich Unterschiede zwischen Kulturblaubeere und Wildheidelbeere. Unterschiede zwischen den Jahrgängen wurden aufgrund der unterschiedlichen Herkunft und des verschiedenen Probenumfangs nicht bewertet, demnach wurden die Daten von jedem Jahrgang separat bewertet. Für die statistische Auswertung wurden Proben, die mindestens drei Jahre analysiert werden konnten, herangezogen. Die Standorte bei den Wildheidelbeeren waren: Planner, Raumberg, Mölbegg, Wartberg, Artner und Kronsegg. Daraus ergibt sich n 2013 = 3; 2014 = 6; 2015 = 4; 2016 = 6. Bei den Kulturblaubeeren waren es die Sorten 'Chandler', 'Caroline blue', 'Darrow' und 'Aurora'. Daraus ergibt sich n 2016 = 4; 2014 = 4; 2015 = 3; 2016 = 4. Zunächst wurde der Datensatz mit einer explorativen Datenanalyse auf Normalverteilung getestet. Die Ergebnisse werden als Boxplot dargestellt. Es wurden keine Ausreißer eliminiert. Lag eine Normalverteilung vor, wurden die Mittelwerte der unabhängigen Stichproben mittels einfaktorieller Varianzanalyse miteinander verglichen und auf Varianzhomogenität getestet. War die Varianzhomogenität gegeben, wurde mittels ANOVA auf dem Signifikanzniveau von 0,05 ausgewertet. Bei Verletzung einer Voraussetzung für Mittelwertvergleiche (Normalverteilung und Varianzhomogenität) wurden die Daten mittels nicht parametrischen Tests ausgewertet. Dabei kam der Mann-Whitney-U-Test mit einem Signifikanz-Niveau von 0,05 zur Anwendung.

Die Daten in den signifikanten Parametern (Fructose, Glucose, Gesamtaminosäuren, Chlorogensäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Chinasäure, Antioxidative-Kapazität, Gesamtphenol, Gesamt-Anthocyane, Epicatechin, Catechin, Qu3glur, Qu3rut, B1 und B2) wurden einer kategorialen Hauptkomponentenanalyse unterzogen. Die Ergebnisse werden als Biplot-Darstellung präsentiert, dabei sind sowohl das Streudiagramm als auch das Ladungsdiagramm in einer Abbildung gezeigt. Die Messniveaus wurden dabei numerisch für alle Parame-

ter mit 10 skaliert. Als Normalisierungsmethode wurde "Objektprinzipal" gewählt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Proben hatten einen durchschnittlichen Wassergehalt von 79 % bis 86 %, unabhängig von den Sorten oder Standorten.

ANTHOCYANE

Der Gehalt der Gesamtanthocyane in den Proben im Verlauf der Jahre 2013 bis 2016 ist in der Abbildung 1 dargestellt. Hier ist für die untersuchten Jahre 2014 und 2016 eine statistisch signifikant höhere Konzentration an Gesamtanthocyanen in Wildheidelbeeren im Vergleich zu den kultivierten Arten zu erkennen (Mann-Whitney-U-Test $p < 0,05$). Im Jahr 2013 und 2015 war $n = 3$ und daher für die statistische Auswertung zu niedrig. Ein großer Unterschied der beiden Arten besteht darin, dass bei der Wildheidelbeere auch das Fruchtfleisch stark gefärbt ist (RIIHINEN et al., 2008).

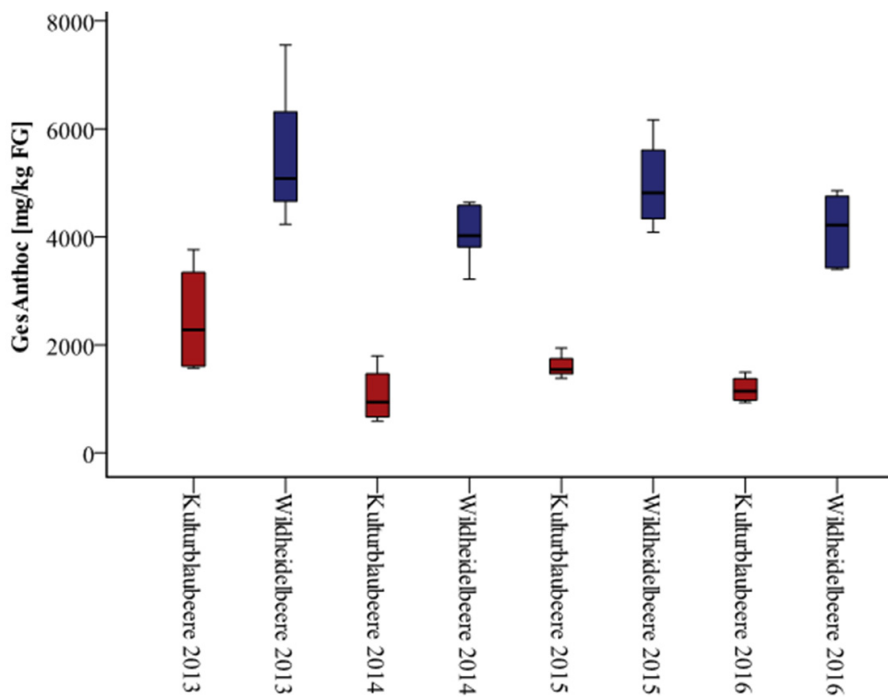


Abb. 1: Boxplot-Darstellung der Gehalte an Gesamt-Anthocyane (mg/kg FG)

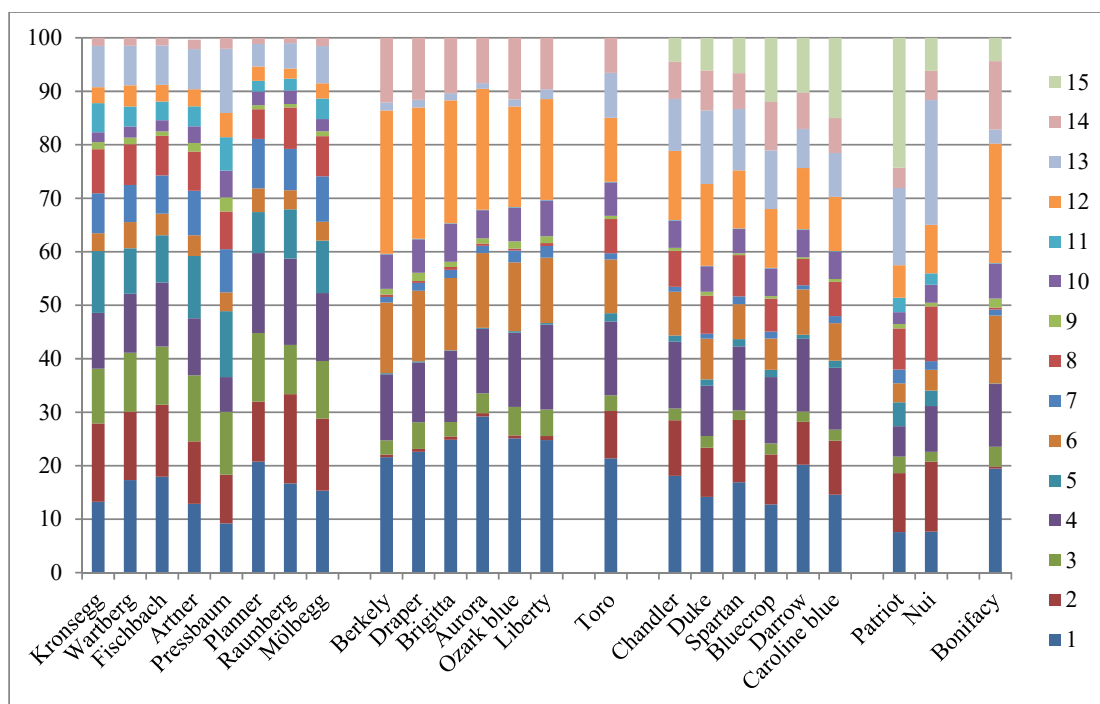


Abb. 2: Vergleich prozentuelle Zusammensetzung der monomeren Anthocyane (1-15) von Wildheidelbeeren (Kronsegg bis Mölbeegg) mit Kulturblaubeeren im Jahr 2016

Die wesentlichen Unterschiede liegen in der Zusammensetzung der einzelnen Anthocyane. Delfinidin, Cyanidin, Peonidin, Petunidin und Malvidin treten mit den jeweiligen Zuckern Glucosid, Galaktosid und Arabinosid auf (= 1 bis 13 in Abb. 2). Der Unterschied zwischen Wildheidelbeere und Kulturblaubeere liegt in der unterschiedlichen prozentuellen Zusammensetzung der einzelnen Anthocyane und in dem Fehlen der acylierten Anthocyane bei den Wildheidelbeeren. Dies deckt sich mit den Angaben in der Literatur. (JUNGFER, 2013; GIOVANELLI et al., 2009).

Anhand des Balkendiagrammes in Abbildung 2 zeigt sich die einheitliche "Musterung" der Wildheidelbeere im Gegensatz zur Kulturblaubeere. Die Wildheidelbeere zeigt in den vier Jahren ein einheitliches Profil unabhängig von der Herkunft. Zwischen den einzelnen Sorten der Kulturblaubeere kann man Unterschiede anhand des Profils erkennen, die aber ebenfalls jahresunabhängig sind. Die untersuchten Kulturblaubeeren lassen sich in folgende Gruppen zusammenfügen.

Gruppe 1: geringe Anteile Delfinidin-3-glucosid (= 2 in Abb. 2), Cyanidin-3-glucosid (= 5 in Abb. 2) Malvidin-3-glucosid (= 13 in Abb. 2), keine acetylierten Anthocyane (= 15 in Abb. 2), daher den *V. corymbosum* zuzuordnen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der

Arbeit von JUNGFER (2013). Dazu gehören die Sorten: 'Berkely', 'Draper', 'Brigitta', 'Aurora', 'Ozark blue' und 'Liberty'

Gruppe 2: Delfinidin-3-glucosid (= 2 in Abb. 2) und Malvidin-3-glucosid (= 13 in Abb. 2) Gehalt ähneln den von *V. myrtilloides*-Früchten: geringe Anteile Cyanidin-3-glucosid (= 5 in Abb. 2), und enthält acylierte Anthocyane (= 15 in Abb. 2), Ausnahme 'Toro' (enthält keine acetylierten Anthocyane). Das würde laut JUNGFER (2013) auf eine Verwandtschaft mit *V. angustifolium* (Niedrigbusch-Blaubeere) hindeuten. Zur Gruppe 2 gehören die Sorten:

('Toro'), 'Chandler', 'Duke', 'Spartan', 'Bluecrop', 'Caroline blue', 'Darrow' und 'Patriot'

Gruppe 3: Der Unterschied zu Gruppe 2 ist bei der Sorte 'Patriot' der besonders hohe Gehalt an acylierten Anthocyanen (= 15 in Abb. 2) und bei der Sorte 'Nui' die große Menge an Malvidin-3-glucosid (= 13 in Abb. 2). Gruppe 4: Die Sorte 'Bonifacy' könnte man *V. corymbosum* zuordnen, sie enthält aber acetylierte Anthocyane (= 15 in Abb. 2).

Auffällig ist bei einigen Kulturblaubeersorten der relativ geringe Gehalt an Delfinidin-3-glucosid ("Myrtellin") und bei allen untersuchten Kultursorten der geringe Gehalt an Cyanidin-3-glucosid ("Kuromanin") im Vergleich zu den Wildheidelbeeren (Abb. 3).

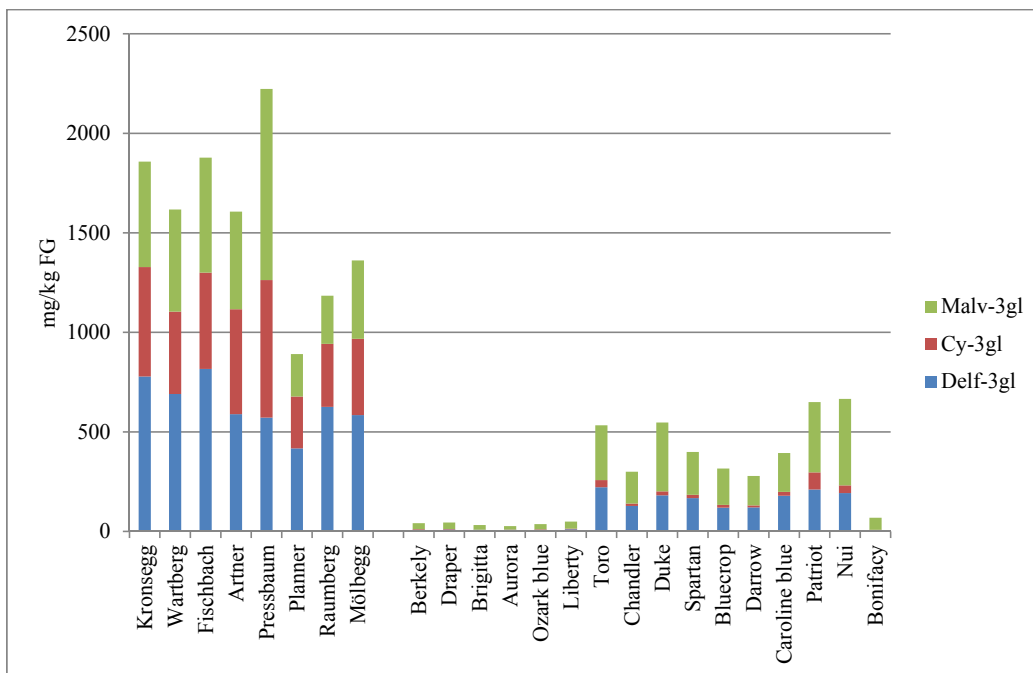


Abb. 3: Gehalt an glycosidisch gebundenen Anthocyanen (= 2, 5 und 13 in Abb. 2) im Vergleich zwischen Wildheidelbeeren und Kulturblaubeersorten im Jahr 2016

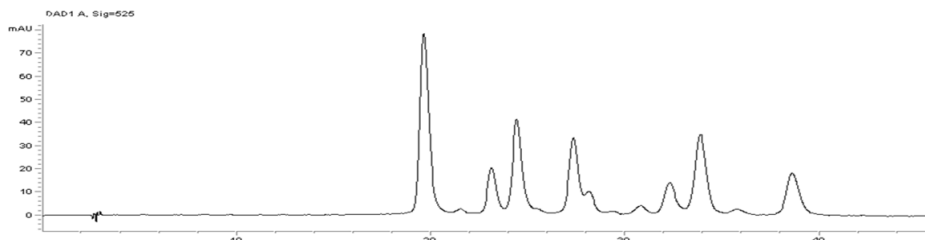


Abb. 4: HPLC-Chromatogram (525 nm) der Anthocyane von Kulturblaubeeren

In Abbildung 4 sieht man ein typisches HPLC-Chromatogram der Anthocyane von Kulturheidelbeeren als Vergleich zum

HPLC-Chromatogram der Anthocyane von Wildheidelbeere in Abbildung 5.

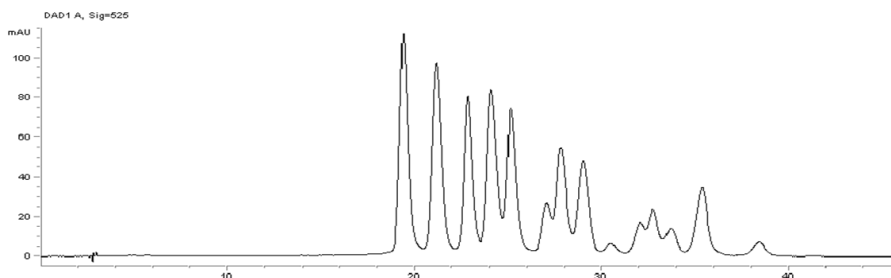


Abb. 5: HPLC-Chromatogram (525 nm) der Anthocyane von Wildheidelbeeren

GESAMTPHENOLE, ANTIOXIDATIVE KAPAZITÄT

Wildheidelbeeren weisen bei den Gesamtphenolen und der Antioxidativen Kapazität in allen Versuchsjahren si-

gnifikant höhere Werte auf als die Kultursorten (Abb. 6 und 7, Mann-Whitney-U-Test $p < 0,05$).

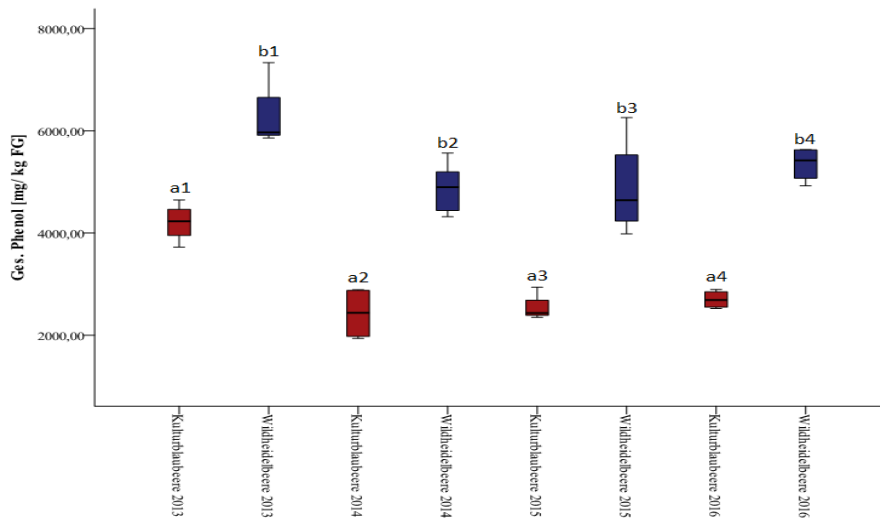


Abb. 6: Boxplot-Darstellung der Gehalte an Gesamt-Phenol (mg/kg FG);- gleiche Buchstaben bedeuten 'kein signifikanter Unterschied'.

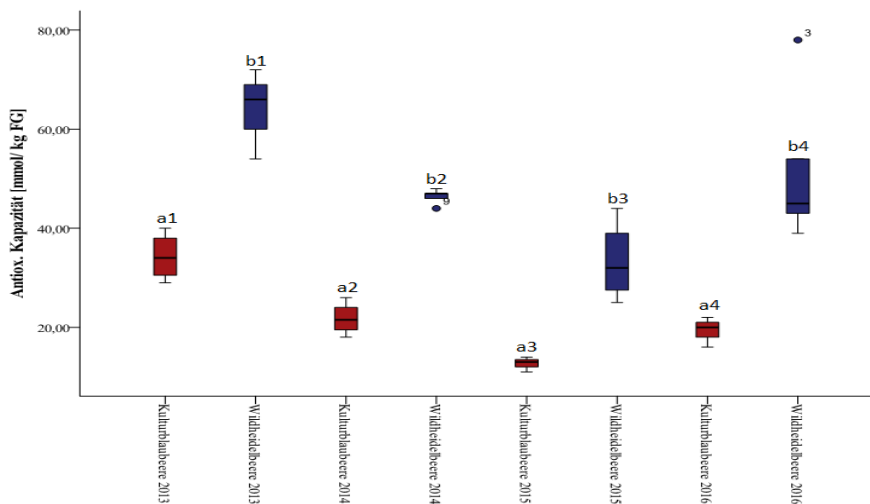


Abb. 7: Boxplot-Darstellung des Gehaltes an Antioxidativer Kapazität (mmol/kg FG); gleiche Buchstaben bedeuten 'kein signifikanter Unterschied'

Bei den Wildheidelbeeren zeigte sich ein direkter Zusammenhang der Antioxidativen Kapazität mit den Gesamtphenolen. Das deckt sich mit den Angaben in der Literatur (GIOVANELLI et al., 2009). Weiters wurde auch ein direkter Zusammenhang zwischen der Antioxidativen Kapazität und dem Gehalt an Gesamtanthocyanen festgestellt (Abb. 8).

In Abbildung 8 kann man erkennen, dass es kaum Unterschiede zwischen den Standorten und den Jahren gibt.

Für die Phenolgehalte, Anthocyanmengen und die Antioxidative Kapazität ist die Standorthöhe, die zwischen 300 und 1750 m über N.N. liegt, nicht von Bedeutung. Auffällig ist die niedrigere Menge an Antioxidativer Kapazität im Jahr 2015, was mit der Trockenheit in Verbindung gebracht werden kann. Die Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Niederschlägen war nicht Ziel dieser Arbeit, könnte aber in weiterführenden Untersuchungen bestimmt werden.

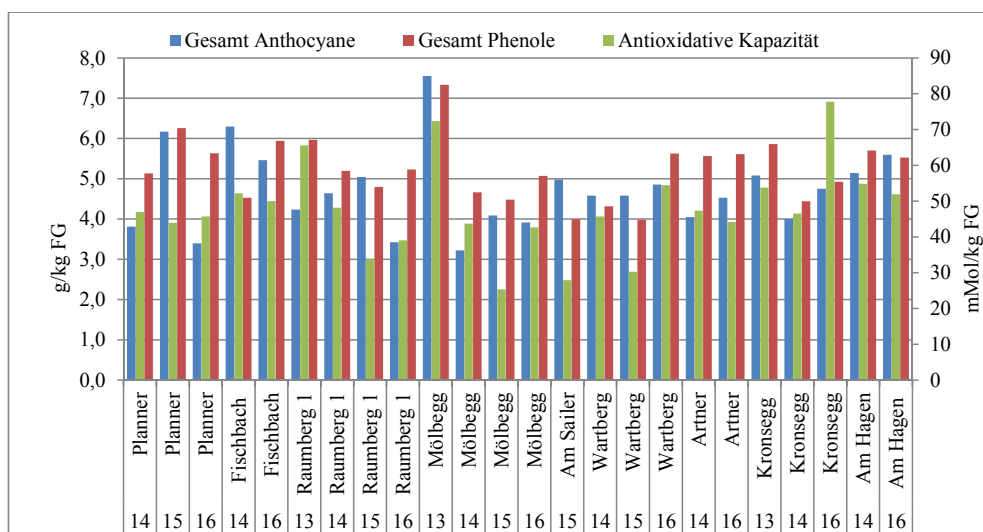


Abb. 8: Jahresvergleich Antioxidative Kapazität, Gehalt an Gesamtphenolen und Gesamtanthocyanen bei Wildheidelbeeren

Bei den Kultursorten zeigt sich ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Gesamtanthocyanen, Gesamtphenolen und der Antioxidativen Kapazität. (Abb. 9). Die Werte

liegen deutlich niedriger als bei den Wildheidelbeeren. Auch hier kann man die geringeren Mengen an Antioxidativer Kapazität im Jahr 2015 erkennen.

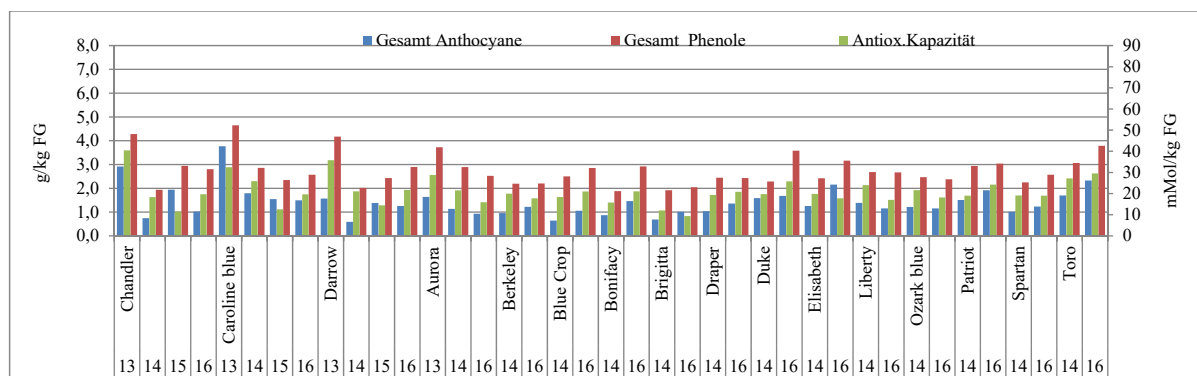


Abb. 9: Jahresvergleich Antioxidative Kapazität, Gehalt an Gesamtphenolen und Gesamtanthocyanen bei den Kulturblaubeeren

FLAVANOLE, FLAVONOLE, PHENOLSÄUREN

Die mengenmäßig bedeutendste Phenolsäure in Heidelbeeren und Kulturblaubeeren ist Chlorogensäure (5'-Kaffeochinasäure). Hier zeigen sich wesentlich höhere Werte in Kulturblaubeeren als in Wildheidelbeeren (Abb. 10). Dies entspricht den Ergebnissen von MOZÉ

et al. (2011). Die stärkere Streuung bei den Kulturblaubeeren trotz vergleichbarer Stichprobenanzahl lässt sich möglicherweise auf die verschiedenen Sorten zurückführen.

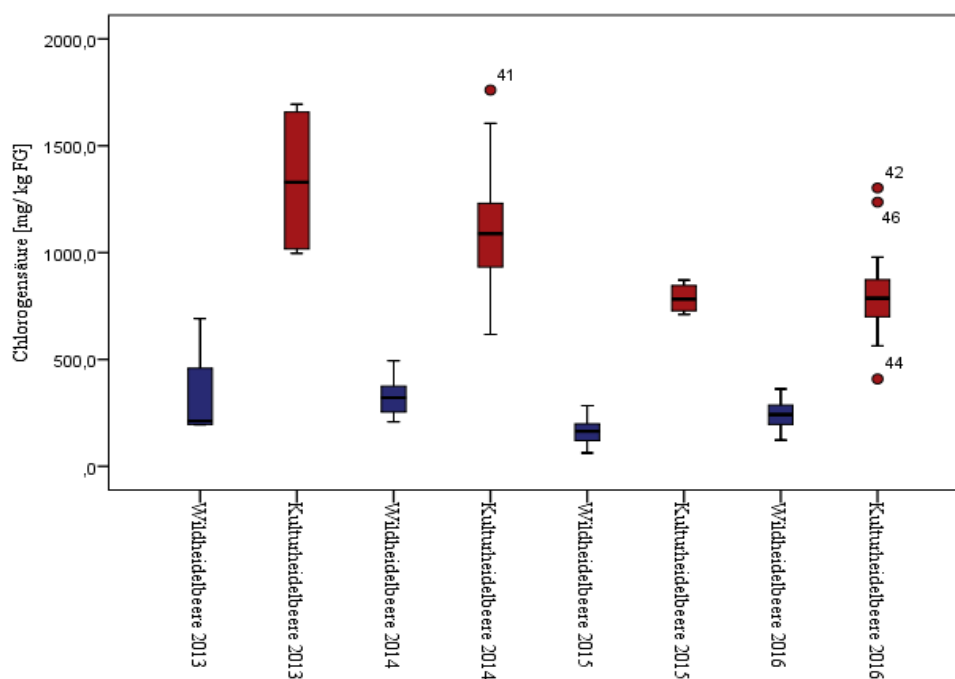


Abb. 10: Boxplot Chlorogensäure (mg/kg FG) im Vergleich

Bei der Analyse der Flavan-3-ole zeigt sich wieder eindeutig ein Unterschied: In den Kultursorten ist mehr Catechin enthalten, Epicatechin findet man mengenmäßig mehr in Wildheidelbeeren. Ähnlich verhält es sich mit den Procyanidinen B1 und B2. Procyanidin B1 findet man kaum in den Wildheidelbeeren, B2 ist nur in geringen Mengen in den Kultursorten vorhanden (Abb.

11) Bei den Kultursorten gibt es mengenmäßig große Unterschiede, die über alle vier Jahre gleichbleibend sind, so enthalten z. B. 'Bluecrop', 'Darrow', 'Nui' und 'Patriot' die vierfache Menge an Catechin und Procyanidin B1 im Vergleich zu 'Draper', 'Brigitta', 'Aurora' und 'Caroline blue' (Abb. 11).

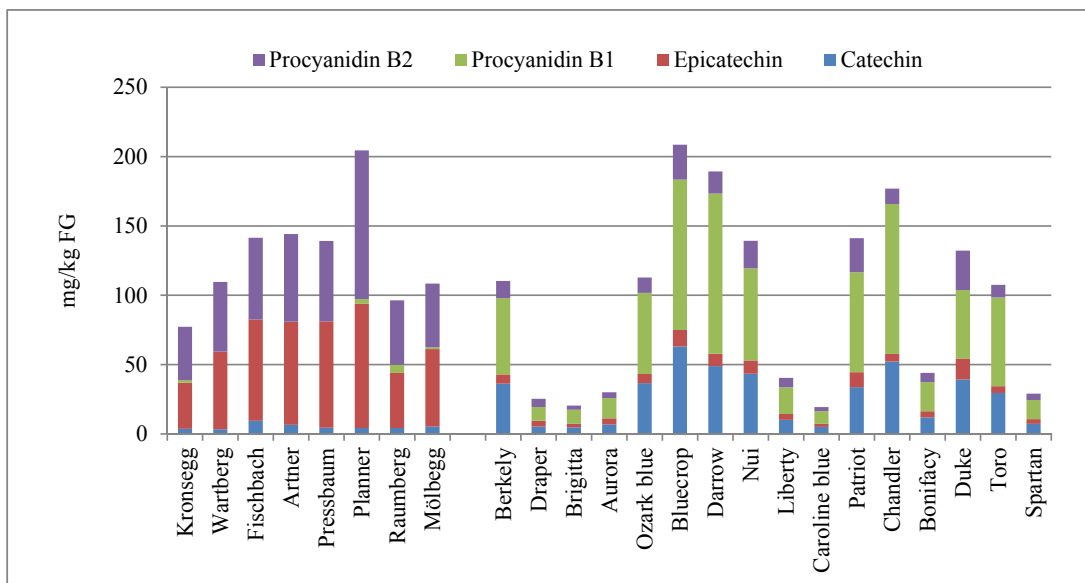


Abb. 11: Vergleich von Catechin, Epicatechin, Procyanidin B1 und B2 zwischen Wildheidelbeeren und Kultursorten im Jahr 2016

Von den Flavonolen wurden Quercetine, an denen verschiedene Zucker gebunden sind, untersucht. Hier zeigen sich starke Unterschiede. Quercetin-3-rutinosid (Qu-3rut) ist in Wildheidelbeeren nicht detektierbar, sehr wohl aber in Kulturblaubeeren (MOZE et al., 2011).

Umgekehrt verhält es sich mit Quercetin-3-glucuronid (Qu-3gluc), welches in Kulturblaubeeren kaum detektierbar, aber in Wildheidelbeeren die Hauptkomponente der Flavonole ist (Abb. 12) (JUNGFER, 2013; VRHOVSEK et al., 2012).

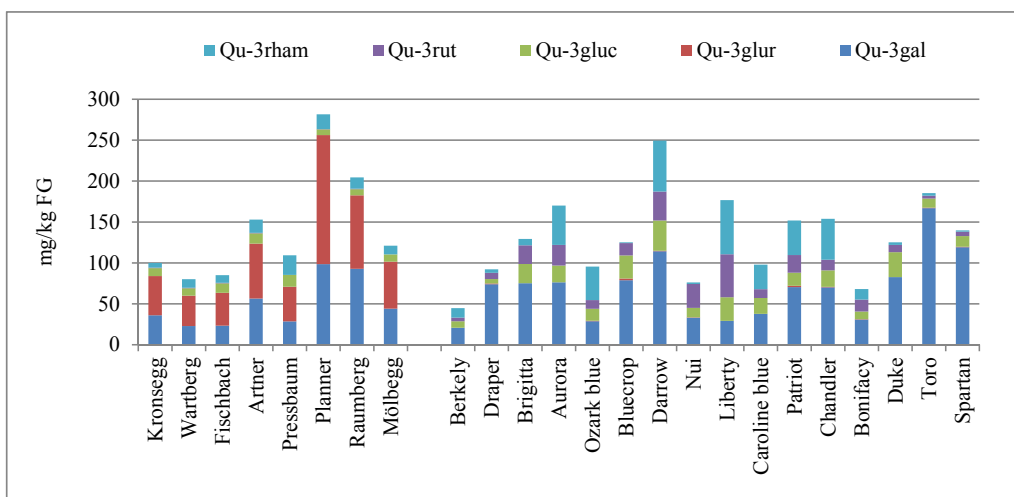


Abb. 12: Vergleich von Flavonolen (in mg/kg FG) zwischen Wildheidelbeeren und Kultursorten im Jahr 2016

Sehr auffällig im HPLC-Chromatogramm der Wildheidelbeeren war ein großer Peak bei 320 nm zwischen Quercetin-3-galactosid und Quercetin-3-glucuronid (s. Pfeil in Abb. 13). Aufgrund des UV-Spektrums (Wellenlängenmaximum bei 311 nm) handelt es sich sehr wahr-

scheinlich um Cumaroyliridoidglycosid, das nur in den Wildheidelbeeren vorkommt und somit als Unterscheidungsmerkmal herangezogen werden kann (JUNGFER, 2013). Abbildung 14 zeigt ein HPLC-Chromatogramm von Kulturblaubeeren, hier fehlt der Peak (s. Pfeil in Abb. 14).

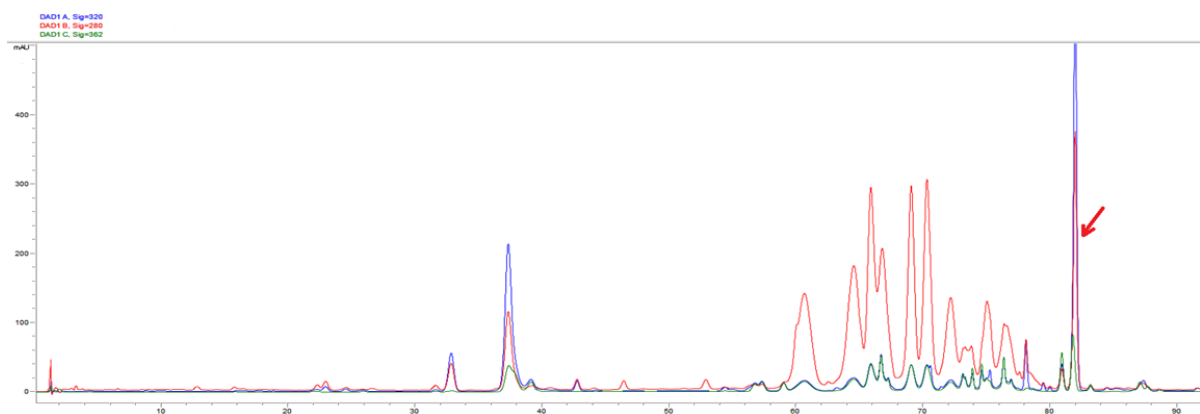


Abb. 13: HPLC-Chromatogramm bei 280 nm (rot), 320 nm (blau), 362 nm (grün) von Wildheidelbeeren

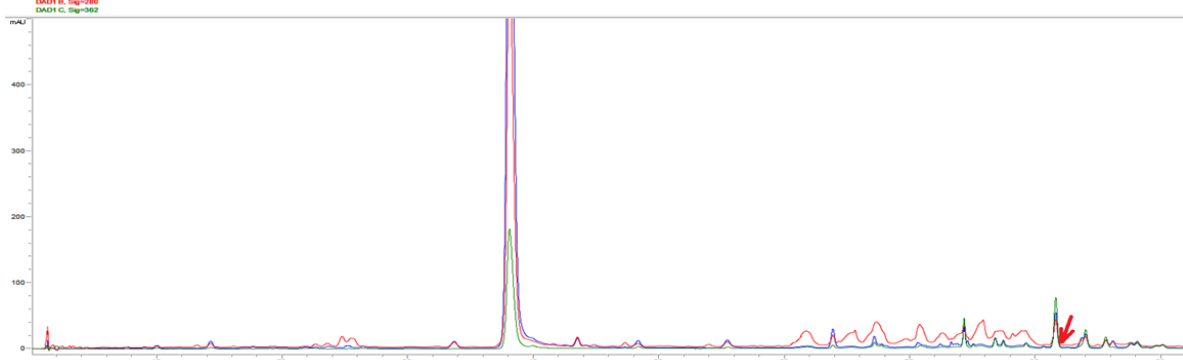


Abb. 14: HPLC-Chromatogramm bei 280 nm (rot), 320 nm (blau), 362 nm (grün) von Kulturblaubeeren

AROMAANALYTIK

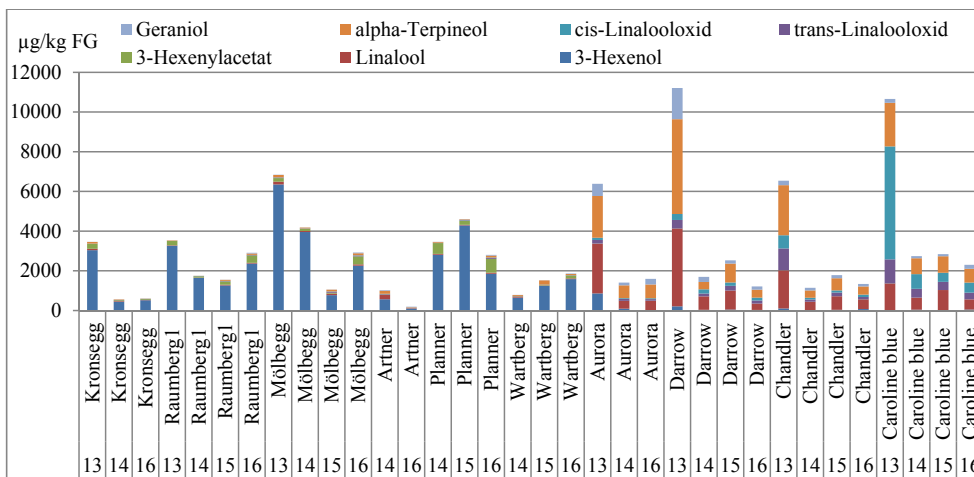


Abb. 15: Aromakomponentenvergleich der Jahre 2013 bis 2016

Eine typische gaschromatographische Auftrennung der Aromastoffe wird in Abbildung 15 dargestellt. Aufgrund der großen Vielfalt an Substanzen bei der Aromaanalyse werden nachfolgend nur die aussagekräftigsten Verbindungen ausgewählt. Kulturblaubeeren weisen den deutlich höheren Gesamtgehalt an Aromastoffen auf, wobei vor allem die Terpene jene der Wildheidelbeeren um ein Vielfaches übertreffen. Besonders Linalool und Geraniol werden als charakteristisch für Kulturblaubeeren beschrieben (PARLIMENT and SCARPELLINO, 1977). Bei den Estern tritt lediglich 2-Hexenylacetat in nennenswerter Menge auf. Bei Wildheidelbeeren dominiert der Alkohol 3-Hexenol neben einer Reihe von Estern wie 3-Hexenylacetat und 3-Methylbutanoat. Den Estern kommt ein besonderer Stellenwert bei der Aromabildung zu (BALOGA et al., 1995). Terpene spielen dabei mengenmäßig eine untergeordnete Rolle. Auf Grund ihrer teilweise sehr niedrigen Geruchsschwellenwerte ist aber auch von den Terpenen ein nennenswerter Beitrag zum Aroma der Wildheidelbeeren gegeben.

Generell zeichnet sich das Aroma von Wildheidelbeeren trotz der teilweise niedrigen Gehalte von Aromastoffen durch seine große Komplexität aus.

ORGANISCHE SÄUREN, ZUCKER

Der Geschmack der Heidelbeeren ist hauptsächlich von den organischen Säuren und Zuckern abhängig. Diese Inhaltsstoffe der Beerenfrüchte dienen zur Beurteilung der Reife der Früchte. Das Säure/Zucker-Verhältnis beeinflusst somit auch die sensorische Akzeptanz beim Konsumenten.

Bei den organischen Säuren erkennt man einen deutlichen Unterschied zwischen Wildheidelbeeren und Kulturblaubeeren. Die Wildheidelbeeren weisen über alle Jahrgänge hinweg drei Hauptsäuren auf: Chinasäure, Äpfelsäure und Zitronensäure, hingegen dominiert bei der Kulturblaubeere über alle Jahrgänge nur Zitronensäure (Abb. 16).

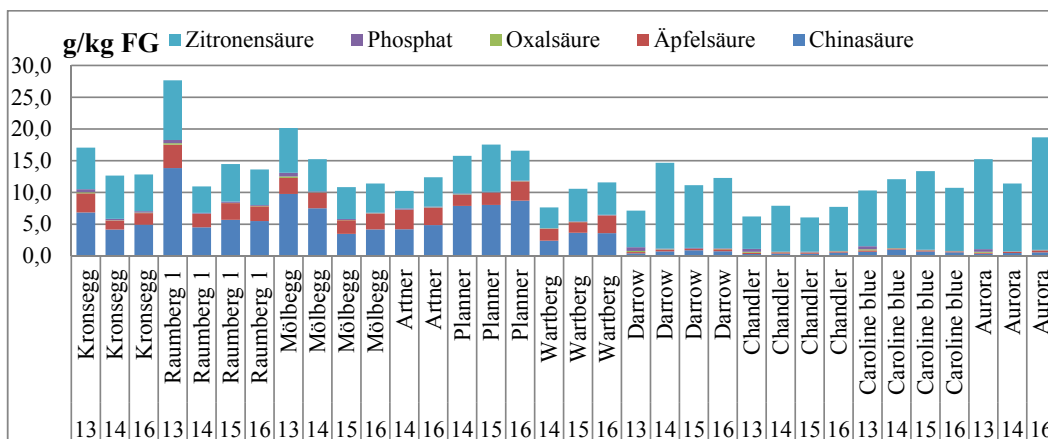


Abb. 16: Jahresvergleich der organischen Säuren

Die Hauptkomponenten bei den Zuckern sind bei allen untersuchten Jahrgängen Glucose und Fructose. In Wildheidelbeeren liegen geringere Konzentrationen vor als in Kultursorten. Auffällig ist bei den Kulturlau-

beeren der starke Jahrgangseinfluss auf den Gesamtzucker Gehalt mit den höchsten Werten im Jahr 2013 und in den Folgejahren stetig geringeren Werten (Abb. 17).

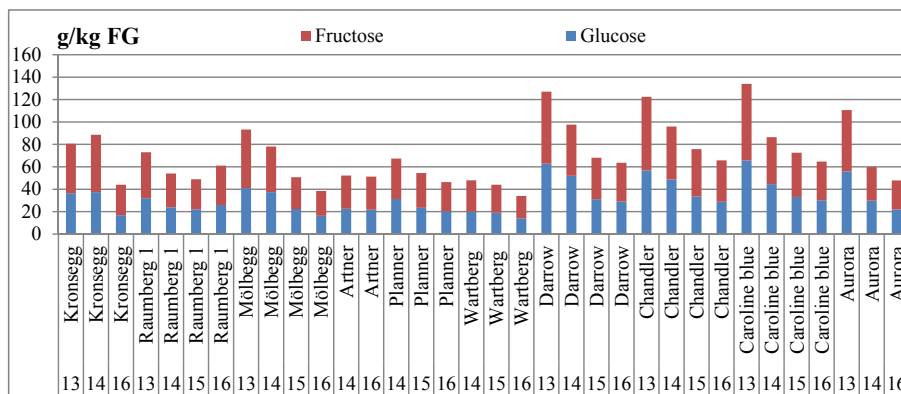


Abb. 17: Jahresvergleich von Glucose und Fructose

Der Zuckeralkohol Inosit ist in allen Früchten in etwa gleichem Ausmaß vorhanden, jedoch zeigt die Präsenz von Sorbit, Arabinose, Galactose und Xylose in den

Wildheidelbeeren einen deutlichen Unterschied zu den Kulturlaubeeren (Abb. 18).

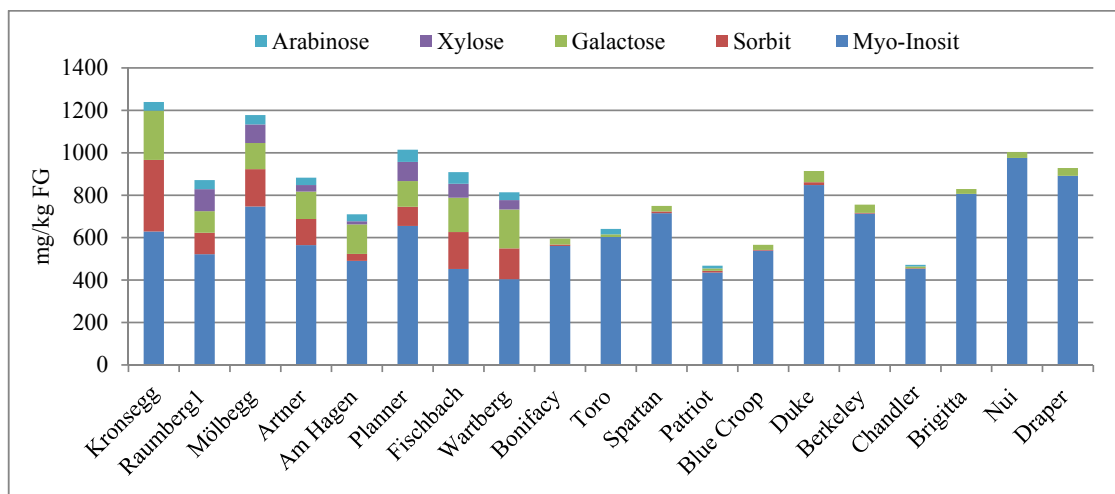


Abb. 18: Vergleich ausgewählter Zucker und Zuckeralkohole im Jahr 2014

AMINOSÄUREN

Die Wildheidelbeeren enthalten im Gegensatz zu den kultivierten Blaubeeren eine wesentlich geringere Konzentration an Aminosäuren. Diese Unterschiede waren

2014, 2015 und 2016 statistisch signifikant (Mann-Whitney-U-Test $p < 0,05$).

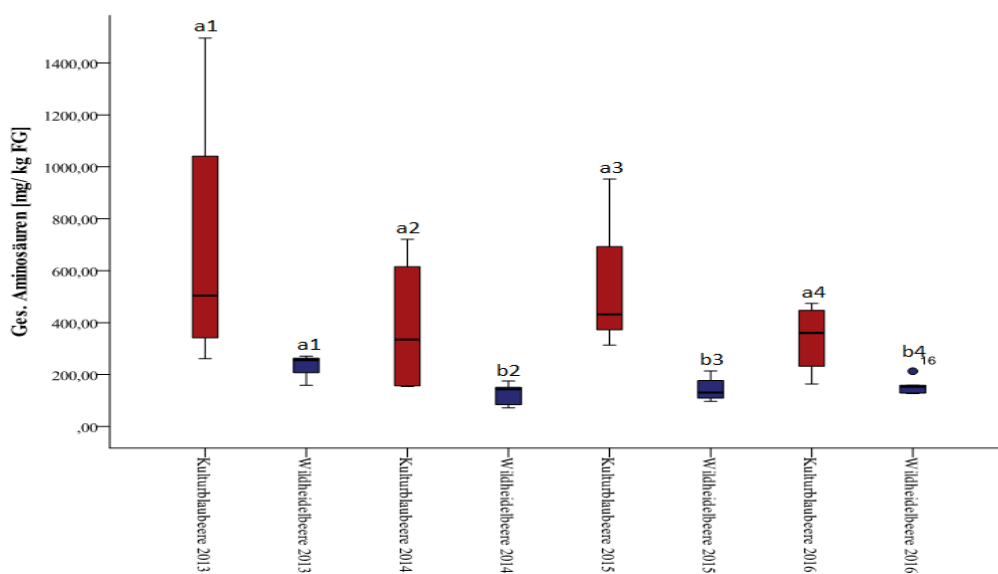


Abb. 19: Boxplot-Darstellung der Gehalte an Gesamtaminosäuren (mg/kg FG)

Trotz vergleichbarer Probenanzahl streuen die Werte der Kulturlaubeeren stärker als die der Wildheidelbeeren. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass es sich um verschiedene Sorten handelt.

Abbildung 20 zeigt die kategoriale Hauptkomponentenanalyse der signifikanten Parameter. Die Unterscheidung zwischen Kulturlaubeeren (rot im linken Bereich) und Wildheidelbeeren (blau im rechten Bereich) zeigt sich anhand der geringen Werte von Fructose, Glucose, Gesamtaminosäuren, Chlorogensäure,

Procyanidin B1, Catechin, Zitronensäure und Quercetin-3-rutinosid in den Wildheidelbeeren. Die Werte der Antioxidativen Kapazität, von Gesamtphenolen, Procyanidin B2, Quercetin-3-glucuronid, Chinasäure, Epicatechin, Äpfelsäure und den Gesamtanthocyanen liegen in den Wildheidelbeeren wesentlich höher als in den Kulturlaubeeren.

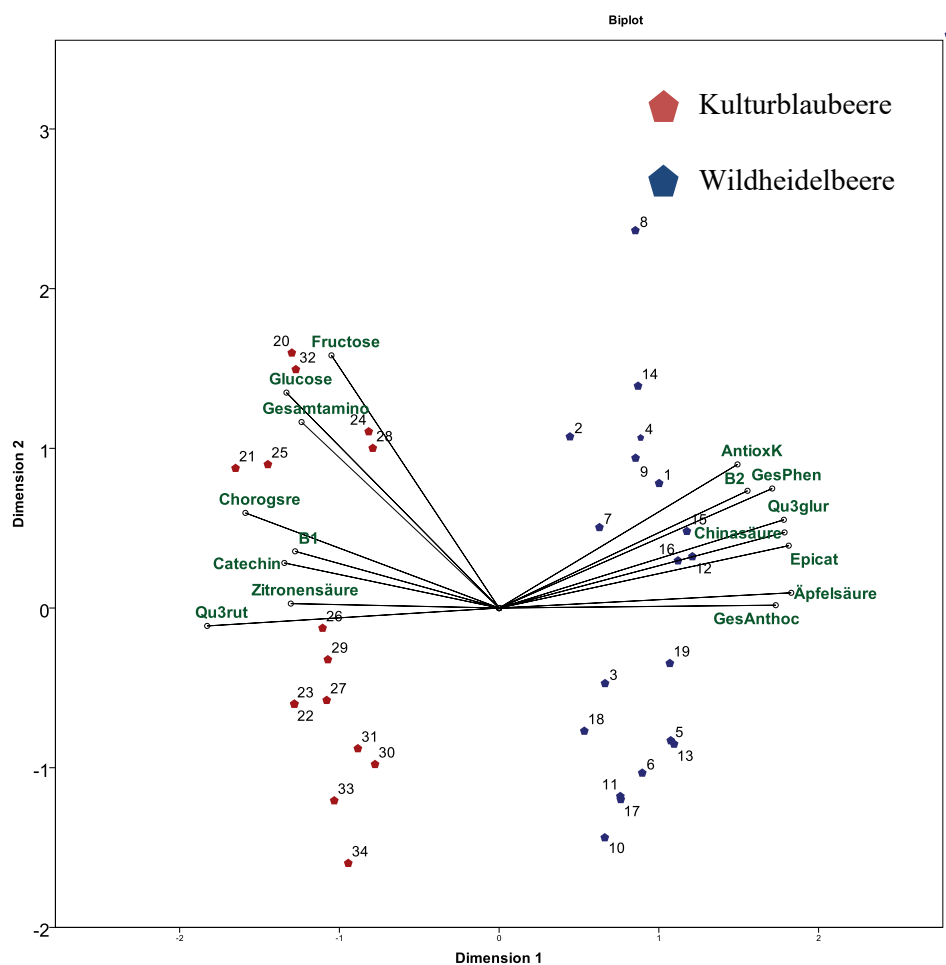


Abb. 20: Biplot-Darstellung der signifikanten Parameter einer kategorialen Hauptkomponentenanalyse

FAZIT

Ziel der Arbeit war es, Kulturblaubeeren mit Wildheidelbeeren zu vergleichen. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden Spezies anhand der analytisch bestimmbar Inhaltsstoffe ist möglich.

DANKSAGUNG:

Bedanken möchten sich die Autoren bei der Projektleitung des DAFNE Projektes Nr.100878 mit dem Titel "Evaluierung des obstbaulichen Potentials autochthoner und selektierter Typen der Heidelbeere (*Vaccinium myrtillus L.*)" RITA KAPPERT und JOHANNES BALAS (Universität für Bodenkultur), die diese Arbeit

möglich gemacht haben, sowie bei RENATE MAYER (HBLFA für Landwirtschaft) und FRANZ ROSNER (HBLAuBa für Wein- und Obstbau, Klosterneuburg), der die Koordination für das Projekt übernommen hat.

Weiters möchten sich die Autoren bei allen Heidelbeerpflückern und Lieferanten bedanken, ohne deren Hilfe wir keine Versuchsproben zur Verfügung gehabt hätten, speziell auch beim Versuchsgut Haschhof der HBLAuBA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg für die Lieferung der Kulturblaubeeren. Ein besonderer Dank gilt CHRISTIAN PHILIPP (HBLAuBA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg), der alle statistischen Berechnungen dieser Arbeit durchgeführt hat.

LITERATUR

- BALOGA, D. W., VORSA, N. AND LAWTER, L. 1995: Dynamic headspace gas chromatography– mass spectrometry analysis of volatile flavor compounds from wild diploid blueberry species. *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* 596: 235–247.
- BETT -GARBER, K. L. et al 2015: Flavor of Fresh Blueberry Juice and the Comparison to Amount of Sugars, Acids, Anthocyanidins, and Physicochemical Measurement. *Journal of Food Science* 80 Nr 4: 5818-5826.
- BOCHES, P., BASSIL, N. V. and ROWLAND, L. 2006: Genetic Diversity in the Highbush Blueberry Evaluated with Microsatellite Markers. *J. Amer.Soc. Hort. Sci.*131(5):674-686.
- CHU, W-K., CHEUNG S. C. M., LAU, R. A. W. AND BENZIE, F. F. 2011: Bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) Herbal Medicine: Biomolecular and Clinical Aspects. 2nd edition Chapter 4
- EDER, R., WENDELIN, S. UND BARNA, J.1990: Auftrennung der monomeren Rotweinanthocyane mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie – Methodenvergleich und Vorstellung einer neuen Methode. *Mitt. Klosterneuburg* 40: 68-75.
- JUADJUR, A. UND WINTERHALTER, P. 2012: Entwicklung einer neuartigen membran chromatographischen Methode zur Isolierung von Anthocyanen aus Heidelbeeren und anderen anthocyanhaltigen Früchten. Technische Universität Braunschweig
- JUNGFER, E. 2013: Authentizitätsbestimmung ausgewählter *Vaccinium*-Spezies mittels HPLC-MS Dissertation Universität Bonn
- GARZON, G. A., NARVAEZ, C. E., RIEDL, K. M. AND SCHWARTZ, S. J. 2010: Chemical composition, anthocyanins, non-anthocyanin phenolics and antioxidant activity of wild bilberry (*Vaccinium meridionale* Swartz) from Colombia . *Food Chemistry* 122: 980-986.
- GIOVANELLI, G. AND BURATTI, S. 2009: Comparison of Polyphenolic composition and antioxidant activity of wild Italian blueberries and some cultivated varieties. *Food Chemistry* 112: 903-908.
- HUANG, W-Y., ZHANG, H-C., LIU, W-X. AND LI, C-Y. 2012: Survey of antioxidant capacity and phenolic composition of blueberry, blackberry and strawberry in Nanjing. *J Zhejiang Univ-Sci B* 13 (2) : 94-102.
- HUBER, E., WENDELIN, S., KOBLE, A., BERGHOFER, E. UND EDER, R. 2005: Bestimmung der Phenolzusammensetzung, der sensorischen Eigenschaften und der antioxidativen Kapazität im Reifeverlauf bei vier Südtiroler Rotweinsorten. *Mitt. Klosterneuburg* 55: 3-21.
- MOZE, S., POLAK, T., GASPERLIN, L., KORON, D., VANZO, A., ULRIH, N. P. AND ABRAM, V. 2011: Phenolics in Slovenian Bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.) and Blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) *L. Agric. Food Chem.* 2011, 59: 6998-7004.
- MÜLLER, D., SCHANTZ, M. AND RICHLING, E. 2012: High performance Liquid Chromatography analysis of Anthocyanins in Bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.), Blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.), and Corresponding Juices. *Journal of Food Science Vol 77: C340-C345.*
- OEHME, A. 2010: Studien zur Zusammensetzung der Inhaltsstoffe getrockneter Heidelbeeren und Formulierungen zum Colon-Targeting von Anthocyanen. Dissertation Universität Würzburg
- PARLIMENT, T.H. AND SCARPELLINO, R. 1977: Organoleptic techniques in chromatographic food flavor analysis. *J. Agr. Food Chem.* 25: 97–99.
- RIEDL, P. AND MURKOVIC, M.: Determination and Quantification of Anthocyanins in Fruits and Berries. TU Graz
- RIIHINEN, K., JAAKOLA, L., KÄRENLAMPI, S. AND HOHTOLA, A. 2008: Organ specific distribution of phe-

nolic compounds in bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and 'northblue' blueberry (*Vaccinium corymbosum* x *V. angustifolium*). Food Chemistry 110: 156-160.

RODRIGUEZ-MATEOS, A., CIFUENTES-GOMEZ, T., TABATABAEE, S. AND LECRAS, C. 2011: Procyanidin, Anthocyanin, and Chlorogenic Acid Contents of Highbush and Lowbush Blueberries. J. Agr. Food Chem. 60: 5772–5778.

SCHANTZ, M. 2011: Biologische Wirksamkeit eines Heidelbeerextrakts (HBE) (*Vaccinium myrtillus* L.) im Vergleich zu verkapselten Präparaten: Antioxidative Wirksamkeit und Modulation der intestinalen Verfügbarkeit der Anthocyane Dissertation Technische Universität Kaiserslautern

UMAGAT, H., KUCERA, P. AND WEN, L-F. 1982: Total amino acid analyses using pre-column fluorescence derivatization. Chromatography 239: 463-474.

VRHOVSEK, U., WENDELIN, S. UND EDER, R.1997: Quantitative Bestimmung von Hydroxyzimtsäuren und Hydroxyzimtsäurederivaten in Weißweinen mittels HPLC. Mitt. Klosterneuburg 47:164-172.

VRHOVSEK, U., MASUERO, D., PALMIERI, L. AND MATTIVI, F. 2012: Identifikation and quantification of flavonol glycosides in cultivated blueberry cultivars. Journal of Food Composition and Analysis 25: 9-16.

WEBER, F., HEFFELS, P. UND SCHIEBER, A. 2016: Polyphenolprofile von „Superfruits“ zur Authentizitätsbestimmung. Flüssiges Obst 3-2016 :100-104.

Eingelangt am 8. März 2018