



Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie

Lehrstuhl Lebensmittel pflanzlicher Herkunft

Leiter: Prof. Dr. habil. Dr. h.c. R. Carle

**Auswirkung von Maßnahmen der Mangoverarbeitung auf die Qualität und Ausbeute
von Pektin aus Mangoschalen**

Diplomarbeit

im Studiengang Lebensmitteltechnologie

vorgelegt von

Sabine Wulfkühler

*Diese Arbeit wurde gefördert
aus Mitteln der Eiselen-Stiftung Ulm*

Stuttgart-Hohenheim, den 05.11.2010

5 Zusammenfassung

In der Untersuchungsregion Nordthailand ist die Mangoproduktion ein bedeutender Wirtschaftsfaktor. Die industrielle Obstverarbeitung ist dabei ein wichtiger Faktor in der regionalen Wertschöpfungskette zum Auffangen saisonaler Überschüsse und deren Bereitstellung in Form von haltbaren Produkten über die Erntezeit hinaus. Da bei der saisonalen Verarbeitung große Mengen an Reststoffen anfallen, wird angestrebt, durch Gewinnung von Wertstoffen einen Mehrwert aus den Verarbeitungsprodukten zu schöpfen. Hierdurch würde sowohl die lokale Landwirtschaft gefördert als auch Arbeitsplätze in den verarbeitenden Unternehmen gesichert bzw. geschaffen. Der Hauptteil der Mango verarbeitenden Betriebe besteht aus kleineren Firmen, die von der ganzheitlichen Verwertung der Mangos stark profitieren würden. Allerdings müssten hierfür zunächst die Voraussetzungen geschaffen werden, um eine Verfügbarkeit der Schalen in ausreichenden Mengen zu ermöglichen, damit sich ein entsprechender Absatzmarkt für die Schalen überhaupt erst entwickeln kann.

Ziel der Arbeit waren Erkenntnisse über die Auswirkungen von technologischen Maßnahmen der Mangoverarbeitung auf die Qualität der getrockneten Schalen sowie auf die Ausbeute, die Zusammensetzung und die molekularen Eigenschaften von daraus gewonnenen Pektinen. Die technologischen Maßnahmen umfassten die wässrige Extraktion der Mangoschalen (Waschen; 7,5 kg H₂O/kg Schalenfrischgewicht) vor der Trocknung sowie die Vorbehandlung der Früchte durch Blanchieren. Zudem wurde überprüft, inwieweit die industrielle Verarbeitung der Sorten Maha Chanok (MHC) und Nam Dokmai (NDM) zu Unterschieden in der Qualität der getrockneten Mangoschalen und daraus gewonnener Pektine führt. Nach dem Blanchieren der Früchte bzw. dem Waschen der frischen Mangoschalen, welche als Reststoff bei der Produktion tiefgekühlter Mangoprodukte anfielen, wurden die Schalen in Fließbett-Labortrocknern bzw. mittels eines Mikrowellen-Banddurchlauf Trockners getrocknet. Als Kontrolle dienten die Schalen unblanchierter Früchte bzw. Mangoschalen, die nach dem Schälprozess ohne vorheriges Waschen getrocknet wurden. Aus den getrockneten Schalen beider Sorten wurden Pektine im Labormaßstab als alkoholunlösliche Substanz (AIS) durch heißsaure Extraktion und Fällung in Isopropanollösung gewonnen und anschließend charakterisiert.

Pektinextraktionen bei pH 1,5 oder 2,0 lieferten Ausbeuten an AIS aus Schalen industriell blanchierter Früchte zwischen 10 - 13 g/100 g getrockneter Mangoschalen. Dabei wurden durch das Waschen der Mangoschalen (10 min, Raumtemperatur) vor der Trocknung im Vergleich zu ungewaschen getrockneten Schalen um 1 - 3 g/100 g höhere Ausbeuten erzielt. Bei

beiden Mangosorten wies die AIS sehr geringe, enzymatisch bestimmte Stärkegehalte von 0,2 - 1,2 g/100 g AIS auf. Die photometrisch mit m-Hydroxydiphenyl bestimmten Anhydrogalacturonsäure (AUA)-Gehalte betragen bei AIS-Proben der Sorte MHC 48 - 57 g/100 g AIS. Bei NDM waren die AUA-Gehalte mit 43 - 45 g/100 g AIS deutlich niedriger. Die höchsten AUA-Gehalte resultierten bei beiden Mangosorten, wenn die AIS bei pH 1,5 aus Schalen extrahiert wurde, die vor der Trocknung gewaschen worden waren. Am niedrigsten waren sie, wenn diese Proben bei pH 2,0 extrahiert worden waren. Die für Handelspektine geforderten Gehalte an Galacturonsäure von 65% in der getrockneten, aschefreien AIS wurden bei Rohpektinen aus MHC mit einer Extraktion bei pH 1,5 erreicht, unabhängig davon, ob die Schalen vor der Trocknung 10 min bei Raumtemperatur gewaschen worden waren oder nicht. Die Quantifizierung der Neutralzucker Fucose, Ribose, Mannose, Xylose, Glucose, Arabinose und Galactose erfolgte mittels Gaschromatographie nach schwefelsaurer Hydrolyse und Überführung der Neutralzucker in ihre Alditolacetate. Bei gleichem pH-Wert der Extraktion (pH 1,5) resultierten durch das Waschen der Mangoschalen vor der Trocknung im Vergleich zu ungewaschen getrockneten Schalen Rohpektine mit um 2,8 (MHC) bzw. 3,5 g/100 g AIS (NDM) geringeren Neutralzuckergehalten, was insbesondere mit niedrigeren Gehalten an Galactose und Glucose zusammenhing. Wurden diese Schalen bei pH 2,0 extrahiert, so erhöhten sich die Neutralzuckeranteile aufgrund von Arabinosegehalten, die um den Faktor 2,5 - 3,7 höher waren als bei AIS nach Extraktion bei pH 1,5. Die Gehalte an Methyl- und Acetylgruppen wurden nach Hydrolyse als Methanol und Essigsäure mittels HPLC bestimmt. Die Gehalte an Methanol lagen zwischen 8,7 - 9,2 (MHC) bzw. 7,4 - 8,2 g/100 g AIS (NDM) und folgten tendenziell dem AUA-Gehalt. Bei allen AIS-Proben waren die Methylierungsgrade (DMe), d.h. die molaren Verhältnisse von Methanol zu AUA, mit 96 - 102% sehr hoch. Die Acetylierungsgrade betragen 2,3 - 3,3%. Die intrinsische Viskosität als Maß für das hydrodynamische Volumen der AIS in Lösung wurde mit Hilfe eines Ostwald-Kapillarviskosimeters bei pH 3,0 bestimmt. Im Sortenvergleich übertrafen die intrinsischen Viskositäten von AIS aus MHC mit 274 - 298 mL/g deutlich diejenigen von NDM-AIS mit 199 - 238 mL/g. Waren die Schalen vor der Trocknung gewaschen worden, wiesen die Rohpektine nach Extraktion bei pH 1,5 im Vergleich zu denjenigen der ungewaschen getrockneten Varianten leicht höhere intrinsische Viskositäten auf. Die Extraktion der vor der Trocknung gewaschenen Schalen bei pH 2,0 lieferte AIS mit, im Vergleich zur Extraktion bei pH 1,5 bei MHC vergleichbaren intrinsischen Viskositäten, während diese bei NDM leicht niedriger waren. Die Molekulargewichtsverteilung der AIS wurde mittels analytischer Hochleistungs-Gelpermeationschromatographie (HP-SEC) charakterisiert. Unabhängig von der Mangosorte wiesen alle AIS-Proben eine

hochmolekulare Pektinfraktion sowie eine nahezu monodisperse Fraktion niedrigeren Molekulargewichts von ca. 20×10^3 (M_w) auf. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) war bei AIS aus MHC-Schalen mit 618×10^3 - 657×10^3 höher im Vergleich zu NDM-Proben mit 430×10^3 - 500×10^3 . Dies resultierte aus höheren Molekulargewichten der hochmolekularen Pektinfraktion von MHC, während M_w bei der Fraktion niedrigeren Molekulargewichts bei allen Varianten vergleichbar war. Infolge des Waschens der Mangoschalen vor der Trocknung nahm der prozentuale Flächenanteil der Pektinfraktion mit $M_w \sim 20 \times 10^3$ um 3,9% (MHC) bzw. 4,9% (NDM) deutlich ab, während der Flächenanteil der hochmolekularen Pektinfraktion um 3,8% (MHC) bzw. 7,0% (NDM) stieg, bei gleichzeitig sinkenden Neutralzuckergehalten, insbesondere Galactosegehalten und steigenden AUA-Gehalten. Durch das vorherige Waschen der frischen Schalen (10 min, Raumtemperatur) wurden somit reinere, qualitativ hochwertigere Pektine erzielt.

Zur Charakterisierung der Schalenqualität wurden die nassen Mangoschalen vor und nach der jeweiligen Behandlung sowie die getrockneten Mangoschalen herangezogen. Durch das Waschen der Schalen vor der Trocknung sanken die Gehalte an löslicher Trockensubstanz der getrockneten Schalen deutlich (73 - 77 ohne bzw. 59 - 66 °Brix mit Waschprozess). Dies ermöglichte eine ausreichende Trocknung mit dem verfügbaren Mikrowellen-Banddurchlauf-trockner auf eine Restfeuchte von ca. 7% bzw. kürzere Trocknungszeiten bei Verwendung der Fließbett-Labortrockner. Längere Zeiten sowie höhere Temperaturen beim Waschen der frischen Schalen (5-10 min / Raumtemperatur; 1-5 min / 85 °C) verringerten den Trockensubstanzgehalt der getrockneten Schalen. Dennoch waren die Gehalte an löslicher Trockensubstanz in den gewaschenen Schalen nach der Trocknung stets noch beträchtlich, auch nach Anwendung der extremsten Bedingungen (61 °Brix). Durch den Waschvorgang wurde die Farbe der getrockneten Schalen bei einer Trocknung im Mikrowellen-Banddurchlauf-trockner leicht dunkler, während bei Trocknung in Fließbett-Labortrocknern kein Einfluss des Waschens der Schalen oder Blanchierens der Früchte auf die Farbe festgestellt werden konnte. Beim Sortenvergleich waren getrocknete Schalen der Sorte NDM insgesamt reicher an löslicher Trockensubstanz (NDM 77 °Brix, MHC 72 - 73 °Brix), während MHC-Schalen eine hellere Farbe mit höherem Gelbanteil besaßen und weniger zur Bräunung neigten. Wie Sieb-analysen getrockneter Schalenstücke belegten, wurden kleinere Mesokarpbestandteile durch den Waschvorgang entfernt, die verbleibenden Schalen hafteten jedoch während der Trocknung häufiger aneinander. Eine wässrige Extraktion der frischen Schalen bei 85 °C (5 min) inaktivierte die Polyphenoloxidase in Mangoschalen beider Sorten, während bei blanchierten Früchten bei keiner der angewendeten Blanchierbedingungen (70 - 85 °C; 1 - 5 min) eine In-

aktivierung des Enzyms in den danach abgetrennten Schalen festgestellt werden konnte. Farbmessungen an blanchierten Früchten in Abhängigkeit von der Lagerdauer der behandelten Früchte zeigten, dass besonders bei der Sorte NDM ein Blanchieren bei 70 °C (1 min, 3 min) bzw. 75 °C (1 min) zu starker Bräunung der Schalenoberfläche führte, während die Früchte nach Blanchieren bei 80 °C (1 min oder länger) über die gesamte Lagerdauer von 180 min nicht mehr zu wesentlichen Farbveränderungen neigten.

Somit konnte gezeigt werden, dass das Waschen der frischen Mangoschalen vor der Trocknung sich günstig auf die Pektinqualität und -ausbeute infolge eines Reinigungseffekts auswirkte und zugleich eine effizientere Trocknung der Schalen ermöglichte. Ein Einfluss der Mangosorte auf die Zusammensetzung und molekularen Eigenschaften der Pektine war erkennbar, die Unterschiede waren jedoch nicht so gravierend, dass bei einer gemeinsamen Verwertung eine Einschränkung der funktionellen Eigenschaften zu erwarten wäre. Nach dem Blanchieren der Früchte war keine vollständige Enzyminaktivierung in den Schalen messbar, dennoch scheint Blanchieren bei 80 °C (1 min) empfehlenswert zu sein, um ein Bräunen der blanchierten Frucht bis zum Schälen und der Aufarbeitung der Schalen zu verhindern. Diese Maßnahme würde sich zugleich günstig auf den mikrobiologischen Keimgehalt an der Fruchtoberfläche auswirken, ohne bereits die Textur des frischen Mesokarps zu schädigen.

6 Summary

Impact of mango-processing on yield and quality of pectins extractable from mango peels

In northern Thailand, being the region under study, mango processing is of considerable economic importance. Industrial fruit processing is a major factor in the regional value-added chain to avoid seasonal overrun by its supply as stable products beyond harvest seasons. As seasonal processing generates high amounts of waste, creation of added value by recovery of high-value by-products is aimed at in fruit processing. Local agriculture would benefit and jobs in processing factories would be safeguarded or generated. The majority of the mango processing companies are rather small and would thus highly benefit from integrated mango processing. However, the conditions ensuring the availability of mango peels in adequate amounts and quality have to be created first as a prerequisite for the development of a market for the peels.

Hence, the aim of this study was to evaluate the impact of technological methods of mango processing on the quality of dried mango peels as well as on yield, composition and molecular properties of pectins extracted therefrom. The technological methods comprised aqueous extraction of mango peels (washing; 7.5 kg H₂O/kg of fresh peel weight) prior to drying as well as blanching of the whole fruit before peeling. The cultivars Maha Chanok (MHC) and Nam Dokmai (NDM) were explored with respect to uniform quality of peels and pectins produced thereof. After blanching of the fruit or washing of the fresh mango peels the peels, which arised as by-products during the production of deep-frozen mango products, were dried using a fluidized-bed dryer or a continuous microwave belt dryer. Peels of unblanched fruit and mango peels that were dried without previous washing served as control. Pectins were recovered from the dried peels of both cultivars on a laboratory scale as alcohol insoluble substance (AIS) by hot-acid extraction and precipitation in isopropanol and were subsequently characterized.

Pectin extraction of peels from industrially blanched fruits at pH 1.5 or pH 2.0 yielded 10 - 13 g of AIS/100 g of dry mango peel. When the peels were dried after washing (10 min, room temperature) pectin yields were increased by 1 - 3 g/100 g of AIS relative to peels dried without previous washing. The AIS of both mango cultivars contained very little enzymatically determined starch (0.2 - 1.3 g/100 g of AIS). The anhydrouronic acid (AUA) content of MHC-AIS, which was quantified colorimetrically using m-hydroxydiphenyl, ranged at 48 - 57 g/100 g of AIS. NDM-AIS contained clearly less AUA (43 - 45 g/100 g of AIS). With both cultivars, maximum AUA contents were achieved, when AIS was recovered by extraction at pH 1.5, when peels had been dried after washing. The AUA content was lowest when AIS

was extracted at pH 2.0. For commercial pectins, the galacturonic acid content has to be at least 65% on an ash- and moisture-free basis. The legal minimum was reached in MHC-AIS extracted at pH 1.5, whether peels were dried after or without washing. The neutral sugars (fucose, ribose, mannose, xylose, glucose, arabinose and galactose) were quantified by gas chromatography as their alditol acetates after sulphuric acid hydrolysis. Using the same extraction mode (pH 1.5), AIS of peels washed prior to drying contained less neutral sugar by 2.8 (MHC) and 3.5 g/100 g of AIS (NDM) relative to that dried without this treatment, especially due to lower galactose and glucose contents. Less acidic extraction (pH 2.0) resulted in AIS that was richer in neutral sugars due to arabinose contents, which were 2.5 - 3.7 times higher than in samples extracted at pH 1.5. The content of methyl and acetyl groups was determined as methanol and acetic acid by HPLC after hydrolysis. The AIS samples contained 8.7 - 9.2 (MHC) and 7.4 - 8.2 g/100 g AIS (NDM) methanol, while the contents followed the AUA levels by trend. All AIS-samples displayed very high degrees of methylation (DMe) (96 - 102%), which is the molar ratio of methanol to AUA. Degrees of acetylation were 2.3 - 3.3%. Intrinsic viscosity characterizing the hydrodynamic volume of dissolved AIS molecules was determined at pH 3.0 using an Ostwald capillary viscosimeter. When comparing both cultivars, the intrinsic viscosities of MHC-AIS (274 - 298 mL/g) clearly exceeded those of NDM-AIS (199 - 238 mL/g). Washing of the peels prior to drying resulted in slightly higher intrinsic viscosities of AIS extracted at pH 1.5 relative to variants without peel washing. Extraction of peels, which were washed prior to drying, at pH 2.0 provided MHC-AIS with intrinsic viscosities comparable to those of AIS extracted at pH 1.5 whereas NDM-AIS extracted at pH 2.0 had slightly lower intrinsic viscosities than those produced at pH 1.5. Molecular size distributions of AIS were analyzed by high-performance size exclusion chromatography (HP-SEC). Irrespective of the cultivar, all AIS samples displayed a high-molecular weight pectin fraction and a characteristic, almost monodisperse fraction of 20×10^3 (M_w). The weight-average molecular weights (M_w) of MHC-AIS was higher (618×10^3 - 657×10^3) than those of NDM-AIS (430×10^3 - 500×10^3), because of higher molecular weights of the high-molecular weight fraction in MHC-AIS, whereas the fraction with lower molecular weight was comparable in all AIS variants. Due to washing of the peels prior to drying, the peak area of the fraction with $M_w \sim 20 \times 10^3$ clearly declined by 3.9% (MHC) and 4.9% (NDM). At the same time, the high-molecular weight pectin fraction increased by 3.8% (MHC) and 7% (NDM), concomitantly with declining neutral sugar contents, especially those of galactose, and increasing AUA contents. Washing of the fresh peels (10 min, room temperature) therefore resulted in purer pectins of higher quality.

To characterize the peel quality, wet peels before and after the respective treatment as well as dried peels were analyzed. The content of soluble solids of the dry peels was clearly reduced by washing of the peels prior to drying (73 - 77 with and 59 - 66 °Brix without previous washing). This allowed sufficient drying of the peels in the available continuous microwave belt dryer to a residual moisture content of ~ 7% and to reduce the drying time when fluidized-bed dryers were used, respectively. Longer process time and higher temperatures during the washing procedure of the fresh peels (5 - 10 min / room temperature; 1 - 5 min / 85 °C) resulted in declining soluble solids of the dry peels. However, the contents of soluble solids in dry peels that were washed prior to drying were still substantial, even after washing under the most extreme conditions (61 °Brix). Washing of the peels caused a slightly darker colour of the dry peels when dried in the continuous microwave belt dryer, whereas no effect of the washing or blanching procedure on peel colour was observed for drying in fluidized-bed dryers. Comparing the cultivars, dried peels from NDM were richer in soluble solids (NDM 77 °Brix, MHC 72 - 73 °Brix), whereas peels of the cultivar MHC were less dark, more yellowish and less prone to browning. As confirmed by sieving analyses of dried peels, small mesocarp pieces were removed by peel washing. Anyway, after washing, the fresh peels tended more to stick to each other during drying. Polyphenoloxidase activity in mango peels of both cultivars was inactivated by washing of the peels at 85 °C (5 min), whereas none of the blanching conditions applied (70 - 85 °C, 1 - 5 min) caused enzyme deactivation in peels removed from the fruit after its blanching. Colour measurements of blanched NDM-fruits depending on the storage time of the treated fruit after blanching showed considerable browning on the peel surface of the stored fruit when the fruit had been blanched at 70 °C (1 min, 3 min) or at 75 °C (1 min). Fruit blanched at 80 °C (1 min or longer) did not show any substantial effect on peel colour throughout fruit storage up to 180 min.

In conclusion washing of fresh mango peels prior to drying benefited yield and quality of pectins as a consequence of peel purification. At the same time, the drying of the peels became more efficient. An impact of the cultivar on composition and molecular properties of the pectins was observed. However, the differences were not that grave, so that common exploitation of the peels of both cultivars would probably not restrain the technofunctional properties notably. After blanching of the fruit, complete enzyme deactivation was not observed. Anyway, to prevent browning of the blanched peels until fruit peeling and peel processing, blanching of the fruit at 80 °C (1 min) may be recommended. Such a treatment would also be favourable in terms of reduced microbial counts without affecting the texture of the fresh mesocarp.