

Potato Res. 15 (1972) 12-23

Über Wechselwirkungen zwischen Zuckern und Aminosäuren bei der Ausbildung der Chipsfarbe

A. WÜNSCH und K. SCHALLER

Institut für Pflanzenernährung der TU München-Weihenstephan, Bundesrepublik Deutschland

Abschluß des Manuskriptes: 6. Juli 1971

Summary, Résumé p. 22

Zusammenfassung

Drei Kartoffelsorten (*Bintje*, *Irmgard* und *Saturna*), nach ihrem Gehalt an reduzierenden Zuckern zur Verarbeitung zu Chips geeignet, erbrachten beim Backen ein recht unterschiedliches Produkt.

Es wurden die löslichen Zucker Glucose, Fructose und Saccharose, sowie die freien Aminosäuren sowohl in der Gesamtknolle wie auch in den einzelnen Knollenpartien analysiert. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß nicht nur die reduzierenden Zucker, sondern auch die Saccharose und einige freie Aminosäuren wie Tyrosin und Prolin für die Ausbildung der Chipsfarbe verantwortlich sind.

Neben der in der Kartoffeltechnologie bekannten enzymatischen Verfärbung der rohen Kartoffel, spielt die schlechthin als 'Maillard-Reaktion' bezeichnete Bräunung fritrierter Kartoffelerzeugnisse eine große Rolle, da das Endprodukt einer technologischen Kette in seiner Qualität nicht unerheblich beeinflusst werden kann.

Die bei diesen Prozessen ablaufende Reaktion kann als eine Carbonyl-Amino-Reaktion bezeichnet werden, also eine Reaktion zwischen reduzierenden Zuckern bzw. anderen Aldehyden und Ketonen mit Aminen, Aminosäuren, Peptiden und Proteinen. Hodge (1953) schlägt aufgrund von Modellversuchen folgendes Reaktionsschema vor:

1. Zucker-Amin-Kondensation mit nachfolgender Amadori-Umlagerung,
2. Zucker- und Aminosäureabbau, Aldolkondensation und
3. Aldehyd-Amin-Polymerisation.

Das Ergebnis ist ein braun gefärbtes Produkt. Diese These wurde durch die Isolierung verschiedener Aminosäuren-Zucker-Reaktionsprodukte aus Aprikosenpüree durch A. Anet und Th. Reynolds (1957) gestützt. Desgleichen stellten Fitzpatrick et al. (1965) fest, daß beim Backen von Chips ein Verlust von 67% reduzierender Zucker von einem gleichzeitigen Verschwinden von 52% löslicher Aminosäuren und Amide begleitet ist.

Die Verfärbung der Kartoffelchips im Backprozeß ist eng mit dem Vorhandensein von Zuckern und Aminosäuren verbunden. Nach der vorherrschenden Meinung sind die reduzierenden Zucker dabei die limitierende Größe.

In der vorliegenden Arbeit soll der Frage nachgegangen werden, in welchem Ausmaß an der Verfärbung von Kartoffelchips bestimmte Zucker und Aminosäuren be-

WIRKUNGEN VON ZUCKERN UND AMINOSÄUREN AUF CHIPSFARBE

teilt sind. Für die Untersuchungen wurden die Kartoffelsorten *Irmgard*, *Bintje* und *Saturna* bzw. die daraus hergestellten Chips verwendet. Trotz Zuckergehalten von 0,1-0,2% (nach dem Dextrocheck-Test) im Rohprodukt, die nach der Meinung der Technologen die Gewähr für einwandfreie Chips sein müßten, war aber das Fertigprodukt in der Farbe recht unterschiedlich (Abb. 1). Die Chips weisen die folgenden äußeren Merkmale und Verarbeitungsdaten auf:

Bintje: Uneinheitliche Farbe, mittelbraune Verfärbung des Gefäßbündelringes, teilweise auch des Markanteils; Farbverstärkung zum Nabelende hin.

Rohprodukt: 14 Tage gelagert (10-20°C) - Verarbeitung 5.10.70 - red. Zucker 0,2% i.TS.

Irmgard: Uneinheitliche Farbe, Braunverfärbung besonders ausgeprägt im Gefäßbündelring, weniger im Mark.

Abb. 1. Färbung von Kartoffelchips verschiedener Kartoffelsorten (gleiche Behandlung).

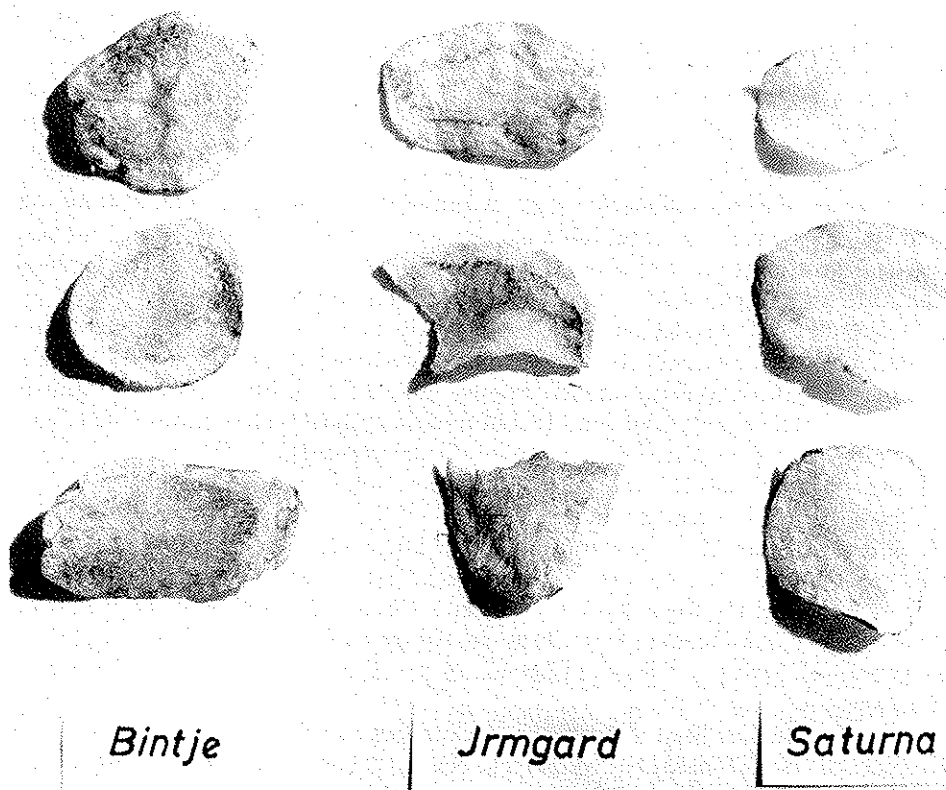


Fig. 1. Coloration of potato chips from different varieties (under like treatment).

Fig. 1. Coloration de chips de différentes variétés de Pomme de terre (préparation identique).

Rohprodukt: 1 Tag gelagert (10–12°C) – Verarbeitung 24.9.70 – red. Zucker 0,1 % i.TS.

Saturna: Einwandfreier Chip.

Rohprodukt: 3 Tage gelagert (10–12°C) – Verarbeitung 24.9.70 – red. Zucker 0,1 % i.TS.

Material und Methoden

Zur Untersuchung gelangte jeweils eine Probe aus der gesamten Knolle sowie von gewissen Zonen. Die Knollen wurden zu diesem Zweck aufgeteilt in Schale bis Gefäßbündel, Gefäßbündelzone und Markanteil, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und durch Gefriertrocknung entwässert.

Die Extraktion der freien Zucker erfolgte nach der von A. Wunsch (1964) beschriebenen Methode mit fallenden Äthanolkonzentrationen und nachfolgender enzymatischer Bestimmung von Glucose, Fructose und Saccharose in den Extrakten nach H. J. Bergmeyer (1962).

Die löslichen Aminosäuren wurden nach einer von K. Schaller (1971) erarbeiteten Methode extrahiert und in einem Aminosäure-Analysator der Fa. Biocal, BC 200 nach dem Dreipufferverfahren bestimmt.

Die statistische Verrechnung der Analyseergebnisse erfolgte in der elektronischen Rechenanlage des Instituts für Plasmaphysik, Garching, auf einer IBM 360/91.

Es wurde eine Faktorenanalyse nach der Hauptachsenmethode (Überla, 1968) sowie eine aufbauende multiple Regressionsanalyse durchgeführt. In der Faktorenanalyse wird eine größere Anzahl beobachteter Merkmale auf eine kleinere Anzahl voneinander unabhängiger Einflußgrößen (Faktoren) reduziert und diejenigen Merkmale zusammengefaßt, welche untereinander eng korrelieren¹.

Ergebnisse und Diskussion

1. Glucose, Fructose und Saccharose

Die kartoffelverarbeitende Industrie fordert heute für das Rohmaterial zur Chipsherstellung einen Gehalt an reduzierenden Zuckern von höchstens 0,25–0,30% in der Frischsubstanz oder (bei Unterstellung von durchschnittlich 20% Knollentrocken substanz) 1–1,2% red. Zucker i.TS. Dies bedeutet, daß Chips nur aus Kartoffeln hergestellt werden können, deren Gehalt an red. Zuckern in der Trockenmasse im Bereich von 55–60 µmol/l g TS liegt.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß *Bintje* an der oberen Grenze des erwünschten Zuckergehaltes liegt, *Irmgard* und *Saturna* dagegen gut zur Verarbeitung geeignet wären. Bemerkenswert ist, daß in allen Fällen der Glucosegehalt höher ist als der Fructosegehalt.

¹ An dieser Stelle sei Herrn Dr. Reiner, Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung, TU München, für die Bereitstellung der Programme gedankt.

WIRKUNGEN VON ZUCKERN UND AMINOSÄUREN AUF CHIPSFARBE

Tabelle 1. Zuckergehalte von Kartoffelknollen der Sorten *Bintje*, *Irmgard* und *Saturna*.

Sorte ¹	Zuckergehalt ($\mu\text{mol/g TS}$) ²			
	reduz. Zucker ³	Glucose	Fructose	Saccharose
<i>Bintje</i>	70,48	42,73	27,75	27,46
<i>Irmgard</i>	45,50	26,08	19,42	2,04
<i>Saturna</i>	32,19	18,87	13,32	2,04

¹ Variety – Variété

² Sugar content ($\mu\text{mol/g d.m.}$) – Teneur en sucres ($\mu\text{mol/g mat. sèche}$)

Table 1. Sugar content of potato tubers of the varieties *Bintje*, *Irmgard* and *Saturna*.

Tableau 1. Teneur en sucres de tubercules de Pomme de terre des variétés *Bintje*, *Irmgard* et *Saturna*.

Das Ausbacken der Chips von diesen Sorten ergab Produkte von unterschiedlicher Farbqualität (siehe Abb. 1).

Daraus schließen wir, daß die Gehalte an reduzierenden Zuckern nicht allein für die Ausbildung einer guten Chipsqualität ausschlaggebend sind, sondern möglicherweise ihre lokale Verteilung in verschiedenen Partien der Knolle von Bedeutung sind (Tabelle 2). Auffallend ist die Anreicherung der direkt reduzierenden Zucker in der Gefäßbündelzone. Während diese im Falle von *Bintje* und *Irmgard* allgemein sehr hoch liegen, zeigt *Saturna* die geringsten Zuckerwerte. Die Abnahme zum Mark hin ist je nach Sorte verschieden stark ausgeprägt. Ein ähnliches Verhalten kann auch für Glucose und Fructose allein beobachtet werden.

Die Saccharose folgt keinem einheitlichen Trend. Der Quotient aus der Summe der

Tabelle 2. Verteilung verschiedener Zucker innerhalb der Kartoffelknolle ($\mu\text{mol/g TS}$).

Sorte ¹	Gewebeanteil ²	Glucose	Fructose	reduz. Zucker ³	Saccharose	Verh. red. Z./Sacch. ⁴
<i>Bintje</i>	Schale bis Gefäßbündel ⁵	24,42	17,20	41,62	23,95	1,7
	Gefäßbündelzone ⁶	31,08	19,42	50,50	18,98	2,7
	Mark ⁷	14,98	14,43	29,41	26,29	1,1
<i>Irmgard</i>	Schale bis Gefäßbündel	17,76	13,87	31,63	21,61	1,5
	Gefäßbündelzone	31,63	22,75	54,38	21,61	2,5
	Mark	24,42	19,98	44,40	15,77	2,8
<i>Saturna</i>	Schale bis Gefäßbündel	9,99	7,77	17,76	17,23	1,0
	Gefäßbündelzone	11,10	8,88	19,98	29,95	0,7
	Mark	6,10	4,99	11,09	18,69	0,6

¹ Variety – Variété

² Zone of tuber – Partie de tissu

³ Red. sugar – Sucres réducteurs

⁴ Ratio red. sugar/sacch. – Rapport sucre réd./saccharose

⁵ Skin to vascular ring – peau jusqu'à la zone vasculaire

⁶ Vascular zone – Zone vasculaire

⁷ Medulla – Moëlle

Table 2. Distribution of different sugars within the potato tuber ($\mu\text{mol/g d.m.}$).

Tableau 2. Répartition des différents sucres dans le tubercule de Pomme de terre ($\mu\text{mol/g mat. sèche}$).

reduzierenden Zucker und der Saccharose $((Fr + G)/Sa)$ läßt Zusammenhänge für Chipsqualität erkennen. In den Gewebepartien der Sorte *Saturna* (beste Chips!) beträgt er nämlich 1,0 oder weniger, während er für alle Knollenbereiche von *Bintje* und *Irmgard* größer 1,0 bis 2,8 ist.

Interessant erscheint uns, daß die Sorte mit der stärksten Verfärbung im Mark (*Bintje*) dort nicht den höchsten Zuckergehalt aufweist. Außerdem ist dieser in der Gefäßbündelzone der Sorten *Bintje* und *Irmgard* (51 bzw. 54) nicht so hoch, daß damit die stärkere Verfärbung in der Sorte *Irmgard* erklärt werden könnte. Daraus schließen wir, daß neben den Zuckern auch noch andere Substanzen für die beobachteten Verfärbungen mit verantwortlich sein müssen. Aus dem Ablauf der Bräunungsreaktion bot sich die Untersuchung auf Aminosäuren nach Art, Menge und Verteilung an.

2. Aminosäuren

Die löslichen Aminosäuren wurden in der Kartoffeltechnologie bisher summarisch behandelt. Nach der allgemeinen Auffassung sind sie stets im Überschuß vorhanden, und zwar meist 4-5fach gegenüber Zuckern; also bräuchte ihnen im Hinblick auf die Verfärbung beim Backprozeß keine weitere Beachtung geschenkt zu werden. (O. Smith, 1968). Daß jedoch auch innerhalb der einzelnen Sorten beachtliche Unterschiede bestehen und zwar sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht zeigt Tabelle 3. So schwankt der Gehalt an Gesamtaminosäuren von 134-283 μmol ; das entspricht einer Schwankungsbreite von über 100%. Aber auch einzelne Aminosäuren wie z.B. Serin, Tyrosin und Arginin sind sehr unterschiedlich vertreten.

Für die Verteilung der Aminosäuren in den einzelnen Zonen der Knolle ergibt sich folgendes Bild (Tabelle 4). Mit Ausnahme der Sorte *Saturna* ist von den äußeren Partien zum Mark hin eine Zunahme an löslichen Aminosäuren zu verzeichnen. Häufig kommen Steigerungen um mehr als 100% vor (z.B. Serin, Arginin, Tyrosin), wohingegen andere Aminosäuren kaum verändert sind (z.B. Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin, Leucin).

3. Farbqualität

Die aus den einzelnen Sorten hergestellten Chips wurden zunächst insgesamt aufgrund ihrer Farbentwicklung beim Backen mit einer Note bonitiert (1 = hell, goldgelb - 10 = dunkel, unansehnlich). Nach demselben Schema wurden dann die einzelnen Knollenbereiche bewertet (Tabelle 5). Generell ist die Verfärbung der Zone Schale bis Gefäßbündel in allen Fällen sehr gering. Die Gesamtbonitierung wird demnach bestimmt durch eine verschieden starke Verfärbung von Gefäßbündelzone oder Mark (*Irmgard*) bzw. beiden zusammen (*Bintje*). Die Sorte *Saturna* weist eine sehr ausgeglichene Farbtiefe in allen Bereichen auf.

4. Statistische Verrechnung

Mit Hilfe der nach der Hauptachsenmethode durchgeführten Faktorenanalyse konnten die 27 untersuchten Merkmale auf 10 verursachende Faktoren (Spalten I-X) reduziert werden (Tabelle 6). In den Spalten I-X finden sich die sog. Faktorladungen,

WIRKUNGEN VON ZUCKERN¹ UND AMINOSÄUREN AUF CHIPSFARBE

Tabelle 3. Freie Aminosäuren (AS) in der Kartoffelknolle ($\mu\text{mol/g TS}$).

	<i>Bintje</i>	<i>Irmgard</i>	<i>Saturna</i>
Asparaginsäure ¹	18,34	17,75	11,94
Threonin	29,38	32,10	6,08
Serin	109,54	115,40	52,13
Glutaminsäure ²	27,55	28,93	18,35
Prolin	0,05	0,01	0,02
Glycozell	2,49	2,10	0,77
Alanin	4,72	3,53	1,11
Valin	11,16	13,18	6,27
Methionin	4,41	4,26	2,30
Osoleucin	4,99	3,69	2,63
Leucin	2,84	3,65	2,18
Tyrosin	3,19	6,53	4,30
Phenylalanin	2,36	0,01	0,01
γ -Aminobuttersäure ³	24,95	24,61	11,30
Lysin	3,48	4,53	2,65
Histidin	7,67	7,95	5,19
Arginin	10,05	14,84	6,47
Σ freie AS ⁴	264,12	283,05	133,67
Σ saure + neutrale AS ⁵	242,92	255,73	119,36
Σ basische AS ⁶	21,20	27,32	14,31
Verh. $\frac{\text{saure} + \text{neutrale AS}^7}{\text{basische AS}}$	11,45	9,36	8,34

¹ *Aspartic acid – Acide aspartique* ⁴ *Free amino acids – acides aminés libres*
² *Glutamic acid – Acide glutamique* ⁵ *acid + neutral amino acids – acides aminés à fonction acide + ac. aminés à fonction neutre*
³ *γ -Amino butyric acid – γ -Acide aminobutyrique* ⁶ *basic amino acids – acides aminés à fonction basique*

⁷ $\text{ratio} \frac{\text{acid} + \text{neutral amino acids}}{\text{basic amino acids}} = \text{rapport} \frac{\text{ac.am. à fonction ac.} + \text{ac.am. à fonction neutre}}{\text{ac.am. à fonction basique}}$

Table 3. Free amino acids (aa) in the potato tuber ($\mu\text{mol/g d.m.}$).

Tableau 3. Acides aminés libres (ac. am.) dans le tubercule de Pomme de terre ($\mu\text{mol/g mat. sèche}$).

die als Korrelationskoeffizienten eines bestimmten Verursachungsfaktors mit dem betreffenden Merkmal anzusehen sind. Aus Gründen der Anschaulichkeit wurden die Korrelationskoeffizienten als Bestimmtheitsmaße angegeben ($r^2 \times 100$). Demnach findet man die Bonitur der Verfärbung in den Faktoren I, II, V und VI. Die Ladung des Faktors I in bezug auf die Verfärbung beträgt 8%. Dieser Faktor beinhaltet sämtliche Aminosäuren. Im Faktor II beträgt die Ladung der Bonitur 34%, und steht in enger Beziehung zur Glucose (99%), Fructose (92%), den reduzierenden Zucker (98%) und dem Prolin (39%). Bezüglich der Verfärbung beträgt die Ladung des Faktors VI 54%, die des Tyrosins 17%. Die Kommunalität der Verfärbung in den Faktoren I, II und VI beträgt 96%. Das bedeutet, daß die Verfärbung mit den Größen in engster

Tabelle 4. Verteilung der freien Aminosäuren innerhalb der Kartoffelknolle ($\mu\text{mol/g TS}$).

	Bintje			Irmgard			Saturna		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Asparaginsäure ¹	17,40	16,07	21,99	15,88	14,06	18,56	14,34	12,35	17,48
Threonin	10,32	18,19	72,24	8,36	13,83	54,03	5,42	7,00	18,67
Serin	93,24	82,07	176,48	67,45	62,30	173,55	68,36	39,00	104,29
Glutaminsäure ²	26,21	25,44	34,92	21,78	20,94	27,76	20,02	20,21	23,04
Prolin	0,02	0,03	0,03	0,01	0,03	0,07	0,01	0,01	0,01
Glycocoll	1,30	1,49	3,02	1,10	1,24	2,89	0,71	0,91	1,09
Alanin	3,03	3,07	6,26	1,73	1,47	5,13	1,35	1,11	1,84
Valin	9,36	11,50	21,09	8,03	9,56	15,34	6,47	3,53	6,63
Methionin	2,44	4,83	7,77	0,85	1,44	3,45	2,61	2,95	4,14
Isoleucin	3,93	4,90	7,12	3,62	4,15	7,71	3,51	2,69	4,04
Leucin	1,80	2,08	3,07	2,50	2,38	4,71	2,69	1,88	2,95
Tyrosin	2,20	5,66	7,06	3,48	4,87	7,04	2,59	3,74	4,82
Phenylalanin	2,12	3,18	3,58	0,01	0,01	0,01	2,00	2,39	2,55
γ -Aminobuttersäure ³	15,87	26,33	32,26	10,29	14,12	37,60	5,56	7,12	18,41
Lysin	2,31	2,93	4,59	1,78	2,14	4,10	2,58	2,11	3,18
Histidin	4,46	7,34	10,61	3,02	3,49	6,53	4,74	4,82	6,68
Arginin	4,29	10,81	17,54	4,93	9,09	19,79	4,82	7,27	15,33
Σ freie AS ⁴	200,28	225,99	429,60	154,80	165,08	388,19	147,77	119,08	235,14
Σ saure + neutrale AS ⁵	189,22	204,99	396,86	145,07	150,36	357,77	135,63	104,88	209,95
Σ basische AS ⁶	11,06	21,08	32,74	9,73	14,72	30,42	12,14	14,20	25,19
Verh. $\frac{\text{saure} + \text{neutrale AS}^7}{\text{basische AS}}$	17,10	9,72	12,12	14,90	10,21	11,76	11,17	7,38	8,33

I = Schale bis Gefäßbündelring – *Skin to vascular ring – Peau et jusqu'à la zone vasculaire*
 II = Gefäßbündelring – *Vascular ring – Zone vasculaire*
 III = Mark – *Medulla – Moëlle*
 1-7 See table 3 – *Voir tableau 3*

Table 4. Distribution of free amino acids within the potato tuber ($\mu\text{mol/g d.m.}$).
 Tableau 4. Répartition d'acides aminés libres à l'intérieur de tubercule de Pomme de terre ($\mu\text{mol/g}$ mat. sèche).

Beziehung steht, die in diesen Faktoren die höchsten Ladungen tragen, nämlich Glucose, Fructose, Gesamtaminosäuren, Prolin und Tyrosin.

Eine aufgrund der Ergebnisse der Faktoranalyse durchgeführte multiple Regressionsanalyse brachte im wesentlichen eine Bestätigung der in der Faktorenanalyse aufgezeigten Abhängigkeiten. Die in 10 Schritten aufgebaute multiple Regressionsgleichung ergab für die Verfärbung als Zielgröße ein multiples Bestimmtheitsmaß von $r^2 \times 100 = 99,97\%$.

$$y = -1,507 + 0,035 \cdot x_3 - 0,105 \cdot x_{21} - 57,961 \cdot x_{14} + 0,010 \cdot x_5 + 0,040 \cdot x_2 + 0,067 \cdot x_{20} + 0,408 \cdot x_{19} - 0,067 \cdot x_9$$

dabei ist: $x_3 = \text{Fructose}$, $x_{21} = \text{Tyrosin}$, $x_{14} = \text{Prolin}$,
 $x_5 = \text{Saccharose}$, $x_2 = \text{Glucose}$, $x_{20} = \text{Leucin}$,

WIRKUNGEN VON ZUCKERN UND AMINOSÄUREN AUF CHIPSFARBE

Abb. 2. Anteile von Kartoffelinhaltstoffen an der Zunahme des multiplen B für die Verfärbung.

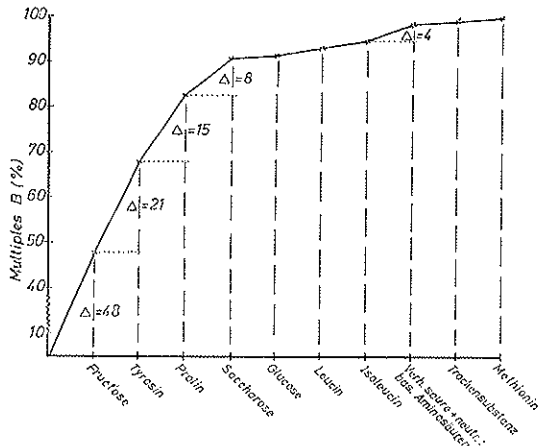


Fig. 2. Proportions of potato constituents to increasing multiple B for discoloration.

Fig. 2. Participation des composants internes de la Pomme de terre à l'accroissement des multiples B pour la variation de coloration.

x_{19} = Isoleucin, x_9 = Verhältnis saurer + neutraler AS : bas. AS, x_1 = Trockensubstanz.

Der Zuwachs an multipl. B (= Bestimmtheitsmaß) für die einzelnen Glieder der Gleichung ist in Abb. 2 aufgetragen. Allein mit Fructose wird bereits ein B von 48 %

Tabelle 5. Bonituren von Kartoffelchips

Sorte ¹	Gewebeteil ²	Bonitur ³
Bintje	Gesamtknolle ⁴	5,0
	Schale bis Gefäßbündel ⁵	2,0
	Gefäßbündelzone ⁶	7,0
	Mark ⁷	6,0
Irmgard	Gesamtknolle	9,0
	Schale bis Gefäßbündel	3,0
	Gefäßbündelzone	10,0
	Mark	4,5
Saturna	Gesamtknolle	1,0
	Schale bis Gefäßbündel	1,0
	Gefäßbündelzone	2,0
	Mark	1,0

¹ Variety - Variété

² Zone of tuber - Partie de tissu

³ Score - Cote

⁴ Total tuber - Tub. entier

⁵ Skin to vascular ring - Peau et jusqu'à la zone vasculaire

⁶ Vascular zone - Zone vasculaire

⁷ Medulla - Moëlle

Table 5. Scoring of potato chips.

Tableau 5. Cotation de chips.

Tabelle 6. Faktorenanalyse bei Kartoffelchips.

	Faktoren ¹										Kom- munali- täten ²
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
1 Trockensubstanz ³				95					-2		100
2 Glucose		99									100
3 Fructose	4	92									100
4 Red. Zucker ⁴		98									100
5 Saccharose			93		3			4			100
6 Gesamtaminosäuren ⁵	98										100
7 Saure + neutrale Aminosäuren ⁶	97										100
8 basische Aminosäuren ⁷	86				-10						100
9 Verh. saure u. neutr. zu bas. Aminosäuren ⁸		2	2		93						100
10 Asparaginsäure ⁹	79		3	-4	8						100
11 Threonin	95										100
12 Serin	95				2						100
13 Glutaminsäure ¹⁰	80	4		-3	3			3	-3		100
14 Prolin	32	39	6	12		-6			3		100
15 Glycin	83	13									100
16 Alanin	83	10			2						100
17 Valin	80	6			3	6				2	100
18 Methionin	62			-5	-6			24			100
19 Iso-Leucin	74	3	3	9	2				8		100
20 Leucin	55		-6	10			15	-14			100
21 Tyrosin	56		-6	5	-11	17					100
22 Phenylalanin	5	3	25	-5				61			100
23 γ -Aminobuttersäure ¹¹	79	11		5							-2
24 Lysin	83		-6		-5						100
25 Histidin	70			6	-9			14			100
26 Arginin	78			4	-10						-5
27 Bonitur der Verfärbung ¹²	8	34			2	54					100
Einzel-% ¹³	59	14	10	7	5	3	1	1	1	0.5	
Kumulativ-% ¹⁴	59	73	83	89	94	97	98	99	100	100	

¹ Factors - Facteurs² Communalities - Communautéirement³ Dry matter - Matière sèche⁴ Red. sugar - Sucres réducteurs⁵ Total amino acids - Acides aminés totaux⁶ Acid + neutral amino acids - Acides aminés à fonct. ac. + ac. am. à fonct. neutre⁷ Basic amino ac. - Ac. am. à fonct. basique⁸ Ratio acid + neutr. to bas. amino acids - Rapport $\frac{ac.am.(fonct.ac.) + ac.am.(fonct.neutre)}{ac.am.(fonct.basique)}$ ⁹ Aspartic acid - Ac. asparagique¹⁰ Glutamic acid - Ac. glutamique¹¹ γ -Amino butyric acid - γ -Ac. aminobutyrique¹² Discoloration score - Cotation de coloration¹³ Individual-% - Séparément %¹⁴ Cumulative-% - Cumulativement %

Table 6. Factorial analysis in potato chips.

Tableau 6. Analyse factorielle de chips.

WIRKUNGEN VON ZUCKERN UND AMINOSÄUREN AUF CHIPSFARBE

erreicht, d.h. fast 50% der Verfärbung können mit dem Fructosegehalt erklärt werden. Tyrosin bringt einen Zuwachs an multiplern B von 21% und Prolin einen weiteren von 14%. Das bedeutet, daß allein mit den ersten 3 Gliedern der Gleichung nämlich Fructose, Tyrosin und Prolin 83% der Verfärbung erklärt werden können.

Fructose erscheint in der Gleichung mit positiven Vorzeichen; ihre Zunahme bewirkt also eine Verschlechterung der Chipsqualität. Tyrosin und Prolin sind dagegen mit einem negativen Vorzeichen versehen und bedingen demnach eine bessere Bonitur. Damit finden wir Aussagen von Th. Reynolds (1969) bestätigt über invitro-Versuche zur Herstellung von 'Maillardprodukten'. Solche können nämlich zwischen aromatischen Aminosäuren und Zuckern deswegen nicht entstehen, weil zwar eine Zucker-Aminosäure-Kondensation möglich ist, aber die für die Entstehung von Maillard-Produkten wichtige Amadori-Umlagerung nicht erfolgen kann. Wichtig erscheint uns ferner, daß die Saccharose noch einen Zuwachs an multiplern B von rund 4% erbringt (Abb. 2). Um diese Wirkung entfalten zu können muß aber vorher eine Umwandlung erfolgen. Durch eine teilweise Hydrolyse der Saccharose beim Aufbereiten und Fritieren der Knollen könnte das erreicht werden.

Als wichtigste Erkenntnis im Hinblick auf die Ausgangsfragestellung ist festzuhalten, daß mehrere Aminosäuren in die Gleichung eingegangen und damit der Beweis erbracht werden konnte, daß sie für die Verfärbung mit verantwortlich sind.

Abschließend werden die aus der Regressionsgleichung ermittelten Boniturnumzahlen mit den visuell ermittelten verglichen (Tabelle 7). Die Übereinstimmung ist sehr gut; die mittlere Abweichung beträgt $\pm 1,74\%$. Die Regressionsgleichung kann also die Verfärbung recht gut erklären.

Tabelle 7. Vergleich der bonitierten und errechneten Verfärbung von Kartoffelchips.

Verfärbung bonitiert ¹	Verfärbung errechnet ²	Abweichung ³ (%)
1,0	0,992	- 0,8
1,0	0,944	- 5,6
2,0	2,002	+ 0,1
1,0	1,076	+ 7,6
5,0	4,984	- 0,3
2,0	2,093	+ 4,7
7,0	6,961	- 0,6
6,0	5,976	- 0,4
9,0	9,011	+ 0,1
3,0	2,910	- 3,0
10,0	10,036	+ 0,4
4,5	4,515	+ 0,3

¹ Scored discoloration - Colorations cotées

² Calculated discoloration - Coloration calculées

³ Difference - Différence

Table 7. Agreement of scored and calculated discoloration of potato chips.
Tableau 7. Comparaison des résultats de coloration par cotations et par calcul.

Summary

Interaction of sugars and amino acids in the development of colour in chips (crisps)

Following the Dextrocheck Test for suitability for the manufacture of chips, the reducing sugars in the varieties *Bintje*, *Irmgard* and *Saturna* were determined enzymatically. According to this, *Irmgard* and *Saturna* were well, and *Bintje* marginally, suited for processing (Table 1).

Estimation of sugars in the various zones of the tuber (skin to vascular ring, vascular ring, medulla) showed an increase in reducing sugars up to the vascular ring and from there a decrease to the medulla. The saccharose content did not follow a similar trend. The direct reducing sugar: saccharose ratio was 1.0 or less in the individual zones of the variety with good processing potential (*Saturna*); in the two other varieties it was > 1.0 (Table 2).

The quantities of soluble amino acids showed considerable variation between the varieties (Table 3). An increase up to the medulla can

usually be demonstrated (Table 4). There is a clear relation between sugars and amino acids in their connection with discoloration. Examination of the means of the factorial analysis shows that the discoloration is essentially dependent on four groups of factors, of which the most important on the basis of its individual component factors is made up of: total amino acids, glucose, fructose, tyrosine and proline (Table 6). These results were confirmed by a multiple regression analysis. This showed that 48% of discoloration can be explained on the basis of fructose alone and 95% when taken together with saccharose tyrosine and proline (Fig. 2).

From this it can be seen that not only reducing sugars but also saccharose and definite free amino acids (such as tyrosine and proline) are of significance in the manufacture of high quality chips.

Résumé

L'action réciproque des sucres et des acides aminés sur le développement des la coloration des chips

Après l'emploi de 'dextrotest' pour déterminer l'aptitude à la fabrication de chips chez les variétés *Bintje*, *Irmgard* et *Saturna*, on a déterminé les sucres réducteurs Glucose et Fructose par la méthode enzymatique. En conséquence, *Irmgard* et *Saturna* sont reconnues bonnes pour la fabrication, *Bintje* d'une manière limitée (Tableau 1).

La détermination des sucres dans les diverses zones du tubercule (de la peau à la zone vasculaire, la zone vasculaire, la moëlle) révèle un accroissement des sucres réducteurs près de la zone vasculaire et de là une diminution vers la moëlle. Les teneurs en saccharose ne suivent pas une allure régulière. Le rapport direct sucres réducteurs/saccharose est dans les zones séparées de la variété avec une bonne valeur d'utilisation (*Saturna*) 1,0 ou moins (Tableau 2), dans les deux autres variétés il est toujours supérieur à 1,0.

Les quantités d'aminoacides solubles présentent de grandes différences entre les variétés (Tableau 3). On observe le plus souvent une augmen-

tation vers la moëlle (Tableau 4). Entre les sucres et les aminoacides existent manifestement des relations précises qui agissent sur l'évolution de la coloration. La détermination par analyse factorielle montre que l'évolution de la coloration dépend essentiellement de 4 groupes de facteurs, parmi lesquels les agents les plus importants quant à leur action dans les facteurs particuliers sont les suivants: les acides aminés totaux, le glucose, le fructose, les tyrosine et proline (Tableau 6). Un calcul multiple de régression confirme ces résultats. Ainsi peuvent être expliqués que 48% des variations de coloration sont dues au fructose seul et presque 95% à l'ensemble: fructose-saccharose-tyrosine-proline.

Par conséquent, ce ne sont pas seulement les sucres réducteurs, mais aussi le saccharose et des acides aminés libres déterminés (comme les tyrosine-proline) qui jouent un rôle dans l'obtention de chips de haute valeur qualitative.

Literatur

- Anet, A. & Reynolds, Th., 1957. *Aust. J. Chem.* 10: 182-192.
- Fitzpatrick, T. J. et al., 1965. Preliminary studies on the fate of sugars and amino acids in chips made from fresh and stored potatoes. *J. Agric. Fd Chem.* 13: 10-12.
- Hodge, J. E., 1953. *J. Agric. Fd Chem.* 1: 928 (Cit. nach Fitzpatrick, 1965).
- Bergmeyer, H.-U., 1962. *Methoden d. Enzym. Analyse.* Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße.
- Reynolds, Th., 1969. In: W. E. Schultz, *Carbohydrates and their roles.* The AVI-Publishing Comp. Inc. Westport, Connecticut.
- Smith, O., 1968. Factors influencing potato chip colour. *Potato Chipper* 27: 9.
- Schaller, K., 1971. Wertgebende Inhaltsstoffe verschiedener Kartoffelsorten im Hinblick auf ihre technologische Weiterverarbeitung zu Edelerzeugnissen. Diss. T.U. München.
- Überla, K., 1968. Faktorenanalyse. Springer Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- Wünsch, A., 1964. Zur Kenntnis der Saccharase und der Hauptzucker der Kartoffel. Diss. T. H. München.