

Potato Res. 18 (1975): 161-173

Der Einfluss von Sorte und Standort auf die an der enzymatischen Verfärbung beteiligten Inhaltsstoffe der Kartoffel

A. AMBERGER und K. SCHALLER

Institut für Pflanzenernährung der Technischen Universität München-Weihenstephan, 8050 Freising-Weihenstephan, Bundesrepublik Deutschland

Abschluss des Manuskriptes: 22. Juli 1974

Summary, Résumé p. 171

Zusammenfassung

In den Kartoffelsorten Bintje, Clivia, Cosima und Maritta wurden die an der enzymatischen Verfärbung beteiligten Inhaltsstoffe in Abhängigkeit vom Standorteinfluss untersucht.

Die beiden Verfärbungserscheinungen – Rohverfärbung und Blaufleckigkeit – der Knolle sind in erster Linie sortentypisch verankert. Die an diesen Verfärbungen unmittelbar beteiligten Inhaltsstoffe unterliegen in unterschiedlichem Masse dem Einfluss des Standortes bzw. der Sorte: die Phenoloxydaseaktivität ist stark sortengebunden. Chlorogensäuren, Citronensäure und die Mineralstoffe hingegen sind sehr standortabhängig. Der Gesamtphenolgehalt wird durch den Standort kaum verändert.

Einleitung

Die bei Verletzungen oder beim Schälen der Knolle spontan einsetzende Verfärbung des Knollenfleisches ist durch enzymatische Oxydation phenolischer Inhaltsstoffe wie Tyrosin, Chlorogensäure, Kaffeesäure u. a. bedingt. Die entstehenden dunklen Farbstoffe sind Polymerisationsprodukte der bei der Oxydation gebildeten sehr reaktionsfähigen o-Chinone.

Die diesen Vorgang katalysierenden Enzyme, die Phenolasen, wurden in verschiedensten Pflanzen nachgewiesen. Man kann zwei Typen unterscheiden, der erstere oxydiert o-Diphenole zu den entsprechenden o-Chinonen und hydroxyliert gleichzeitig ein Monophenol zum o-Diphenol. Es konnte aus Kartoffeln, Äpfeln, Zuckerrüben- und Ackerbohnenblättern isoliert werden (Abukharma & Woolhouse, 1966; Alberghina, 1964; Harel et al., 1964; Mayer & Friend, 1960; Patil & Zucker, 1965; Robb et al., 1966). Der zweite Typ kann nur o-Diphenole zu o-Chinonen oxydieren; er wurde aus Bananen und Teeblättern isoliert (Gregory & Bendall, 1966; Palmer, 1963). An der Rohverfärbung des Knollenfleisches der Kartoffel sind also Mono- und Diphenole beteiligt, soweit sie nicht als Glykoside vorliegen (Baruah & Swain, 1959). Da die Rohverfärbung sowohl für die technologische Verarbeitung als auch im Haushalt eine Qualitätsminderung der Rohware bzw. der daraus gefertigten

Produkte darstellt, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diesen Vorgang auf verschiedene Art und Weise zu verhindern. Da die Aktivität des Enzyms unterhalb pH 5 stark gehemmt ist, kann man durch Zugabe von Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure usw. (Schick & Klinkowski, 1961) den Vorgang der Rohverfärbung verlangsamen. Durch Zusatz von Ascorbinsäure kann man erreichen, dass die entstandenen p-Chinone sofort wieder zu o-Diphenolen reduziert werden. Nach den Untersuchungen von Täufel und Voigt (1964) wird die Phenolase des Apfels durch Ascorbinsäurekonzentrationen von 4×10^{-4} deutlich gehemmt.

Ein anderer Verfärbungsvorgang tritt ein, wenn man die rohe Kartoffel stärkeren äusseren Einwirkungen wie Druck oder Schlag aussetzt, was häufig bei der mechanisierten Vollernte oder während Transportbewegungen im Lager geschieht. Die äusserlich zwar unbeschädigte Knolle zeigt nach einiger Zeit graue bis blaugraue Flecken in der Rinde. Aus Untersuchungen vieler Autoren kann man folgern, dass dieses Symptom sowohl durch enzymatische als auch rein chemische Reaktionen ausgelöst wird.

Nach Weaver & Hautala (1969) besteht zwischen der sogenannten 'Blaufleckigkeit' der Knollen und der Phenolaseaktivität eine Beziehung. Ingle et al. (1968), die das gleiche Problem an Äpfeln studierten, konnten nur einen Zusammenhang mit dem Gehalt an Phenolen feststellen.

Kiermeier & Rickerl (1955a, b), sowie Hughes & Swain (1962a) isolierten aus gekochten Kartoffeln einen Farbstoff, der sehr wahrscheinlich auch dem Farbkomplex blaufleckiger Kartoffeln entspricht und identifizierten ihn als eine Komplexverbindung aus Chlorogensäure und Fe^{3+} -Ionen. Diese Befunde konnten auch durch in vitro Versuche von Hughes & Swain (1962b) bestätigt werden.

Problemstellung

Der Zweck unserer Untersuchungen war in erster Linie die Gehalte an bestimmten Inhaltstoffen zu ermitteln, die unserer Ansicht nach hauptsächlich an der Rohverfärbung und der Blaufleckigkeit beteiligt sind. Ferner sollte die Veränderung dieser Substanzen unter verschiedenen Lagerbedingungen studiert werden.

Material und Methoden

Die Proben der verschiedenen Kartoffelsorten wurden aus Versuchen der Bayerischen Landessaatzuchtanstalt Weihenstephan entnommen. Die Düngung der Versuche war für den jeweiligen Standort optimal bemessen.

Die Anbauorte waren:

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| Stegerfeld/Freising | – Lehm, pH 7.3 |
| Edelshausen/Schrobenhausen | – anlehmiger Sand, pH 5.2 |
| Klardorf/Schwandorf | – stark anmooriger Sand, pH 4.7 |

Die Sorten wurden mit einem Vollerntegerät gerodet (nachdem das Kraut abgestorben war), auf ein Quadratmass von 40–52 mm sortiert und eingelagert.

Für die Untersuchungen wurde jeweils eine Stichprobe von ca. 40 Knollen entnommen, unter fließendem kaltem Wasser von anhaftender Erde befreit und mit einem rostfreien Stahlmesser in kleine Würfel von ca. 3 mm Kantenlänge geschnitten. Ein Teil der Mischprobe wurde sofort mit flüssigem Stickstoff eingefroren, gefriergetrocknet und fein vermahlen (Culatti-Mühle, Janke & Kunkel, Staufen/Br.).

Aus dem *Frischmaterial* wurden Acetontrockenpräparate hergestellt und die *Polyphenoloxydaseaktivität* nach der von Schaller (1972) beschriebenen Methode bestimmt.

Zur Extraktion der *phenolischen Inhaltsstoffe* wurden 20 g frische, gewürfelte Kartoffeln mit Methanol im 'Ultra Turrax' 2 min extrahiert, das Homogenat auf eine Glasfilternutsche (15 G3) gebracht und in einen Messkolben abgesaugt.

In einem aliquoten Teil wurden die Gesamtphenole und Flavonole nach Swain & Hillis (1959) mit Phenolreagens nach Folin-Ciocalteu bestimmt. Die Chlorogensäuren und die Kaffeesäure wurden nach der von Häusermann & Brandenberger (1961) ausgearbeiteten Methode ermittelt. Das Prinzip der Methodik besteht darin, dass Chlorogensäure mit Borsäure einen Komplex bildet, der zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums führt. Aus der Extinktionsdifferenz bei 357 nm kann der Chlorogensäuregehalt wässriger Lösungen direkt ermittelt werden.

Die Verteilung der Chlorogensäuren zwischen Wasser und n-Butylacetat ermöglicht die Abtrennung der Isochlorogensäure. Nach Abdampfen der organischen Phase und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser kann die Kaffeesäure in ihrem Absorptionsmaximum bei 314 nm bestimmt werden.

Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure wurden titrimetrisch mit 2,6-Dichlorphenolindophenol nach A. Seybold und H. Mehner (1948) bestimmt.

Im *gefriergetrockneten Material* wurde die Citronensäure nach der von uns modifizierten Methode von MacDonald & Waterbury (1959) bestimmt.

Zur Extraktion der Citronensäure und gleichzeitigen Fällung des Eiweisses wurden 2 g Material mit 10% Trichloressigsäure 1 min. im 'Ultra Turrax' gemixt. Die homogenisierte Probe wurde danach auf ein bestimmtes Volumen gebracht und zur Klärung bei 10000 U/min (rev/min) zentrifugiert. Diese Verfahrensweise ergab gegenüber der von MacDonald & Waterbury (1959) vorgeschlagenen Zerkleinerung im Mörser höhere Werte. In einem aliquoten Teil des klaren Überstandes wurde die Citronensäure nach o.a. Vorschrift weiter bestimmt.

Die *Gesamt-N-Bestimmung* erfolgte nach Kjeldahl (1951). Nach nasser Veraschung von 1 g gefriergetrocknetem Kartoffelmaterial mit 35 ml Salpetersäure-Perchlorsäure-Gemisch (40:5 v/v) wurden Kalium, Calcium und Eisen flammenphotometrisch bzw. atomabsorptionsspektralphotometrisch und Phosphor kolorimetrisch nach der Molybdat-Vanadat-Methode (Gericke, 1952) gemessen.

Die *Rohverfärbung* wurde wie folgt bonitiert:

- 1 = sehr starke Verfärbung
- 3 = starke Verfärbung
- 6 = mässige Verfärbung
- 9 = fast keine Verfärbung

Die *Blaufleckigkeit* wurde durch Behandlung mit der Apparatur (Fallstempel) nach

Produkte darstellt, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diesen Vorgang auf verschiedene Art und Weise zu verhindern. Da die Aktivität des Enzyms unterhalb pH 5 stark gehemmt ist, kann man durch Zugabe von Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure usw. (Schick & Klinkowski, 1961) den Vorgang der Rohverfärbung verlangsamen. Durch Zusatz von Ascorbinsäure kann man erreichen, dass die entstandenen p-Chinone sofort wieder zu o-Diphenolen reduziert werden. Nach den Untersuchungen von Täufel und Voigt (1964) wird die Phenolase des Apfels durch Ascorbinsäurekonzentrationen von 4×10^{-4} deutlich gehemmt.

Ein anderer Verfärbungsvorgang tritt ein, wenn man die rohe Kartoffel stärkeren äusseren Einwirkungen wie Druck oder Schlag aussetzt, was häufig bei der mechanisierten Vollernte oder während Transportbewegungen im Lager geschieht. Die äusserlich zwar unbeschädigte Knolle zeigt nach einiger Zeit graue bis blaugraue Flecken in der Rinde. Aus Untersuchungen vieler Autoren kann man folgern, dass dieses Symptom sowohl durch enzymatische als auch rein chemische Reaktionen ausgelöst wird.

Nach Weaver & Hautala (1969) besteht zwischen der sogenannten 'Blaufleckigkeit' der Knollen und der Phenolaseaktivität eine Beziehung. Ingle et al. (1968), die das gleiche Problem an Äpfeln studierten, konnten nur einen Zusammenhang mit dem Gehalt an Phenolen feststellen.

Kiermeier & Rickerl (1955a, b), sowie Hughes & Swain (1962a) isolierten aus gekochten Kartoffeln einen Farbstoff, der sehr wahrscheinlich auch dem Farbkomplex blaufleckiger Kartoffeln entspricht und identifizierten ihn als eine Komplexverbindung aus Chlorogensäure und Fe^{3+} -Ionen. Diese Befunde konnten auch durch in vitro Versuche von Hughes & Swain (1962b) bestätigt werden.

Problemstellung

Der Zweck unserer Untersuchungen war in erster Linie die Gehalte an bestimmten Inhaltsstoffen zu ermitteln, die unserer Ansicht nach hauptsächlich an der Rohverfärbung und der Blaufleckigkeit beteiligt sind. Ferner sollte die Veränderung dieser Substanzen unter verschiedenen Lagerbedingungen studiert werden.

Material und Methoden

Die Proben der verschiedenen Kartoffelsorten wurden aus Versuchen der Bayerischen Landessaatzuchtanstalt Weihenstephan entnommen. Die Düngung der Versuche war für den jeweiligen Standort optimal bemessen.

Die Anbauorte waren:

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| Stegerfeld/Freising | – Lehm, pH 7.3 |
| Edelshausen/Schrobenhausen | – anlehmiger Sand, pH 5.2 |
| Klardorf/Schwandorf | – stark anmooriger Sand, pH 4.7 |

Die Sorten wurden mit einem Vollerntegerät gerodet (nachdem das Kraut abgestorben war), auf ein Quadratmass von 40–52 mm sortiert und eingelagert.

Maas (1966) erzeugt. Die Knollen wurden an zwei Stellen im Nabelbereich, einer im Kronenteil und zwei im Knollenmittelteil geschlagen und 48 h gelagert. Danach wurden die Kartoffeln in Hälften geschnitten und die entstandenen Flecke nach dem Grad der Verfärbung bonitiert, wobei 0 keine Verfärbung und 9 starke Verfärbung bedeutet. Die Gesamtbonitur ergab sich aus fünf Einzelnoten.

Die gewonnenen Analysendaten wurden für jedes Merkmal nach einer zweifaktoriellen Varianzanalyse mit anschließender Varianzkomponentenschätzung ausgewertet (L. Reiner, (1971)); als Faktoren wurden Sorte und Standort berücksichtigt. Hierzu wurden Programme des Instituts für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung der TU München verwendet.¹

Ergebnisse

In den nachfolgenden Tabellen sind jeweils nur einige ganz bestimmte Sorten aufgeführt, um die Streubreite der betreffenden Inhaltsstoffe in Abhängigkeit von Standort und Sorte darzustellen.

Rohverfärbung und Blaufleckigkeit

Die beobachtete *Rohverfärbung* des Knollenfleisches stellt eine sehr starke sortentypische Eigenschaft dar (Tab. 1); daneben ist aber ein gewisser Einfluss des Standortes nicht auszuschließen.

Nach der Varianzanalyse beträgt der Anteil der Sorte an der Gesamtstreuung 60% und kann sehr hoch gesichert werden; der Standort vereinigt nur 16% auf sich mit $S = 90\%$ (Abb.1).

Tabelle 1. Rohverfärbung verschiedener Kartoffelsorten; 1 = sehr starke Verfärbung; 9 = fast keine Verfärbung.

Sorte ¹	Standort ²		
	Freising	Edelshausen	Klardorf
Bintje	8	8½	8½
Clivia	7	6	6½
Cosima	2	6½	4
Maritta	4	6	5½

¹ *Variety - Variété*

² *Site - Origine*

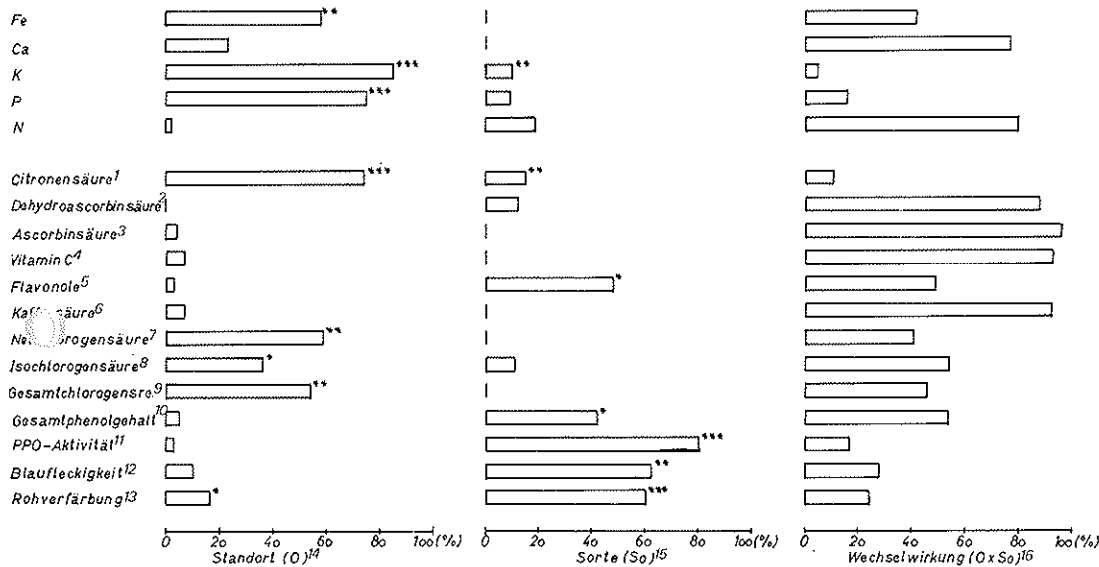
Table 1. Discolouration before cooking in different potato varieties; 1 = very pronounced discolouration; 9 = virtually no discolouration.

Tableau 1. Changement de coloration de pommes de terre crues de diverses variétés; 1 = très forte décoloration; 9 = presque pas de décoloration.

¹ An dieser Stelle sei Herrn Priv. Doz. Dr. L. Reiner besonders gedankt.

EINFLUSS VON SORTE UND STANDORT AUF FÄRBUNG DER KARTOFFEL

Abb. 1. Varianzanteile verschiedener Inhaltsstoffe an der Gesamtstreuung (%) (* = 95%, ** = 99%, *** = 99,9% - statistische Sicherung).



¹ Citric acid - Acide citrique; ² Dehydro-ascorbic acid - Acide déshydroascorbique; ³ Ascorbic acid - Acide ascorbique; ⁴ Vitamin C - Vitamine C; ⁵ Flavonols - Flavonols; ⁶ Caffeic acid - Acide caféique; ⁷ Neochlorogenic acid - Acide néochlorogénique; ⁸ Isochlorogenic acid - Acide isochlorogénique; ⁹ Total chlorogenic acid - Acides chlorogéniques totaux; ¹⁰ Total content of phenolic substances - Matières phénoliques totales; ¹¹ Polyphenoloxidase activity - Activité PPO; ¹² Blackspot - Tache bleue; ¹³ Discolouration before cooking - Variation de coloration 'cru'; ¹⁴ Site - Origine; ¹⁵ Variety - Variété; ¹⁶ Interaction - Action réciproque

Fig. 1. Components of variance of different constituent compounds in relation to total variance (* P = 0.05; ** P = 0.01; *** P = 0.001).

Fig. 1. Part de variance des diverses matières composantes à la dispersion totale (%) (* = 95%; ** = 99%; *** = 99,9% - sécurité statistique).

Die nach Stosseinwirkung entstehende *Blaufleckigkeit* des Knollenfleisches lässt nach unseren Untersuchungen ebenfalls eine starke Sortenempfindlichkeit erkennen (Tab. 2); darüber hinaus ist eine geringe Abhängigkeit vom Standort gegeben.

Diese Bonitierungen werden durch die Varianzanalyse bestätigt: Der Anteil der Sorte an der Gesamtstreuung beträgt 62% mit S = 99%, der des Standortes aber nur 10% mit einer statistischen Sicherheit von S = 90% (Abb. 1). Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit denen von Pätzold & Dambroth (1970) sowie von Fuchs (1971); darnach ist die Beschädigungsempfindlichkeit ein stark an die Sorte gebundenes Merkmal, das auch von ökologischen Faktoren beeinflusst wird.

Im folgenden sollen nun unsere Untersuchungen zu den die Rohverfärbung bzw. Blaufleckigkeit bedingenden Inhaltsstoffen besprochen werden.

Tabelle 2. Blaufleckigkeit verschiedener Kartoffelsorten; 1 = sehr geringe Blaufleckigkeit; 9 = sehr starke Blaufleckigkeit.

Sorte ¹	Standort ²		
	Freising	Edelshausen	Klardorf
Bintje	2	1	3
Irmgard	9	5	8
Lori	4	2	3
Maritta	7	3	4

¹ Variety - Variété² Site - Origine

Tabelle 2. Blackspot in different potato varieties; 1 = very slight blackspot; 9 = very severe blackspot.

Tableau 2. Taches bleues chez diverses variétés de pommes de terre; 1 = très peu de tacheture bleue; 9 = très forte tacheture bleue.

Phenoloxydaseaktivität

Die Phenoloxydase zeigt ein sortentypisches Aktivitätsniveau bei der Umsetzung ihrer nativen Substrate, das gewissen Schwankungen von Standort zu Standort unterworfen ist (Tab. 3).

Aus dem Verhalten der Sorte Clivia könnte dem Standort hinsichtlich der Ausprägung der sortenspezifischen Aktivität eine grössere Bedeutung beigemessen werden, als die varianzanalytische Auswertung sämtlicher untersuchter Sorten zulässt. Tatsächlich ist nämlich der Varianzanteil der Sorte mit 80% sehr hoch gesichert, während auf den Standort nur ein unbedeutender Rest von 3% entfällt (Abb.1).

Tabelle 3. Phenoloxydaseaktivität verschiedener Kartoffelsorten (ΔE bei 500 nm, bezogen auf 20 g Frischmasse).

Sorte ¹	Standort ²		
	Freising	Edelshausen	Klardorf
Bintje	212	255	202
Clivia	264	111	237
Irmgard	490	469	557
Maritta	564	629	651

¹ Variety - Variété² Site - OrigineTable 3. Phenoloxidase activity in different potato varieties (ΔE at 500 nm, determined on 20 g fresh wt).Tableau 3. Activité à la phénoloxydase chez diverses variétés de pommes de terre (ΔE sur 500 nm, rapporté à 20 g de masse fraîche).

Gesamtphenolgehalt

Der Gesamtphenolgehalt beinhaltet alle phenolischen Stoffe, die der Phenoloxydase als Substrate dienen können. In unseren Untersuchungen weisen die Gesamtphenolgehalte zwar eine grosse Streubreite auf (von 6–12 $\mu\text{mol/g TS}$), sind aber primär wohl sorteneigentümlich (Tab. 4).

Auf den Sorteneinfluss entfallen 42% der Gesamtvarianz ($S = 95\%$); aufgrund des hohen Wechselwirkungsteiles (Abb. 1) muss jedoch angenommen werden, dass noch andere unbekannte Einflussgrößen (Witterung, insbesondere Lichtverhältnisse usw.) eine Rolle spielen. Eine Abhängigkeit des Gesamtphenolgehaltes von der Sorte wurde auch von Mondy et al. (1959) an amerikanischen Kartoffeln festgestellt.

Chlorogensäure, Kaffeesäure und Flavonole

Untersuchungen über den Nachweis dieser Stoffe sind schon von vielen Autoren gemacht worden (Baruah & Swain, 1959; Hughes, 1958; Kiermeier & Rickerl, 1955a; Shiroya et al., 1955), jedoch fehlen Arbeiten, die sich mit dem Gehalt dieser Stoffgruppe in verschiedenen Kartoffelsorten und auf unterschiedlichen Standorten beschäftigen.

Aus unseren Untersuchungen an den vorliegenden Kartoffelsorten (Tab. 5) kann ersehen werden, dass geringe quantitative Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten vorliegen; über das gesamte Sortiment betrachtet, schwankt der *Chlorogensäuregehalt* bis zum 12-fachen. Eine ganz entscheidende Rolle dürfte dabei aber auch dem Standort zukommen.

Die Varianzanalyse bestätigt den Einfluss des Standortes bezüglich Gesamtchlorogensäuregehalt mit 54% der Gesamtstreuung und einer statistischen Sicherung $S = 99\%$. Der hohe Anteil der Wechselwirkung (46%) weist noch auf andere Faktoren hin (Abb. 1).

Tabelle 4. Gesamtphenolgehalt verschiedener Kartoffelsorten ($\mu\text{mol/g TS}$, berechnet als Chlorogensäure).

Sorte ¹	Standort ²		
	Freising	Edelshausen	Klardorf
Bintje	6.09	8.32	6.49
Clivia	9.60	11.82	11.82
Irmgard	9.42	8.39	11.99
Maritta	6.96	6.18	6.20

¹ Variety – Variété

² Site – Origine

Table 4. Total content of phenolic substances in different potato varieties ($\mu\text{mol/g dry wt}$, calculated as chlorogenic acid).

Tableau 4. Teneur en phénols totaux de diverses variétés de pommes de terre ($\mu\text{mol/g}$ de matière sèche, calculé comme acide chlorogénique).

Die Gehalte der einzelnen Sorten an *Kaffeensäure* (Tab. 6) lassen zwar einen deutlichen Standorteinfluss erkennen; nach der mathematisch-statistischen Auswertung entfällt darauf aber nur ein nicht gesicherter Varianzanteil von 7%, während 93% der Varianz auf die Wechselwirkung treffen.

Auch reagieren die untersuchten Sorten auf den verschiedenen Standorten sehr unterschiedlich hinsichtlich des Kaffeensäuregehaltes d.h. sie sind ökologisch gesehen sehr eng begrenzt.

Ein vollkommen anderes Bild ergibt sich für die *Flavonole* (Tab. 7), die sehr viel eher ein sortentypisches Merkmal darstellen (vergleiche Bintje und Irmgard). Nach der Varianzanalyse (Abb. 1) kann der Sorteneinfluss mit einem Streuungsanteil von 48% statistisch gesichert werden, der Standort dagegen (mit 3%) überhaupt nicht. Der hohe Anteil der Wechselwirkung deutet auf andere noch unbekannt Abhängigkeiten hin.

Tabelle 5. Chlorogensäuregehalt verschiedener Kartoffelsorten ($\mu\text{mol/g TS}$).

Sorte ¹	Standort ²		
	Freising	Edelshausen	Klardorf
Bintje	0.27	0.57	0.87
Irmgard	0.27	0.91	1.32
Lori	0.14	1.10	1.00
Maritta	0.47	1.08	0.71

¹ Variety - Variété

² Site - Origine

Table 5. Chlorogenic acid content of different potato varieties ($\mu\text{mol/g dry wt}$).

Tableau 5. Teneur en acide chlorogénique de diverses variétés de pommes de terre ($\mu\text{mol/g}$ de matière sèche).

Tabelle 6. Kaffeensäuregehalt verschiedener Kartoffelsorten ($\mu\text{mol/g TS}$).

Sorte ¹	Standort ²		
	Freising	Edelshausen	Klardorf
Bintje	2.28	0.53	1.19
Irmgard	2.09	0.65	0.67
Lori	2.30	1.61	0.63
Maritta	2.26	1.23	0.89

¹ Variety - Variété

² Site - Origine

Table 6. Caffeic acid content of different potato varieties ($\mu\text{mol/g dry wt}$).

Tableau 6. Teneur en acide caféique de diverses variétés de pommes de terre ($\mu\text{mol/g}$ de matière sèche).

EINFLUSS VON SORTE UND STANDORT AUF FÄRBUNG DER KARTOFFEL

Tabelle 7. Flavonolgehalt verschiedener Kartoffelsorten (mg/100 g TS).

Sorte ¹	Standort ²		
	Freising	Edelshausen	Klardorf
Bintje	7.41	6.12	12.05
Irmgard	16.58	14.92	16.52
Lori	5.01	3.92	9.30
Maritta	6.66	12.87	12.35

¹ Variety – Variété

² Site – Origine

Table 7. Flavonol content of different potato varieties (mg/100g dry wt).

Tableau 7. Teneur en flavonole de diverses variétés de pommes de terre (mg/100 g de matière sèche).

Die Schwankungsbreite des *Vitamin-C-Gehaltes* (24–101 mg/100 g TS), sowie des *Ascorbinsäure-* (19–50 mg/100 g TS) und *Dehydroascorbinsäuregehaltes* (2–57 mg/100 g TS) des untersuchten Sortiments ist beträchtlich.

Die Varianzanalyse führt zu dem Ergebnis, dass für keine der drei untersuchten Größen eine Abhängigkeit von Sorte oder Standort statistisch abzusichern ist. Der hohe Wechselwirkungsanteil spricht eher dafür, dass diese Sorten auf die jeweiligen ökologischen Bedingungen sehr unterschiedlich ansprechen (Abb. 1).

Citronensäure

Der Citronensäure kommt nach Hughes & Swain (1962b) beim sogenannten 'Schwarz-kochen' der Kartoffel eine besondere Rolle zu, da sie die Komplexbildung der Chlorogensäure mit F^{3+} -Ionen verhindert. Citronensäure ist nämlich in der Lage, mit Eisen einen stärkeren farblosen Komplex zu bilden, als die Chlorogensäure.

Unterstellt man, dass der Eisen-Chlorogensäure-Komplex sich auch bei der Blaufleckigkeit bildet, so könnte ein grösserer Gehalt an Citronensäure das Verfärben der Knollen verhindern bzw. abschwächen, sofern jene nicht durch andere Ionen wie Ca und Mg komplexiert ist (Hughes & Swain, 1962).

Von Standort zu Standort können beachtliche Unterschiede im Citronensäuregehalt auftreten (Tab. 8). So zeigt z.B. die Sorte Bintje in Edelshausen gegenüber Klardorf eine Erhöhung um 73%, die Sorte Irmgard um 53%. Offenbar ist ein gewisses sorteneigentümliches Niveau gegeben.

Nach der Varianzanalyse (Abb. 1) entfallen 74% der Gesamtstreuung auf den Faktor Standort, der mit $S = 99.9\%$ gesichert ist. Die Sorte vereinigt 14% der Varianz auf sich und kann statistisch noch hoch gesichert werden. Dem Standort kommt also im Hinblick auf die sortentypische Ausprägung des Citronensäuregehaltes ein über-ragender Einfluss zu.

Tabelle 8. Citronensäuregehalt verschiedener Kartoffelsorten ($\mu\text{mol/g TS}$).

Sorte ¹	Standort ²		
	Freising	Edeishausen	Klardorf
Bintje	131	222	128
Clivia	160	181	137
Irmgard	129	182	108
Maritta	176	230	167

¹ Variety - Variété² Site - OrigineTable 8. Citric acid content of different potato varieties ($\mu\text{mol/g dry wt}$).Tableau 8. Teneur en acide citrique de diverses variétés de pommes de terre ($\mu\text{mol/g}$ ce matière sèche).

Mineralstoffe

Die Stickstoffgehalte (1.18–1.92 % i. TS) der einzelnen Sorten sind auf den drei Standorten sehr unterschiedlich, die Varianzanteile von Standort und Sorte sind aber sehr gering (Abb. 1), d.h. das geprüfte Sortiment besteht aus Sorten, die bezüglich des Aneignungsvermögens für Stickstoff eine begrenzte ökologische Streubreite besitzen.

Bei den Mineralstoffen Phosphor (0.176–0.396 % i. TS), Kalium (463–783 $\mu\text{mol/g TS}$) und Eisen (4–14 $\mu\text{mol/g TS}$) sind dagegen die Anteile des Standortes an der Gesamtvarianz sehr hoch, nämlich 78 %, 85 % bzw. 58 % und können mit $S = 99.9\%$, 99.9 % bzw. 99 % gesichert werden (Abb. 1). Die Unterschiede der Sorten sind somit fast ausschliesslich durch das Nährstoffangebot des Standortes bedingt.

Ähnliche Verhältnisse findet man für Calcium (114–200 $\mu\text{mol/g TS}$); der Varianzanteil des Standortes kann mit $S = 90\%$ gesichert werden.

Diskussion

Es wurde schon darauf hingewiesen (Amberger & Schaller, 1973), dass durch die Anwendung der zweifaktoriellen Varianzanalyse nur die Einflussgrössen Standort und Sorte berücksichtigt werden können. Der Standort stellt aber seinerseits einer sehr komplexe Grösse dar, in der alle während des gesamten Versuchsablaufes relevanten Umweltfaktoren enthalten sind, wie Wasserführung und Nährstoffdynamik des Bodens, Disposition der Pflanze, Lichteinfluss, Niederschläge nach Menge und Verteilung usw. Diese enge Beziehung zwischen Pflanze und Umwelt äussert sich deutlich in den parallelen standortabhängigen Verhalten von Kalium und Citronensäure in der Knolle. Ausschlaggebend dafür dürfte wohl das unterschiedliche K-Aneignungsvermögen der Kartoffel auf verschiedenen Böden sein, in dem Masse in dem der K-Gehalt der Pflanze steigt, kommt es im Sinne des elektrostatischen Ausgleichs zu einer verstärkten Bildung von organischen Säuren.

Noch mehr treffen diese Feststellungen für die Gruppe der 'sekundären' Inhaltsstoffe zu, deren Biosynthese in starkem Masse umweltabhängig ist (Yoshida & Shimokoriyama, 1965; Young et al. 1966; Attridge & Smith, 1967). Die von uns festgestellte sehr starke Abhängigkeit der Chlorogensäure vom Standort könnte dafür als Beispiel dienen. Andere Inhaltsstoffe wie die Kaffeesäure reagieren hingegen weder auf Standort noch auf Sorte; fast die gesamte Varianz liegt in der Wechelswirkung, d.h. es sind Faktoren wirksam, die von uns nicht erfasst werden konnten.

Die Rohverfärbung konnte als ein in der Hauptsache sortentypisches Merkmal ermittelt werden mit statistisch noch sicherbarem Standorteinfluss (Abb. 1). Die für diese Enzymreaktion in der Pflanze vorliegenden nativen Substrate (Chlorogensäure, Kaffeesäure) werden nämlich standortabhängig gebildet.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, wie stark der Einfluss der Umwelt auf die Bildung dieser Stoffe ist.

Summary

Influence of variety and site on the potato compounds involved in enzymatic discolouration

The potato varieties Bintje, Clivia, Cosina and Maritta were grown under different field conditions and those component substances involved in tuber discolouration – discolouration before cooking and black spot – investigated. The data relating to each criterion were evaluated by means of bifactorial analysis of variance and determination of the associated components of variance, taking into consideration the extent of the effect of site and variety.

Discolouration before cooking and blackspot were, above all, determined by variety. In the case of discolouration before cooking alone was there also a significant effect of site ($P = 0.05$).

The component substances directly or indirectly involved in the appearance of discolouration can be separated into four groups on the

basis of the causes of variation:

1. Variety alone: significantly influenced polyphenolase activity ($P = 0.001$) and total content of phenolic substances and flavonols ($P = 0.05$).
2. Site alone: significantly influenced total chlorogenic, neochlorogenic and isochlorogenic acids; phosphorus and iron content ($P = 0.001$ or 0.01 with the exception of isochlorogenic acid).
3. Variety *and* site: significantly influenced citric acid ($P = 0.01$) and potassium content ($P = 0.001$).
4. Properties not influenced by either factor: ascorbic acid, dehydro-ascorbic acid, caffeic acid, calcium and nitrogen content. These groups of compounds do not appear to react uniformly to ecological variations.

Résumé

Influence de la variété et de l'origine sur les composants de la pomme de terre participant aux changements de couleur enzymatique

Les variétés de pomme de terre Bintje, Clivia, Cosima et Maritta ont été cultivées dans différentes conditions de 'milieu' et les matières participant aux changements de couleur – variation de couleur à l'état cru et taches – ont été recherchées. Les résultats ont été classés

sivant des caractères particuliers, soumis à l'analyse de la variance bifactorielle et à l'évaluation des composants de la variance en fonction de l'importance de l'influence du milieu et de la variété. Les caractères de changement de coloration crue et de taches bleues sont en premier

lieu déterminés par la variété. Pour le seul changement de couleur à l'état cru, il apparaît en outre aussi une influence statistiquement certaine du milieu, $S = 95\%$ (fig. 1).

Les matières composantes participant indirectement ou directement aux manifestations de changement de couleur peuvent sur la base des causes de dispersion être classées en quatre groupes:

1. action de la variété seule, interviennent ici: activité de la polyphénoloxylase (variance $S = 99,9\%$); teneur en phénols totaux et flavonole (variance $S = 95\%$) (fig. 1);
2. action du milieu seul, ici interviennent: acides chlorogéniques totaux - neochlorogéni-

que - et isochlorogénique, teneur en phosphore et au fer (à l'exception de l'acide isochlorogénique, toutes les parties de dispersion sont certifiables respectivement avec $S = 99\%$ et $99,9\%$) (fig. 1);

3. action de la variété et du milieu; ici interviennent: la teneur en acide citrique et la teneur en potassium (avec répartition de la variance respectivement de $S = 99\%$ et $99,9\%$) (fig. 1);
4. aucune influence de l'un et l'autre facteur, ceci vaut pour: acide ascorbique, acide déshydroascorbique, acide caféique, teneur en calcium et en azote. Ces groupes de substances ne paraissent pas réagir de la même manière aux modifications écologiques.

Literatur

- Abukharma, D. A. & H. W. Woolhouse, 1966. The preparation and properties of o-diphenol: oxygen oxidoreductase from potato tubers. *New Phytol.* 65: 477-487.
- Alberghina, F. A. M., 1964. Chlorogenic acid oxidase from potato tuber slices: partial purification and properties. *Phytochemistry* 3: 65.
- Amberger, A. & K. Schaller, 1973. Wertgebende Inhaltsstoffe verschiedener Kartoffelsorten im Hinblick auf ihre Verarbeitung zu Edelerzeugnissen. II. Mitteilung: Der Einfluss von Sorte und Standort auf die an der 'Maillard-Reaktion' beteiligten Inhaltsstoffe. *Z. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 2: 107-111.
- Attridge, T. H. & H. Smith, 1967. An phytochrome-mediated increase in the level of phenylalanine ammonia-lyase activity in the terminal buds of *Pisum sativum*. *Biochem. biophys. Acta* 148: 805-807.
- Baruah, P. & T. Swain, 1959. The action of potato phenolase on flavonoid compounds. *J. Sci. Fd Agric.* 10: 125-129.
- Clark, W. L., Mondy, N., Bederosian, K., Ferrari, R. A. & Michon, C. A., 1957. Polyphenolic content and enzymatic activity of two varieties of potatoes. I. Preliminary report. *Fd Technol.* 11: 297-301.
- Fuchs, G., 1971. Dissertation, TU München.
- Gericke, S., 1952. Die colorimetrische Phosphorsäurebestimmung mit Ammonium-Vanadat-Molybdat und ihre Anwendung in der Pflanzenanalyse. *Z. PflErnähr., Düng., Bodenk.* 59: 235-244.
- Gregory, R. P. F. & D. S. Bendall, 1966. Tea leaf polyphenoloxidase. *Biochem. J.* 101: 569.
- Häusermann, M. & H. Brandenberger, 1961. Über phenolische Pflanzeninhaltsstoffe. IV. Mitteilung: Spektrophotometrische Bestimmungsmethode für Chlorogensäuren und ihre Anwendung auf pflanzliche Extrakte. *Z. LebensmUnters. u. -Forsch.* 115: 516-527.
- Harel, E., A. M. Mayer, & Y. Shain, 1964. Catechol oxidases from apples, their properties, subcellular location and inhibition. *Physiologia Pl.* 7: 921-930.
- Hughes, J. C., 1958. Chlorogenic acid in the potato. *Chem. Ind.* 22: 214-215.
- Hughes, J. C. & T. Swain, 1962a. After-cooking blackening in potatoes. I. Introduction and analytical methods. *J. Sci. Fd Agric.* 13: 224-229.
- Hughes, J. C. & T. Swain, 1962b. After-cooking blackening in potatoes. III. Examination of the interaction of factors by in vitro experiments. *J. Sci. Fd Agric.* 13: 358-363.
- Ingle, M. & Hyde, J. F., 1968. The effect of bruising on discoloration and concentration of phenolic compounds in apple tissue. *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 93: 738-745.
- Kiermeier, F. & E. Rickerl, 1955a. Über die Ursachen der Verfärbung gedämpfter Kartoffeln. I. Mitteilung: Der Einfluss phenolischer Körper. *Z. LebensmUnters. u. -Forsch.* 100: 441-449.
- Kiermeier, F. & E. Rickerl, 1955b. Über die Ursachen der Verfärbung gedämpfter Kartoffeln. II. Mitteilung: Der Einfluss des Eisens. *Z. LebensmUnters. u. -Forsch.* 102: 330-337.

EINFLUSS VON SORTE UND STANDORT AUF FÄRBUNG DER KARTOFFEL

- Kjeldahl, J., 1951. Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik, Bd. 3. Neumann-Verlag, Radebeul und Berlin.
- Maas, E. F., 1966. A simple method for bruising of potato tubers. *Am. Potato J.* 43: 424-426.
- MacDonald, R. E. & W. E. Waterbury, 1959. Colorimetric estimation of citric acid. *Nature*, Lond. 184 (Suppl.) 988-989.
- Mayer, A. M. & J. Friend, 1960. Localisation and nature of phenolase in sugar beet leaves. *Nature*, Lond. 185: 464.
- Mondy, N. J., B. P. Klein & L. Irvin, 1959. Polyphenolic content and enzymatic activity of two varieties of potatoes as affected by maturity and storage. *Fd Technol.* 13 (Suppl.) 25.
- Pätzold, C. & R. Dambroth, 1970. *Z. Acker- u. PflBau* 132: 281-294.
- Palmer, J. K., 1963. Banana polyphenoloxidase. Preparation and properties. *Pl. Physiol.* 38: 508.
- Patil, S. S. & M. Zucker, 1965. Potato phenolases. Purification and properties. *J. Biol. Chem.* 240: 3938.
- Reiner, L., 1971. Habilitationsschrift TU München.
- Robb, D. A., T. Swain & L. W. Mapson, 1966. On the heterogeneity of the tyrosinase of broad bean *Vicia faba*. *Phytochemistry* 5: 665.
- Schaller, K., 1972. Zur Bestimmung der Polyphenoloxylaseaktivität in Kartoffelknollen. *Z. Lebensm. Unters. u. -Forsch.* 150: 211-216.
- Schick, R. & M. Klinkowski, 1961. Die Kartoffel. Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin.
- Seybold, A. & H. Mehner, 1948. Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Springer Verlag, Heidelberg.
- Shiroya, M., T. Shiroya & S. Hattori, 1955. Studies on the browning and blackening of plant tissues. IV. Chlorogenic acid in the leaves of *Nicotiana tabacum*. *Physiologia Pl.* 8: 594-605.
- Swain, T. & W. E. Hillis, 1959. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. The quantitative analysis of phenolic constituents. *J. Sci. Fd Agric.* 10: 63-68.
- Täufel, K. & Voigt, J., 1964. Zur inhibierenden Wirkung von Ascorbinsäure gegenüber der Polyphenoloxylase des Apfels. *Z. Lebensm. Unters. u. -Forsch.* 126: 19-24.
- Weaver, M. L. & Hautala, E., 1969. Studies on phenolase and internal discoloration (blackspot) in Russet Burbank potatoes. *Am. Potato J.* 46: 259-267.
- Yoshida, S. & M. Shimokoriyama, 1965. Studies on phenylalanine deaminase in buckwheat plant. *Bot. Mag.* 78: 14-19.
- Young, M. R., G. H. N. Towers & A. C. Neish, 1966. Taxonomic distribution of ammonia-lyases for L-phenylalanine and L-tyrosine in relation to lignification. *Canad. J. Bot.* 44: 341-349.