

Rhabarbersaft als biologische Möglichkeit der Enzymkontrolle bei der Herstellung von Apfelsäften

| Apfelsaft | Ascorbinsäure | Enzymkontrolle | Farb- und Gerbstoffe | Rhabarbersaft |

Einleitung

Sobald der Zellverband in Folge der Verarbeitung von Äpfeln zu Saft zerstört wird, beginnen Polyphenoloxidasen Farb- und Gerbstoffe zu oxidieren. Zur Farberhaltung und zum Schutz der Inhaltsstoffe vor Oxidation steht den Herstellern Ascorbinsäure als Antioxidationsmittel zur Verfügung. Die Wirkung der Ascorbinsäure zur Verhinderung unerwünschter enzymatischer Oxidation phenolischer Inhaltsstoffe basiert auf ihrer Affinität gegenüber molekularem Sauerstoff. Dank der hohen Geschwindigkeitskonstante minimiert die Ascorbinsäure den für die Oxidation relevanten Reaktionspartner, ohne dass die Oxidationsenzyme jedoch in ihrer Aktivität beeinträchtigt werden. Da Ascorbinsäure durch die Reaktion mit Sauerstoff verbraucht und dabei zu Dehydroascorbinsäure oxidiert wird, ist das Produkt nur vorübergehend vor Oxidation geschützt. Die nach GHP empfohlene Gabe von 1000 mg/kg verhindert Oxidationsreaktionen je nach Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffmenge ca. 1-4 Stunden. Dauerhaft können die Säfte nur durch eine Erhitzung über

70 °C und die damit verbundene endgültige Inaktivierung der Oxidationsenzyme geschützt werden. Dank ihrer reduzierenden Wirkung ist Ascorbinsäure ausserdem in der Lage bereits oxidierte Gerbstoffe in ihren farblosen Zustand zurückzuführen. Dass die Oxidationsprodukte der Ascorbinsäure unter bislang nicht vollständig geklärten Umständen selbst Produktinhaltsstoffe oxidieren kann bzw. zur Bildung brauner Pigmente führt ist in Forschungsarbeiten seit 1993 belegt ^{[1] [2] [3]}. Darüber hinaus nimmt der Einsatz von Ascorbinsäure Einfluss auf die Entstehung der C6-Aldehyde und C6-Alkohole aus dem enzymatisch-oxidativen Abbau der Linol-, bzw. Linolensäure. Aufgrund ihres geringen Geruchsschwellenwertes tragen C6-Aldehyde wie z.B. Hexanal erheblich zur frischen und grünlichen Charakteristik des Apfelaromas bei. Auch wenn die C6-Alkohole in ihrer Aromaqualität ähnlich wahrgenommen werden wie die C6-Aldehyde sind sie doch wegen ihres deutlich höheren Geruchsschwellenwertes weitaus weniger bedeutend. In Untersuchungen zeigten Säfte, die mit Ascorbinsäure behandelte wurden sowohl einen tieferen Gehalt an C6-Aldehyden als auch

Tab.1: Übersicht der Applikationsvarianten (RSK Rhabarbersaftkonzentrat)

Variante	Methode	Menge [kg]	Antioxidationsmittel	Phasentrennung	Presse
1	Referenz	80	keines	sofort	Bandpresse
2	Applikation auf die Maische	80	Ascorbinsäure	sofort	Bandpresse
3	Applikation auf die Maische	80	RSK	sofort	Bandpresse
4	Applikation mit Saft	80	Ascorbinsäure	sofort	Bandpresse
5	Applikation mit Saft	80	RSK	sofort	Bandpresse
6	Referenz	80	keines	nach 1 h	Bandpresse
7	Applikation auf die Maische	80	Ascorbinsäure	nach 1 h	Bandpresse
8	Applikation auf die Maische	80	RSK	nach 1 h	Bandpresse
9	Referenz	250	keines	sofort	Horizontalpresse
10	Applikation auf die Maische	250	Ascorbinsäure	sofort	Horizontalpresse
11	Applikation auf die Maische	250	RSK	sofort	Horizontalpresse

an C6-Alkoholen ^[4]. Die Ursachen hierfür sind unklar. Da Ascorbinsäure synthetisch, bzw. biotechnologisch mit-hilfe genmanipulierter Organismen produziert wird, ist der Einsatz in biologisch produzierenden Betrieben nicht zugelassen. Seit 2018 wird an der Forschungsgruppe Lebensmittel-Prozessentwicklung der ZHAW Wädenswil in Zusammenarbeit mit dem Schweizerischen Obstverband Rhabarbersaft als biologisches Antioxidans und Alternative zur Ascorbinsäure untersucht. Im Gegensatz zur Ascorbinsäure reagiert die natürlich im Rhabarbersaft vorkommende Oxalsäure direkt mit dem aktiven Zentrum der Polyphenoloxidasen ^[5]. Die hieraus resultierende irreversible Inaktivierung der Enzyme führt zu einem sofort eintretenden und dauerhaften Schutz vor Oxidation ^[6]. Im Unterschied zur Ascorbinsäure zeigt Oxalsäure keine reduzierende Wirkung auf bereits oxidierte Gerbstoffe. Demzufolge ist nach Zugabe keine Aufhellung bereits entstandener Bräunung festzustellen. Da Oxalsäure in der Humanernährung wegen der Bildung von Nierensteinen kritisch betrachtet wird ist bei deren Einsatz ein möglichst tiefer Gehalt im Endprodukt anzustreben. Ein Teil der zugegebenen Oxalsäure reagiert mit dem im Saft vorhandenen Calcium und bildet unlösliche Salze. Mit einer zusätzlichen Behandlung mit Calciumkarbonat können Oxalsäure-Reste nahezu vollständig entfernt werden ^[7].

Material und Methoden

Tabelle 1 zeigt die Applikationsversuche zur Herstellung naturtrüber Apfelsäfte im Technikum der ZHAW Wädenswil. Für die Versuche wurden Äpfel der Sorte Glockenapfel sowie Jonagold verwendet. Die Glockenäpfel wurden erntefrisch im Oktober 2018 verarbeitet. Die Äpfel der Sorte Jonagold wurden im Oktober 2018 geerntet und lagerten zum Zeitpunkt der Versuche 5 Monate im CA-Lager. Der für die Versuche verwendete Rhabarbersaft aus der Sorte Strawberry wurde mit 50 g/hl Granucol FA (Erbslöh, Geisenheim) behandelt, filtriert und auf 23,2 °Brix konzentriert. Diese Vorgehensweise verhinderte einen Einfluss des Konzentrats auf die Farbe und das Aroma der hergestellten Apfelsäfte (Daten liegen vor). Die Äpfel wurden mit einer VORAN WA LC40 Wasch- und Mahlanlage zerkleinert und die Säfte der Varianten 1-8 auf einer Zweibandpresse (VORAN, EBP 500) gepresst. Die Maische der Varianten 9-11 wurde mit einer Exzentrerschneckenpumpe (Seepex BTM 10-12) gefördert und auf einer Bucher HPL 200 gepresst (nur Jonagold). Das jeweilige Antioxidationsmittel wurde in zuvor gewonnenem Saft der gleichen Äpfel gelöst und mit zwei Flachstrahldüsen bei 3 bar (0,39 L/min/Düse) in die Mahlkammer gesprüht. In den Versuchen mit den Glockenäpfeln betrug die Wirkstoffkonzentration 500 mg/kg. Bei den Versuchen mit Jonagold konnte die Konzentration der Wirkstoffe aufgrund von Vorversuchen zur Oxidationsanfälligkeit auf 150 mg/kg Oxalsäure bzw. 300 mg/kg Ascorbinsäure reduziert werden. Nach der Phasentrennung folgte eine thermische Enzyminaktivierung (95 °C, 17 sec.; Armfield). Die Säfte wurden in 1L Glasflaschen abgefüllt und anschliessend im Rieselpasteur (74 °C, 20 min.). Die Zeit zwischen Mahlen und Enzyminaktivierung bei der Produktion der Muster 1-5, der Muster 6-8 sowie der Muster 9-11 war identisch. Drei in der Praxis übliche Vorgehen wurden getestet. Eine unmittelbare Applikation mit sofortiger Entsaftung (Varianten 1,2,3), eine Applikation im gewonnenen Saft (Varianten 4,5) sowie eine unmittelbare Applikation mit darauffolgender Maischestandzeit. Die



Effizientes Verfahren von GEA zur Fruchtsaftung

Schonender Prozess.
Höchste Qualität.
Verbesserte Ergebnisse.

Frische und Vitamine der vollen Frucht bleiben in Smoothies und Fruchtsäften erhalten: Die schnelle Entsaftung mit GEA Dekantern ermöglicht die rasche Verarbeitung von Früchten und Gemüse in einem kontinuierlichen Verfahren.

Robust, wirtschaftlich und zuverlässig.
Der GEA Dekanter für die Entsaftung.





Abb.1: Visueller Eindruck der Farbe der Varianten mit Applikation auf die Maische und zügiger Enzymaktivierung (20 min.). Von links nach rechts: Referenz (1), Variante 2 (Ascorbinsäure), Variante 3 (RSK); Glockenapfel 2018



Abb.3: Visueller Eindruck der Farbe der Muster mit Applikation auf der Maische und einstündiger Maischestandzeit. Von links nach rechts: Referenz (6), Variante 7 (Ascorbinsäure), Variante 8 (RSK); Glockenapfel 2018

Varianten 1-8 wurden sowohl mit Glockenapfel als auch mit Jonagold produziert. Die Versuche mit der Horizontalpresse (Varianten 9, 10, 11) beschränken sich auf die Sorte Jonagold. Die Proben wurden bis zur Analyse bei 4 °C gelagert. Die Farbanalyse erfolgte in einem Spektralphotometer CM-5 Konica Minolta. Die Methodik für die Aromaanalyse sowie die chemischen Analysen können beim Autor nachgefragt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Farbveränderungen visuell deutlich sichtbar

Drei Monate nach Produktion der Muster zeigt die Untersuchung der Farbe deutliche visuelle und analytische Unterschiede. Bei sofortiger Applikation der Wirkstoffe während des Rätzens und zügiger Enzymaktivierung der Säfte zeigen sich die Unterschiede insbesondere zwischen



Abb.2: Visueller Eindruck der Farbe der Varianten mit Applikation im Saft und zügiger Enzymaktivierung (20 min.). Von links nach rechts: Variante 4 (Ascorbinsäure), Variante 5 (RSK); Glockenapfel 2018.

den behandelten Varianten (2,3) und der Referenz (1) (Abb.1). Die Farbe der unbehandelten Referenz ist deutlich dunkler und hat mehr gelbe und rote Anteile. Der Unterschied zwischen den behandelten Varianten ist hingegen deutlich geringer. Ausschlaggebend für den Unterschied ist hier eine intensivere grüne Farbnuance in den mit Ascorbinsäure behandelten Mustern.

Wird das Antioxidationsmittel allerdings erst nach erfolgter Phasentrennung zugegeben, ergeben sich zwischen den zwei Wirkstoffen insbesondere bei oxidationsanfälliger Rohware deutliche Unterschiede in Bezug auf die Helligkeit der Probe. Aufgrund der reduktiven Kraft der Ascorbinsäure kann sie eine bereits entstandene Bräunung im Saft aufhellen (Abb.2).

Der deutlichste Unterschied sowohl zwischen der Referenz und den behandelten Varianten als auch zwischen den behandelten Varianten selbst entstand nach der einstündigen Maischestandzeit, bzw. durch die Phasentrennung auf der Horizontalpresse. Die Farbe der Referenz ist deutlich dunkler und hat mehr Gelb- und Rotanteil. Die Variante mit Ascorbinsäure hat in der Farbe mehr grüne Anteile als die Variante mit Rhabarbersaftkonzentrat, ist jedoch im Vergleich deutlich dunkler. Der Unterschied zwischen den behandelten Varianten entstand durch beginnende Oxidationsvorgänge in der mit Ascorbinsäure behandelten Muster sowohl während der Maischestandzeit (7) als auch während der Phasentrennung in der Horizontalpresse (10). In Maische, die mit Rhabarbersaftkonzentrat behandelt war, konnte bei der Produktion der Varianten 8 und 11 über die gesamte Prozessdauer (ca. 2h) visuell keine Oxidation festgestellt werden.

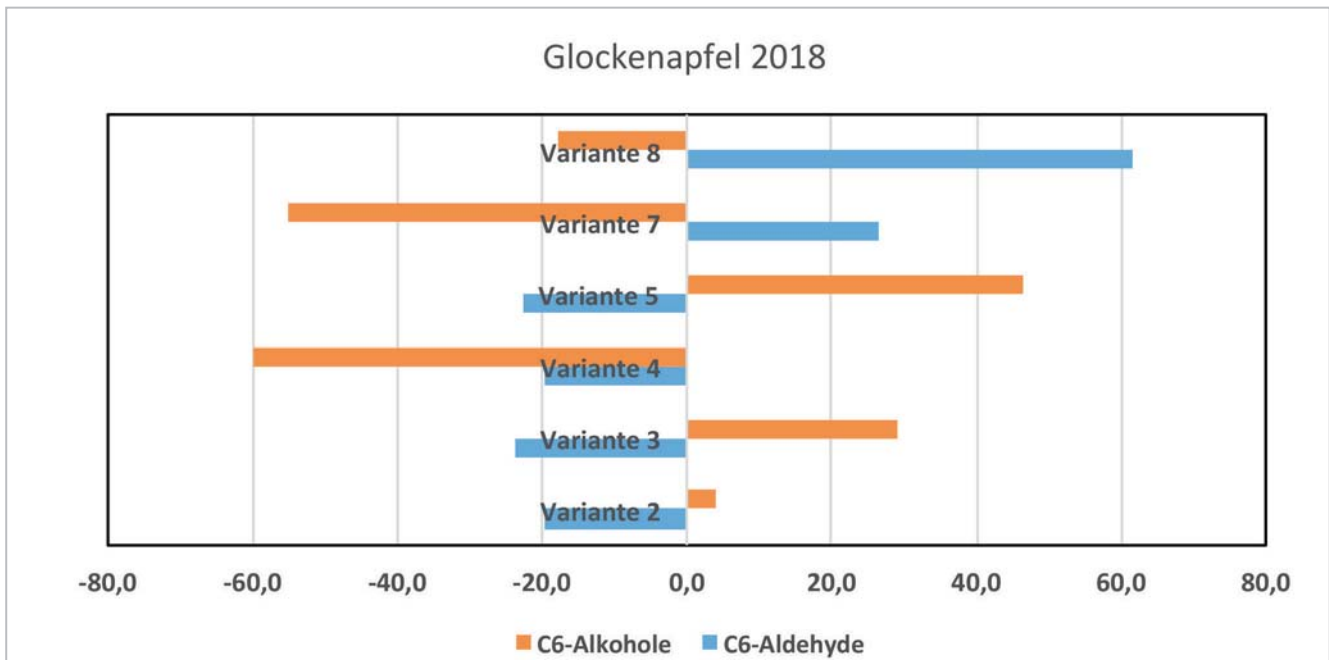


Abb.4: Prozentuale Veränderung der C6-Aldehyde und C6-Alkohole der mit Ascorbinsäure bzw. RSK behandelten Varianten im Vergleich zur jeweiligen Referenz. Direktsäfte der Sorte Glockenapfel 2018

Die Wahl des Antioxidationsmittels beeinflusst das Aroma

Die Ergebnisse der Aromaanalysen in den Säften mit einer schnellen thermischen Enzyminaktivierung (Varianten 1-5; Inaktivierung nach 20 min.) legen einen vergleichbaren Einfluss der Wirkstoffe nahe. Sowohl Ascorbinsäure als auch Oxalsäure scheinen die für die Entstehung der C6-Aldehyde und C6-Alkohole verantwortlichen Enzyme zunächst einmal zu bremsen (Abb.4 und Abb. 5). In den Mustern der Varianten 2,3,4 und 5 ist der Gehalt an C6-Aldehyden und C6-Alkoholen geringer als in der Referenz (1). Eine Ausnahme bilden die mit RSK behandelten Varianten (3,5) der Sorte Glockenapfel. Hier ist der Gehalt an C6-Alkoholen höher als in der dazugehörigen Referenz (1). Der deutlichste Unterschied entstand bei den Mustern mit längerer Maischekontaktzeit bzw. längerer Prozessdauer bei beiden getesteten Apfelsorten (7,8,10,11). Die mit Rhabarbersaftkonzentrat hergestellten Säfte (8, 11) zeigen im Vergleich zur Referenz sowie zur den Mustern mit Ascorbinsäure einen deutlich höheren Gehalt an C6-Aldehyden (Glockenapfel) bzw. einen massiv geringeren Gehalt an C6-Alkoholen (Jonagold). In dem auf der Horizontalpresse gewonnenen Muster (Variante 11, Abb.5) ist sowohl der Gehalt an C6-Aldehyden als auch an C6-Alkohole erhöht. Der Gehalt an Estern in Säften der Sorte Jonagold blieb durch die Wahl des Antioxidationsmittels unbeeinflusst (Daten nicht gezeigt).

Neben der Oxalsäure enthält Rhabarbersaft z.T. hohe Mengen an Äpfelsäure. Je nach Sorte beträgt dieser Wert zwischen 8-15 g/L. Daher führt eine Applikation von

Rhabarbersaftkonzentrat zu einer moderaten Erhöhung der titrierbaren Gesamtsäure bzw. zu einer leichten Absenkung des pH-Wertes. Genaue Zahlen sind aufgrund der Heterogenität der Rohware jedoch schwer zu ermitteln. In dem auf der Horizontalpresse produzierten Säften stieg der Gehalt an titrierbarer Gesamtsäure um 0,5 g/L, was der theoretischen Berechnung entspricht. Der pH-Wert lag in diesem Muster um 0,1 Einheiten tiefer als in der Referenz.

Fazit

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen das Potenzial von Rhabarbersaft als Antioxidationsmittel bei der Verarbeitung frischer Äpfel. Moderate Standortansprüche, hohe Erträge sowie der frühe Erntezeitpunkt machen eine kostengünstige Produktion von Rhabarber auch in Bio-Qualität möglich. Hierdurch ergeben sich neue Möglichkeiten der Enzymkontrolle für Hersteller von Bio-Produkten. Der zeitlich unbegrenzte Oxidationsschutz sowie die vorteilhafte Aromaentwicklung in den Versuchssäften sind hingegen für alle Verarbeiter von Interesse.

Verbunden mit der Applikation von Rhabarbersaft ergibt sich jedoch die Problematik der Deklaration. Gemäss Definition darf Apfelsaft nur aus Apfel, bzw. max. 10 % m/m Birnen bestehen. Zudem ist Rhabarber ein Gemüse womit der mit Rhabarbersaft produzierte Fruchtsaft nach heutiger Gesetzeslage z.B. als Obst- und Gemüsesaft-Cocktail deklariert werden muss. In Anbetracht der geringen Mengen Rhabarbersaft, die für vollen Oxidationsschutz bei der Verarbeitung von Äpfeln zugefügt werden müssen, ist eine

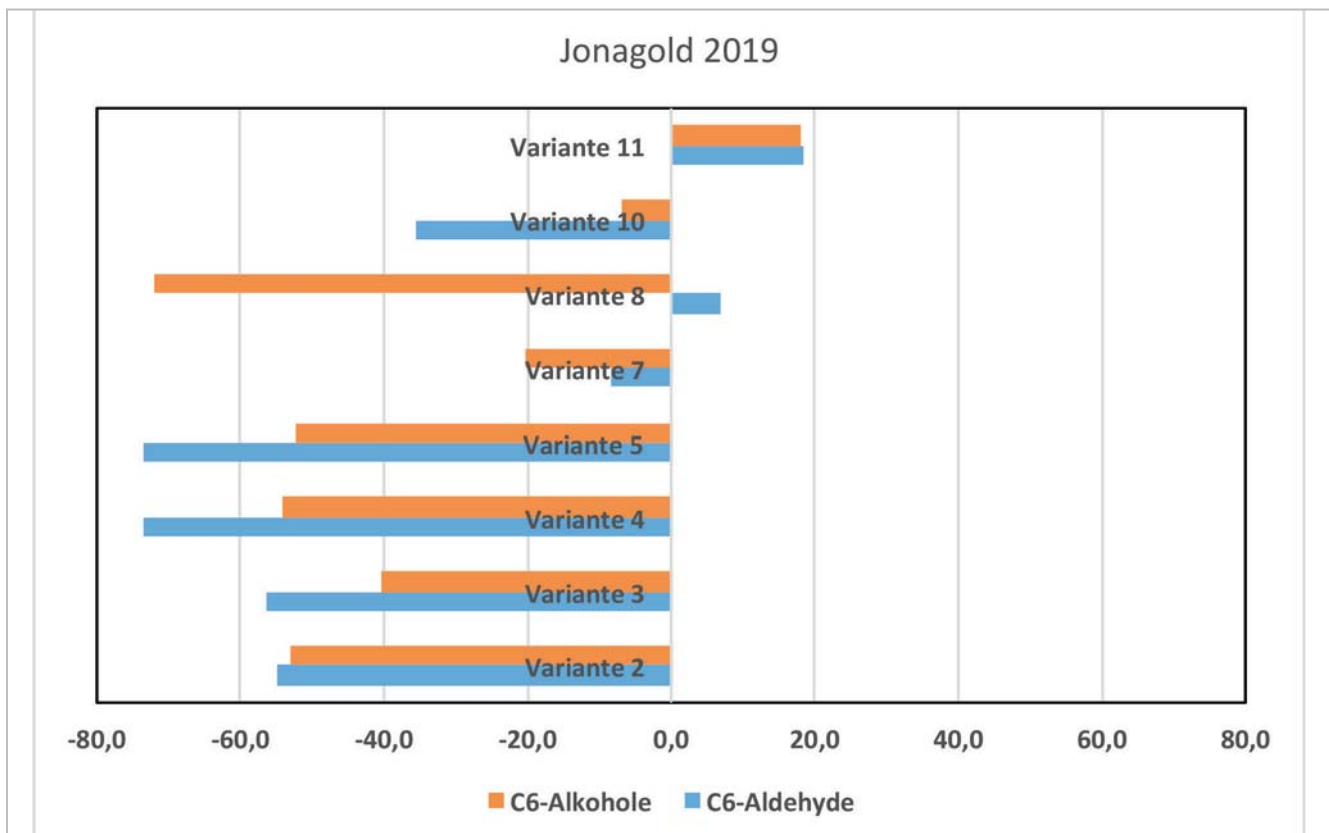


Abb.5: Prozentuale Veränderung der C6-Aldehyde und C6-Alkohole der mit Ascorbinsäure bzw. RSK behandelten Varianten im Vergleich zur jeweiligen Referenz. Direktsäfte der Sorte Jonagold

Anpassung der Deklaration zu überlegen. In den an der ZHAW durchgeführten Versuchen reichten zwischen 30-50 ml Rhabarbersaft (100-150 mg/kg Oxalsäure) um die Oxidation in 1 kg Äpfel vollständig zu verhindern. Erste Ergebnisse der laufenden Anbauversuche verschiedener Rhabarbersorten an der ZHAW Wädenswil in Zusammenarbeit mit dem Schweizer Gemüseverband (VSGP) sowie andere Sortenvergleiche [7] [8] zeigen ausserdem, dass sich die benötigte Menge Rhabarbersaft pro Kilo Apfel durch eine geeignete Auswahl der Rhabarbersorte mit höheren Oxalsäuregehalten um bis zu 50% reduzieren lässt.

Literatur

- [1] W. Porter. Paradoxical Behavior of Antioxidants in Food and Biological Systems. *Toxicology and Industrial Health* 9(1-2), 93-122
- [2] V. V. De Rosso, A. Z. Mercadante. The high ascorbic acid content is the main cause of the low stability of anthocyanin extracts from acerola. *Food Chemistry* 103 (2007) 935-943
- [3] M. P. Bradshaw, P. D. Prenzler and G.R. Scollary. Ascorbic Acid-Induced Browning of (+)-Catechin In a Model Wine System. *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 934-939
- [4] C. Wolter. Betrachtungen zum Aromastoffgehalt von Apfelsaft – Bewertung der Re-Aromatisierung von Apfelsaft aus Apfelsaftkonzentrat und Aromaveränderungen während Produktion und Lagerung. Cuvillier Verlag, 2011

- [5] S. M. Son, K. D. Moon, and C. Y. Lee. Kinetic Study of Oxalic Acid Inhibition on Enzymatic Browning. *J. Agric. Food Chem.* (2000), 48, 2071-2074
- [6] S.M. Son, K.D. Moon, and C.Y. Lee. Rhubarb Juice as a Natural Anti-browning Agent. *Journal of Food Science* —Vol. 65, No. 7, 2000
- [7] F. Will and H. Dietrich. Processing and chemical composition of rhubarb (*Rheum rhabarbarum*) juice. *LWT -Food Science and Technology* 50 (2013) 673-678
- [8] F. Will and H. Dietrich. Analytical characterization of monovarietal rhubarb (*Rheum rhabarbarum*) juices. *Deutsche Lebensmittelrundscha* 112, 409-414 (2016)
- [8] B. Libert and C. Creed. Oxalate content of seventy-eight rhubarb cultivars and its relation to some other characters. *Journal of Horticultural Science* (1985) 60 (2) 257-261



Autoren:

**Martin Häfele (links),
Thomas Flüeler, Oliver Gerber,
Irene Chetschik, Bettina Casty,
Daniel Z'graggen, Konrad Bernath
und Tilo Hühn**

Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften
Wädenswil (ZHAW)

www.zhaw.ch