

ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN DEN FÜR DIE ROHVERFÄRBUNG DER KARTOFFELKNOLLE VERANTWORTLICHEN INHALTSSTOFFEN

KLAUS SCHALLER & ANTON AMBERGER

(München-Weihenstephan)

ABSTRACT

Relationships between enzymic browning of potatoes and several constituents of the tuber.

With a factorial analysis and a multiple regression analysis could be shown that the enzymic browning of the potato tuber is essentially influenced by the polyphenol oxidase activity, content of total phenolics, basic amino acids, dry matter content, chlorogenic acid, and flavonols.

The influence of basic amino acids on enzymic browning can not be explained at present.

Further investigations are necessary.

EINLEITUNG

In vorangegangenen Mitteilungen (1,5) beschäftigten wir uns mit dem Einfluß des Standortes und der Lagertemperatur auf Inhaltsstoffe verschiedener Kartoffelsorten. In diese Untersuchung war auch die 'Rohverfärbung' der Knolle als Gesamtkomplex mit einbezogen, d.h. die Sorten wurden dort je nach dem Grad ihrer Verfärbung bonitiert. Das Ziel dieser Arbeit soll sein, den Komplex 'Rohverfärbung' mittels mathematisch-statistischer Methoden aufzulösen und diejenigen Inhaltsstoffe zu ermitteln, die an diesen Vorgängen wesentlich beteiligt sind.

1. MATERIAL UND METHODEN

Versuchsanlage, Probenahme und Aufbereitung der Proben wurden bereits eingehend beschrieben (1); ebenso wurde über Untersuchungsmethoden (4) berichtet. Die gewonnenen Ergebnisse über 45 Einzelmerkmale wurden um Beziehungen zwischen den einzelnen Merkmalen aufzudecken – zunächst in einer Faktorenanalyse nach der Hauptachsenmethode ausgewertet (9). Darnach wurde eine größere Anzahl abhängiger Merkmale auf eine kleinere Anzahl unabhängiger echter Einflußgrößen ('Faktoren') eingeengt. Auf diese Weise werden Merkmale, die untereinander eng korrelieren, in Gruppen zusammengefaßt.

Qual. Plant. – Pl. Fds. hum. Nutr. XXIV, 1/2 : 183–190, 1974

Zur Klärung der Zusammenhänge zwischen den untersuchten Inhaltsstoffen und der Rohverfärbung konnte eine schrittweise aufbauende multiple Regressionsanalyse mit Auswahl der Einflußgrößen nach dem F-Test durchgeführt werden. Bei jedem Schritt wird die für die Zielgröße (Rohverfärbung) jeweils bedeutendste Einflußgröße aus dem gesamten Datenmaterial unter Ausschluß des Einflusses der übrigen Merkmale ermittelt. Auf diese Weise nimmt das multiple Bestimmtheitsmaß ständig zu, bis nach einem Schwellenwert von $F = 0.01$ das Auswahlverfahren abgebrochen wird. Im Gegensatz zu den Einzelkorrelationen kommt es in der multiplen Regressionsanalyse durch das Aufdecken der partiellen Beziehungen zwischen den einzelnen Merkmalen häufig zu einem Vorzeichenwechsel der multiplen Korrelationskoeffizienten.

Für die genannten Rechenvorhaben wurden die Programme des Instituts für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung der TU München verwendet.*

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Rohverfärbung wird von vielen Autoren mit dem Gehalt an freiem Tyrosin in den Kartoffelknollen in direkten Zusammenhang gebracht; die Kartoffelphenolase soll das Tyrosin als Substrat verwenden und die bekannten braunschwarzen Umsetzungsprodukte (Melanine) liefern (2, 6, 7). Im Gegensatz dazu brachte die Auswertung unserer Ergebnisse keinen signifikanten Zusammenhang zwischen Tyrosingehalt und Rohverfärbung ($r = -0.185$). Der Koeffizient der Einzelkorrelation ist trotz der hohen Anzahl der Wiederholungen ($n = 64$) nicht einmal auf dem 5%-Niveau bedeutsam. Zwischen dem Gehalt der Knolle an Gesamtphenol und freiem Tyrosin besteht eine Beziehung von $r = +0.452$, die auf dem 0,1%-Niveau sicherbar ist. Die Behauptung Zehler's (10), daß hohe Kaliumgehalte der Knolle mit einem niedrigen Tyrosingehalt korreliert sind, konnte von uns nicht bestätigt werden ($r = -0.103$, nicht sicherbar).

Aus der Faktorenanalyse (Tab. 1) können im Bezug auf die Rohverfärbung folgende Zusammenhänge herausgelesen werden: Im Faktor VI steht die Rohverfärbung mit einer Ladung von 54% zusammen mit der Phenoloxidase (PPO)-Aktivität mit 63%. Daraus ist zu schließen, daß zwischen beiden Merkmalen sehr enge Verbindungen bestehen. Ferner findet sich die Rohverfärbung in den Faktoren I, II, III und IV, aber mit wesentlich geringeren Ladungen, nämlich 7%, 5%, 4% und 4%. Dadurch werden Querverbindungen angedeutet, der Art, daß dieses Merkmal nicht nur von der PPO-Aktivität abhängt, sondern auch andere der untersuchten Inhaltsstoffe auf den Grad der Rohverfärbung Einfluß nehmen.

* Herrn Priv. Doz. Dr. Reiner sei an dieser Stelle bestens gedankt.

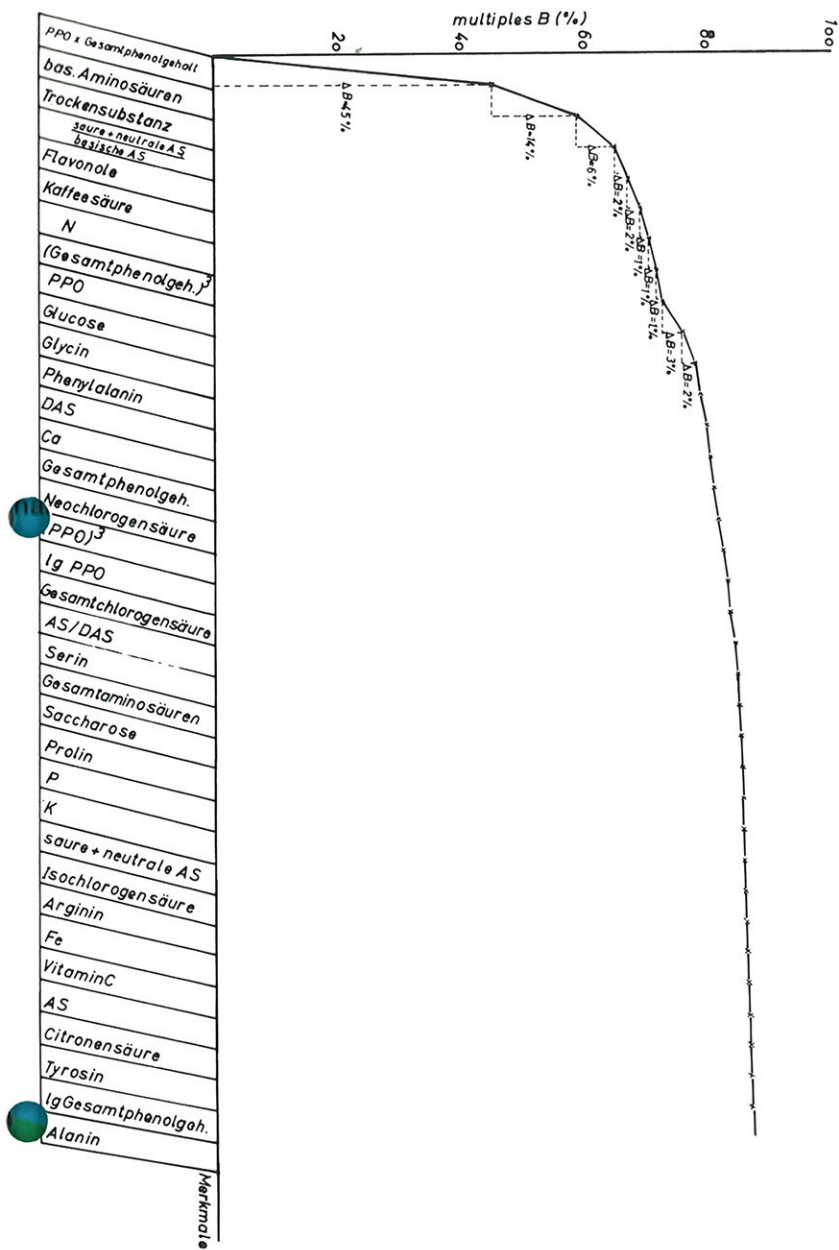


Abb. 1. Zunahme des multiplen B durch die Variablen, die zur Klärung der Rohverfärbung dienen.

Tabelle 1. Faktorenanalyse

Merkmal	Faktoren																				Kommu- naltäten
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	
TS	-	355	-7	-	10	-	-	7	5	-3	5	-	-	-	-3	-	-	-	-	-	94
Pfeßsaft-pH	9	10	-	15	-	-	3	-3	-3	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	89
Glucose	7	-	-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	3	-	-	-	100
Fructose	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	81	3	-	-	100
Saccharose	10	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-	-	90
red. Zucker	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	54
Saccharase	-	-3	-2	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	12	56	-	-	85
Ges. Aminosrn.	82	-	2	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
s. + n. AS	79	-	3	-	-	-	5	-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
bas. AS	75	-	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	6	-3	-	-	100
Verhältnis	-18	-	-	-	-	-	-	-	-61	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	93
Asparaginsre.	20	-	-	-5	-	4	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	90
Glutaminsre.	8	-	2	-	-	-	76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95
Threonin	56	8	5	-	-	-	-	-	-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97
Serin	64	-	4	-	-	-	-	-	6	-3	-2	3	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Prolin	20	-	-	-	7	-	-	2	-	-	-	-	4	-	-	-	48	-	-	-	99
Glycin	-	-	-	2	-	2	-	-	-	-	-72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	82
Alanin	26	-3	5	-	-	2	5	-	-	-8	-5	4	-5	-3	-	-	-	-	-	-	87
Valin	75	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	98
Methionin	52	-	-	-	-	-	-	-	-	-2	-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	87
Isoleucin	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	3	-	-	-	100
Leucin	65	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	100
Phenylalanin	68	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-5	-	-	-	-	8	-	-	-	-	95
Tyrosin	62	-	-	-	3	-	-	3	-	-2	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	93
γ-ABA	30	13	-	-	-	-	-	5	-2	2	-	-	-29	-	-	5	-	-	-	-	93

Zu diesen Merkmalen zählen die gesamte Gruppe der freien Aminosäuren, Mineralstoffe, Trockensubstanz, Gesamtchlorogensäure und schließlich Vitamin C, Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure.

Die Wirkung der Mineralstoffe ist möglicherweise dadurch bedingt, daß sie als Cofaktoren in der Biosynthese einiger Inhaltsstoffe – z.B. organische Säuren – als Aktivatoren eine große Rolle spielen. Im Falle der Ascorbinsäure kann ein direkter Einfluß nicht ausgeschlossen werden, denn Täufel und Voigt (8) konnten in in-vitro Versuchen feststellen, daß die Polyphenoloxydase durch Ascorbinsäure im Bereich von $4 \times 10^{-5} M$ inhibiert wird. Wie aus der Abb. 1 deutlich hervorgeht, kann allein mit dem ersten Glied der multiplen Regressionsgleichung, einem sogenannten multiplikativen Glied – also PPO-Aktivität \times Gesamtphenolgehalt – bereits ein Bestimmtheitsmaß von 45% für die Erklärung der Rohverfärbung erreicht werden. Darüber hinaus bringen andere phenolische Inhaltsstoffe wie Flavonole und Kaffeesäure eine Zunahme des multiplen B um ca. 3,5%; damit ist auch ihr Stellenwert hinsichtlich der Rohverfärbung festgelegt.

Demnach kann das Tyrosin neben der Phenoloxydase nicht als der für die Rohverfärbung allein verantwortliche Inhaltsstoff angesehen werden.

Interessanterweise übt auch die Trockensubstanz der Knolle einen Einfluß auf den Grad der Rohverfärbung, und zwar ist sie negativ zur Zielgröße korreliert, d.h. Knollen mit hohen Trockensubstanzgehalten neigen in erhöhten Maße zur Rohverfärbung. Der Zuwachs an multiplern B beträgt immerhin 6%. Dieser rechnerisch bewiesene Zusammenhang wurde schon

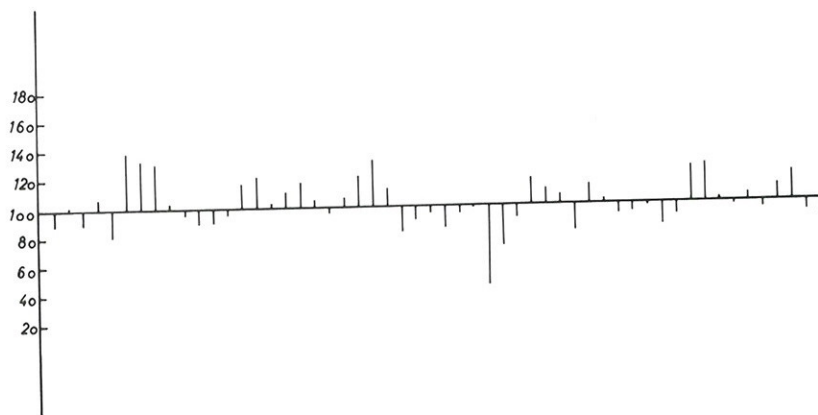


Abb. 2. Vergleich der errechneten Bonituren mit den visuell ermittelten Werten (= 100).

einmal von Mondy et al. (3) vermutet. Wahrscheinlich wird mit der verstärkten Trockensubstanzproduktion der Knolle auch mehr Enzymprotein gebildet. Im Komplex der Rohverfärbung spielen die basischen Aminosäuren eine sehr große Rolle; sie bringen einen Zuwachs an multiplern B von 14% und sind zur Zielgröße negativ korreliert. Diese Zusammenhänge können zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht erklärt werden.

Es darf also festgehalten werden, daß die Rohverfärbung von Kartoffelknollen in der oben genannten Gleichung, bestehend aus den ersten neun Gliedern, mit einem multiplern B von 75,8% (mult. $R = 0.871$) erklärt werden kann (Abb. 1). Durch Aufnahme weiterer 37 Variabler kann das multiple R auf 0.936 erhöht werden; der Zuwachs an multiplern B durch die einzelnen Glieder ist jedoch äußerst gering, er beträgt insgesamt nur ca. 11.8%.

Die prozentualen Abweichungen der mit der Gleichung errechneten Rohverfärbungswerte von den bonitierten Werten sind nicht sehr groß (Abb. 2). Bei 64 Wiederholungen weicht der Mittelwert der errechneten Rohverfärbung nur um 0,3% vom Mittelwert der Boniturzahlen ab. Mit Hilfe der multiplen Regressionsgleichung ist es also möglich, aus den Untersuchungswerten einiger Inhaltsstoffe, wie Polyphenoloxydaseaktivität, Gesamtphenolgehalt, Trockensubstanzgehalt usw., die Rohverfärbung einer Kartoffelsorte mit hoher Wahrscheinlichkeit vorauszusagen.

3. ZUSAMMENFASSUNG

Mit der Faktorenanalyse nach der Hauptachsenmethode und der aufbauenden multiplen Regressionsanalyse konnte gezeigt werden, daß die Rohverfärbung der Kartoffelknolle im wesentlichen von der Aktivität der Polyphenoloxydase, sowie den Gehalten an Gesamtphenol, basischen Aminosäuren, Trockensubstanz, Chlorogensäure, Flavonolen usw. abhängt. Der errechnete Einfluß der basischen Aminosäuren auf die Verfärbungsneigung der Knolle kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht erklärt werden.

RESUME

Relations entre le brunissement enzymatique des pommes de terre, et divers constituants du tubercule.

L'analyse factorielle, l'analyse de la régression multiple, démontrent que le brunissement enzymatique du tubercule de pomme de terre est influencé essentiellement par l'activité des polyphénols oxydases, par le taux de polyphénols totaux, par les aminoacides basiques, par le taux de matière sèche, par l'acide chlorogénique et par les flavonols.

L'action des aminoacides basiques sur le brunissement enzymatique n'a pas pu être expliqué jusqu'à présent.

De nouvelles recherches sont nécessaires.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Amberger, A. & Schaller, K. (1973). Wertgebende Inhaltsstoffe verschiedener Kartoffelsorten im Hinblick auf ihre Verarbeitung zu Edelerzeugnissen. II. Der Einfluß von Sorte und Standort auf die an der 'Maillard-Reaktion' beteiligten Inhaltsstoffe. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 2: 107-111.
2. Matsuzawa, T. (1960). Studies on Tyrosinase. I. A new method of the measurement of tyrosinase activity, based on Dopa-Dopachrome reaction. *Tokushima. J. Experimental Medicine* 7: 143-153.
3. Mondy, N.I. et al. (1966). Effect of storage Temperature on the Cytochrome Oxidase and Polyphenol Oxidase Activities and Phenolic Content of Potatoes. *J. Food Sci.* 31: 32-37.
4. Schaller, K. (1972). Zur Bestimmung der Polyphenoloxydase-aktivität in Kartoffelknollen. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 150: 211-216.
5. Schaller, K. & Amberger, A. (1973). Wertgebende Inhaltsstoffe verschiedener Kartoffelsorten im Hinblick auf ihre Verarbeitung zu Edelerzeugnissen. III. Der Einfluß von Sorte und Lagertemperatur auf die an der 'Maillard-Reaktion' beteiligten Inhaltsstoffe. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 2: 144-147.
6. Sweeney, J.P. (1969). Enzymic browning and free tyrosine in potatoes as affected by level of treatment with pentachloronitrobenzene. *J. Agric. Food Chem.* 17: 1412-1413.
7. Sweeney, J.P. & Simandle, P.A. (1968). Enzymic browning and free tyrosine in potatoes as affected by pentachloronitrobenzene. *J. Agric. Food Chem.* 16: 25-27.
8. Täufel, K. & Voigt, J. (1964). Zur inhibierenden Wirkung von Ascorbinsäure gegenüber der Polyphenoloxydase des Apfels. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 126: 19.
9. Uberla, K. (1968). Faktorenanalyse. Springer Berlin, Heidelberg, New York.
10. Zehler, E. (1970). Kali - ein entscheidender Faktor zur Verminderung von Schwarzverfärbung in der Kartoffel. *Der Kartoffelbau* 21: 8-9.

Anschrift der Verfasser:

Professor Dr. A. Amberger
Institut für Pflanzenernährung
8050 Freising-Weißenstephan
B.R.D.

Dr. Klaus Schaller
Hess. Forschungsanstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau
6222 Geisenheim
B.R.D.