

Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Farbstabilität von fruchtfleischhaltigem Erdbeernektar

MANFRED GÖSSINGER¹, MONIKA HERMES¹, THOMAS ULLRAM¹, SILVIA WENDELIN¹, HEIDRUN HALBWIRTH², KARL STICH² und EMMERICH BERGHOFER³

¹ Lehr- und Forschungszentrum für Wein- und Obstbau Klosterneuburg, Abteilung Obstverarbeitung
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
E-Mail: Manfred.Goessinger@weinobst.at

² Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9

³ Universität für Bodenkultur, Department für Lebensmittelwissenschaften und -technologie, Abteilung Lebensmitteltechnologie
A-1190 Wien, Muthgasse 18

Im Zuge der Herstellung von fruchtfleischhaltigem Erdbeernektar wurde der Einfluss einer Hochtemperaturkurzzeit-Erhitzung (HTST) mittels Dampfinjektor auf die Farbstabilität, auf die Stabilität monomerer Anthocyane (AM) und von L-Ascorbinsäure (AC) als Alternative zur Pasteurisation untersucht. Weiters wurde der Einfluss des Einsatzes verschiedener Zahnkolloidmühlen und des Zusatzes einer Protease (Papain) auf dieselben Parameter geprüft. Weder eine frühe HTST-Behandlung zu Beginn der Verarbeitung noch die Verwendung unterschiedlicher Mühlen erbrachten eine signifikante Verbesserung der Farbstabilität, während diese durch eine HTST-Behandlung bei der Füllung (100 und 120 °C) zum Teil deutlich gesteigert werden konnte. Die Variante mit 100 °C und 182 Sekunden erwies sich als beste, eine ausreichende Stabilisierung konnte jedoch selbst mit 120 °C und 92 Sekunden nicht erreicht werden. Ähnlich sind die Ergebnisse bei der Variante Proteasezusatz. Die Zugabe der Protease (Papain) nach der Pasteurisation führte zwar zu einer signifikanten Verbesserung der Farbstabilität, eine ausreichende Stabilisierung konnte aber auch hier nicht erreicht werden. Signifikante Effekte wurden jedoch bei der Stabilität monomerer Anthocyane und der L-Ascorbinsäure beobachtet.

Schlagwörter: Erdbeere, Nektar, Farbstabilität, HTST, Protease, Papain

Effects of processing parameters on colour stability of strawberry nectar from puree. The influence of a high-temperature-short-time (HTST) treatment at the beginning of the production of strawberry nectare made from puree as well as at filling, the use of different types of mills and the addition of a protease (papain) on colour stability and the stability of monomeric anthocyanins (AM) and l-ascorbic acid (AC) were investigated. Results show that both HTST treatment at the beginning of processing and the type of mill applied did not significantly affect the colour stability of the nectares. Heating with a steam-injector up to 100 to 120 °C, however, affected colour stability significantly. Best results were achieved with 100 °C for 182 s, but a sufficient stabilisation could not be reached even at 120 °C for 92 s. The addition of a protease (papain) after pasteurisation had a significant positive effect on colour stability, but stabilisation was not adequate either. Significant effects were observed with AM- and AC-stability.

Key words: strawberry, nectare, colour stability, HTST, protease, papain

Influence des conditions de production sur la stabilité de la couleur du nectar de fraises contenant de la pulpe de fruits. Au cours de la production de nectar de fraises contenant de la pulpe de fruits, on a étudié l'influence d'une pasteurisation ultra-rapide à haute température (HTST) à l'aide d'un injecteur de vapeur sur la stabilité de la couleur et sur la stabilité d'anthocyanes monomères (AM), ainsi que l'influence de l'acide L-ascorbique (AC) en tant qu'alternative à la pasteurisation. En outre, l'influence de l'utilisation de différents broyeurs colloïdaux et de l'ajout

d'une protéase (papaine) sur les mêmes paramètres a été vérifiée. Ni un traitement précoce HTST au début de la transformation, ni l'utilisation de broyeurs différents n'ont permis d'obtenir une amélioration significative de la stabilité de la couleur, tandis que celle-ci a pu être sensiblement augmentée, partiellement, par un traitement HTST lors du remplissage (100 et 120 °C). La variante avec 100 °C et 182 secondes s'est avérée être la meilleure, une stabilisation suffisante n'ayant pas pu être obtenue, même avec 120 °C et 92 secondes. Les résultats sont similaires pour la variante de l'ajout de protéase. Il est vrai que l'ajout de protéase (papaine) après la pasteurisation a entraîné une nette amélioration de la stabilité de la couleur, mais il n'a pas non plus été possible d'obtenir une stabilisation suffisante dans ce cas. En revanche, on a observé des effets significatifs quant à la stabilité des anthocyanes monomères et de l'acide L-ascorbique.

Mots clés : fraise, nectar, stabilité de la couleur, HTST, protéase, papaine

Erdbeeren (*Fragaria x ananassa*) zählen in Mitteleuropa zu den beliebtesten Früchten, in Österreich sind sie flächenmäßig (1300 ha) nach Äpfeln die zweitwichtigste Obstart (www.statistik.at). Auch Verarbeitungsprodukte sind beim Konsumenten sehr beliebt, in den Supermärkten und auch in den bäuerlichen Betrieben steigt die Zahl der angebotenen Erdbeerprodukte (Saft, fruchtfleischhaltiger Nektar, Marmelade, Trockenfrüchte u. Ä.) stetig an.

Die Erdbeere besticht nicht nur durch ihr intensives Aroma, sondern auch durch ihre typische, hellrote Farbe. Diese verdankt sie den 10 bis 80 Milligramm Anthocyanen pro 100 Gramm Frischfrucht (HEINONEN et al., 1998; KALT et al., 1999; ZABETAKIS et al., 2000) und 21 bis 333 Milligramm pro Liter Saft (GIMENEZ et al., 2001; GARZÓN und WROLSTAD, 2002; BAKKER et al., 1994). Die Anthocyanzusammensetzung ist unter anderem von der Sorte abhängig, wobei das wichtigste Anthocyan bei allen Sorten das Pelargonidin-3-O-glucosid ist, das 82 bis 100 % der Anthocyane ausmachen kann (BAKKER et al., 1994). Bei der Sorte 'Elsanta' haben nur Cyanidin-3-O-glucosid, Pelargonidin-3-O-rutinosid und Pelargonidin-3-O-Malonylglucosid mengenmäßig Bedeutung (AABY et al., 2007).

Das typische Anthocyanenspektrum der heute wichtigsten Erdbeersorten und die Pigmentbildung während der Lagerung sind auch der Grund für die kurze Haltbarkeit der Verarbeitungsprodukte. Das helle, animierende Rot der Erdbeerprodukte verändert sich innerhalb weniger Tage bis Wochen in eine weißlich-graue bis orange Farbe. Somit ist die geringe Lagerbeständigkeit der Erdbeeren und ihrer Produkte das Hauptproblem der Produzenten und der Industrie (GARZÓN und WROLSTAD, 2002).

Zur Farbstabilisierung von fruchtfleischhaltigen Erdbeerprodukten werden immer öfter anthocyanhaltige Konzentrate von Holunder, Schwarzer Johannisbeere oder Schwarzer Apfelbeere (*Aronia*) zugesetzt, aller-

dings sind diese Zusätze in der Herstellung von Nektar verboten (BGBl, 2007).

In der Literatur werden viele Parameter (z.B. pH-Wert, Temperatur, Licht, Metallionen, Sauerstoff, nichtenzymatische Bräunungen und L-Ascorbinsäure) angeführt, welche die Farbstabilität beeinflussen (BAKOWSKA et al., 2003; GARCIA-VIGUERA et al., 1999; MARKAKIS, 1982; WROLSTAD et al., 1970). Neben chemischen Reaktionen werden auch enzymatische Aktivitäten für den schnellen Abbau der Erdbeerfarbe verantwortlich gemacht, vor allem die nativen Oxidoreduktasen, wie Polyphenoloxidase (EC 1.14.18.1) und Peroxidase (EC 1.11.1.7), können farbschädigend wirken (GROMMECK und MARKAKIS, 1963; SERADELL et al., 2000; WESCHE-EBELING und MONTGOMERY, 1990). Aber die Rolle der enzymatischen Aktivität wird hinsichtlich der Farbstabilität in der Literatur unterschiedlich diskutiert. Es liegen Untersuchungen mit Erdbeeren vor, wonach nach einer fünf Minuten dauernden Pasteurisation bei 80 °C (WESCHE-EBELING und MONTGOMERY, 1990) bzw. einer 30 Minuten dauernden Wärmebehandlung bei 65 °C (SERADELL et al., 2000) keine Polyphenoloxidase-Aktivitäten im Erdbeersaft mehr gemessen werden konnten. Weiters existieren Studien, wonach Peroxidase thermolabiler sei als Polyphenoloxidase (CHISARI et al., 2007) und schon nach einer 60-minütigen Behandlung mit 50 °C zu 60 bis 80 % inaktiviert war. Es finden sich aber auch Versuchsberichte, wonach thermostabile Isoenzyme (Peroxidasen) in Erdbeeren gefunden wurden, die sogar bei 100 °C nicht ausreichend inaktiviert werden konnten (GROMMECK und MARKAKIS, 1963; LOPEZ-SERRANO und BARCELO, 1996; GÖSSINGER et al., 2009). Die Erhitzungsparameter Temperatur und Haltezeit wirken sich signifikant positiv auf die Farbstabilität aus. Auch GÖSSINGER et al. (2007b) berichten von Versuchen mit Erdbeernektar, wo die Farbstabilität durch Zusatz von N-Ethylmaleimid nach der Pasteurisation signifikant verbessert werden konnte. N-Ethylmalei-

mid reagiert spezifisch mit SH-Gruppen, also mit schwefelhaltigen Verbindungen und Enzymen.

Ziel der hier beschriebenen Versuche war es, den Einfluss einer thermischen Behandlung (HTST) zu Beginn des Verarbeitungsprozesses sowie die Verwendung unterschiedlicher Zahnkolloidmühlen auf die Farbstabilität und die Gehalte an monomeren Anthocyanen und L-Ascorbinsäure zu verifizieren. Weiters wurde geprüft, ob die Farbstabilität durch Zusatz einer Protease erhöht und inwieweit durch verschiedene HTST-Behandlungen als Alternative zur Pasteurisation bei der Flaschenfüllung eine bessere Farbstabilität bei fruchtfleischhaltigen Erdbeernektaren erreicht werden kann.

Material und Methoden

Rohware

Die Erdbeeren (*Fragaria x ananassa*) der Sorte 'Elsanta' wurden im Juni und Juli 2006 jeweils morgens frisch und reif geerntet (Fa. Zachhalmel, A-3454 Baumgarten) und innerhalb von vier Stunden verarbeitet.

Nektarherstellung

Die Versuche wurden im Technikum des Lehr- und Forschungszentrums für Wein- und Obstbau durchgeführt.

Versuch 1. Die Erdbeeren wurden mittels Walzenmühle (Fa. Wottle, A-2170 Poysdorf) zerkleinert, ein Teil davon mittels Dampf injektor (Fa. Maklad, A-1170 Wien) einer HTST-Behandlung unterzogen (120 °C, 3 s) und anschließend passiert (Fa. Wiesböck, Wien, 1 mm Sieb). Mit Zahnkolloidmühlen wurde das Mark noch weiter zerkleinert, eine Variante mit einer In-line-Mühle und eine Variante mit einer Mühle mit freiem Auswurf (beide Fa. Fryma, CH-4310 Rheinfelden). Das Mark wurde mit Wasser, Zitronensäure und Zucker so ausgemischt, dass ein Erdbeernektar mit den gewünschten Grunddaten entstand (40 % Markanteil, 14 °Brix, 7,0 g/kg Titrationsacidität, 40 kg pro Variante). Nach dem Ausmischen wurde der Nektar im Vakuumtank durch Umpumpen mit einer Monopumpe 15 Minuten bei einem Unterdruck von 0,6 bar entgast, anschließend mittels Vakuumpfüller (Fa. Rapf und Co., A-2344 Maria Enzersdorf) in weiße 0,2 l-Glasflaschen gefüllt und schließlich mittels Berieselungs- bzw. Kammerpasteur (Fa. Balik, A-1210 Wien) erhitzt (85 °C, 15 min).

Die Temperaturmessung in der Flasche erfolgte mit

dem Messgerät CTF 84, (Fa. Ellab, DK-3400 Hille-roed).

Einer Variante (kein HTST; In-line-Mühle) wurden in den Flaschen nach der Pasteurisation mit sterilen Pipetten unterschiedliche Mengen von Protease (5, 25 und 50 U Papain EC: 3.4.22.2, Fa. Sigma-Aldrich, CH-9471 Buchs SG) zugesetzt.

Die Lagerung der Nektare erfolgte bei 20 °C im Dunkeln.

Versuch 2. Die Verarbeitung der Erdbeeren erfolgte im Prinzip gleich wie in Versuch 1, aber ohne HTST-Behandlung zu Beginn der Verarbeitung. Es wurde nur die Zahnkolloidmühle mit freiem Auswurf verwendet. Die Erhitzung erfolgte ausschließlich mittels Dampf injektors, jedoch mit anderen Temperaturen und Haltezeiten (Tab. 1). Die Nektare wurden direkt in braune, sterile 0,5 l-Glasflaschen gefüllt und bei 20 °C im Dunkeln gelagert.

Tab. 1: Versuchspläne für Versuchsreihe 1 und 2 (V = Versuch; F = Faktor)

V	F	Parameter	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
1	A	HTST	nein	ja	
	B	Mühle	freier Auswurf	In-line-Mühle	
2		Erhitzungs-temperatur	90 °C	100 °C	120 °C
		Erhitzungs-strecke	mit Heißhalte-strecke	ohne Heißhalte-strecke	direkt

Analysen

Die Farbwerte wurden mittels Labor-Spektralphotometer CM3500d (Fa. Konica-Minolta) bestimmt (Reflexionsmessung, D65, 30 mm (Erdbeeren: 8 mm), Beobachtungswinkel 10°, ohne Glanz; Software: CM-S100w, Version 1.4). Die Kalibration erfolgte mittels Weißstandard Nr. 16471004 (Fa. Konica-Minolta). Die Farbwerte wurden von den Erdbeeren (je 10 Früchte) und zu ausgewählten Zeitpunkten während des Verarbeitungsprozesses und der Lagerung gemessen. Im Versuch 2 wurden die Proben vor der HTST-Behandlung für die Farbmessung analog der erreichten Brix-Gradation nach der HTST-Behandlung mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Beurteilung der Farbe und der Farbänderung erfolgte durch Berechnung des Akzeptanzfaktors AF ($AF = a^*/h$) (GÖSSINGER et al., 2007a).

Die Bestimmung der Fruchtfestigkeit (in Durofel-Pro-

zent; 10 Erdbeeren pro Variante) erfolgte mittels Penetrometer Durofel 0,5 cm² (Setop Giraud Technologie, F-84300 Cavaillon). Die Titrationsacidität (in g/kg; berechnet als Weinsäure) wurde mit 0,1 n NaOH bestimmt. Der pH-Wert wurde mit dem Handmessgerät MultiLine P4, Elektrode SenTix 41 (Wiss.-Techn. Werkstätten GmbH, D-82362 Weilheim) gemessen und die Brixgradation mittels Handrefraktometer (Seitz-Enzinger-Noll, D-55543 Bad Kreuznach).

Der Sauerstoffgehalt wurde mittels Handmessgerät Multiline P4, Sauerstoffelektrode OxiCal-SL (Wiss.-Techn. Werkstätten GmbH, D-82362 Weilheim) im Mark und im Nektar direkt in der Flasche bestimmt.

Die Bestimmung der Gehalte an monomeren Anthocyanen erfolgte nach der Methode von EDER et al. (1990), die Proben (je 5 Erdbeeren) wurden bis zur Analyse bei -18 °C gelagert. Der Gehalt an L-Ascorbinsäure wurde mittels einer modifizierten iodometrischen Methode (ALVA, 1979) festgestellt. Zur besseren Erkennung und genaueren Bestimmung des Farbumschlags wurden der Nektar 1:10 und die schwefelsaure Jodsäurelösung 1:5 verdünnt. Um die Veränderung der Gehalte an monomeren Anthocyanen und L-Ascorbinsäure im Zuge der HTST-Behandlung bestimmen zu können, wurden zur Berechnung der Gehalte vor der HTST-Behandlung die geringeren Brix-Werte der Proben nach der HTST-Behandlung als Basis herangezogen und die Werte um den Verdünnungsfaktor korrigiert. Die Lagerung der Proben (je fünf Erdbeeren) bis zur Analyse erfolgte bei -18 °C.

Die Pasteurisationseinheiten wurden nach BUCHWALD (1988) berechnet, die Halbwertszeiten der monomeren Anthocyane und L-Ascorbinsäure nach ARABASHAHI und LUND (1985).

Statistische Auswertung

Die Analysen der Parameter °Brix, Titrationsacidität, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, monomere Anthocyane (AM) und L-Ascorbinsäure (AC) erfolgten in zweifacher Wiederholung. Die Bestimmung der Fruchtfestigkeit und der Farbwerte der Erdbeeren (AF) erfolgte bei jeweils zehn Früchten in Dreifachbestimmung.

Die Varianten des Versuchs 1 wurden nach einem 2²-faktoriellen Versuchsplan erstellt. Die Parameter und Faktorstufen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Versuche wurden mit zwei Wiederholungen durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit den Softwareprogrammen SPSS 12.0 und MS Excel 2003. Die Prüfung der Effekte und Signifikanzen erfolgte nach KLEPPMANN (2003).

Ergebnisse

Erdbeeren

Die Grunddaten der verwendeten Erdbeeren sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Obwohl immer Erdbeeren der Sorte 'Elsanta' der Ernte 2006 verwendet wurden, zeigten sich doch deutliche Unterschiede zwischen den Chargen. Die Erdbeeren von Versuch 1 waren reifer, sie wiesen eine geringere Festigkeit, höhere °Brix-Werte sowie höhere Gehalte an monomeren Anthocyanen und L-Ascorbinsäure auf. Die Farbwerte waren jedoch geringer und die Werte der Titrationsacidität höher. Diese Unterschiede sind vermutlich auf die stark schwankende Witterung während der Ernte 2006 zurückzuführen, die scheinbar einen deutlichen Einfluss auf die Erdbeerqualität hatte. Die gemessenen Daten lagen jedoch innerhalb der in der Literatur angegebenen Werte (WROLSTAD et al., 1970).

Tab. 2: Analysenwerte der verwendeten Erdbeeren

Parameter	Versuch 1	Versuch 2
L*	31,68 (± 5,62)	39,36 (± 4,50)
a*	29,02 (± 5,64)	37,24 (± 2,90)
b*	15,18 (± 6,49)	25,62 (± 5,59)
c*	32,97 (± 7,68)	45,34 (± 5,18)
h	26,60 (± 6,27)	34,09 (± 4,68)
AF	1,18 (± 0,22)	1,11 (± 0,13)
Festigkeit (%)	47 (± 3)	49 (± 15)
AM (mg/l)	312 (± 59)	216 (± 1)
°Brix	8,1 (± 0,8)	7,0 (± 0,0)
TA (g/kg)	11,9 (± 0,7)	9,3 (± 0,3)
pH-Wert	3,40 (± 0,05)	3,53 (± 0,02)
AC (mg/l)	605 (± 25)	344 (± 10)

Versuch 1

Die ausgemischten Nektare von Versuch 1 hatten einen durchschnittlichen pH-Wert von 3,23 (± 0,04), eine Titrationsacidität von 6,5 g/l (± 0,3) und einen Trockensubstanzgehalt von 13,6 °Brix (± 0,5). Es konnten keine signifikanten Unterschiede bei diesen Parametern innerhalb der Varianten gemessen werden. Auch beim Sauerstoffgehalt des Marks nach dem Mahlen und der Nektare vor der Pasteurisation konnten keine signifikanten Unterschiede innerhalb der Varianten festgestellt werden (Mark nach Mühle: 7,7 O₂ mg/l (± 0,8), Nektar vor Pasteurisation: 2,6 O₂ mg/l (± 2,4)). Die hohen Sauerstoffgehalte in Mark und Nektar sind vermutlich auf die relativ geringen Mengen pro Charge (40 Liter) und damit auf den relativ intensiven Luftkontakt des Produkts im Zuge der Verarbeitung zurückzuführen.

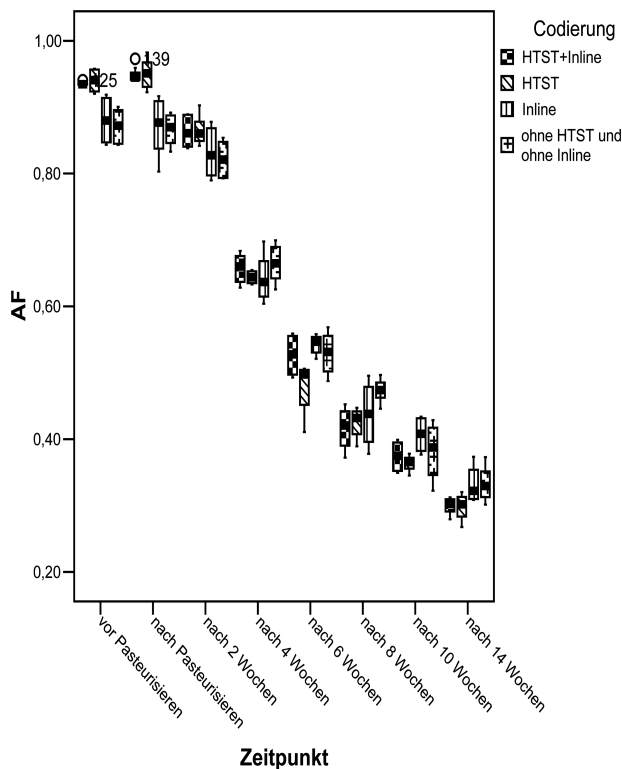


Abb. 1: Farbwerte (AF) der Nektare während der Verarbeitung und Lagerung (Versuch 1)

Die Änderung der Farbwerte während der Verarbeitung und Lagerung sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Farbstabilität der Nektare war generell gering (AF: -0,26 innerhalb von vier Wochen Lagerung). Die HTST-Behandlung (Faktor A) hatte vor und nach der Pasteurisation einen positiven signifikanten Effekt auf die Farbe (A vor Pasteurisation: 0,06; A nach Pasteurisation: 0,08). Die Farbstabilität (AF) während einer vierwöchigen Lagerung konnte jedoch nicht erhöht werden (A nach vier Wochen: 0,00). Die erwartete Verbesserung der Farbstabilität durch eine frühzeitige Inaktivierung der nativen Enzyme zu Beginn der Verarbeitung konnte mit den gewählten HTST-Parametern (120 °C, 3 s) nicht erreicht werden. Vermutlich wurde im Zuge der Pasteurisation der Vorteil der frühzeitigen HTST-Behandlung (Teilinaktivierung nativer Enzyme) ausgeglichen.

Die unterschiedlichen Mühlen (Faktor B) zeigten keinen Effekt auf die Farbwerte (B vor Pasteurisation: 0,00; B nach Pasteurisation: 0,00; B nach vier Wochen: 0,00) (Tab. 3). Der zusätzliche Luftkontakt bei der Variante mit der Mühle mit freiem Auswurf wirkte sich nicht negativ auf die Farbstabilität aus. Der Grund da-

für liegt vermutlich in dem bereits angesprochenen hohen Sauerstoffgehalt beider Varianten. Der farbschädigenden Wirkung des Sauerstoffs stehen jedoch eine relativ niedrige Verarbeitungstemperatur und eine schnelle Verarbeitung der Erdbeeren bei diesem Versuch gegenüber (max. vier Stunden von der Zerkleinerung der Erdbeeren bis zur Pasteurisation). Bei der industriellen Verarbeitung der Erdbeeren werden meist höhere Verarbeitungstemperaturen und zum Teil auch längere Verarbeitungszeiten erreicht.

Die Gehalte an monomeren Anthocyanen (AM) wurden während der Pasteurisation um durchschnittlich 11 % gesenkt. Während der vierwöchigen Lagerung verringerte sich der Wert nochmals um durchschnittlich 66 %. Keiner der ausgewählten Parameter hatte einen signifikanten Effekt auf die AM-Gehalte (Tab. 3).

Die Gehalte an L-Ascorbinsäure (AC) verringerten sich im Zuge der Pasteurisation und der vierwöchigen Lagerung um durchschnittlich 70 %. Die HTST-Behandlung zu Beginn der Verarbeitung wirkte sich signifikant negativ auf die AC-Stabilität aus. Dies wurde ebenso wenig erwartet wie die signifikant negative Wirkung des Einsatzes der In-line-Mühle auf den AC-Gehalt bis vor der Pasteurisation (B vor Pasteurisation: -31), wofür keine Erklärung gefunden wurde. Während der Lagerung konnte der negative Effekt der Mühle auf den Ascorbinsäuregehalt nicht mehr beobachtet werden. Generell wurde jedoch die Farbstabilität durch die unterschiedlichen AM- und AC-Gehalte nicht signifikant beeinflusst.

Der Einfluss der Zugabe einer Protease (Papain) zum Nektar nach der Pasteurisation auf die Stabilität der monomeren Anthocyane (AM) und die Farbwerte (AF) wird in Abbildung 2 und Tabelle 4 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass dadurch sowohl die Farbwerte als auch die Anthocyanstabilität signifikant verbessert werden konnte (Tab. 4). Der Einsatz von Papain in

Tab. 3: Effekte der ausgewählten Parameter auf die Farbwerte (AF) und Gehalte an monomeren Anthocyanen (AM) und L-Ascorbinsäure (AC) *P = 0,05 (Versuch 1)

Zeitpunkt	Parameter	T	A	B	AB
vor Past.	AF	0,91	0,06*	0,00	-0,01
	AM	144	3	-6	10
	AC	273	-8	-31*	-1
nach Past.	AF	0,91	0,08*	0,00	0,00
	AM	128	-6	4	-14
nach 4 Wochen	AF	0,65	0,00	0,00	0,02
	AM	43	2	2	4
	AC	82	-19*	3	7

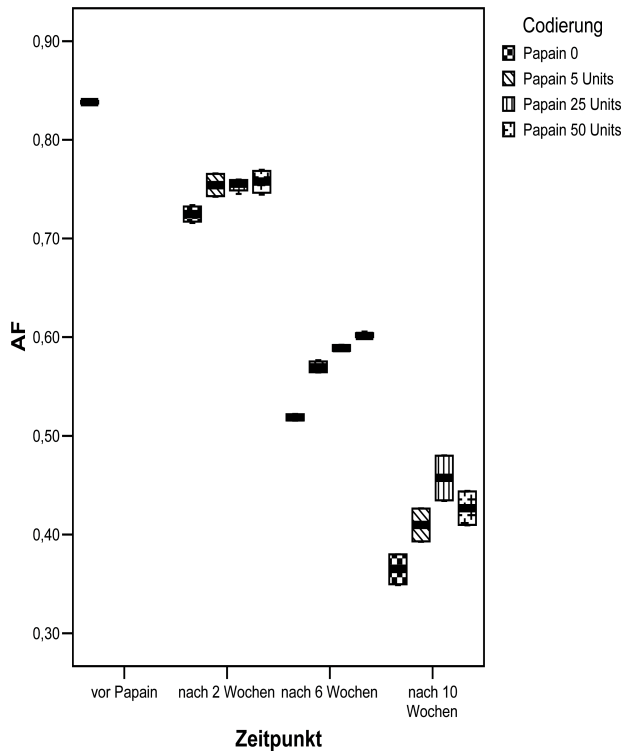


Abb. 2: Einfluss von Papain auf die Farbwerte (AF) während der Lagerung (Versuch 1)

Tab. 4: Einteilung der Nektare in Untergruppen: AF nach 10 Wochen, AM nach 6 Wochen Lagerung (Tukey-HSD) (Versuch 1)

Parameter	Papain (Units)	Untergruppe		
		1	2	3
AF nach 10 Wochen	0	0,36		
	5		0,41	
	50		0,43	0,43
	25			0,46
AM nach 6 Wochen	0	39,9		
	50	45,5	45,5	
	5		48,8	
	25		51,25	

Tab. 5: Codierung der Varianten und Pasteurisationseinheiten (Versuch 2)

Probe	Nektar vor HTST (°C)	Temp. (°C)	Zeit (s)	PE
1	90	100	108	167
2	90	100	182	303
3	100	100	108	167
4	100	100	182	303
5	100	120	12	2175
6	100	120	92	15326
7	120	120	16	2900

den im Versuch gewählten Konzentrationen konnte jedoch die Farbe der Nektare nicht ausreichend stabilisieren. Auch eine höhere Dosis von Papain lässt nicht den gewünschten Erfolg erwarten. Nach sechs Wochen Lagerung wies die Variante mit einer Dosierung von 50 Units noch die besten Farbwerte auf (Abb. 2), doch bereits nach zehn Wochen zeigte die Zugabe von 50 Units einen geringeren Effekt auf die Farbstabilität als die von 25 Units.

Versuch 2

Auf Grund des berechneten unterschiedlichen Wasserzusatzes während des Erhitzungsprozesses (ca. + 2 % Wasser pro 5 °C Temperaturdifferenz) wurden laut Versuchsplan (Tab. 1) drei unterschiedliche Nektare hergestellt (Tab. 5). Die Einstellung des Dampfinjektors stellte sich jedoch als schwieriger heraus als angenommen. So konnten die im Versuchsplan angestrebten Temperaturen nicht eingehalten werden (nur 100 °C und 120 °C, und nicht 90 °C). Die Nektare unterschieden sich dadurch auch ein wenig im Trockensubstanzgehalt (Tab. 6). Der durchschnittliche Brix-Wert der Nektare nach der Erhitzung lag bei 13,6 (± 1,1). Die Werte der TA lagen durchschnittlich bei 6,1 (± 1,5) g/kg. Variante 1 hatte mit 2,9 g/kg einen deutlich niedrigeren Gehalt als die anderen Nektare. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Tatsache, dass sich bei der Einstellung des Dampfinjektors mit Leitungswasser (22 °dH) Ablagerungen bildeten, die sich bei Variante 1 im Erdbeernektar gelöst hatten. Es kam dadurch zu einer signifikanten Verringerung der Titrationsacidität sowie zu einer Erhöhung des pH-Werts (pH-Wert = 3,4), der durchschnittlich bei 3,22 (± 0,09) lag. Die geringe Farbstabilität (Abb. 3) von Variante 1 kann daher vermutlich auf den höheren pH-Wert zurückgeführt werden.

Die Änderung der Farbe der Nektare während der Lagerung ist in Abbildung 3 dargestellt. Auf Grund der zum Teil unterschiedlichen Ausgangsnektare konnten die Varianten nur bedingt (vertikal, aber nicht horizontal) miteinander verglichen werden. Die geringste Farbstabilität wiesen die Varianten 1 und 5 auf (Tab. 7). Diese beiden Nektare hatten auch die geringste Titrationsacidität (Tab. 6). Die beste Farbstabilität zeigten die Varianten 4 (100 °C, 182 s) und 6 (120 °C, 92 s). Während Variante 6 mit Abstand die meisten Pasteurisationseinheiten (PE : 15.326) hatte, zeigte Variante 4, dass sich auch eine lange Erhitzung bei 100 °C stabilisierend auf die Farbe auswirkt. Die HTST-Einstellungen von Variante 4 wiesen die beste Farbstabilität bei den Va-

Tab. 6: Analysenwerte der Nektare nach der HTST (Versuch 2)

Parameter	Variante						
	1	2	3	4	5	6	7
L*	25,90 (±0,45)	26,52 (±0,57)	27,31 (±0,05)	25,44 (±0,30)	27,78 (±0,21)	27,32 (±0,32)	26,30 (±0,18)
a*	24,97 (±0,07)	30,60 (±0,82)	26,77 (±0,08)	28,28 (±0,26)	26,30 (±0,28)	28,35 (±0,21)	30,19 (±0,09)
b*	13,29 (±0,19)	21,18 (±1,64)	16,18 (±0,12)	18,88 (±0,30)	17,22 (±0,50)	17,78 (±0,39)	20,47 (±0,20)
c*	28,29 (±0,15)	37,22 (±1,61)	31,28 (±0,10)	34,00 (±0,38)	31,43 (±0,51)	33,47 (±0,38)	36,48 (±0,19)
h	28,03 (±0,29)	34,65 (±1,30)	31,14 (±0,17)	33,73 (±0,18)	33,22 (±0,48)	32,09 (±0,40)	34,14 (±0,18)
AF	0,89 (±0,01)	0,88 (±0,01)	0,88 (±0,01)	0,87 (±0,01)	0,81 (±0,01)	0,88 (±0,01)	0,89 (±0,01)
AM (mg/l)	94 (±2)	106 (±8)	85 (±2)	77 (±9)	77 (±2)	115 (±1)	116 (±2)
AC (mg/l)	158 (±1)	165 (±2)	148 (±1)	148 (±1)	127 (±1)	148 (±1)	127 (±1)
°Brix	15,0 (±0)	15,0 (±0)	13,0 (±0)	13,0 (±0)	12,0 (±0)	13,0 (±0)	15,0 (±0)
pH-Wert	3,47 (±0,03)	3,17 (±0,01)	3,21 (±0,02)	3,20 (±0,01)	3,23 (±0,04)	3,19 (±0,01)	3,21 (±0,02)
TA (g/kg)	2,9 (±0,1)	6,1 (±0,1)	7,5 (±0,1)	6,7 (±0,1)	5,4 (±0,1)	6,7 (±0,1)	7,3 (±0,1)

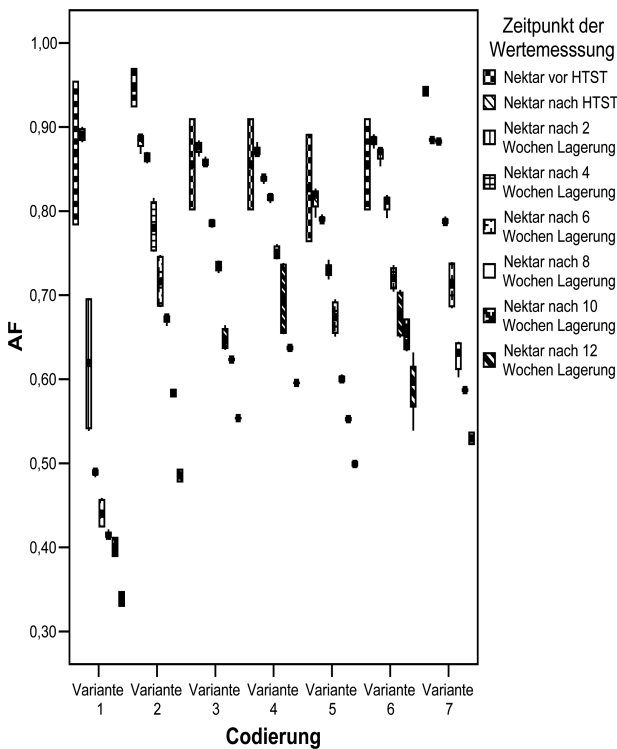


Abb. 3: Farbwerte der Nektare während der Verarbeitung und Lagerung (Versuch 2)

rianten dieses Versuches auf (AF: -0,05 nach vier Wochen Lagerung). Die Wirkung der HTST-Behandlung hinsichtlich der Farbstabilität übertraf zum Teil die des Einfrierens der Erdbeeren (3 Wochen) vor der Verarbeitung (AF: -0,16 innerhalb 4 Wochen Lagerung) beziehungsweise einer Erhitzung von 60 %-igem Nektar (90 °C, 30 min) (AF: -0,21 nach vier Wochen Lagerung) (GÖSSINGER et al., 2007b), obwohl weniger Pasteurisationseinheiten bei der HTST-Behandlung (Variante 4) er-

Tab. 7: Einteilung der Nektare in Untergruppen, AF nach vier Wochen Lagerung (Tukey-HSD) (Versuch 2)

Variante	Untergruppe			
	1	2	3	4
1	0,4893			
5		0,7298		
2			0,7819	
3			0,7854	0,7854
7			0,7879	0,7879
6			0,8089	0,8089
4				0,8161

reicht wurden (303 PE) als bei den pasteurisierten Nektaren (bis 568 PE). Beim Pasteurisieren wirkte sich demnach die Erhöhung der Temperatur stärker auf die Farbstabilität (Inaktivierung der nativen Enzyme) aus als die Verlängerung der Haltezeit.

Die HTST-Behandlung hatte unterschiedlichen Einfluss auf die Gehalte an Anthocyanen und Ascorbinsäure (Abb. 4 und 5).

Auch die Stabilität dieser Inhaltsstoffe wurde durch die unterschiedlichen HTST-Bedingungen beeinflusst (Tab. 8). Der Anthocyanengehalt wurde während der HTST-Behandlung um durchschnittlich 22 % reduziert, nach vier Wochen Lagerung verringerte sich dieser um weitere 31 %. Die Halbwertszeit der monomeren Anthocyanen lag im Schnitt bei 1627 (± 970) Stunden. Die längste Halbwertszeit wies Variante 4 auf, die auch die beste Farbstabilität zeigte.

Die Ascorbinsäuregehalte wurden während der Erhitzung durchschnittlich um 7 % reduziert, während der vier Wochen Lagerung sank der Wert um weitere 21 %. Die durchschnittliche Halbwertszeit von L-Ascorbinsäure lag bei 2622 (± 2055) Stunden. Variante 6, die am stärksten erhitzt worden war (PE: 15326), wies

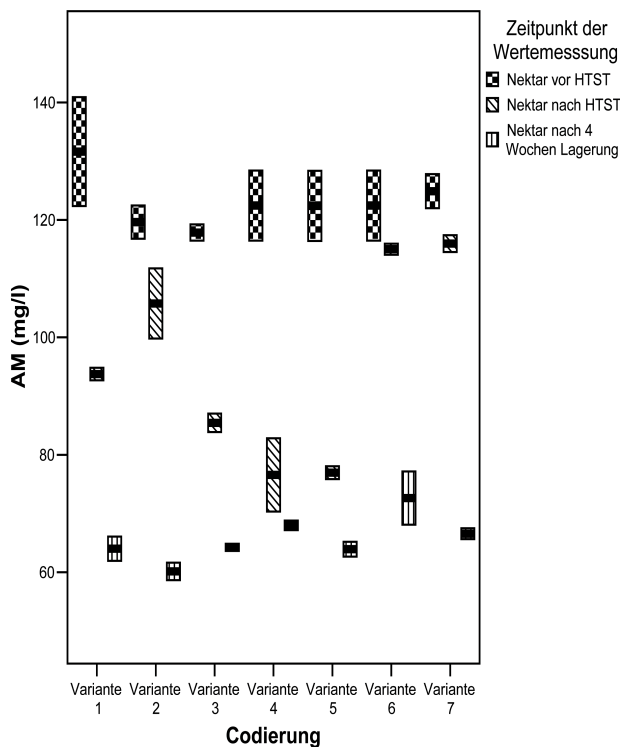


Abb. 4: Gehalte an monomeren Anthocyanen (AM) der Nektare während der Verarbeitung und Lagerung (Versuch 2)

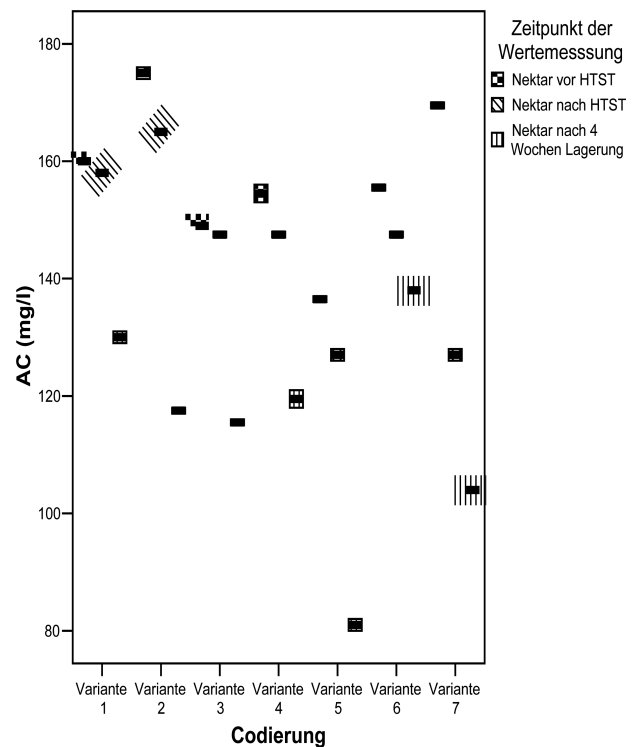


Abb. 5: Gehalte an L-Ascorbinsäure (AC) der Nektare während der Verarbeitung und Lagerung (Versuch 2)

Tab. 8: Halbwertszeiten monomerer Anthocyane (AM) und L-Ascorbinsäure (AC) (Versuch 2)

Variante	Halbwertszeit	
	AM	AC
1	1155	2310
2	866	1386
3	1732	1732
4	3465	2310
5	2310	990
6	990	6931
7	866	2310

mit Abstand die längste Halbwertszeit der L-Ascorbinsäure auf (6931 Stunden) (Tab. 8).

Schlussfolgerung

Die Ergebnisse von Versuch 1 zeigen, dass durch die kurze HTST-Behandlung der Erdbeeren (Erdbeermark) zur Inaktivierung der nativen Oxidoreduktasen keine signifikante Verbesserung der Farbstabilität erreicht werden konnte. Die kurze Erhitzung des Marks (120 °C, 3 s) reichte nicht aus, um die Farbstabilität signifikant zu erhöhen. Hingegen konnte durch eine längere

HTST-Behandlung von 120 °C über 92 Sekunden (Versuch 2) die Farbstabilität signifikant verbessert werden. Es wird vermutet, dass durch die generell höhere Temperatur in Versuch 2 gegenüber Versuch 1 die Aktivität nativer Enzyme besser reduziert werden konnte. Die Farbstabilität der Nektare aus Versuch 2 war damit generell höher als die der Nektare aus Versuch 1. Inwieweit die Füllmenge (0,2 l vs. 0,5 l) und die Flaschenfarbe (Weißglas vs. Braunglas) diesbezüglich eine Rolle spielten, wurde nicht untersucht. Auf Grund der Lagerung im Dunkeln sollte Letzteres jedoch keine Bedeutung haben.

Die Ergebnisse von Versuch 2 bestätigten einerseits den Einfluss des pH-Werts auf die Farbstabilität (MESCHTER, 1953), und zeigten andererseits, dass es trotz einer Temperatur von 120 °C und einer Haltezeit von 92 Sekunden nicht möglich war, farbschädigende Enzyme so weit zu inaktivieren, dass die Erdbeernektare farbstabil wurden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Stabilität monomerer Anthocyane sowie von L-Ascorbinsäure durch einen thermischen Stabilisierungsschritt signifikant verbessert werden kann. Diese Ergebnisse stimmen mit jenen anderer von uns durchge-

führten Versuche überein (GÖSSINGER et al., 2007b), in denen ebenfalls durch eine Erhöhung der Pasteurisationstemperatur und Verlängerung der Haltezeit die Stabilität von Anthocyanen und L-Ascorbinsäure signifikant verbessert werden konnte. Ergänzend zu anderen Versuchen (GÖSSINGER et al., 2007a) zeigte sich, dass nicht nur die Temperatur oder die Haltezeit allein, sondern die richtige Kombination dieser Parameter zu den besten Ergebnissen (stabilere Farbe) führt. Die beste Farbstabilität wurde bei den Varianten 4 und 6 erreicht. Die höchste Anthocyanstabilität hatte Variante 4, die höchste Ascorbinsäurestabilität wurde bei Variante 6 gemessen. Ausgehend von diesen Daten wird vermutet, dass sowohl die Stabilität monomerer Anthocyane als auch die von L-Ascorbinsäure einen Einfluss auf die Farbstabilität haben. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu anderen Versuchen (GÖSSINGER et al., 2007b), bei denen trotz geringer Anthocyanstabilität die Farbe, vermutlich durch Copigmentierung, stabil war. Für eine genauere Aussage, inwieweit die Stabilität der Anthocyane und die der Ascorbinsäure mit der Farbstabilität korrelieren, bedarf es jedoch noch weiterer Untersuchungen.

Der Effekt von Papain auf die Farbstabilität kann zwei verschiedene Ursachen haben. Einerseits kann durch die Hydrolase-Aktivität von Papain die in Erdbeeren vorhandene native enzymatische Aktivität verringert und dadurch die Farbstabilität während der Lagerung beeinflusst worden sein. Die präsentierten Ergebnisse bestätigen andere Versuche (GÖSSINGER et al., 2007b), bei denen ebenfalls die Bedeutung enzymatischer Aktivitäten für die Farbstabilität von Erdbeernektaren während der Lagerung gezeigt werden konnte. Andererseits ist auch vorstellbar, dass durch die Hydrolase-Aktivität zusätzliche monomere Anthocyane aus den Zellen gelöst wurden, wodurch es zu einer Verbesserung der Nektarfarbe kam. Dieser Effekt wird in der Praxis durch eine Optimierung der Enzymierung der Maischen vor der Pressung angestrebt. Eine Stabilisierung der Erdbeerfarbe durch den alleinigen Zusatz einer Protease war jedoch in diesem Versuch nicht möglich. Um bessere Methoden zur Inaktivierung nativer Enzyme im Zuge der Herstellung von Erdbeerprodukten zu finden, sind weitere Versuche notwendig.

Danksagung

Die Autoren danken Herrn JABER MAKLAD (Fa. Maklad - Innovative Fluid- und Systemtechnik GmbH, A-1170 Wien) für seine Hilfe und die Bereitstellung des Dampf injektors.

Literatur

- AABY, K., WROLSTAD, R.E., EKEBERG, D and SKREDE, G. 2007: Polyphenol composition and antioxidant activity in strawberry purees; impact of achene level and storage. *J. Agric. Food Chem.* 55: 5156-5166
- ALVA (1979): Methodenbuch für Weinanalysen in Österreich. Kapitel A13: Freie Schwefelige Säure. - Wien: Arbeitsgemeinschaft landwirtschaftlicher Versuchsanstalten, 1979
- ARABASHAHI, A. and LUND, D.B. 1985: Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. *J. Food Process Eng.* 7(4): 239-251
- BAKKER, J., BRIDLE, P. and BELLWORTHY, S.J. 1994: Strawberry juice colour: a study of the quantitative and qualitative pigment composition of juices from 39 genotypes. *J. Sci. Food and Agric.* 64: 31-37
- BAKOWSKA, A., KUCHARSKA, A.Z. and OSZMIANSKI, J. 2003: The effects of heating, UV irradiation, and storage on the stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex. *Food Chemistry* 81(3): 349-355
- BGBl (2007): Verordnung der Bundesministerin für Gesundheit und Konsumentenschutz über den Zusatz von Farbstoffen zu Lebensmitteln (Farbstoffverordnung). - Wien: BGBl. Republik Österreich Nr. 541/1996 idF: BGBl. II Nr. 88/2007
- BUCHWALD, B. (1988): Die Auswirkungen von Temperatureinwirkungen auf die Qualität von Lebensmitteln und apparative Wege zur Steuerung der Einwirkdauer. *VDI-Berichte* Nr. 675, 1988
- CHISARI, M., BARBAGALLO, N. and SPAGNA, G. 2007: Characterisation of polyphenol oxidase and peroxidase and influence on browning of cold stored strawberry fruit. *J. Agric. Food Chem.* 55: 3469-3476
- EDER, R., WENDELIN, S. und BARNA, J. 1990: Auftrennung der monomeren Rotweinanthocyane mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) - Methodenvergleich und Vorstellung einer neuen Methode. *Mitt. Klosterneuburg* 40: 68-75
- GARCIA-VIGUERA, C., ZAFRILLA, P., ROMERO, P., ABELLÁN, P., ARTÉS, F. and TOMÁS-BARBERÁN, F.A. 1999: Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. *J. Food Science* 64(2): 243-247
- GARZÓN, G.A. and WROLSTAD, R.E. 2002: Comparison of the stability of pelargonidin-based anthocyanins in strawberry juice and concentrate. *J. Food Sci.* 67(4): 1288-1299
- GIMENEZ, J., KAJDA, P., MARGOMENOU, L., PIGGOTT, J.R. and ZABETAKIS, I. 2001: A study on the colour and sensory attributes of high-hydrostatic-pressure jams as compared with traditional jams. *J. Sci. Food Agric.* 81(13): 1228-1234
- GÖSSINGER, M., SCHERBICHLER, H., STICH, K. and BERGHOFER, E. (2007b): Effect of endogenous enzyme activities on color stability of strawberry nectars from puree. 1st Annual Workshop, COST Action 928. - Vienna (Austria), 2007
- GÖSSINGER, M., MORITZ, S., HERMES, M., ULLRAM, T., MAYER, F., WENDELIN, S. und BERGHOFER, E. (2007a): Farbstabilisierung bei Erdbeerprodukten. Bericht ALVA-Jahrestagung, S. 138-140. - Stadtschlaining, 2007
- GÖSSINGER, M., MORITZ, S., HERMES, M., WENDELIN, S., SCHERBICHLER, H., HALBWIRTH, H., STICH, K. and BERGHOFER, E. 2009: Effects of processing parameters on colour stability of strawberry nectars from puree. *J. Food Eng.* 90(2): 171-178
- GROMMECK, R. and MARKAKIS, P. 1963: The effect of peroxidase on anthocyanin pigments. *J. Food Sc.* 29: 53-57

- HEINONEN, I.M., MEYER, A.S. and FRANKEL, E.N. 1998: Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. *J. Agric. Food Chem.* 46(10): 4107-4112
- KALT, W., FORNEY, C.F., MARTIN, A. and PRIOR, R.L. 1999: Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *J. Agric. Food Chem.* 47(11): 4638-4644
- KLEPPMANN, W. (2003): Taschenbuch Versuchsplanung. 3. Aufl. - München: Hanser, 2003
- LOPEZ-SERRANO, M. and BARCELO, A.R. 1996: Purification and characterization of a basic peroxidase isoenzyme from strawberries. *J. Food Chem.* 55(2): 133-137
- MARKAKIS, P. (1982): Anthocyanins as food colors. - New York: Acad. Press, 1982
- MESCHTER, E.E. 1953: Effects of carbohydrates and other factors on strawberry products. *J. Agric. Food Chem.* 1(8): 574-579
- SERADELL, M., ROZENFELD, P.A., MARTINEZ, G.A., CIVELLO, P.M., CHAVES, A.R. and ANON, M. C. 2000: Polyphenoloxidase activity from strawberry fruit (*Fragaria x ananassa*, Duch., cv. Selva): characterisation and partial purification. *J. Sci. Food and Agric.* 80(9): 1421-1427
- WESCHE-EBELING, P. and MONTGOMERY, M.W. 1990: Strawberry polyphenoloxidase: Its role in anthocyanin degradation. *J. Food Sci.* 55(3): 731-745
- WROLSTAD, R.E., PUTNAM, T.P. and VARSEVELD, G.W. 1970: Color quality of frozen strawberries: effect of anthocyanin, pH, total acidity and ascorbic acid variability. *J. Food Sci.* 35(4): 448-452
- ZABETAKIS, I., LECLERC, D. and KAJDA, P. 2000: The effect of high hydrostatic pressure on the strawberry anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.* 48(7): 2749-2754

Manuskript eingelangt am 6. Oktober 2008