

# Farbstoffe in Obst, Wein und Gemüse, in vielerlei Hinsicht wertvoll

R. EDER

Eine auffallende Eigenschaft von Pflanzen ist die attraktive Farbe verschiedener Pflanzenteile, wie Früchte, Blüten und Blätter. Die Farbstoffe übernehmen eine Reihe wesentlicher Funktionen, ohne die ein Leben auf der Erde nicht möglich wäre. Dies beginnt bei der Absorption von Lichtenergie durch die Chlorophyll- und Carotinoidfarbstoffe, geht über die für die natürliche Verbreitung wichtige Lockfunktion der Blüten- und Fruchtfarbstoffe (Anthocyane, Carotinoide, Betalaine) bis hin zu den als Schutzsubstanzen und Antioxidantien wirkenden Phenolfarbstoffen.

Die in den verschiedenen Organen der Pflanzen vorliegenden Farbstoffe gehören unterschiedlichen chemischen Substanzgruppen an. Nachfolgend werden die Eigenschaften, natürlichen Quellen und Wirkungen beziehungsweise Nebenwirkungen der fünf wichtigsten Gruppen (Phenole, Anthocyane, Carotinoide, Chlorophylle und Betalaine) dargestellt.

## PHENOLE (exklusive Anthocyane)

Es sind dies sekundäre Metaboliten, die ausschließlich von Pflanzen synthetisiert werden können. Chemisch gesehen bestehen sie aus einem aromatischen Ringsystem an das direkt zumindest eine oder mehrere Hydroxygruppen (Polyphenole) gebunden ist. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher phenolischer Substanzen, ihre Gesamtzahl wird auf ca. 8000 geschätzt. Als Farbstoffe stellen die gelb-rot-rot-violett-blau gefärbten Anthocyane eine derartig bedeutende Untergruppe dar, dass sie gesondert behandelt werden. Die restlichen Phenole sind entweder farblos oder grün-gelb-braun gefärbt. Zu der letzteren Gruppe zählen insbesondere Vertreter der Flavan-3,4-diole, Flavanone und Flavone sowie polymere Phenole (kondensierte bzw. hydrolysiere Phenole). Neben der Eigenschaft als Farbstoffe sind Phenole im allgemeinen

oxidationsanfällig, sodass es im Zuge der „enzymatische Bräunung“ zu Braunfärbungen (z.B. Schnittstelle von Äpfeln) und Trübungen von Getränken kommt. Andererseits bewirkt diese Instabilität deren positiven physiologischen Effekt als natürliche Antioxidantien und Radikalfänger. Dadurch wirken Phenole z.B. oligomere Procyanidine (OPC's), Quercetinderivate und Resveratrol, kardioprotektiv, erhöhen die Kapillarelastizität und verringern somit Gefäßbrüchigkeit und Bindegewebskrankheiten. Natürliche Antioxidantien unterdrücken oxidierend wirkende Enzyme z.B. bei der Fettoxidation (Lipidoxidation) und senken im Blut den Gehalt an negativem LDL-Cholesterin während sie den Wert an positivem HDL-Cholesterin erhöhen. Als Konsequenz gibt es weniger arteriosklerotische Läsionen und verringertes Risiko von Bluthochdruck, Angina pectoris, Herzinfarkt und Schlaganfall. Messungen der antioxidativen Kapazität haben gezeigt, dass Rotweine i.d.R. Werte zwischen 11 und 14 Trolox-Einheiten (TEAC) aufweisen, wobei die Herkunft der Weine einen nur sehr geringen Einfluss hatte. Aufgrund der deutlich geringeren Phenolgehalte bewegen sich die TEAC Werte von Weissweinen zwischen 0,5 und 2. Eine auffallend hohe gesundheitliche Wertigkeit dürften Moste aus Mostäpfeln und -birnen (charakteristische Phenole sind die Chalone, sowie Arbutin und Phloridzin) aufweisen, die TEAC-Werte lagen im Bereich von 2-11 TEAC Einheiten.

Pflanzliche Quellen zur Gewinnung phenolischer Farbstoffe sind beispielsweise die Färberdistel (Kämpferol), Walnusschalen (Gallussäure, Ellagsäure), Eichengallen (Tannin, Catechin) und Kastanien.

## ANTHOCYANE

Die Anthocyane zählen zur Gruppe der flavonoiden Phenole, ihr Name bedeu-

tet „Blau der Blumen“. In Abhängigkeit vom pH-Wert, Copigmentierung und anderen Bindungspartnern (z.B. Metalle, Proteine) sind Anthocyane gelb-rot-rot-violett-blau gefärbt. Üblicherweise sind an das Benzopyrangrundgerüst Zucker (z.B. Glucose, Galactose u.v.a.m) und daran wieder organische Säuren (z.B. Essigsäure, p-Cumarsäure) gebunden.

Die häufigsten Vertreter in Obst, Wein und Gemüse sind Derivate von Malvidin, Cyanidin, Petunidin, Peonidin, Pelargonidin und Delphinidin. Chemisch-physikalische Reaktionen wie pH-Wertverschiebung, Acylierung, Kondensation (direkt oder indirekt mit Acetaldehyd), Copigmentierung und Selbstassoziation haben großen Einfluss auf Farb- und Stabilität der Anthocyane. Da Anthocyane sehr vielen Produkten deren leuchtende Farbe verleihen, ist die Analyse der Farbstoffe für qualimetrische Untersuchungen von großer Bedeutung. Beispielsweise ist die Verbesserung der Farbstoffakkumulation in Beeren und Früchten während der Reife ein wichtiges Anliegen im Wein- und Obstbau. Analog stellt die Optimierung der Farbstoffextraktion und die Vermeidung von Farbverlusten während der Verarbeitung von Wein und Säften eine ständige Herausforderung an die Technologie und Analytiker dar. Naturgemäß beschäftigen sich zahlreiche Studien mit der Herstellung von Farbstoffpräparaten (Konzentrate, Pulver usw.), für die in vielen Bereichen der Lebensmittelindustrie (z.B. Süßwaren, Milchprodukte) Nachfrage besteht.

Ein breites Anwendungsfeld der Anthocyananalytik ist die Authentizitätskontrolle, schon seit längerem wird beispielsweise die Bestimmung von Anthocyanidin-3,5-diglucosiden zum sicheren Nachweis von Wein aus Amerikanerreben (z.B. *V. rupestris*, *V. riparia*) verwendet, da diese Farbstoffe in Europäerreben (*V. vinifera*) nicht vorkommen. An-

**Autor:** Dr. Reinhard EDER, HBLA u. BA für Wein- und Obstbau, Wienerstraße 74, A-3400 KLOSTERNEUBURG



hand charakteristischer Anthocyanen können auch relativ einfach Produkte verschiedener Obstsorten unterschieden werden. Die Anthocyanzusammensetzung von Kulturrebsorten weisen kaum qualitative sondern hauptsächlich quantitative Unterschiede auf, aber durch Erstellung von Vergleichsdatenbanken und durch Anwendung multipler Statistikmethoden ist auch hier eine gute Sortenzuordnung möglich. Beispielsweise können durch Berechnung eines Anthocyanendifferenzwertes ( $\Delta$ -ACN-Wert) kritische Differenzen festgelegt und somit Schlüsse gezogen werden.

Hinsichtlich der gesundheitlichen Wirkung sind die Eigenschaften von Anthocyanen (hohe antioxidative Kapazität) sehr ähnlich den anderer Phenole. Auch betreffend der ernährungsphysiologischen Wertigkeit von Anthocyanen gibt es eine Fülle wissenschaftlicher Studien aber auch bereits vermarktete Produkte (z.B. Rubini).

Natürliche Quellen von Anthocyanfarbstoffen (E 163) sind der Schwarze Holunder (*Sambucus nigra*), dessen Anbaufläche in Österreich ca. 1200 ha beträgt, weitere Anbaugelände sind Dänemark und Deutschland. Der Anthocyangehalt liegt zwischen 3-15 g/kg Beeren, wobei es sich hauptsächlich um Cyanidinderivate (Cy-glucoside, Cy-sambubioside) mit einem pKs-Wert von 3,32 handelt. Eine technische Gewinnung von Anthocyanfarbstoffen („Önocyanin“) erfolgt aus verschiedenen Teilen (Trauben, Trester, Blätter) der Rebe (*Vitis vinifera*). Dieser preiswerte Farbstoff mit einem pKs-Wert von ca. 3,7 wird hauptsächlich in Südfrankreich und Italien sowohl für Lebensmittelzwecke wie auch für pharmazeutische Anwendung hergestellt. Für die Extraktion von Anthocyanen eignen sich weiters die Schwarze Apfelbeere (*Aronia melanocarpa*) mit einem Anthocyangehalt von 4-10 g/kg, die Schwarze Johannisbeere (*Ribes nigrum*), deren Anthocyangehalt (hauptsächlich Delphinidin und Cyanidinrutinoside, pKs-Wert: 3,37) zwischen 1-5 g/kg liegt, Hibiscus (Roselle) und Cranberry (Anthocyangehalt 1-2 g/kg). Neue bzw. wiederentdeckte Rohstoffe für die Gewinnung von Anthocyanfarbstoffen sind Knollen und Blätter gefärbter Kartoffeln (*Solanum tuberosum*), die relativ hitzestabile acylierte Anthocyane (cumarylierte Pt,

Pg, Pn, Mv-rutinoside od. glucoside) enthalten sowie die beispielsweise in der Türkei, Ägypten, Pakistan und Indien weit verbreitete Schwarze Karotte (*Daucus carota*), deren Farbstoff das Cyanidin-3-(Sinapoylxylosylglucosylgalactosid) aufgrund des hohen pKs-Wertes von 4,38 und des Stapelaufbaues eine sehr gute Stabilität gegenüber pH-Wertverschiebung, Licht und Temperatur aufweist. Bei den beiden letztgenannten Feldfrüchten ist die Ernte maschinell durchführbar, sodass die Herstellungskosten gering sind.

## CAROTINOIDE

Es handelt sich hierbei um Polyen-Kohlenwasserstoff, die aus 8 Isopreneinheiten mit üblicherweise 40 C-Atome aufgebaut sind. Diese gelb-orange-roten Farbstoffe sind apolar, nicht wasserlöslich und empfindlich gegen Sauerstoff und Licht. Lediglich Pflanzen und Pilze können sie bilden, aber durch die Nahrung gelangen sie auch in Tiere (z.B. Ei, Lachs, Flamingo). Ein Teil ihres ernährungsphysiologischen Status ist die Wirkung als Antioxidantien, Naturfasern, Abwehrsubstanzen und „Stresspuffer“ gegen oxidative Schädigungen. Somit bewirken sie eine Verringerung der

Krebshäufigkeit, coronarer Herzerkrankungen und altersbedingter Degenerationserscheinungen. Besonders bedeutungsvoll ist die Provitamin A Aktivität z.B. von  $\beta$ -Carotin (100 %) und  $\alpha$ -Carotin (50 %). Die biologische Verfügbarkeit von Carotinoiden hängt von Struktur, Matrix und diätätischen Fettgehalt ab. Eine große Bedeutung für das Aroma von Wein haben Carotinoide als Vorstufe einiger Aromastoffen z.B. von a und b Ionom sowie Methyl-5-hepten-2-on und Damascon.

Das Vorkommen von Carotinoiden in Früchten und Gemüse wird in *Tabelle 1* zusammengefasst.

Es gibt eine Palette unterschiedlicher Carotinoidfarbstoffe: Carotin und Derivate (E 160a) sind für alle Lebensmittel insbesondere Butter, Margarine, Käse und Legehennenfutter zugelassen und werden aus Karotte, Tomate, Orange, Marille, Hagebutte gewonnen. Bixin (E 160b) wird aus Samen des Anattobaumes (*Bixa orellana*) extrahiert und vorwiegend zur Färbung von Käse, Margarine und Bonbons eingesetzt. Die aus Paprika isolierten Oleoresine (E 160c) finden bei der Herstellung von Schmelzkäse und Konfitüren Verwendung. Lycopin (E 160d), beta-apo-8'-Carotinal (E

**Tabelle 1: Vorkommen von Carotinoiden in Früchten und Gemüse**

Art	Gehalt (mg/l)	Hauptcarotinoide
Apfel (Golden D.)	13	Violaxanthin, Neoxanthin
Marille	35	$\hat{\alpha}$ -Carotin; Phytoen
Birne	10	Lutein
Grapefruit	8	Lycopene, Phytoen
Pfirsiche	5	Violaxanthin, Cryptoxanthin
Orange	12	Luteoxanthin; Zeaxanthin, Cryptoxanthin, Lutein
Papaya	14	Cryptoxanthin, $\hat{\alpha}$ -Carotin
Paprika	1700	Capsanthin, Cryptoxanthin
Karotte	100	$\hat{\alpha}$ -Carotin, $\acute{\alpha}$ -Carotin
Paradeiser	1000	Lycopene, Phytoen

**Tabelle 2: Vorkommen von Chlorophyllen in Früchten und Gemüse**

	Chlorophyll a mg/kg	Chlorophyll b mg/kg
Grüne Bohne	118	35
Gurke	64	24
Petersilie	900	280
Erbsen	100	20
Grüner Paprika	100	30
Apfelschale (Golden D.)	100	40
Spinat	900	200
Traube	11	4
Birne	31	13
Kiwi	17	8

160e) und Lutein (E 161b) werden zum Färben von Dessertspeisen, Würzmitteln und Nahrungsergänzungsmitteln verwendet, während Canthaxanthin (E 161g) hauptsächlich bei Würsten eingesetzt wird.

Natürliche Quellen von Carotinoiden sind die Karotte (60-80%  $\beta$ -Carotin, 10-40%  $\alpha$ -Carotin, 1-5 % Lutein), Tomate (hpts. Lycopene), Safran (Crocus sativa, hpts. Crocin, Lycopene,  $\alpha$ -Carotin), Anato (Samen von Bixa orellana, Oleanderstrauch, hpts. Bixin und Norbixin) und Paprika (Capsanthin, Capsorubin, Paprica Oleoresin).

## CHLOROPHYLLE

Die Chlorophylle ("Grün der Blätter") sind die am weitest verbreiteten natürlichen Farbstoffe und haben eine übergeordnete Bedeutung bei der Absorption der Lichtenergie im Zuge der Photosynthese. Chemisch gesehen sind es Porphyrine mit einem Tetrapyrrolring mit 10 konjugierten Doppelbindungen und Magnesium als Zentralatom sowie einem fünften isocyclischem Ring und einem hydrophoben Rest (Phytol).

Die Chlorophylle sind lipophil, relativ instabil und empfindlich gegen Licht, Hitze und Sauerstoff. Im wesentlichen gibt es zwei Formen, das blau-grüne

Chlorophyll a und das gelb-grüne Chlorophyll b. Die beiden liegen üblicherweise im Verhältnis 3:1 vor. Durch enzymatische Abspaltung des Phytylrestes entstehen die hydrophilen Chlorophyllide, während durch Abspaltung von Magnesium die lipophilen Pheophytine entstehen.

Das Vorkommen von Chlorophyllen in Früchten und Gemüse ist aus *Tabelle 2* ersichtlich.

Chlorophylle finden als Lebensmittelfarbstoff (E 140) Verwendung, wobei Kupferkomplexe (E 141) eine bessere Stabilität aufweisen. Die Veränderungen der Chlorophylle können als Reifeindikator beispielsweise bei Apfel und Weintraube herangezogen werden. Messungen der Chlorophyllfarbe dienen als Qualitätskriterium z.B. zur Feststellung grünreifer Bananen sowie beim schwarzen Tee als Indikator für grün-grasigen Geschmack. Unerwünschte Veränderungen während der Verarbeitung (z.B. beim Blanchieren, Trocknen oder bei der Dosenkonservierung, Transport und Lagerung) können ebenfalls detektiert werden.

## BETALAIN

Ca. 50 Vertreter dieser wasserlöslichen Pigmente mit Betalain Chromophore

sind bekannt. Eine Einteilung in zwei Gruppen ist üblich: Betacyanine (rot-violett) und Betaxanthine (gelb). Betalaine kommen nur in 10 Familien der Centrospermae (Caryophyllales) sowie in einigen Pilzen (z.B. Fliegenpilz-Muscapurpurin, Muscaaurine) vor.

Bekannteste heimische Quelle für Betalaine ist die Rote Rübe (*Beta vulgaris* L.) mit einem Gehalt von 350-2230 mg/kg Betacyanin (75-95 % Betanin) und 330-910 mg/kg Betaxanthin (hpts. Vulgaxanthin-I). Die Farbstoffgewinnung erfolgt aus dem Presssaft durch kontinuierliche Extraktion. Das unangenehme Rübenaroma kann durch Ionenaustausch- oder Gelchromatographie bzw. durch Fermentation entfernt werden.

Weitere Quellen von Betalainen sind die in Amerika und Südeuropa heimischen Kakteen (*Opuntia ficus*, Prickly Pear) mit Indicaxanthin; die tropische *Basella rubra*, die Gomphrenin-III enthält und Amaranth (*Amaranthus tricolor* bzw. *Caudatus*), der Amaranthin und Isoamaranthin aufweist.

Farbstoff (E 162, Rote Rübe) wird zum Färben von Lebensmitteln (z.B. Joghurt, Gelees, Saucen, Kaugummi, Saucen, Speiseeis) sowie für kosmetische Salben und pharmazeutische Anwendungen verwendet.

