

Birgit Wessels

**Eignung polyphenolhaltiger  
Pflanzenextrakte zur Substitution  
von Schwefelverbindungen am Beispiel  
von Trockenfrüchten**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



## Eignung polyphenolhaltiger Pflanzenextrakte zur Substitution von Schwefelverbindungen am Beispiel von Trockenfrüchten





INSTITUT FÜR ERNÄHRUNGS- UND LEBENSMITTELWISSENSCHAFTEN

---

**Eignung polyphenolhaltiger Pflanzenextrakte zur Substitution von  
Schwefelverbindungen am Beispiel von Trockenfrüchten**

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung des Grades

Doktor der Ernährungs- und Haushaltswissenschaften

(Dr. oec. troph.)

der

Landwirtschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt am 09.08.2013

von Dipl.-Oecotroph. Birgit Wessels

aus Bocholt



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

Zugl.: Bonn, Univ., Diss., 2013

978-3-95404-500-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

978-3-95404-500-6

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Benno Kunz  
Korreferent: Prof. Dr. phil. nat. Matthias Wüst

Tag der mündlichen Prüfung: 08. November 2013

Erscheinungsjahr: 2014



## Vorwort

Während meiner Zeit am Institut für Ernährungs- und Lebensmittelwissenschaften der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn haben viele Menschen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, bei denen ich mich nachfolgend bedanken möchte.

Ich danke Herrn Professor Kunz für die Überlassung des Themas, die Übernahme des Hauptreferats sowie die wissenschaftliche Betreuung. Darüber hinaus möchte ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen und die Gewährung der großen Freiräume bedanken.

Herrn Professor Wüst danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein riesiges Dankeschön geht an meine Bachelor-Studenten und -Studentinnen sowie Diplomandinnen, die mich großartig unterstützt und sich alle dem standardmäßig zu vergebenden „Großprojekt“ gestellt haben. Im Besonderen gilt mein Dank Margarete Nawrath, Anna Herrmann, Claudia Lutscher, Judith-Lara Diedenhofen, Meimei (Araya Sreekaew), Boss (Gunnvat Vongkiatkachorn), Magdalena Jöres, Marina El-Saghir, Adeline Blankenburg, Maroula Lambidou, Anika Regneri und Angela Kristina Kuper.

Für seine Mühe mit „Passionsblume, Efeu und Zistrose“ danke ich Rainer Wollseifen aus der Lebensmittelchemie.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei all meinen Kollegen und Kolleginnen, die mich während der Zeit am Institut begleitet und meine sich auf die Wissenschaft beziehenden sowie persönlichen Höhen und Tiefen geteilt haben – danke, Katharina Milz, Eduard Weber, Marzena Gerdom, Peter Kranz, Patrick Greve, Stefan Gehrman, Verena Bongartz, Michelle Feuereisen, Peter Heffels, Fabian Weber, Anaheim Santos, Tim Deinet und Christine Siekmann-Steffens.

Mein außerordentlicher Dank gilt:

Sandra Damm für die großartige Hilfe, die guten Connections zum Obsthof, die „Fruchtgummi-Notdose“ und die immer positive Einstellung;

Rita Caspers-Weiffenbach für die „Liebe zu den Tierchen“, ihre hilfreichen Tipps und Tricks im Umgang mit diesen und ihr stets offenes Ohr in allen Lebenslagen;

Nadine Schulze-Kaysers für die tollen gemeinsamen Erlebnisse rund um das EU-Projekt und alles, was ich von ihr lernen durfte;

Sabine Kühn für die Ausdauer mit mir als „Nervenbündel“ und ihre grandiosen Kenntnisse, die mir das Leben mit meinem Lieblingsfreund, dem Computer, um einiges erleichtert haben und last but not least

Eva Beierle für viele gemeinsame Abende/ Nächte/ Wochenenden – mal mit Mäusen, mal ohne Mäuse, für Drops-Schlachten, zerbrochene Ausstechkekse und den Rest vom gemeinsam erlebten ganz normalen Wahnsinn.

Tausend Dank Frau Schulze-Kaysers, Frau Kühn und Frau Beierle (und den anderen Tatkräftigen!) auch für die selbstverständliche Hilfe beim Lesen, Strukturieren und Formatieren der Dissertationsschrift.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei meiner ersten „Charge“ Bürokollegen, Philipp Adler und Nadine Schulze-Kaysers, die mich fortwährend mit Kalorien, Kleidung und „Katastrophen“ versorgten und bei meiner zweiten „Charge“ Bürokollegen, Eva Beierle und Hannes Patzke, mit denen ich mich vielfach „so excited“ mit „Erdbeerkäse (mit Vitaminen)“ „im Garten eines Kraken“ wiederfinden durfte. Es war eine sehr schöne Zeit!

Nicht zu vergessen meine Freunde, die ich insbesondere während des Schreibens vernachlässigt habe. Ganz besonderer Dank gilt Verena Bölting und Sandra Weustenfeld, die immer ein offenes Ohr für mich und meine „Zipperlein“ hatten und haben und auf die ich mich auch die nächsten 50 Jahre verlassen kann.

Von ganzem Herzen danken möchte ich zwei wundervollen Menschen – meinen Eltern. Danke für Eure bedingungslose Unterstützung, Liebe und Geduld, für die gemeinsam verbrachte Zeit und das Vertrauen im Hinblick auf all meine Ideen und Pläne. Ohne Euch wäre ich nicht der glückliche Mensch, der ich heute bin.

Bonn, im August 2013

Birgit Wessels

*„Mit dem Leben ist es wie mit einem Theaterstück;  
es kommt nicht darauf an, wie lang es ist, sondern wie bunt“.*

Lucius Annaeus Seneca

## Inhalt

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>3</b>
2.1	TROCKENFRÜCHTE .....	3
2.1.1	Wirtschaftliche und ernährungsphysiologische Bedeutung.....	3
2.1.2	Herstellung .....	5
2.1.3	Farbe als Qualitätsparameter .....	7
2.2	ENZYMATISCHE BRÄUNUNG.....	8
2.2.1	Polyphenoloxidase-katalysierte Reaktionen.....	8
2.2.2	Nicht-enzymatische Folgereaktionen .....	13
2.3	INHIBIERUNG DER ENZYMATISCHEN BRÄUNUNG BEI TROCKENFRÜCHTEN.....	14
2.3.1	Schwefelung.....	14
2.3.2	Schwefelsubstitute und alternative Verfahren.....	16
2.3.3	<i>In vitro</i> -Methoden zur Ermittlung der Bräunungsinhibierung.....	19
2.3.4	Polyphenolhaltige Pflanzenextrakte als Schwefelsubstitute.....	21
<b>3</b>	<b>ZIEL DER ARBEIT .....</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>31</b>
4.1	MATERIAL.....	31
4.1.1	Polyphenolhaltige Pflanzenextrakte .....	31
4.1.2	Schwefelhaltige Referenz.....	33
4.1.3	Tyrosinase aus <i>Agaricus bisporus</i> L. ....	34
4.1.4	Rohstoff für die Applikationsversuche und die sensorische Analyse.....	34
4.1.5	Chemikalien .....	34
4.1.6	Weitere Gebrauchs- und Verbrauchsmaterialien.....	36
4.1.7	Software .....	37
4.2	METHODEN.....	37
4.2.1	Extraktherstellung und Vorbereitung der Proben- und Referenzlösungen .....	39
4.2.2	Fraktionierung von Passionsblumenkrautextrakt .....	40
4.2.3	Charakterisierung der polyphenolhaltigen Pflanzenextrakte und der Fraktionen aus Passionsblumenkrautextrakt .....	42
4.2.3.1	Bestimmung des Gesamtpolyphenolgehaltes nach Folin-Ciocalteu .....	42
4.2.3.2	Bestimmung der antioxidativen Kapazität mittels ABTS-Methode .....	43
4.2.3.3	Identifizierung und Quantifizierung phenolischer Verbindungen mittels HPLC-DAD-MS <sup>n</sup> .....	44
4.2.3.4	Bestimmung der Trockenmasse und des pH-Wertes .....	47





4.2.4	Analysemethoden zur Ermittlung der Bräunungsinhibierung .....	47
4.2.4.1	Bestimmung der Dopachrombildung mittels photometrischer Analyse .....	47
4.2.4.2	Sauerstoffverbrauchsmessung zur Ermittlung der Enzymaktivität .....	48
4.2.4.3	Untersuchungen zur Farbveränderung während der Herstellung getrockneter Apfelringe mittels $L^*a^*b^*$ -Farbmessung .....	50
4.2.5	Sensorische Analyse .....	51
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>55</b>
5.1	CHARAKTERISIERUNG DER POLYPHENOLHALTIGEN PFLANZENEXTRAKTE .....	55
5.1.1	Gesamtpolyphenolgehalt, antioxidative Kapazität, Trockenmasse und pH-Wert .....	55
5.1.2	Phenolische Verbindungen in Passionsblumenkrautextrakt und daraus gewonnenen Fraktionen .....	58
5.1.3	Gesamtpolyphenolgehalt, antioxidative Kapazität und Trockenmasse der Fraktionen aus Passionsblumenkrautextrakt .....	62
5.2	ERGEBNISSE DER <i>IN VITRO</i> - UND APPLIKATIONSVERSUCHE .....	63
5.2.1	Dopachrombildung .....	63
5.2.2	Sauerstoffverbrauch .....	70
5.2.3	Farbveränderungen getrockneter Apfelringe .....	73
5.3	ERGEBNISSE DER SENSORISCHEN ANALYSE MIT GETROCKNETEN APFELRINGEN ....	76
<b>6</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>79</b>
6.1	POLYPHENOLHALTIGE PFLANZENEXTRAKTE ZUR SUBSTITUTION VON SCHWEFELVERBINDUNGEN .....	80
6.1.1	Einfluss auf die Bildung von Dopachrom und die Enzymaktivität .....	80
6.1.2	Bewertung der <i>in vitro</i> -Methoden .....	116
6.1.3	Einfluss auf die Braunfärbung getrockneter Apfelringe .....	119
6.1.4	Bewertung der Applikationsversuche .....	122
6.2	EINFLUSS POLYPHENOLHALTIGER PFLANZENEXTRAKTE AUF DIE SENSORISCHE QUALITÄT GETROCKNETER APFELRINGE .....	124
6.3	PASSIONSBLUMENKRAUTEXTRAKT UND DARAUS GEWONNENE FRAKTIONEN ZUR SUBSTITUTION VON SCHWEFELVERBINDUNGEN .....	127
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>139</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>143</b>
8.1	ERGEBNISSE DER CHARAKTERISIERUNG DER PFLANZENEXTRAKTE UND DER FRAKTIONEN AUS PASSIONSBLUMENKRAUTEXTRAKT .....	143
8.2	ERGEBNISSE DER <i>IN VITRO</i> - UND APPLIKATIONSVERSUCHE .....	148
8.3	ERGEBNISSE DER SENSORISCHEN ANALYSE .....	150
<b>9</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>156</b>



## Nomenklatur

### Symbole

Formelzeichen	Bedeutung
$A$	Absorption
$a^*$	Farbton auf der Grün-Rot-Achse
$b^*$	Farbton auf der Blau-Gelb-Achse
$c$	Konzentration
$L^*$	Helligkeit
$m/z$	Masse-Ladungsverhältnis
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$t$	Zeit
$\alpha$	(korrigiertes) Signifikanzniveau
$\Delta a^*$	Farbveränderung auf der Grün-Rot-Achse
$\Delta L^*$	Helligkeitsveränderung
$\lambda$	Wellenlänge

### Indices und Hochstellungen

Index	Bedeutung
1, 2, 3, ...	Reihenfolge
340, 450, 720, 734	340 nm, 450 nm, 720 nm, 734 nm
a, b, c, d, e, f	signifikante Unterschiede
Dopachrom, O <sub>2</sub>	sich auf die Ergebnisse des Dopachrom Assays bzw. der Sauerstoffverbrauchsmessung beziehend
max	Maximalwert
met, oxy, deoxy	Zustandsformen der Polyphenoloxidase
K	Kontrolle
P	Probe
R	Retention
Ta	(nach) Tauchbad
Tr	(nach) Trocknung

## Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
<i>1<sup>st</sup> stage, 2<sup>nd</sup> stage</i>	erster, zweiter Kurvenabschnitt
1-BuOH	1-Butanol
AÄ	Apigenin-Äquivalent
ABTS	2,2'-Azino-di-(3-ethylbenzthiazolin)-6-sulfonsäure
AK	Antioxidative Kapazität
ANOVA	Varianzanalyse ( <i>Analysis of variance</i> )
AU	Absorptionseinheit ( <i>Absorption unit</i> )
CÄ	Chlorogensäure-Äquivalent
DAD	Diodenarray-Detektor ( <i>Diode-array detector</i> )
DCM	Dichlormethan
EI-Komplex	Enzym-Inhibitor-Komplex
E <sub>oxy</sub> M, E <sub>oxy</sub> D, E <sub>met</sub> D	Komplex aus Monophenol bzw. <i>o</i> -Diphenol und der Polyphenoloxidase in der <i>oxy</i> - bzw. in der <i>met</i> -Form
ESI	Elektrospray-Ionisation ( <i>Electrospray ionisation</i> )
EtOAc	Ethylacetat
GPP	Gesamtpolyphenolgehalt
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ( <i>High-performance liquid chromatography</i> )
KP <sub>i</sub> -Puffer	Kaliumphosphatpuffer
KSÄ	Kaffeesäure-Äquivalent
MS <sup>n</sup>	Massenspektrometrie (Ionisation [M-H] <sup>+</sup> )
MS <sup>2</sup> , MS <sup>3</sup>	Produktionsfragmente
[M-H] <sup>+</sup>	deprotoniertes Molekülion
n	Anzahl
o. T.	ohne L-Tyrosin
<i>p</i> -, <i>o</i> -	<i>para</i> -, <i>oxy</i> -
Ph. Eur.	Europäisches Arzneibuch
PPO	Polyphenoloxidase
R	Substituent
rel.	relativ
SD	Standardabweichung ( <i>Standard deviation</i> )
TÄ	Trolox-Äquivalent
TEAC	Antioxidative Kapazität in Trolox-Äquivalenten ( <i>Trolox equivalent antioxidant capacity</i> )
TM	Trockenmasse
UV	Ultraviolett



## Kurzreferat

Schwefeldioxid und Sulfite werden aufgrund ihrer antioxidativen, bräunungsinhibierenden und antimikrobiellen Eigenschaften als Lebensmittelzusatzstoffe eingesetzt. Ihren technologischen und ökonomischen Vorteilen stehen gesundheitliche Risiken, die mit dem Verzehr geschwefelter Produkte in Verbindung gebracht werden, gegenüber. Unter den zahlreichen Ansätzen zum Ersatz von Schwefelverbindungen sind Alternativen natürlichen Ursprungs in den Fokus des Interesses gerückt. Bedingt durch ihre technofunktionellen Eigenschaften stellen polyphenolhaltige Pflanzenextrakte eine Möglichkeit zur Schwefelsubstitution dar. Gleichzeitig entsprechen sie den Wünschen der Verbraucher, von denen synthetische Zusatzstoffe vermehrt abgelehnt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden daher systematische Untersuchungen zur Eignung polyphenolhaltiger Extrakte zum Ersatz von Schwefelverbindungen als Inhibitoren der enzymatischen Bräunung durchgeführt.

Die Analyse der bräunungsinhibierenden Eigenschaften von dreißig Pflanzenextrakten erfolgte zunächst *in vitro* mittels Dopachrom Assay und Sauerstoffverbrauchsmessung. Basierend auf den Ergebnissen wurden Extrakte ausgewählt und ihre Wirkung im Lebensmittel, am Beispiel getrockneter Apfelringe, ermittelt ( $L^*a^*b^*$ -Farbmessung). Für einen Teil konnte die im Rahmen der *in vitro*-Versuche festgestellte Funktion als Bräunungsinhibitor im Applikationsversuch bestätigt werden. Dennoch zeigte sich im Vergleich zur schwefelhaltigen Referenz jeweils ein gering schwächer ausgeprägtes inhibitorisches Potenzial. Zur abschließenden Beurteilung der Machbarkeit des Einsatzes polyphenolhaltiger Pflanzenextrakte als Schwefelsubstitute wurde die Verbraucherakzeptanz herangezogen. Gegenüber den geschwefelten Prüfproben (Referenz und „Seeberger“-Produkt) und dem unbehandelten Produkt führte die Applikation von Passionsblumenkrautextrakt zu signifikant höheren Notenmittelwerten für die Merkmale Optik und Aroma. Die entsprechend behandelten Apfelringe wurden von den Konsumenten überwiegend als Produkt mit natürlichem Charakter („natürlich“, „typische Apfelnote“) wahrgenommen. Ein Einsatz von Passionsblumenkrautextrakt als Schwefelsubstitut ist daher bei Präferenz der Verbraucher für natürliche Erzeugnisse denkbar.

Im Gegensatz zur Nutzung des komplex zusammengesetzten Pflanzenextraktes wäre durch die Applikation isolierter Wirksubstanzen gegebenenfalls ein gezielter Einsatz möglich. Zunächst erfolgte daher eine Fraktionierung des Passionsblumenkrautextraktes und im Anschluss die Identifizierung und Quantifizierung der phenolischen Verbindungen. Die Ergebnisse aus Dopachrom Assay und Sauerstoffverbrauchsmessung zeigten, dass die enthaltenen C-Glykosylflavone als Bräunungsinhibitoren zum Ersatz von Schwefelverbindungen von Interesse sein könnten. Zur eindeutigen Identifizierung der Wirksubstanzen und zum Verständnis ihrer Wirkmechanismen sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig.

## Abstract

Sulphur dioxide and sulphites are used as food additives due to their antioxidant, anti-browning and antimicrobial properties. Despite the additives' technofunctional and economical advantages, the consumption of sulphurised foods can cause health-related side effects. Among the various alternatives to replace sulphites, naturally occurring substitutes have been in focus lately. In particular phenolic compound-containing plant extracts could serve as sulphur substitutes. They combine the required technofunctional properties and natural characteristics that meet consumer's needs. Hence, in this thesis the potential of phenolic compound-containing plant extracts to replace sulphites as anti-browning agents has been systematically investigated.

First, the anti-browning properties of thirty plant extracts were analysed *in vitro* by means of dopachrome assay and oxygen consumption measurements. This was followed by application tests with dried apple rings using selected plant extracts. Colour changes after apple ring treatment were investigated by  $L^*a^*b^*$ -measurement. For four of the extracts (bearberry leaf, grapefruit, passion flower herb and onion peel residues extract) the *in vitro* determined anti-browning activity was confirmed. However compared to the sulphur-containing reference each of them showed a slightly weaker inhibitory potential. Finally, consumer acceptance was used to assess the feasibility of using phenolic compound-containing plant extracts as sulphite substitutes. Passion flower herb extract treated apple rings showed a significant higher rating regarding the attributes optic and aroma in comparison to the sulphited samples (reference and "Seeberger"-product) and the untreated product. The former were predominantly perceived as natural product ("natural", "typical apple taste and flavour"). As a result, these findings might allow the use of passion flower herb extract as sulphur substitute in case of consumers' preference for natural products.

In contrast to the use of the complex composite plant extract the application of isolated active substances could make a targeted use possible. Following the partitioning of the passion flower herb extract the phenolic substances were identified and quantified. Dopachrome assay and oxygen consumption measurement revealed that the contained C-glycosylflavones might be of interest as sulphur substitutes because of their anti-browning properties. A distinct identification of the active compounds as well as investigations supporting the understanding of their mode of action should be subject of further research approaches.



# 1 Einleitung

Eines der ältesten Konservierungsverfahren ist die Trocknung von Lebensmitteln [2, 5, 6, 7, 16, 33]. Neben weiteren Produkten wurden und werden überwiegend Obst, Gemüse, Fleisch und Fisch auf diese Art haltbar gemacht [2, 4, 16]. Primäres Ziel ist dabei mikrobielles Wachstum durch das Einstellen eines vorgegebenen Wassergehaltes zu hemmen. Zudem werden durch die Trocknung unerwünschte enzymatische und chemische Reaktionen reduziert [7, 16, 97]. Den Vorteilen der Haltbarkeitsverlängerung steht unter anderem die negative Beeinflussung der sensorischen Qualität der Produkte gegenüber, welche vor allem die optischen Merkmale und die Textur betrifft [16]. Während der Konsument in der Vergangenheit derartige organoleptische Veränderungen akzeptierte, entsprechen diese heute nicht mehr den Anforderungen an ein modernes Lebensmittel [120, 193].

Das Auftreten von Qualitätsverlusten kann insbesondere während der Trocknung von Obst beobachtet werden. Dabei stellt die durch die enzymatische Bräunung hervorgerufene dunkle Verfärbung der Erzeugnisse das bedeutendste Problem dar [117, 156]. Diese Reaktion ist bei Rosinen, Datteln, Feigen und Trockenpflaumen erwünscht [197, 215]. Hellen Obstsorten, darunter Äpfel, Aprikosen, Birnen oder Pfirsiche, müssen dagegen während des Verarbeitungsprozesses bräunungsinhibierende Zusatzstoffe zugesetzt werden [6].

Eine verbreitete Methode zur Stabilisierung von Trockenfrüchten ist die Schwefelung [7, 133, 197]. Schwefelverbindungen zeichnen sich sowohl durch antioxidative, bräunungsinhibierende als auch antimikrobielle Eigenschaften aus [181, 201]. Darüber hinaus werden sie hauptsächlich aufgrund ihrer einfachen Handhabung sowie der geringen Beschaffungskosten unter anderem bei der Herstellung von Trockenfrüchten, Trockengemüse, Kartoffelfertigprodukten und Wein eingesetzt [7, 133, 162, 201]. Neben den technologischen und ökonomischen Vorteilen von Schwefeldioxid und Sulfiten wurden jedoch gesundheitliche Risiken durch den Verzehr geschwefelter Lebensmittel nachgewiesen. Bereits in geringen Konzentrationen kann resorbiertes Sulfit wesentliche Körperfunktionen beeinflussen. Einerseits werden lebensnotwendige Enzyme gehemmt, andererseits sind Reaktionen mit Proteinen, NAD (Nikotinamidadeninindinukleotid), Vitaminen und weiteren Zellbestandteilen möglich [10, 97, 119, 197]. Einige Personen reagieren zudem besonders empfindlich auf den Verzehr geschwefelter Produkte. Zu den Betroffenen zählen überwiegend Individuen mit einem angeborenen Enzymdefekt und 3 % bis 10 % aller Asthmatiker [4, 10, 201]. Bei diesen Personengruppen kann oftmals schon die Aufnahme von Schwefeldioxid im mg-Bereich zu akuten Intoxikationserscheinungen wie Übelkeit, Kopfschmerzen und Durchfall führen [162, 181]. Daneben werden insbesondere Intoleranzreaktionen, welche die Haut und den Respirationstrakt betreffen, beobachtet [119, 201]. Wachsende Kenntnisse über negative gesundheitliche Effekte durch den Konsum geschwefelter Nahrungsmittel,

haben bereits zu rechtlichen Restriktionen hinsichtlich des Einsatzes von Schwefeldioxid und Sulfiten geführt [117, 133, 173, 202].

Aufgrund dieser Problematik wurden in den letzten Jahren zahlreiche Alternativen zur Lebensmittelschwefelung untersucht [76, 117, 123, 133, 173, 183]. Bislang konnte jedoch kein Ersatzstoff oder Verfahren ermittelt werden, welches sowohl die technologischen als auch die ökonomischen Anforderungen erfüllt und gleichzeitig als unbedenklich gilt [117, 196]. Basierend auf ihren technofunktionellen Eigenschaften stellen polyphenolhaltige Pflanzenextrakte eine Möglichkeit zur Substitution von Schwefelverbindungen dar [125, 137]. Gleichzeitig entsprechen sie den aktuellen Wünschen der Verbraucher und somit der Forderung nach natürlichen Lebensmittelzusatzstoffen [23, 137, 158]. Eine Einschränkung im Hinblick auf den Einsatz polyphenolhaltiger Pflanzenextrakte ergibt sich jedoch möglicherweise aus dem Vorhandensein von Substanzen mit färbenden, gustatorischen und olfaktorischen Eigenschaften [113, 178].



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Trockenfrüchte

Frisches Obst ist eine wichtige Quelle für Vitamine, Mineralstoffe, Ballaststoffe und weitere bioaktive Substanzen [6, 81]. Zahlreiche Obstarten sind jedoch saisonale Produkte und unverarbeitet nur begrenzt haltbar [6, 180]. Um eine erntezeitbedingte Überproduktion zu kompensieren und eine kontinuierliche Versorgung während des ganzen Jahres sicherstellen zu können, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung [7, 180]. Eines der ältesten Verfahren zur Haltbarkeitsverlängerung ist die Trocknung [2, 5, 6, 7, 16, 33].

#### 2.1.1 Wirtschaftliche und ernährungsphysiologische Bedeutung

In den letzten Jahren hat der Konsum von getrockneten Früchten wieder an Bedeutung gewonnen [38]. Dies wird insbesondere auf das gestiegene Gesundheitsbewusstsein der Verbraucher in den Industrieländern, die Zunahme des Verzehrs von *Convenience*-Produkten sowie den Zugang zu anderen Esskulturen zurückgeführt [21]. Als Intermediärprodukte für die Weiterverarbeitung durch die Lebensmittelindustrie finden Trockenfrüchte überwiegend im Rahmen der Herstellung von Müsli, Fruchtschnitten, Müsli- und Schokoriegeln, Backwaren, Milchprodukten, Desserts, Saucen, Reis- und Instantgerichten sowie Babynahrung und Fruchteees Verwendung. Zudem werden sie vermehrt als Snacks verzehrt [5, 21, 95].

Das Marktvolumen von getrockneten Früchten in der Europäischen Union (EU) betrug im Jahr 2006 2,3 Mrd. € bzw. 871.000 t mit einer jährlichen Wachstumsrate von 2002 bis 2006 von 6,9 %. Importwaren kamen insbesondere aus Entwicklungs- und Schwellenländern. Vor allem die Einfuhr von Trockenfrüchten aus der Türkei hat in diesem Zeitraum signifikant zugenommen. Zu den wichtigsten Importprodukten zählten getrocknete Trauben mit einem Anteil von 34 % am Gesamtimport in 2006 [21]. Auch in den Jahren 2006 bis 2009 konnte die Einfuhr von Trockenfrüchten in die EU weiter gesteigert werden. Wichtigstes Importland war die Türkei. Das bedeutendste Importprodukt blieben getrocknete Trauben mit einem Anteil von 17 % am Gesamtimport in 2009. Die stärkste Marktentwicklung wird in den kommenden Jahren für Westeuropa, darunter vor allem Deutschland, prognostiziert [22].

Heutzutage ist die Herstellung von Trockenfrüchten unter anderem in den Mittelmeerländern, an der Westküste der USA [55], in den Ländern des Nahen und Mittleren Ostens [161] sowie zahlreichen tropischen Ländern, vor allem Thailand, Malaysia, Indien, den



Philippinen, Südafrika und Ecuador [95] verbreitet. Den mengenmäßig größten Anteil machen Datteln, Rosinen bzw. Sultaninen oder Korinthen (getrocknete Weintrauben), Pflaumen, Feigen, Aprikosen, Pfirsiche, Äpfel sowie Birnen [1, 5, 55] und unter den Südfrüchten Bananen, Ananas, Papayas und Mangos aus [95].

Primäres Ziel der Trocknung von Lebensmitteln ist die Hemmung mikrobiellen Wachstums durch die Einstellung eines vorgegebenen Wassergehaltes. Des Weiteren werden die Aktivität von Enzymen und unerwünschte chemische Reaktionen reduziert [7, 16, 97]. Je nach Sorte haben Trockenfrüchte einen Wassergehalt (Alarmwassergehalt) von 10 % bis 25 %, entsprechend einer Wasseraktivität ( $a_w$ -Wert)  $\leq 0,70$ , und gelten somit als mikrobiologisch stabile Lebensmittel [6, 97]. Die Haltbarkeit beträgt mindestens ein Jahr [214]. Eine Ausnahme stellen die sogenannten *ready-to-eat*-Produkte (Pflaumen, Rosinen, Feigen, u. a.) dar, bei denen der Alarmwassergehalt mit 30 % bis 40 % Feuchtigkeit überschritten wird, sodass es im Rahmen der Herstellung zusätzlicher konservierender Maßnahmen bedarf. Zu den Kontaminanten getrockneter Früchte gehören aufgrund des geringen Anteils an verfügbarem Wasser, des erhöhten Zuckergehaltes und des sauren pH-Wertes der Obstmatrix hauptsächlich osmophile Schimmelpilze und Hefen [6, 214]. Im Allgemeinen kommt ein mikrobieller Verderb dieser Produktgruppe jedoch selten vor [6].

Neben den konservierenden Effekten führt der Wasserentzug zu einem Gewichts- und Volumenverlust der Produkte, einhergehend mit einer Erhöhung der Nährstoffdichte [1, 77, 207]. Zur Gewährleistung der Erhaltung der wertgebenden Inhaltsstoffe ist eine schonende Trocknung bei Temperaturen zwischen 30 °C und 50 °C erforderlich [6]. Durchschnittlich enthält getrocknetes Obst einen Kohlenhydratanteil von 65 % bis  $\geq 75$  % [4], darunter bis zu 18 % Ballaststoffe, und nennenswerte Mengen an Mineralstoffen [1, 7]. Unter den Vitaminen bleiben  $\beta$ -Carotin und zum Großteil die B-Vitamine während des Trocknungsprozesses erhalten. Hitze- und oxidationsempfindliches Vitamin C und Vitamin B<sub>1</sub> werden abgebaut [7, 35, 54]. Für sekundäre Pflanzenstoffe konnte gezeigt werden, dass beispielsweise der Polyphenolgehalt, vor allem bedingt durch oxidative Vorgänge, signifikant reduziert wird [207].

Nach dem heutigen Kenntnisstand wird insbesondere die regelmäßige Aufnahme von Mikronährstoffen und bioaktiven Substanzen wie sekundäre Pflanzenstoffe und Nahrungsfasern und damit der Verzehr von Obst und Gemüse mit einem verminderten Risiko für verschiedene degenerative chronische Erkrankungen in Verbindung gebracht [35]. Dazu zählen vor allem unterschiedliche Arten von Krebs sowie koronare Herzkrankheiten. Auch die Prävention anderer Erkrankungen wie Adipositas und Diabetes wird diskutiert [35, 78]. Bisher konnten die Wirkungen jedoch nicht eindeutig auf einzelne Inhaltsstoffe zurückgeführt werden [35, 220]. Aufgrund der Vielzahl an sekundären Pflanzenstoffen und somit potenziell unterschiedlichen Wirkmechanismen, sollte die gesamte Auswahl an Obst und



Gemüse als Nahrungsquelle genutzt werden. Im Hinblick auf die diskutierten präventiven Effekte empfiehlt die Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE) – mit dem Ziel zum Erhalt und zur Förderung der Gesundheit – eine Aufnahme von mindestens 250 g Obst (2 Portionen) und 400 g Gemüse (3 Portionen) pro Tag, ähnlich den Empfehlungen vergleichbarer wissenschaftlicher Gremien in anderen Ländern [35]. Kampagnen wie „5 am Tag“ [70, 110], Schulobstprojekte [204] und die Förderung des Angebots von Obst und Gemüse in öffentlichen Einrichtungen [153] haben in den letzten Jahren zu einem Anstieg des Konsums unter anderem in Deutschland geführt. Die Erhebung des Ernährungsverhaltens im Rahmen der Nationalen Verzehrsstudie II aus dem Jahr 2008 ergab, dass trotzdem mehr als 50 % der deutschen Bevölkerung unter der Empfehlung liegt [110]. Auch in den USA [12], den Niederlanden [98], in Großbritannien [217] und weiteren Ländern [64] konnten entsprechende Defizite nachgewiesen werden. Eine der größten Barrieren im Hinblick auf eine Steigerung des Konsums von Obst und Gemüse stellt die Zubereitungszeit dar [78]. Aufgrund der Veränderung des Lebensstils durch flexible Arbeitszeiten, die Ausübung verschiedener Freizeitaktivitäten und die Zunahme von Single-Haushalten hat sich in den letzten Jahren der Wunsch nach verzehrfertigen Lebensmitteln, Snacks und *Convenience*-Produkten verstärkt. Der Verbraucher nimmt sich immer weniger Zeit für seine Mahlzeiten, möchte sich aber gleichzeitig gesund und möglichst natürlich ernähren [21]. Getrocknete Früchte bzw. daraus hergestellte Fruchtschnitten oder Müsliriegel, die als natürliche Quelle für Vitamine, Mineralstoffe, Ballaststoffe und bioaktive Substanzen angesehen werden können, stellen als Snacks oder Zwischenmahlzeiten eine Alternative zu den frischen Erzeugnissen dar [1].

### 2.1.2 Herstellung

Die Verfahren zur Herstellung von Trockenfrüchten wurden in den letzten Jahren weiterentwickelt und reichen von einfachen Methoden wie der Sontrocknung oder der Trocknung mit Hilfe von künstlicher Wärme bis hin zu komplexen, technisch hochentwickelten Methoden wie der Gefriertrocknung [16]. Im Vergleich mit anderen Konservierungstechniken ist insbesondere die industrielle Trocknung ein kostenintensives Verfahren [16, 159, 169]. Die Sontrocknung wird heute noch in einigen Ländern, vor allem in Entwicklungsländern mit geeigneten klimatischen Bedingungen, durchgeführt [138]. Dazu werden die Früchte in dünner Schicht, zum Beispiel auf Holzhornden, ausgebreitet und die Sonnenenergie zum Wasserentzug genutzt. Nachteile dieser Methode, vor allem bedingt durch die Dauer des Prozesses, sind die Möglichkeit einer erhöhten mikrobiellen Kontamination der Endprodukte sowie eine starke Degradation der wertgebenden Inhaltsstoffe. Auch die Gefahr der Kontamination mit Insekten und anderen Fremdkörpern ist gegeben [16, 138,



154]. Da der Export in Industrieländer an Anforderungen der Produkte an Qualitätsstandards geknüpft ist, wurde die traditionelle Methode der Trocknung diesbezüglich optimiert [16, 29, 138, 154]. Im Gegensatz zur direkten Sonnenexposition der Güter werden heute vermehrt geschlossene Systeme mit Glas oder transparenter Plastikabdeckung eingesetzt, die eine kontinuierliche Luftzufuhr erlauben bzw. in denen eine kontinuierliche Luftzirkulation mittels Ventilatoren erzeugt wird. Der erzielte Treibhauseffekt und die natürliche bzw. künstlich hervorgerufene thermische Konvektion führen zu einer Verkürzung der Trocknungszeit, einhergehend mit einer Steigerung der Qualität der Produkte [16, 138]. Weiterentwickelte Konzepte bedienen sich der zusätzlichen Verwendung von Solar-Kollektoren, Heizeinheiten und Vorrichtungen zur Speicherung der Sonnenenergie [16, 29, 138]. Die Vorteile sind, je nach Anlage, eine sonnenlichtunabhängige, zeitsparende und ebenfalls kostengünstige Erzeugung markt- und konkurrenzfähiger Produkte [29, 138, 161].

Industriell findet vor allem die Warmluft- und Kontakt Trocknung unter Verwendung künstlicher Wärme [7, 180] Anwendung. Das Verfahren der Gefriertrocknung, durch welches Farbe, Aroma und Inhaltsstoffe fast vollständig erhalten bleiben, hat sich bisher aus wirtschaftlichen Gründen kaum durchgesetzt [6, 16, 97].

Die Warmlufttrocknung in Horden-, Band- oder Kanaltrocknern ist die bevorzugte Methode zur Trocknung von Obst [16, 97]. Durch Konduktion gelangt die enthaltene Feuchtigkeit an die Oberfläche des Produktes, wo eine kontinuierliche Verdunstung über thermische Konvektion erreicht wird. Das Trockengut wird dazu auf Horden/Gitter oder perforierte Transportbänder ausgelegt und in bzw. durch eine beheizte Anlage befördert [16]. Die Temperaturführung liegt je nach Obstsorte in einem Bereich zwischen 50 °C und 75 °C [7, 16]. Während des gesamten Prozesses sollte die Maximaltemperatur nicht überschritten werden, um Farbveränderungen, verursacht durch das Einsetzen der Zuckerkaramelisation, zu verhindern [6].

Die wesentlichen Prozessschritte der Sonnen-, Solar- und der Warmlufttrocknung variieren in Abhängigkeit der Obstsorte. Das Rohmaterial wird zunächst gewaschen und sortiert. Kernobst, darunter Äpfel, wird anschließend geschält, andere Früchte müssen zur Entfernung der Haut (Pflirsiche, Aprikosen) oder der Wachsschicht (Pflaumen, Trauben) abwechselnd mit heißem und kaltem Wasser bzw. mit Dampf oder Natronlauge behandelt werden. Danach werden die Früchte entkernt bzw. entsteint und gegebenenfalls in die gewünschte Form geschnitten. Zur Inhibierung der enzymatischen Bräunung werden helle Obstsorten in der Regel vor dem Trocknen, teilweise erneut nach dem Trocknen, geschwefelt. Dies kann mittels sulfithaltiger Tauchlösung oder durch Begasung des Trockengutes mit Schwefeldioxid erfolgen. Nach Beendigung der Trocknung werden die Produkte verpackt und gelagert [6, 7, 15, 33].