

925

Institutt for fruktdyrking
Norges Landbrukshøgskole
Stensiltrykk nr. 14

KJEMISK INNHALD OG FYSIOLOGISKE PROSESSAR I FRUKT

Av

Sigbjørn Vestrheim

NLH 1968

Institutt for fruktdyrking
Norges Landbrukshøgskole

Stensiltrykk nr. 14

NOREGS LANDBRUKSHØGSKULE
Institutt for dendrologi
og planteskuledrift

KJEMISK INNHALD OG FYSIOLOGISKE PROSESSAR I FRUKT

Av

Sigbjørn Vestrheim

NLH 1968

I n n h a l d

	Side
I. Innleiing -----	2
II. Nitrogenbindingar -----	3
III. Mineralstoff -----	10
IV. Karbohydrat -----	14
1. Sukker -----	15
2. Stivelse -----	19
3. Cellulose, hemicellulose, hexosonar og pentosonar -----	22
4. Pektinstoff -----	25
V. Organiske syrer -----	30
VI. Fenoliske emne i frukt -----	36
1. Enkle fenolar -----	37
2. Tanninar og snerpande stoff --	38
3. Brunfarging av fruktvev og saft	41
4. Fargestoff -----	43
VII. Klorofyll og karotenoidar -----	50
VIII. Vitamin -----	52
IX. Flyktige stoff -----	58
X. Biokjemiske og fysiologiske pro- sessar i frukt etter hausting ---	63
XI Litteratur -----	68

I. INNLEIING

Ei frukt er ein svært komplisert organisme som inneheld ei lang rekke kjemiske emne, og der mange biokjemiske prosessar finn stad. Mengda av dei ulike komponentane, og forholdet mellom dei, spelar i mange høve ei avgjørande rolle for kvaliteten av frukt og fruktprodukt, eit faktum som har ført til ei stadig aukande interesse for problem på dette området. Nye og betre analysemetodar, og spesielt kan kromatografien nemnst her, har gjort det lettare og billigare å framskaffe sikre data om innhaldet av kjemiske emne i frukt, og om prosessar som foregår under utviklinga av frukta både på treet og under lagring. Dette har gitt oss betre mogelegheiter til å finne ut kva for effektar ulike kulturinngrep kan ha på kvaliteten av frukta, og korleis ulike lagervilkår kan verke inn på utviklinga etter hausting.

I dette arbeidet er det først og fremst tatt sikte på å referere det mest vesentlege av det som er kjent om dei viktigaste kjemiske komponentane i frukt, og om prosessar som dei deltar i. Litteraturen på dette området er etter kvart blitt nokså omfangsrik, og eit visst utvalg har derfor vore nødvendig. Det har t.d. vore lagt mest vekt på den nyaste litteraturen, og på forfattarar som har gjort spesielt stor innsats når det gjeld problem som har med fruktkjemi og -fysiologi å gjøere.

Av dei fruktartene som blir dyrka på våre breiddegrader, har eple størst kommersiell interesse, og det har derfor vore arbeidd mest med dette fruktslaget. Dette har også gitt seg utslag her, men det er og tatt med ein del om andre fruktarter, der gode data har vore tilgjengelege.

II. NITROGENBINDINGAR

Nitrogen går inn i mange viktige emne i plantene som aminosyrer, amid, protein, nukleinsyrer, nukleotid, enzym osv. Nitrogeninnhaldet i frukt er lågt, og nitrogenbindingane har derfor liten betydning som næringsemne her, men dei har likevel stor interesse fordi dei tar del i mange av dei viktigaste biokjemiske prosessane i frukta. Det har lenge vore kjent at sterk nitrogen-gjødsling gir frukt med dårleg lagringsevne og dårleg fruktfarge. Det er derimot berre i den seinare tid at ein har forsøkt å finne ut kva for komponentar i frukta som blir påverka og fører til endringar i kvaliteten av frukta.

I modne eple og pærer er nitrogeninnhaldet ekstremt lågt; under 80 mg/100 g friskvekt. På eit tidlig stadium, mens frukta er i sterk vekst, kan det totale nitrogeninnhaldet vere mye høgre, opptil 300 mg i fruktkjøttet, og 400 mg i skalet (55). Av dette kan proteinnitrogenet utgjøre 30-50 prosent i fruktkjøttet, og 80-90 prosent i skalet, som syner sterkare metabolsk aktivitet (61). Både i engelske og australske forsøk med eple varierte proteininnhaldet pr. celle mellom 2 og 10 mg $\times 10^{-7}$. Det blir hevda at proteinnitrogenet er å finne i cytoplasmakanten i cellene. HULME (57) meiner også at dette proteinet representerer det totale enzyminnhaldet i eple, men dette er førebels ikkje prova. Den høge surleiksgraden av celledsafta hos frukt gjør det vanskeleg å isolere protein i udenaturert form, og dette skapar problem når det gjeld å bestemme den totale enzymaktiviteten. Ved å tine malt og frose vev i alkalisk buffer, kan ein likevel oppnå bra resultat.

DAVIS et al. (21) har utvikla svært god apparatur for å kunne "skumme av" proteinet frå nøytraliserte ekstrakt av eple. Dei synta at proteinet ein fekk på denne måten, var representativt for den delen av nitrogenfraksjonane i eplevev som ikkje er løyseleg i alkohol. Innhaldet av aminosyrer i slikt materiale blei granska av Davis et al. ved hjelp av mikrobiologiske metodar. Resultata er gitt i tabell I.

Davis et al. fann ein del oksydase-aktivitet i proteinpreparata, og dei meinte at fosfor som dei fann i oska, indikerte at nukleoprotein var til stades. Kvalitative prøver synta at preparata inneheldt purinbasar og pentosar. Desse preparata til Davis et al., og også preparat som Hulme har laga, som inneheldt berre 5-8 prosent N, var tydeleg protein som var sterkt iblanda andre bindingar. Begge granskingane har vist at det synest å vera tanninliknande emne til stades. Hulme har etter fleire forsøk ikkje funne det mogeleg å isolere "protein"-preparat som inneheld meir nitrogen enn det som svarar til 50 prosent protein frå

Tabell 1. Aminosyrer i protein isolert frå eplesorten Baldwin.

Aminosyre	Prosent av proteinet
Leucin	5,5
Isoleucin	5,1
Valin	3,4
Phenylalanin	3,2
Tryptophan	0,0
Glutaminsyre	4,5
Histidin	1,5
Arginin	3,5
Threonin	2,8
Methionin	1,6
Lysin	3,7
Asparaginsyre	3,2
Serin	3,2
Glycin	2,9
Prolin	3,8
Cystin	1,1

eple. Om slike kompleks eksisterer i levande frukt, eller om dei blir danna under isolering og preparering, krev nærmare gransking. Det at proteinet i frukt blir så lett denaturert når det kjem i kontakt med den sure celledsafta, tyder på at cytoplasmaet i cellene må ha mye høgre pH enn safta i vakuolen. ULRICH og THALER (151) fann at av aminosyrer var det mest lysin, phenylalanin og leucin i "proteinet" i pærer, særleg under modning.

HULME (61) har funne at meir enn 50 prosent av nitrogenet kunne vere i løyseleg form i fruktkjøtet av eple. I visse vekststadiar kunne asparagin utgjøre 80 prosent av dette alkoholløyselege nitrogenet. Ved modning hadde innhaldet av asparagin gått ned, slik at halvparten av det løyselege nitrogen kunne førast tilbake til andre aminosyrer. OLAND (121) held asparagin for å vera det viktigaste nitrogen-"lagrings"-emnet i epletre i det heile.

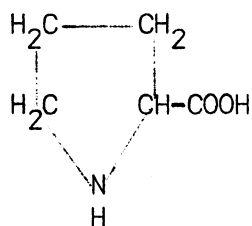
Ved hjelp av ionebytarsøylar lukkast det HULME og ARLINGTON (63) først å isolere desse aminosyrene: gamma-aminosmørsyre (i unge frukter av Bramley's Seedling), beta-alanin, glycin, valin, serin (eller isoleucin), tryptophan, glutaminsyre og asparaginsyre, phenylalanin, asparagin og prolin. I tillegg til desse fann dei noen aminosyrer som ikkje var kjende frå frukt tidlegare.

Piperidin-2-karboksylysyre (pipercolinsyre) og gamma-methylprolin blei isolerte og identifiserte, og også hydroksyprolin og homoserin blei påviste.

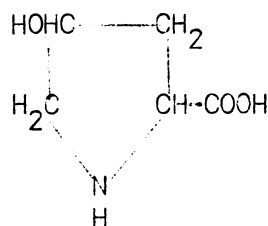
BURROUGHS (14) har arbeidd mye med aminosyrer i eple og pærer, med særleg vekt på siderpæresaft og saft frå vanlege pærer. Her var igjen asparagin, asparaginsyre og glutaminsyre dei viktigaste aminosyrene, mens moderate mengder av serin, alfa-alanin, gamma-aminosmørsyre, valin, isoleucin og methylhydroksyprolin var også til stades. I somme safter fann Burroughs også piperidin-2-karboksylysyre, threonin, arginin, glycin og beta-alanin. Burroughs oppdaga også spor av peptid i eplesaft. Hulme har funne det same i ekstrakt frå Worcester Pearmain, asparaginsyre var til stades imellom produkta etter hydrolyse av dei fleste peptida. ULRICH og THALER (151) har oppdaga relativt store mengder av asparagin gjennom heile veksten av Williams og Passe Crassane-pærer. Dei fann også små mengder av glutaminsyre, serin, threonin, alfa-alanin, valin og leucin. Lysin blei funnen berre ved modning, og phenylalanin berre i svært små mengder. Det mest slåande resultatet dei kom fram til, var at innhaldet av prolin auka under utviklinga av frukta, til den ved modning var den mest dominerande aminosyra.

Burroughs har også isolert ei interessant syre som blei sikkert identifisert som l-amino-cyklo-propan-1-karboksylysyre. Den var til stades i 17 av 20 pærepreparat, men vanta i bordfruktsortar.

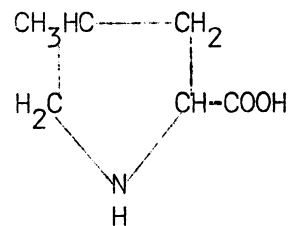
Strukturar av sykliske aminosyrer som til nå er funne i eple og pærer:



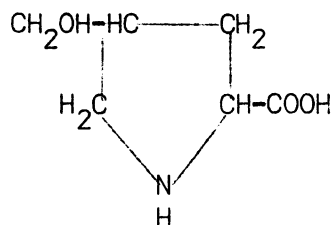
prolin



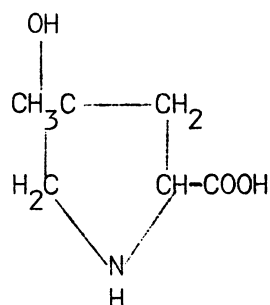
gamma-hydroksyprolin



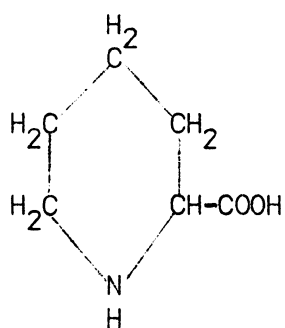
gamma-methyl-prolin



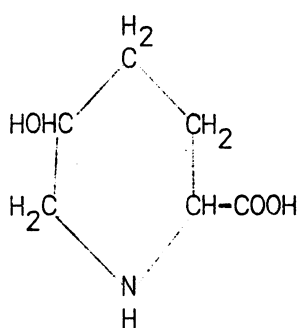
eller



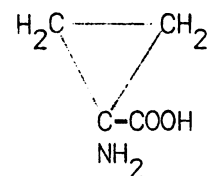
gamma-methylhydroksyprolin



pipercolinsyre



5-hydroxypipercolinsyre

1-aminocyklopropan-
1-karbonsyre

I tabell 2 er det gitt ei oversikt over dei aminosyrene som til nå er identifiserte i noen viktige frukt- og bærslag.

Tabell 2. Frie aminosyrer i frukt.

	Eple	Pærer	Søt- kirsebær	Plommer	Jordbær	Bringe- bær	Druer, blå	Appel- siner
Alanin	x	x	<u>x</u>	<u>x</u>	<u>x</u>	<u>x</u>	<u>x</u>	x
Gamma-aminosmørsyre	x	x	x	x	x	x	x	<u>x</u>
Arginin	x				(x)	Sp	<u>x</u>	<u>x</u>
Asparagin	<u>x</u>		(x)	x	<u>x</u>	x	x	<u>x</u>
Asparaginsyre	<u>x</u>			x	x	x		<u>x</u>
Cystin/cystein			(x)	(x)		(x)		Sp
Glutamin	Sp			x	<u>x</u>	x	<u>x</u>	x
Glutaminsyre	<u>x</u>	x	(x)	x	x	x	x	x
Glykokoll	x		(x)	(x)	Sp	x	x	x
Histidin	(x)					(x)	x	x
Leucin/isoleucin	x	x	<u>x</u>	x	Sp	<u>x</u>	x	Sp
Lysin		x		(x)		Sp	Sp	x
Methionin							x	Sp
Ornithin			(x)	(x)				Sp
Hydroksyprolin	x			(x)				
Phenylalanin	x	Sp	(x)	(x)		(x)	x	x
Prolin	x	x	x	x	x	<u>x</u>	<u>x</u>	<u>x</u>
Serin	x	x	(x)	x	x	<u>x</u>	<u>x</u>	x
Threonin	(x)	x		(x)	x	x	x	x
Tryptophan	x							
Tyrosin	(x)		x	(x)	0	Sp	Sp	x
Valin	x	x	x	(x)	Sp	<u>x</u>	Sp	x

x Forholdsvis store mengder (x) Små mengder Sp Spor 0 Ikkje til stades

Tidlegare arbeid (55) synta at ein stor del av det løyselege proteinet i eple ikkje var i form av aminosyrer. BURROUGHS (14) fann at i epleaft, som inneheldt lite nitrogen, utgjorde aminosyrer berre litt meir enn halvparten, og han har glitt prov for at nukleotid-material er til stades i slik saft. At slike emne måtte finnast i frukt, har ein hatt mistanke om lenge, da det er kjent at dei er viktige komponentar i mange enzymsystem, og at dei også er med i nukleinsyrene, som blir funne universielt i levande celler. Det er også mogeleg at jamvel om ein ikkje finn fosfor i fruktkjøtet av eple, er der ein ikkjeløyseleg fraksjon som inneheldt dette emnet, og som har mange likskapar med nukleoprotein.

Forskarane har stort sett kome fram til like resultat når det gjeld endringar i nitrogeninnhaldet mens frukta heng på treet. Konsentrasjonen er størst i unge frukter (få dagar etter kronbladfall så høgt som 0,35 prosent av friskvekt), og den går ned til så lite som 0,02 prosent av friskvekt ved modning. Likevel aukar det totale N-innhaldet pr. frukt så lenge frukta aukar i vekt. ROBERTSON og TURNER (129) fann at opptaket pr. celle var om lag konstant i Granny Smith gjennom den tida frukta hang på treet.

HULME (61) og ROBERTSON og TURNER (129) har studert endringane i protein-N og løyseleg N i frukt under utvikling. Jamvekta mellom løyseleg N og protein-N i Bramley's Seedling går raskt i retning av løyseleg nitrogen gjennom dei første 60 dagane etter kronbladfall, da proteinnitrogenet utgjør om lag 45 prosent av det totale innhaldet av N. Deretter blir det ein rask auke i proteinnitrogenet på bekostning av det løyselege nitrogenet, fram til den tida da frukta blir hausta (170 dagar). Absolutt sett stansar auken i N-innhaldet i Bramley's Seedling om lag på den tida eplet sluttar å vekse i volum. I Granny Smith stig proteininnhaldet pr. eple og pr. celle jamt til ca. 135 dagar etter full blomstring. Etter det er auken liten, og etter 177 dagar finn ein ingen signifikant oppgang.

Fleire forskarar er samde om at frå slutten av perioden med aktiv celledeling (ca. 30 dagar etter kronbladfall i engelske eple) fram til klimakteriet, er respirasjonsintensiteten pr. eining av protein ganske konstant. MARTIN og LEWIS (103) fann at når avlinga var lita, var respirasjonen pr. proteineining større enn ved store avlingar (eple frå Tasmania), og dei meiner at eple frå små avlingar treng meir energi frå respirasjonen for å kunne halda proteinet ved like. Dei dreg så den slutninga at når eple frå små avlingar blir raskare nedbrotne og får lettare skade under lagring enn like store eple frå gode avlingar, skuldast det at dei siste har fleire celler pr. frukt.

Hulme har fått fram resultat som viser at frå slutten av celledelingsfasen til temperaturen tek til å falla raskt om hausten, fluktuerer respirasjonsraten pr. proteineining merkeleg lite.

Det er ikkje vist signifikante endringar av totalt N, eller ført prov for overføring av N mellom frø og fruktkjøtet i eple eller pærer etter hausting. Bortsett fra forandringar som oppstår i balansen mellom protein og løyseleg N under klimakteriet, er endringane på lageret små. Det er også mye som tyder på at endringsmønstrer til nitrogenbindingar under lagring er likt i eple og pærer.

HILL (54) har synt at bladanalyser gir eit mål for nitrogenopptaket frå jorda, og at dette kan gi ein peikepinn om kvaliteten av frukta. Resultat om dette forholdet tyder på at små differansar i blad-nitrogenet kan føra til relativt store forskjellar i nitrogeninnhaldet i frukta.

Tabell 3. Blad-N og frukt-N i eple. Prosent av friskvekt.

Sort	Total-N i blad	(Frukt) Total-N	Løyseleg N i fruktkjøtet	Protein-N	Ref.
McIntosh	2,22	0,028	0,0101	0,0195	(54)
	2,30	0,029	0,0108	0,0161	
	2,44	0,045	0,0243	0,0196	
	2,46	0,037	0,0170	0,0185	
	2,49	0,043	-	-	
	2,54	0,037	0,0169	0,0189	
	2,63	0,042	0,0279	0,0226	
Gravenstein	2,00	0,0315			(95)
	2,28	0,0365			
	2,53	0,0387			
	2,66	0,0389			
	2,89	0,0390			

Ein differanse på berre om lag 10 prosent i blad-N kan gi ein differanse på over 40 prosent i frukta. Ulike mengder av N-gjødsel kan gi ulike fruktmengder, og frukta blir ulik både kjemisk og fysikalsk sett. Dette skuldast, i alle fall delvis, effekt av gjødslinga på treet i det heile.

For å kunne vurdere effekten av N-innhaldet på kvalitet og lagringsevne hos frukt, er det nødvendig å kjenne N-innhaldet i sjølve frukta. Vidare må ein, for å eliminere andre faktorar, kunna få til endringar av N-innhaldet i same frukta, eller i frukt som kan samanliknast i same frukthagen. Arbeid etter

slike retningslinjer har tatt til forholdsvis tidleg. Den enklaste, men minst presise måten å tilføre nitrogen på, er gjennom jorda. Meir nøyaktige metodar representerer injeksjonar i stamma eller sprøyting med t.d. urea på bladverket. Det har vore vist at urea tilført på denne siste måten blir raskt absorbert av bladverket. Urea blir omforma i blada, og i alle fall halvparten av dei løyselege nitrogenbindingane som blir danna, blir fort transporterte bort frå bladverket. Glutaminsyre, glutamin og alanin dominerer kromatogram frå blad etter ureasprøyting. Det er foreløpig ikkje gjort forsøk som viser kor fort nitrogeninnhaldet i frukta blir influert av slik sprøyting.

HULME og ROACH (62) tilførde ammoniumnitrat, asparagin og urea ved injeksjon i stamma av epletre nokre veker før hausting. Jamvel om N-innhaldet i frukta auka i alle tre tilfella (mest av ammoniumnitrat), førde det ikkje til nemnade auke i proteinsyntesen. Da frukt frå tre som var behandla med asparagin og ammoniumnitrat blei lagra ved $9,5^{\circ}\text{C}$ i 54 dagar, fekk ein inga stigning i proteininnhaldet, trass i det store innhaldet av løyseleg nitrogen. Frukt frå ubehandla tre viste derimot ein vesentleg auke. Dette var eit foreløpig arbeid som treng repetisjon, men resultatane kan kanskje forklårast etter nyare teoriar om transpeptidasjon, og kravet til "aktivering" av aminosyrene før dei kan nyttast i proteinsyntesen. Seinare arbeid med isotopmerkte aminosyrer har også vist at dei ikkje utan vidare kan bli syntetiserte til protein om dei er til stades i rikelege mengder.

Forsøk som går ut på å finna tilhøvet mellom proteinsyntese og innhald av løyseleg N i frukt, syner bl.a. at dette varierer frå til år. Det viser også at i frukter som har eit lågt innhald av løyseleg N, blir det ein relativt sterk auke i proteinsyntesen ved ein mindre auke i det løyselege N-innhaldet. Sortsforskjellar har og vore påviste. Ved eit N-nivå som i engelske Cox-eple ville gitt 30-40 mg protein pr. 100 g friskvekt, inneheld McIntosh berre 20 mg. McIntosh blir halde for å vera eit "låg-nitrogen-eple".

Frå det som før har vore sagt om proteininnhald og respirasjonsintensitet, er det interessant at Cox's Orange har sterkare respirasjon enn McIntosh. Forsøka som har vore gjort på dette området, er lite omfattande, og meir grundige granskingar er nødvendige før generelle slutningar kan bli dregne.

III. MINERALSTOFF

Mange av desse spelar avgjørande rolle i biokjemiske prosessar, og dei kan derfor med rette takast med her. Det har lenge vore kjent at emne som kalium, kalsium og mange av mikroelementa har vore nødvendige for trivnad og vekst hos frukttræa. I nyare tid har også den spesifikke verksemda til mange av desse stoffa blitt granska meir i detalj, og ut frå dette har ein så forsøkt å finne fram til kor store mengder frukttræa, eller deler av desse, treng.

Talrike enzymsystem, som har generell og fundamental innverknad på funksjonen av levande celler, krev forskjellige metallionar for å kunne fungere. Polyvalente mikroelement er t.d. med under overføringa av elektronar, der ulike element er essensielle for eit bestemt enzymsystem. Fosfor spelar ei viktig rolle i energiomsetninga ved biokjemiske prosessar, som ein del av energirike fosfatbindingar, osv.

Noen eksempel på mineralinnhald i eple og pærer er gitt i tabell 4.

Tabell 4. Mineralstoff i eple og pærer.

Sort	Prosent av tørrvekt				ppm av tørrvekt				
	P	K	Ca	Mg	B	Cu	Fe	Mn	Zn
McIntosh Mich. ^a	0,13	0,93	0,12	0,05	16	8	30	6	21
" N.Y. ^a	0,15	0,85	0,16	0,06	12	10	20	6	20
" W.Var. ^a	0,09	0,78	0,14	0,05	6	10	20	6	20
Delicious Mich. ^a	0,11	0,84	0,18	0,05	10	8	20	7	19
" Wash. ^a	0,10	0,73	0,21	0,05	13	9	20	6	14
" W.Var. ^a	0,08	0,72	0,19	0,05	8	9	20	8	27
G.Delicious Mich. ^a	0,10	0,78	0,19	0,05	14	8	20	6	81
" Wash. ^a	0,13	0,67	0,26	0,06	20	15	30	8	43
Eple Tyskland ^a	0,06	0,48	0,06	0,02	-	6	36	-	-
Pære Tyskland ^a	0,14	0,93	0,11	0,06		6	138		
McIntosh Ottawa ^b	0,05	0,64	0,29	0,38	-	3	17	3	!
Gravenstein Norge 1962 ^c	0,08	1,06	0,06	-	22				
" " 1963 ^c	0,07	0,84	0,05	0,03	15				

a = HULME (61)

b = NICHOL og MACK (118)

c = LJONES og LANDFALD (97)

Både eple og pærer har eit forholdsvis stort innhald av kalium. Det er nemnt at lågt innhald av kalium i frukta bl.a. fører til dårlig lagringsevne, og at høgt K-innhald kan gi frukt med god farge og god kvalitet. Mange forskarar har vist at tilføring av minerallemne til jorda verkar inn på innhaldet av dei i bork, stamme og blad hos frukttre, og ein har også forsøkt å korrelere gjødsling med lagringsevne hos frukta. Relasjonen mellom mineraltilførsel og mineralinnhald i frukta har likevel vore forholdsvis lite studert. LJONES (95) viste at aukande mengder av K-gjødsel auka innhaldet av K i frukta berre til eit visst punkt, og at tilførsel av K etter at dette punktet var nådd, ikkje gav vidare auka av K-innhaldet.

Det er kjent at bladrandnekrose kan skuldast K-mangel, og ofte eit lågt K/N-forhold. Di mindre avlinga er, di svakare blir bladrandskaden, truleg p. g.a. at ei større avling dreg meir kalium frå blada. Det same gjør seg gjeldande hos tre med magnesiummangel. Det er tydeleg ein rask transport av minerallemne, og spesielt kalium, mellom blad og frukt. Dette forklårar bl.a. at ein kan få mineralmangel i blada før frukta viser skadesymptom.

Det er mye som talar for at det innafor visse grenser er ein direkte relasjon mellom kalium og syre i frukta. EAVES og LEEFE (23) fann positiv korrelasjon mellom bladkalium og titrert syre i frukt, og mellom syre og kaliummengda ved gjødsling. WILKINSON (164) har studert den direkte relasjonen mellom kalium og syre i den same frukta. Han fann bl.a. at pH i safta av Cox's Orange, og pH kalkulert frå titrerbar syre og kaliuminnhald, synte ein svært nær samanheng. Også de HAAS (43) har funne korrelasjonar mellom kaliuminnhald i blad og titrerbar syre i fruktsaft.

Eindell kalium finst også utanfor cellesaftregionen, t.d. i mitokondriane, der det truleg er medverkande i fleire enzymsystem. Dette kaliumet er sjølv sagt også viktig, men mengdene her er ikkje så store at dei verkar særleg inn på kaliuminnhaldet i det heile.

Generelt kan ikkje natrium erstatte kalium i frukta, jamvel om LUCHETTI og TALLACHINI (101) har funne eit svært lågt tal (1,2) for forholdet kalium/natrium i eplesortane Stayman og Delicious i eit bestemt distrikt i Italia. Normalt er dette forholdet større enn 30. Det låge talet skuldast heilt ut at natriuminnhaldet var høgt, kaliuminnhaldet i frukta var likt i alle eksperimenta. Jamvel om kaliuminnhaldet var konstant i frukt som blei granska frå tre distrikt, hadde epla frå det distrikte: der ein fann høgt natriuminnhald dårleg farge. Luchetti og Tallachini meiner at natrium verkar negativt på kaliuminnhaldet, da god fargeutvikling hos frukta generelt har samband med høgt kalium-

innhald i jorda. Ut frå dette må ein kunne slutte at kalium på ein eller annan måte har innverknad på anthocyanin-danninga i fruktskalet.

Det har lenge vore kjent at der er ein nær samanheng mellom kalium- og magnesiuminnhaldet, og at symptom på Mg-mangel kan vise seg på tre som har fått sterk kaliumgjødsling. Når rikeleg kaliumgjødsling fører til høgt innhald av K i frukta, er det mogeleg at dette fører til at frukta tar Mg frå blada. Jamvel når trea har så sterk Mg-mangel at kraftig bladnekrose oppstår, viser ikkje frukta teikn til abnormitetar. Magnesium er ein del av klorofyllmolekylet, og i tillegg til dette er Mg ein viktig komponent i fleire enzymsystem, bl.a. karboksylase og fosforylerande enzym.

MULDER (116) har ved analysar av epleblad funne at det er ein sterk korrelasjon mellom opptak av fosfor og magnesiuminnhaldet. Symptom på fosformangel er sjeldne, og det ser ut til at trea kan ta opp nok fosfor ved vanleg fruktdyrking. Tilførsel av P når trea er i normal vekst og trivnad, resulterer ikkje i noen auke av P-innhaldet i frukta, jamvel om fleire forskarar har funne at tilførsel av fosfor saman med nitrogen aukar opptaket av det siste. Etter bruk av ^{42}K og ^{32}P fann TUKEY (147) at K blei spreitt jamt gjennom heile treet, mens P særleg gjekk til dei stadene der det var rask vekst. Ved å tilføre frukttræa radioaktivt fosfor i ulike bindingar ved bladsprøyting har ein kome fram til at fosfor frå sprøyta blad blir raskt transportert til usprøyta blad, og også til frukt på usprøyta greiner.

Ved bruk av radioaktivt fosfor har også andre kome fram til at ^{32}P blir sterkast konsentrert i område av treet der metabolismen er mest intens. Det ser også ut til at fosforet kan gå direkte til frukt, utan å passere blada, og at transporten er avhengig av skottveksten. Når ein tenkjer på kor viktig fosfor er som energikjelde, er det ikkje så merkeleg at det trengs særleg mye av dette emnet i vev med stor metabolisme-aktivitet. At ein sjeldan finn fosformangel, er heller ikkje så underleg, for mengda av totalt fosfor i frukt er meir enn tilstrekkeleg for den fosforyleringa som det er rimeleg å rekne med. Gjennom slik fosforylering går fosfor ikkje tapt; det er ein stadig straum mellom uorganisk og organisk bunde fosfor. HULME (61) har kome fram til, etter gransking av mange eplesortar under ulike tilhøve, at aldri meir enn halvparten av det totale fosforet er å finne i organisk form. Ennå er det teknisk vanskeleg å bestemme mengda av dei viktige adenosinfosfata i frukta, men denne mengda utgjør utan tvil berre ein svært liten del av det totale fosforet som er til stades.

Kalsium finst bl.a. i midtflamellen i celleveggene som kalsiumpektat. Det

er også nødvendig som cofaktor i enzym, som er medverkande under hydrolyse av adenosin-trifosfat og fosfolipidar. Det er lite kjent om kva innverknad Ca kan ha på fruktkvaliteten, men det ser bl.a. ut til at Ca-mangel kan vera ei medverkande årsak til prikksjuke, og sprøyting med Ca-salt har i mange forsøk hatt god verknad mot slik skade. Det er på det reine at det er negative relasjonar både mellom Ca og K, og mellom Ca og Mg, og mangesidige vekselvirkningar og samspel kan derfor oppstå.

I forsøk med pærer fann ESAU et al. (25) at 48 % av kalsiumet og 65 % av magnesiumet var til stades i løyseleg form i modnande frukter. Mg/Ca-forholdet varierte med vekstforholda. Både totalt pektin, løyseleg pektin, totalt Ca og totalt Mg var korrelerte med fastleik hos frukta. Korrelasjonskoeffisientane var henholdsvis 0,869, -0,205, 0,921 og 0,877. LJONES og LANDFALD (97) fann ein svak negativ korrelasjon mellom Ca og Mg i blad, og fastleik hos Gravenstein ved hausting, men dei fann også at det var liten eller ingen korrelasjon mellom Ca og Mg i blad og frukt, slik at dette likevel ikkje er i strid med resultatane ovanfor.

Blant mikroelementa ser det ut til å ha vore arbeidd mest med bor, bl.a. på grunn av at mangel på dette emnet er vanleg på visse jordarter. Mens mangelsymptom i blada er mest vanleg for andre sporstoff, er visse misdanningar hos frukta dei mest kjende symptom på bormangel, særleg nekrotiske flekker i fruktkjøtet. Sortar som Delicious og Dougherty viser sjeldan symptom på bormangel, mens Sturmer og Washington, og i mindre grad Jonathan, Cox's Orange og Gravenstein lettare får denne mangelsjukdomen. Bor, saman med dei andre elementa i gruppe III i det periodiske systemet, ser ikkje ut til å ha samanheng med noe enzymesystem, og grunnen til at bor er nødvendig for plantene, må derfor finnast andre stader. I plantene generelt fører bormangel til nedbryting av tynnvegga vev, med følgjande øydelegging av karsystemet. I det siste er det ført indirekte bevis for at bor har ein funksjon i karbohydrattransporten i plantene. Borat formar kompleks med visse karbohydrat, men naturlege borat-kompleks har førebels ikkje vore identifiserte i plantene. Bindingar av sukker og borat passerar lettare gjennom cellemembranen enn reine suktermolekyl. Bormangel kan derfor ha samanheng med sukkertransporten.

Kopar, sink, jern, mangan og molybden er alle komponentar i viktige enzymesystem i plantene. Eksempel på dette er Cu i askorbinsyreoksydase, cytochromeoksydase og galaktose-oksydase, Zn i alkohol-dehydrogenase og karboksypeptidase, Fe er ein del av cytochromar, Mn finst i somme dehydrogenasar og dekarboksidasar, og Mo i nitratreduktase. Jern er dessutan viktig for funksjonen av klorofyll.

Det er også funne mange andre sporstoff i planter, men i mindre mengder og med meir usikker funksjon. I frukt av eple fann såleis NICHOL og MACK (118) ca. 5-8 ppm aluminium (på friskvektbasis), men dei seier ingenting om kva for funksjon dette emnet kan ha. Svovel er også funne i eple, der det førekjem i visse aminosyrer.

Den totale mengda av mineral i eple aukar i om lag 120 dagar etter blomstring. På grunn av auken i storleik og auken i løyseleg tørrstoff går mengda likevel prosentvis ned både på tørrvekt- og friskvektbasis.

Mineralstoffa er ikkje fordelt jamt gjennom heile frukta, og når det gjeld makroelementa, veit vi litt om dette. Det har vist seg at konsentrasjonen av K, P, Mg og Ca er høgare i kjernehusregionen enn lenger ut mot skalet. Det er også kjent at konsentrasjonen av desse elementa vanlegvis er høgare i skalet enn i fruktkjøtet. Utover dette synest heller lite å vere lagt for dagen førebels, men interessa for kjemiske gradientar innan frukta har vore aukande, så det vil sikkert komme mange nye opplysningar her.

IV. KARBOHYDRAT

Karbohydrat er polyhydroksy-aldehydar, polyhydroksyketonar, eller emne som gir berre ein av, eller begge desse ved hydrolyse. Dei empiriske formlane til mange av karbohydrata kan skrivast om $C_x (H_2O)_y$, hydrat av karbon. Namnet er blitt ståande, jamvel om slike molekylformlar har liten eller ingen relasjon til strukturane hos molekyla.

Dei enklaste karbohydrata er kjende som monosaccharidar. Desse kan igjen delast i to undergrupper, aldosar og ketosar, alt etter om den viktigaste funksjonelle gruppa er aldehydisk eller ketonisk. Dei fleste monosaccharidane ein finn i naturen, er pentosar eller hexosar. Disaccharidane er samansette av to monosaccharideiningar, trisaccharidar av tre, og polysaccharidane inneheld mange monosaccharideiningar. Dei siste er svært store molekyl, eller polymerar.

Også desse gir monosaccharidar ved fullstendig hydrolyse.

Blant karhydrata finn ein fleire av dei viktigaste innhaldsstoffa hos frukt, og det finst derfor mye litteratur om granskingar av denne emnegruppa.

1. Sukker

Under desse er tatt med sukker i fri tilstand, og såleis kjem ikkje glykosidane inn her.

Sukrose, glukose (dekstrose) og fruktose (også kalla levulose) utgjør storparten av sukkeret i dei fleste fruktslag. Storparten av opplysningane om sukkerinnhaldet og av endringar i dette under fruktutvikling og lagring, er derfor konsentrert om desse tre sukkerartene. Resultata viser at i frukt er det mest av fruktose, og ein god del mindre glukose og sukrose.

I 1951 fann japanske forskarar små mengder av xylose i japanske eple, seinare også i fleire europeiske pæresortar. Seinare har ASH og REYNOLDS (1) stadfesta dette, dei har også funne galaktose i pærer, og meiner at spor av dette sukkeret også er til stades i eple.

Det er litt forbausende at xylose er den einaste pentosen som er funnen i eple og pære, da i alle fall ribose også må finnast for at det skal kunne dannast nukleinsyrer, som er universielt til stades i levande vev.

Ash og REynolds har seinare oppdaga små mengder av i det minste to ketooligosaccharidar i fleire pæresortar. Hydrolyse av det eine ketooligosaccharidet gav bl.a. xylose, fruktose og glukose.

Sorbitol, ein hexahydroksyl-alkohol som korresponderer med sorbose (ein ketose), har vore isolert både frå eple og pærer. Sorbitol er ein såkalla sukker-alkohol, som i kjemiske og fysiologiske eigenskapar liknar mest på glukose, og som også smakar søtt. I franske forsøk varierte sorbitolinnhaldet mellom 1,31 og 6,63 g/l i eplesaft, og i saft av 16 pæresortar var det mellom 3 og 24 gram pr. liter. STOLL (140) fann 0,48 prosent sorbitol og 8,84 prosent sukker i Ingrid Marie, og 4,00 og 8,12 prosent i Conference, alt i prosent av friskvekt. I blad av Cox's Orange var sorbitolinnhaldet om lag dobbelt så stort som sukkerinnhaldet, og i blad av Conference var det 11,5 prosent sorbitol mot berre 4,4 prosent sukker. Også i kvister av Cox's Orange var sorbitolinnhaldet større enn sukkerinnhaldet. Amerikanske forsøk har gitt data som tyder på at sorbitol kan omdannast til fruktose under lagring.

Gode data for sukkerendringar i eple mens frukta heng på treet ligg føre

frå mange forskarar. Blant anna ser det ut til at det totale innhaldet av re-
duserande sukker i visse vestamerikanske sortar (Winesap og Northern Spy) går
høgre enn i noen europeisk sort. I alle sortar og under alle forhold er frukto-
se den mest dominerande sukkerarten, unntatt under dei første vekene av frukt-
utviklinga. Glukoseinnhaldet stig raskt dei første få vekene (under celle-
delingsstadiet), men seinare er konsentrasjonen relativt konstant. Alle til-
gjengelege data syner at i absolutt kvantitet aukar sukkerinnhaldet jamt opp
til, eller snarare forbi, tida da frukta blir hausta, og at fruktose er i over-
vekt ved slutten av fruktveksten.

Tabell 5. Fruktose, glukose og sukrose i moden frukt.

Fruktslag og sort	Totalt sukker	Monosaccharidar		Sukrose	Ref.
		Fruktose	Glukose		
<u>Eple</u>					
Jonathan	10,9	7,2	1,7	2,0	(169)
Jonathan	10,70	5,90	2,00	2,80	(135)
Winesap	10,93	5,30	2,70	2,93	"
Wealthy	8,22	4,97	0,95	2,30	"
Gravenstein 1961	9,0	8,4		0,6	(97)
" 1962	8,8	8,0		0,8	"
" 1963	9,6	8,2		1,4	"
" 1964	8,8	7,8		1,0	"
<u>Pærer</u>					
Phillip	9,1	7,6	0,6	0,9	(169)
Amanlis	9,3	7,8	0,0	1,5	"
Clapp's Favourite	8,0	6,7	0,8	0,5	"
<u>Plommer</u>					
Mirabelle von Nancy	14,0	4,3	5,1	4,6	(169)
<u>Søtkirsebær</u>					
Schneider	11,7	6,2	4,8	0,7	(169)
Kassin	10,80	5,91	4,56	0,33	(163)
Hedelfingen	10,78	5,87	4,79	0,12	"
<u>Jordbær</u>					
Senga Sengana	5,40	2,25	1,95	1,20	(91)
Mieze Schindler	6,25	2,90	1,95	1,40	"
" "	7,65	6,53		1,12	(107)
Deutsch Evern	6,85	6,06		0,79	"

Norske forsøk har vist at innhaldet av fruktose og glukose generelt ligg høgre i kvileår enn i bereår. Det kan her vere ein samanheng med det Hulme har vist om at respirasjonsintensiteten og i mindre grad proteininnhaldet er større hos eple i bereår enn i kvileår.

Som eksempel på kulturinngrep som verkar inn på sukkerinnhaldet i frukt, kan nemnast nitrogengjødsling. I eit forsøk med bringebær fekk LJONES og SAKSHAUG (98) desse resultatata:

Tabell 6. Sukker i prosent av friskvekt i relasjon til N-gjødsling hos bringebær.

Sort	Totalt sukker		Monosaccharidar		Sukrose	
	ON	N	ON	N	ON	N
Lloyd George	5,94	3,75	4,51	3,10	1,43	0,65
Malling Promise	5,50	5,08	4,95	4,51	0,55	0,57
Norna	6,28	5,59	5,10	4,71	1,18	0,88

ON = ikkje gjødsla med nitrogen

N = 140 g nitrogen/m²/år

Det er her tydelog at tilførsel av N har senka sukkerinnhaldet i så stor grad at ein bør vere merksam på denne samanhengen ved gjødsla i praksis. At eple gir liknande utslag, går fram av denne tabellen (96).

Tabell 7. Sukkerinnhald i prosent av friskvekt hos Gravenstein i relasjon til nitrogeninnhald i blad og sommartemperatur.

	Middeltemperatur mai - september			
	11,8° C	12,6° C	13,4° C	
Nitrogen i blad	2,30	9,15	9,68	10,21
	2,50	8,92	9,45	9,98
	2,70	8,69	9,22	9,75

Ein ser at også hos Gravenstein går sukkerinnhaldet ned når nitrogentilgangen er stor, og dessutan viser tabellen klårt at også sommartemperaturen har stor innverknad på sukkerinnhaldet hos eple.

Det er utført mange analysar av endringar i sukkerinnhaldet i eple og pære etter at dei er hausta og plasserte på lager under ulike temperaturar. Også her syner det seg at fruktose er til stades i størst mengd. Etter granskingar av Hulme står stivelsessyntese og -hydrolyse ikkje i direkte relasjon til nedgang eller auke i reduserande sukker, da auken held fram lenge etter at stivelsen er

blitt borte. Endringar av stivelse og sukrose blir derimot sett på som prosessar i nær samanheng, jamvel om alle tidlegare resultat syner at syntesen av sukrose er større enn nedgangen i stivelse skulle tilseie. Det er elles nå antatt at karbohydrat- og syremetabolismen i eple er nært samanbundne, dette er også i samsvar med nåverande syn på karbohydrat-mekanismen i plantene i det heile.

Granskingar av lagertemperaturen sin innverknad på karbohydratutviklinga i eple fortel bl.a. at endringane i fruktose og glukose er mindre påverka av temperaturen enn endringane i sukrose. Generelt er sukkertapet, som ein kunne vente, mindre ved låge enn ved høge temperaturar.

I forsøk med pærer under modning (15° C) viste det seg at sukroseinnhaldet først gikk raskt opp, og så fort ned igjen, mens dei reduserande sukkerartene også her var utsette for mye mindre endringar,

Det ligg også føre eindell informasjonar om syntesen av sukrose i eple, om enn materialet her ikkje er særleg stort. I forsøk der epleskiver blei tilført C¹⁴-glukose, blei det bl.a. funne at glukosen var med under danninga av sukrose, og at farten av omdanninga var mye mindre utan oksygen. Ikkje noe av glukosen blei omdanna til fri fruktose, men både glukose- og fruktosedelen i sukrosen blei radioaktiv, glukosen mest. Dette tyder på at dei to halvpartane i sukrose ikkje kjem frå den same precursoren.

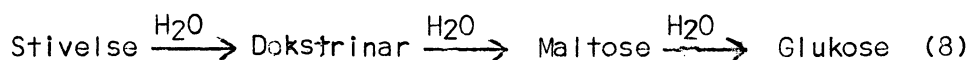
Ander arbeid har vist at glukose konstant blir omdanna til fruktose i eple (Worcester Pearmain og Bramley's Seedling). Det blir her halde fram at sukrose ved inversjonspunktet var hovudsubstrat for andinga, i form av frigitt fruktose. Det blei også slått fast at sukroseinnhaldet aldri er null, men at det er ei bestemt nedre grense, og under denne blir ikkje sukrose oppbrukt under respirasjonen.

Sukroseinnhaldet er svært avhengig av lagertilhøva, og det er derfor mogeleg at nivået av dette sukkeret, eller farten av endringar av sukroseinnhaldet under lagring, kan vere ein hovudfaktor for levetida til frukta på lageret.

2. Stivelse

Stivelse er reservekarbohydrat i mange planter. Ser ein på stivelsekorn frå ulike kjelder gjennom mikroskopet, vil ein finne at dei varierer både i form og storleik. Kjemisk sett er dei likevel like.

Stivelse er eit polysaccharid som er bygt opp av glukoseeiningar. Den kan separerast i to hovudfraksjonar ved behandling med varmt vatn. Den løyselege komponenten (10-20 prosent) er amylose, den ikkjeløyslege (80-90 prosent) amylopektin. Forholdet mellom desse to komponentane kan variere ein god del i stivelse frå ulike planter. Molekylvekta hos amylose varierer som regel frå 10 000 til 50 000 (60-300 glukoseeiningar), hos amylopektin frå 50 000 til 1 000 000 (300-6000 glukoseeiningar). Den siste er ein høgt forgreina polymer. Partiell hydrolyse av stivelse fører til danning av dækstrinar. Desse er polysaccharidar med lågare molekylvekt enn stivelse. Vidare hydrolyse gir til slutt glukose:



Amylose gir eit intenst blåfarga kompleks med jod, mens fargen av amylopektin-jodbindinga er blå-fiolett. Dækstrinane gir fargar som varierer frå fiolett til raudt, og til slutt, når molekylvekta blir låg nok, blir dei ikkje farga av jod i det heile.

På basis av fargeforskjellen mellom jodkompleksa til amylose og amylopektin kan ein fastslå dei relative mengdene av dei to komponentane. Bl.a. er det funne 24,8 prosent amylose i Newton Pippin, 26 prosent i Delicious og Golden Delicious og 25 prosent i Jonathan og Winesap, alt i prosent av det totale stivelseinnhaldet.

POTTER et al. (127) har granska rein stivelse frå Newton Pippin kjemisk. Dei fann at amylopektin-molekylet var samansett av 4200 glukoseeiningar, og at amylosen var danna av ei enkelt kjede på 530-560 glukosekomponentar. Potter et al. meiner at strukturen av stivelse i eple er lik den i korn og knollvekstar.

Endringar i innhaldet av stivelse i eple har vore mye granska. Eindel av grunnen til den store interessa her har vore at stivelseinnhaldet har vore rekna som eit viktig modningskriterium. I seinare tid er ein meir og meir blitt klår over at nedbrytinga av stivelse varierer mye med bl.a. sort, klimatiske og kulturmessige forhold, og innhaldet av stivelse har derfor etter kvart fått mindre verdi som kriterium på modningsgrad. Det kan likevel vere av interesse å ta med eit eksempel med noen nyare tall for stivelseinnhald hos eple. Stivelseinnhaldet hos Cox's Orange går her tydeleg ganske sterkt ned

gjennom den siste delen av utviklinga på treet, men bortimot halvparten er likevel att så seint som 18/10.

Tabell 8. Stivelse hos Cox's Orange ved ulike haustetider (166).

Haustedato	Fruktvekt gram	Prosent av friskvekt	
		Tørrstoff	Stivelse ved hausting
6/9	86	21,8	4,9
13/9	95	21,8	4,0
20/9	95	21,8	4,0
27/9	96	21,4	2,7
4/10	99	21,4	2,7
11/10	110	21,9	2,6
18/10	96	21,5	2,3

Hos sortane Worcester Pearmain, Early Victoria, Bramley's Seedling og Boskoop er det funne stivelseinnhald på henholdsvis 0,48, 0,26, 0-0,78 og 0,22, alt i prosent i friskvekt. Epla blei analyserte ved "vanleg haustetid" (61).

Det har ikkje vore mogeleg å finna resultat frå kvantitative analysar av stivelse i norske eple, men blåfargen i eple etter dypping i jodoppløysing er bedømt subjektivt i fleire forsøk. Det viser seg at vanlege sortar som Gravenstein, Filippa og Ingrid Marie alle inneheld stivelse ved hausting, Gravenstein minst og Ingrid Marie mest. Hos Gravenstein blir stivelsen borte kort tid etter at epla er hausta, mens ein framleis vil finna stivelse hos Ingrid Marie etter 2-3 månader på kjølelager (0-4° C).

Det er elles klårt at høge lagertemperaturar fører til raskare stivelsenedbryting enn låge temperaturar. I forsøk med Bramley's Seedling blei stivelsen borte på 20 døgn ved 15° C, mens det tok 50 døgn til all stivelse var nedbroten ved 1° C (41).

Dersom ein kontrollerer nedbrytinga av stivelse i eple under lagring ved hjelp av jodoppløysing, vil ein sjå at stivelsen blir borte først i området innafor karstrengene i epla. Dette skuldast truleg først og fremst at denne delen av frukta inneheld minst stivelse, noe som m.a. WILKINSON og PERRING (167) har vist i forsøka sine.

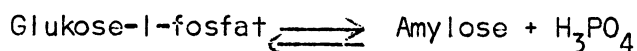
Ring nr. 1 var ytterst mot skalet, ring 5 frå karstrengene til sentrum:

Ring nr.	Prosent av friskvekt	
	Tørrvekt	Stivelse
1	23,8	0,65
2	18,8	0,84
3	16,9	0,42
4	15,6	0,32
5	15,2	0,11

Grundige studier av endringar i stivelseinnhaldet i eple etter hausting er utførde av bl.a. KIDD et al. (86). Dei kom bl.a. til følgjande konklusjonar: Etter ein kort periode der stivelsesyntesen held fram med stadig minkande fart, tar nedbrytinga heilt over, og farten av denne er proporsjonal med overflata av stivelsekorna. Syntesen av stivelse blir meir seinka av låge temperaturar enn nedbrytinga. At syntesen stansar kort tid etter haustinga, er truleg eit resultat av at frukta blir fjerna frå treet, slik at tilførselen av precursorar ikkje lenger er mogeleg.

Det er vanskeleg å finne data om stivelse i pærer under utviklinga og på lageret. Grunnen er sikkert den at det er svært lite stivelse att i pærer når dei blir hausta til vanleg tid.

Syntesen av stivelse frå glukose-1-fosfat kjem i stand ved hjelp av enzymet stivelse-fosforylase. Gangen i reaksjonen kan skrivast slik:



Dersom substratet inneheld mye glukose-1-fosfat og ikkje uorganiske fosfat, blir stivelse danna. Om reaksjonsblandinga derimot inneheld mye stivelse og uorganiske fosfat, vil stivelsen bli nedbroten til glukose-1-fosfat til likevekt er oppnådd. Stivelse-fosforylase kan såleis katalysere både syntese og nedbryting av stivelse, alt etter forholda. Generelt vil eit stort innhald, eller sterk produksjon av glukose-1-fosfat favorisere danning av stivelse, mens stivelse blir nedbroten når glukose-1-fosfat blir brukt opp eller transportert bort.

Fosforylasene er ei forholdsvis nyoppdaga enzymgruppe. Ei fosforylering i samband med dette kan sjåast på som ein hydrolyse, men der fosforsyre går i staden for H₂O. Desse enzyma er svært utbreidde i planteriket, og er også truleg til stades i frukt, jamvel om dei, så langt ein kjenner til, ikkje er påviste i eple eller pærer. Det kjemiske miljøet i slike fruktslag, med låg pH og betydeleg innhald av tannin, gjør det elles, som tidlegare nemnt, vanskeleg å isolere protein i udenatureert form.

HULME (61) seier at enzymet som fører til hydrolyse av stivelse, er amylase, men har ikkje funne mange data om innhaldet av dette enzymet i eple eller pærer. Amylase (diastase) er vel kjend frå f.eks. byggkorn, der den hydrolyserer stivelsen til dekstrinar og maltose. McARTHUR-HESPE (109) har studert amylaseinnhaldet i pærer, men ho greidde ikkje å isolere amylase i rein form. Ho prøvde å måle "amylase-aktiviteten" i pæreekstrakt ved hjelp av stivelse- og dekstrin-substrat, og kom til at denne aktiviteten varierte nok så mye gjennom vekstsesongen. "Amylaseaktiviteten" var ganske høg i juni, låg i juli og august, men auka så att fram mot haustetid i september. Dei tre sortane ho brukte, viste også store forskjellar i "amylase"-innhald:

Conference tredobla innhaldet frå hausting til juni, Comtesse de Paris synte ein tidobla aktivitet over ein liknande periode, mens "amylasen" i Philip auka femten-dobbel. McARTHUR-HESPE føreslo etter dette, bl.a. på grunnlag av det ein veit om lagringsevna til desse sortane, at låg "amylase-aktivitet" heng saman med god lagringsevne.

Det må likevel til slutt nemnast at enzymet, eller enzyma, som katalyserer nedbrytinga av stivelse i eple og pærer, ennå ikkje er sikkert kjent.

3. Cellulose, hemicellulose, hexosanar og pentosanar

Liksom stivelse er også cellulose eit polysaccharid, samansett av mange glukoseeiningar. Fullstendig hydrolyse gir derfor også her glukose, mens meir forsiktig hydrolyse gir eit disaccharid, cellobiose. Molekylvekta av cellulose er truleg mellom 300 000 og 500 000, eller 1800-3000 glukoseeiningar pr. molekyl. Molekyla er rette, og kan derfor ligge tett samanpakka i fibrar i celleveggene.

Mens stivelse er eit av våre viktigaste næringsmiddel, kan cellulose ikkje nyttast på denne måten, verken av menneske eller av dei fleste dyr. Enzyrna i fordøyelsessystemet hos f.eks. menneske kan lett hydrolysere alfa-bindingane i stivelse, men det finst ingen enzym her som kan løysa opp beta-bindingane i cellulose. Når ein tenkjer på kor likt desse to emna er oppbygde, er dette eit svært godt eksempel på det stereospesifikke i biokjemiske prosessar.

Hemicellulose er "blanda karbohydrat" og inneheld både ein sukkerkomponent, xylose eller arabinose, og ein sukkerfri komponent, glukuron- eller galakturon-syre. Ved sida av cellulose og hemicellulose finn ein også derivat av hexosane mannose og galaktose, og pentosanar, særleg xylanar og arabanar,

i celleveggene hos frukt. Pektin blir omhandla seinare. I celleveggene hos treaktige planter spelar også andre enn polysaccharidane ei viktig rolle, spesielt lignin. Desse finn vi ikkje i frukt, unntatt i steinceller hos pærer.

Polysaccharida i celleveggene hos frukt består av ei kompleks blanding av dei ulike emna. Dei er vanskelege å skille frå kvarandre, og kvantitativ analyse av dei ulike komponentane gir derfor oftast heller usikre resultat. Data frå slike analysar bør da helst sjåast på som tilnærma verdier, og ikkje som eksakte tal for absolutt innhald.

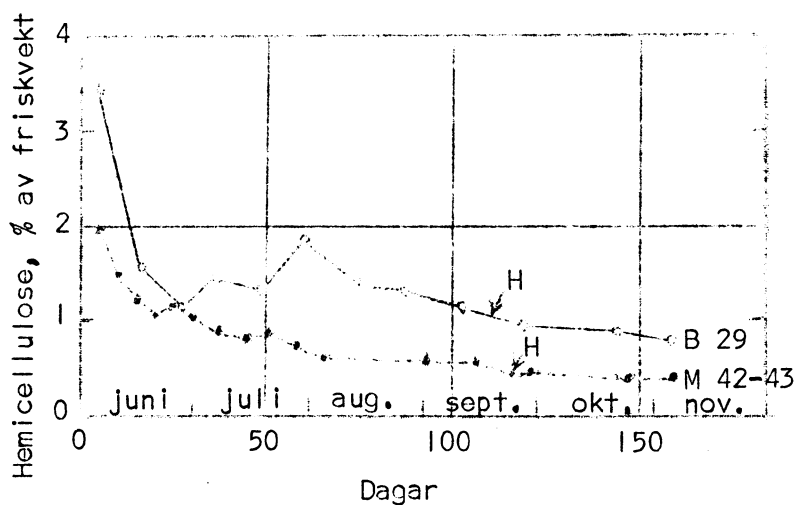
Det blir generelt antatt at endringar i teksturen hos frukt skuldast endringar i polysaccharidane i celleveggene. Mange forsøk har derfor gått ut på å finne samheng mellom fastleiken og innhaldet av ulike celleveggkomponentar i frukt. Pektinet har her fanga mest interesse, men også dei andre emna har vore granska eindel.

I eple fann KERTESZ (83) positiv korrelasjon mellom fastleik og celluloseinnhald under utviklinga på treet, men ikkje under lagring.

EGGENBERGER (24) har studert endringa i celluloseinnhaldet hos eplesortane Boskoop og Waldhöfler under utviklinga på treet og på kjølelager. Han synta at celluloseinnhaldet, som prosent av friskvekt, steig raskt tidleg i juli, men at det minka att frå midt i juli fram til like før normal haustetid i oktober. Ved maksimum inneheldt Boskoop 1 prosent cellulose, og Waldhöfler 1,3 prosent. Dei lågaste verdiane Eggenberger fann, var henholdsvis 0,65 og 1 prosent.

Figuren nedanfor viser endringa i hemicelluloseinnhaldet hos eit par epleortar (61).

Fig. 1.



B 29 = Bramley's Seedling
 M 42-43 = McIntosh 1942-43
 H = hausta og rett på kjølelager

Granskingar av hemicellulosen i eple har gitt resultat som tyder på at den inneheld arabinose og uronsyreanhydrid, og at einingane er i forholdet 6 til 1. JERMYN og ISHERWOOD (73) som har arbeidd ein del med dette, seier at det er tryggast å sjå på det som tidlegare er funne om samansetnaden av hemicellulose som definerbart berre etter ein bestemt ekstraksjonsmetode, den aktuelle samansetnaden kan ha variert nokså mye. Tabellen nedanfor er etter JERMYN og ISHERWOOD(73), og viser nedbrytingsprodukta av cellulose og hemicellulose i celleveggene hos pæresorten Conference. Tala er rekna ut som prosent av totalt ikkje-alkoholløyselig materiale.

Tabell 9. Celleveggmateriale frå Conference.

Hemicellulose A 16,7	{ Glukose	0,65
	{ Galaktose	1,95
	{ Arabinose	0,4
	{ Xylose	12,6
	{ Rhamnose	spor
	{ Ukjende emne	1,1
Hemicellulose B 6,3	{ Glukose	1,0
	{ Galaktose	0,35
	{ Mannose	spor
	{ Xylose	4,7
	{ Ukjende emne	0,25
Alfa-cellulose 24,4	{ Glukose	19,8
	{ Xylose	2,5
	{ Mannose	1,1
	{ Ukjende emne	1,0

Resten av dei ikkje-alkoholløyselige emna var hovudsakleg pektin, protein, oske og lignin.

I tabellen legg ein bl.a. merke til at cellulosefraksjonen ikkje gir berre glukose, men at også andre sukkerarter er innblanda.

Innhaldet av cellulose i Jordbær er granska ein del i seinare år, og det kan vera av interesse å ta med noen tal frå slike forsøk til slutt.

Tala i tabellen tyder bl.a. på at celluloseinnhaldet i Jordbær går ned under modninga, og at det hos dei ulike sortane varierer noe. Samanliknar vi med dei verdiane som tidlegare er oppgitt for eple (0,65 - 1,3 prosent) av friskvekt), synest celluloseinnhaldet i Jordbær å ligge noe lågare.

Tabell 10. Cellulose i Jordbær 1960-1962 (91).

Sort	Prosent av friskvekt					
	Tørrstoff			Cellulose		
	Grøne	Halv- modne	Modne	Grøne	Halv- modne	Modne
Georg Soltwedel	8,70	8,75	8,65	0,86	0,75	0,60
Dresden	12,0	12,5	10,85	1,08	0,70	0,70
Senga Sengana	10,3	10,1	10,25	0,74	0,58	0,62
Mieze Schindler	10,8	10,85	11,2	0,75	0,66	0,52
AnnEliese	10,7	8,95	9,05	0,76	0,52	0,49

MATZNER (107) har vist at celluloseinnhaldet hos jordbær stort sett er mindre ved tidlege enn ved seine haustingar, når modningsgraden er den same. Til eksempel hadde Deutsch Evern 0,62 prosent cellulose i prosent av friskvekt når den blei hausta 14/6, og så mye som 1,02 prosent ved hausting 24/6. Same tendensen viste Sieger, der tala var henholdsvis 0,54 og 0,75 prosent. Matzner strekar også under at det er store sortsforskjellar m.o.t. innhald av cellulose, og at dessutan vekstvilkår m.v. spelar inn. Han meiner også at celluloseinnhaldet verkar inn på trykkfastleik og transportevne, og nevner Sieger som eksempel på ein sort med lite cellulose og laust fruktkjøtt.

4. Pektinstoff

Dei fleste forfattarar har i den seinare tid basert definisjon og klassifisering av pektinstoffa på Kertez's bok "The pectin substances", som kom ut i 1951. Etter Kertesz er pektinstoff komplekse kolloide derivat av karbohydrat som inneheld ein stor del anhydrogalakturonsyre-einingar, der karboksylgruppene kan vere delvis esterifiserte av metylgrupper, og delvis eller heilt nøytraliserte av ein eller fleire basar. Protopektin er ikkje-vassløselege pektinstoff i plantene. Protopektin gir pektiniske syrer ved avgrensa hydrolyse. Pektiniske syrer er kolloidale poly-galakturonsyrer som har ein god del metylestergrupper. Dei kan forma gel med sukker og syrer, og også med visse metallionar når metoksylinnhaldet er høveleg lågt. Salta av dei pektiniske syrene er anten nøytrale eller sure pektinat.

Den generelle termen pektin omfattar dei vassløselege pektiniske syrene

med varierende methylester-innhald og nøytralisasjonsgrad, og som kan forme gel med sukker og syrer under høvelege forhold. Til slutt har vi så pektinsyre som for det meste er samansett av kolloidale polygalakturonsyrer som ikkje inneheld methylestergrupper. Salt av pektinsyrer er anten nøytrale eller sure pektat.

Kertesz meiner at pektinstoff er eit betre namn på denne emnegruppa enn pektin eller pektinar. Ein skal elles merke seg at pektinstoff blir kalla derivat av karbohydrat. Generelt skiller pektinstoffa seg frå polysaccharidane ved at dei inneheld karboksylgrupper. Desse karboksylgruppene er karakteristiske for alle pektinstoff.

Pektinstoffa finst i dei fleste, og kanskje i alle plantevev. Generelt finn ein dei i relativt store mengder i sukkulente og mjuke plantedeler, og under forhold med rask vekst og høgt vassinnhald. Under lignifisering går innhaldet av pektinstoff vanlegvis ned, og i harde plantedeler, slike som ved, er det i regelen lite av desse emna. Midtlamellen i cellene består hovudsakleg av pektinstoff, i form av ikkje-vassløselege emne av same natur som kalsiumpektat. Også i primærveggen er det ein god del pektinstoff, men her liknar dei meir på typisk protopektin.

Når det gjeld frukt, og særleg eple og pære, har det lenge vore stor interesse for innhaldet av pektinstoff. Det blir her bl.a. rekna med at mjukning av eple og pærer er ein funksjon av pektinendringar i celleveggene hos frukta. Samansetnaden av pektinbindingane i fruktsaft vil også verke inn på klåring av safta, ein faktor som det er viktig å ta omsyn til ved kommersiell framstilling. Den gelédannande evna hos pektinstoffa er også velkjend og utnytta.

Det er gjort etter måten få arbeid over endringar i innhaldet av pektinstoffa hos eple og pærer mens frukta heng på treet. Etter resultat frå fleire granskningar er det eit raskt fall i nettomengda av pektinstoff i eple på eit tidleg stadium av veksten, og denne nedgangen skuldast truleg at det trengst nytt celleveggmateriale i perioden med rask celledeling. Seinare, frå slutten av juli til sist i august, kan det oppstå ein liten auke til eit maksimum i innhaldet. Gjennom resten av vekstperioden, fram til vanleg haustetid, fluktuerer nettomengda av både løyseleg og ikkjeløyseleg pektin kring ein middelvei som er noe varierende for dei ulike sortane. Middelinnhaldet av totalt pektinstoff ligg mellom 0,5 og 1,0 prosent av friskvekt i frukta. Dette seier ikkje at pektinstoffa er i ein statisk stilling, men snarare at jamvekta mellom syntese og nedbryting ligg mellom desse yttergrensene.

Metyleringsgraden blir nå halden for å ha liten innverknad på viskositeten i oppløysingar, mens kjedelengda derimot er ein viktig faktor. Data som EGGENBERGER (24) er komen fram til, tyder på at kjedelengda er størst mot slutten av august. Metyleringsgraden hos dei pektiniske syrene held seg ganske konstant mellom 75 og 80 prosent mens frukta veks. Ser ein på eplepektinet frå eit kommersielt synspunkt, er det eit viktig faktum at den gelédannande evna til pektinet er størst på eit tidleg stadium av fruktutviklinga (juni) og mot slutten av september (24).

Det har vore utført mange granskingar over mengdeendringar, og endringar i samansetnaden av pektinstoff under lagring av eple. Resultat følgjer eit generelt sett likt mønster, som er uavhengig av sort, men til ein viss grad avhengig av modningsgraden hos frukta når den blir plassert på lageret. Lager-temperaturen verkar inn på farten av forandringane av pektinstoffa, men den har ingen verknad på den generelle trenden, som er eit meir eller mindre raskt fall i netto protopektin, følgd av ein tilsvarande auke i netto vassløseleg pektin. Seinare kjem ein periode der begge fraksjonane er konstante. Når frukta blir mjølen, går innhaldet av pektin raskt ned, mens protopektinet aukar noe igjen.

Dei resultatata som til nå ligg føre, er i det store og heile i tråd med den gamle påstanden om at mjukning på lageret skuldast overføring av ikkje-løselege pektinstoff, hovudsakleg protopektin, til løseleg form. Samanheng mellom mjukning og pektininnhald hos eple på lager har vore vist i mange forsøk, og tabellen nedanfor viser resultatata frå eit av desse (83),

Det har også vore utført ein del forsøk der endringar av innhaldet av pektinstoff hos pærer er granska. Overgangar frå hard til mjuk tilstand går her svært raskt ved modningstemperatur (om lag 20° C), og endringar i innhaldet av pektinstoff går også fort under denne prosessen. Noen få pæresortar modnar aldri på treet. Dei fleste pærer som er hausta umodne, vil ikkje mjukna normalt dersom dei blir haldne for lenge på låge temperaturar. Blir dei så overførde til høgre temperaturar, blir fruktkjøtet brunt samtidig med mjukninga.

WEURMAN (159) har studert pektinendringar i pæresorten Philip både under utviklinga på treet og under lagring og modning. Til forskjell frå eple var det ikkje noe raskt fall i totalt pektinstoff i løpet av juni. Den totale mengda av pektinstoff heldt seg konstant ut denne månaden og gjennom 2/3 av juli. Deretter følgde ein relativt rask nedgang, som varde til om lag 20. august. Frå ca. 20. august til ca. 10. september var innhaldet av totalt pektinstoff konstant, følgd av ein rask nedgang til først i oktober, da den siste prøva blei tatt.

Tabell II. Effekt av lagringstemperatur på mjukning og pektinstoff hos eplesorten Jonathan.

Dato	Lagrings- temperatur °C	Fastleik kg/cm ²	Pektinstoff i prosent av friskvekt		
			Vassløyseleg	Ikkje- vassløyseleg	Total
22/8	0	6,6	0,04	0,80	0,84
3/10	"	6,1	0,03	0,76	0,79
14/11	"	5,0	0,17	0,58	0,75
21/12	"	3,9	0,22	0,56	0,78
1/3	"	3,4	0,23	0,51	0,78
15/9	4	6,1	0,06	0,71	0,77
5/10	"	4,4	0,16	0,63	0,79
24/10	"	3,8	0,23	0,45	0,68
17/12	"	3,5	0,25	0,44	0,69
8/9	10	6,0	0,05	0,74	0,79
26/9	"	3,9	0,24	0,45	0,69
26/10	"	3,3	0,28	0,38	0,66
26/8	15	6,7	0,02	0,73	0,75
31/8	"	6,4	0,02	0,68	0,70
9/9	"	4,2	0,19	0,55	0,74
30/9	"	3,4	0,27	0,41	0,68

Det gikk også fram av resultatene til Weurman at endringane i dei totale pektinstoffa under veksten av frukta hovudsakleg skriv seg frå endringar i innhaldet av protopektin. Ein nedgang i protopektin resulterte ikkje direkte i ein auke i løyseleg pektin. Det er mogeleg at skifting i jamvekta mellom pektinfraksjonane er ein refleks av utnyttinga av desse emna i respirasjonen. Respirasjonen pr. vektaining hos pærer minkar raskt frå mai til slutten av juni, og den låge verdien for løyseleg pektin, med ein gradvis auke gjennom juni, juli og første delen av august, stør denne hypotesen.

Resultatene til Weurman syner også at det blir ein rask nedgang i protopektin når pærene modnar ved romtemperatur. Når dette blir gjort straks etter hausting, blir denne nedgangen følgd av ein tilsvarande auke i løyseleg pektin. Blir sorten Philip derimot først lagra ei tid (11. september - 12. november) ved 0° C, blir det ein nedgang i både løyseleg og ikkjeløyseleg pektin under modninga.

Alt i alt ser det ut til at pektinendringane i eple og pærer under normal modning først er ein hydrolyse av protopektin som resulterer i ein auke i løyseleg pektin. Også dette blir så borte på eit seinare stadium, truleg gjennom nedbryting av galakturonsyrekjeda, da viskositeten i ekstrahert pektin går ned etter kvart som modninga skrid fram.

Mekanismane som endrar pektininnhaldet i frukt, er ennå ikkje heilt klårlagde, jamvel om mye er lagt for dagen i seinare tid. Pektin-polygalakturonase, enzymet som bryt pektinsyre ned til polygalakturonsyrer med kortare kjedelengder, eller jamvel heilt ned til galakturonsyre, har vore kjent i meir enn 60 år. Likevel var det tvil om dette enzymet fanst i eple og pærer så seint som i 1951, da Kertesz skreiv "The pectic substances". Kertesz meinte også på same tid at det ikkje var ført sikre bevis for at pektase, eller pektinmethylesterase, var å finne i desse fruktartene. Dette enzymet kan demethylere pektiniske syrer. "Pektinase" blir halde for å vere ei blanding av pektase og polygalakturonase. Granskingar i nyare tid tyder på at begge enzyma finst i eple og pærer. Identitet og aksjonsmåtar er på den andre sida ikkje heilt klårlagde. Når kjennskapen til funksjonane av desse enzyma blir betre, vil det også bli lettare å få meir fullstendige opplysningar om den rolla pektinstoffa spelar under mjukninga av eple og pærer.

V. ORGANISKE SYRER

Den første plantesyra som blei oppdaga, var benzoesyre, den blei funnen av Blaise de Vignere alt i 1608. I dag er talet på organiske syrer så stort at denne gruppa, ved sida av dei naturlege alkaloidane, er den største i planteriket.

Surleiken hos frukt er av vesentleg betydning for kvaliteten, og syreinnhaldet har derfor vore vist stor interesse. I dei fleste fruktslag er innhaldet av organiske syrer dominert av ei enkelt, eller i høgda to syrer, og i eldre arbeid er derfor stort sett berre innhaldet av "titrent syre" bestemt. Det finst imidlertid talrike andre syrer i små mengder i alle fruktslag, og desse har også sikkert viktige funksjonar i metabolismen. Betre analysemetodar har i seinare tid gjort det mogeleg å fraksjonere og bestemme kvantitativt svært låge konsentrasjonar av organiske syrer, og nyare litteratur inneheld alt store mengder data frå slike forsøk med frukt. RUDY (130) refererer ein tabell over forholdet mellom hovudfruktsyrene i ein del fruktslag, og vi skal ta med noe av denne her. Tabellen skriv seg opprinneleg frå Handbuch der Lebensmittelchemie 1938, og er såleis noe i eldste laget, men i grove trekk er den likevel framleis riktig.

Tabell 12. Organiske syrer i prosent av totalsyre (= 100 prosent).

	L-eplesyre	Sitronsyre	L-vinsyre
Eple I	100	0	0
Eple II	69,6	25,0	0
Pærer	33,3	66,7	0
Kirsebær	83,3	1,4	0
Granateple	0	100,0	0
Blåbær I	18,7	72,4	0
Blåbær II	6,2	93,8	0
Jordbær	10,0	90,0	0
Bringebær	3,0	97,0	0
Stikkelsbær	0	97,9	2,1
Rips	0	98,4	1,6
Druer	60,0	spor	40,0

I dei fruktslaga som det har vore arbeidd mest med, er det også påvist flest syrer. Det er truleg at mange av desse også finst i dei andre fruktartene, men at dei foreløpig berre ikkje er påviste her.

Det er mogleg at mjølkesyre, som er funnen i eple og surkirsebær, blir danna av mikroorganismar under analysearbeidet, og at ravsyre kan vere opphavsmenget her. Mjølkesyre blir også lett danna av sukker ved bruk av anionebytarrar, som er blitt mye nytta ved isoleringa av syrene.

I frukta finn ein syrene dels i fri form, dels i binding med metallkationar, og dels i form av ester, syreamid osv. Ved syreanalysar og vurderingar av resultat frå slike, er det noen begrep ein bør ha klart for seg (170):

1. Total syre. Med dette meiner ein all syre som er til stades, og det omfattar også total mengd av syreanionar og syremolekyl.

2. Konsentrasjon av hydrogenionar, eller rettare H_3O^+ . Blir ofte kalla "aktuell surleik".

3. Konsentrasjon av fri, udissoiert syre. Denne kan ikkje bestemast direkte, men berre reknast ut tilnærma.

4. Titrerbar syre. Her blir det ofte tala om "fri" syre, men dette er berre rett så langt ein har med einbasiske syrer å gjøre. Hos ei tobasisisk syre kan den eine halvdelen vere fri og dermed titrerbar, mens den andre kan vere bunden, og derfor ikkje kan titrerast direkte. Det same forholdet kan ein ha med trebasiske syrer.

I litteraturen blir begrepa total-syre og titrerbar syre ofte blanda saman, idet den siste ofte blir kalla total syre. Den verkelege totale syra kan berre bestemast etter at den bundne syra er frigitt ved hjelp av f.eks. ionebying eller svovelsyre. Dette blir gjort forholdsvis sjeldan; dei fleste data om surleiken i frukt refererer seg til analysar av titrerbar syre og pH.

Endringar i pH og titrert syre mens frukta heng på treet og under lagring er granska av mange. Figuren nedanfor er etter KROTKOV et al. (88), som har utført omfattande forsøk på dette området.

Figuren viser bl.a. at pH fell sterkt i dei første 4-6 vekene etter kronbladfall. Den når ein nedre verdi på om lag 2,8, og stig så rettlinja gjennom resten av utviklinga. Krotkov meiner at på grunn av at stigninga i pH er så regulær, representerer denne ein betre indikator for utviklingsstadiet hos eit eple enn respirasjonsnivå og karbohydrat- og syreinnehald. Syreinnehaldet i McIntosh når ein topp om lag midt i juli, men minkar så gjennom resten av utviklinga, med unntak av eit par mindre stigningar. Eksperiment med eple under nøye kontrollerte temperaturtilhøve på lageret, har synt at etter ein periode

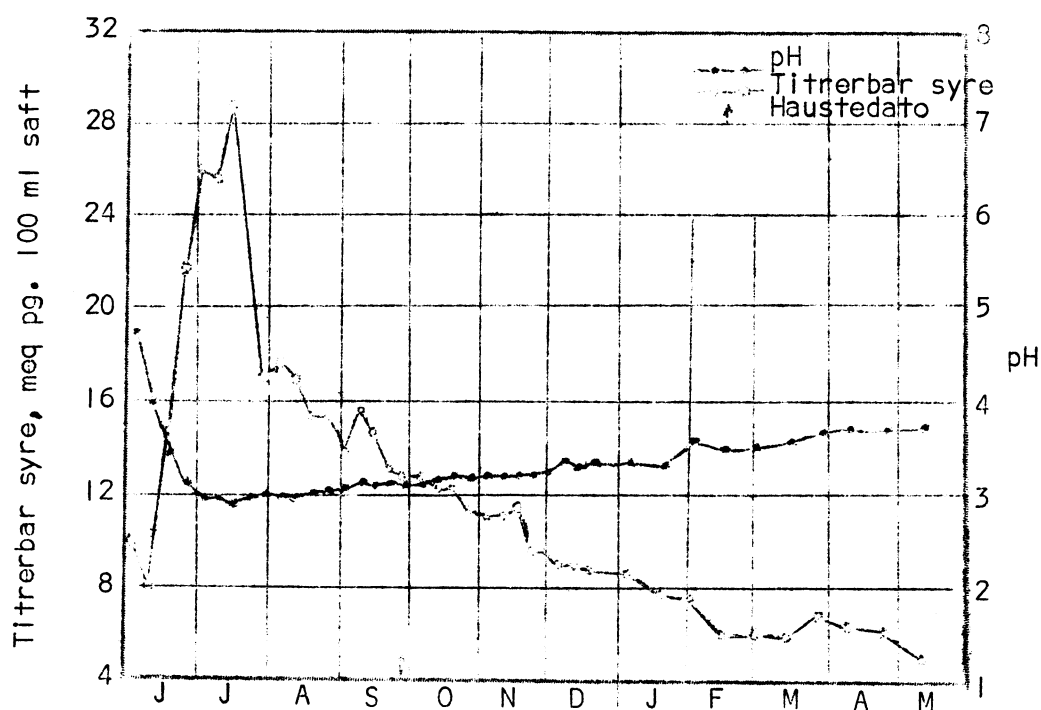


Fig. 2. Endringar i pH og titrert syre i saft av McIntosh.

I starten, da syreinnhaldet held seg konstant, eller aukar svakt, er det eit jamt logaritmisk fall både ved høge og låge temperaturar. Farten av syretapet er konstant, det er ikkje påverka av klimakterieauken i repsirasjonen, og det ser ut til å vere konstant for dei ulike eplesortane. Nedgangen aukar når vevet viser synlege teikn på skade av låge temperaturar. Auken i tapet her kan skuldast at nedbrytinga av vevet resulterer i ei generell oppblanding av enzym og substrat.

Noen granskarar meiner at både sukker og syre blir tilført frukta i fullt ferdig stand, mens andre meiner at i alle fall ein del av syra blir danna frå karbohydrat i frukta. KROTKOV et al. (88) meiner at det er ein nær samanheng mellom karbohydrat- og syrometabolisme i frukta, men at denne relasjonen er av komplisert karakter. I lys av det ein nå veit om den rolla syrene spelar i plantemetabolismen, er det truleg at dei syrene som er til stades i små mengder, er like viktige som hovudsyrene i den generelle metabolismen i frukt. Hovudsyrene kan vere kjelder som skaffar syrer til ein komplisert ring for omdanning av syrer, eller dei kan vere "avfall" av syrer som er kasta ut av ein slik ring. Alisykliske syrer, som kina- og shikimisyre, følgjer temmeleg sikkert andre metaboliske vegar enn dei syrene som har opne kjeder, slike som sitron- og epleesyre.

Nyare metodar har gjort det mogeleg å studere endringar i dei individuelle syrene under utviklinga av frukta. Det ser bl.a. ut til at endringsmønsteret er mye likt i eple og pærer. Begge har eit maksimum i konsentrasjonen av eple-syre mot slutten av juni, følgd av ein topp i sitronsyrekonsentrasjonen to eller tre veker seinare. I skalet hos eple ser maksimumskonsentrasjonane av desse syrene ut til å falle på same tid. For kinasyre er biletet eit heilt anna, da konsentrasjonen av denne syra fell raskt frå først i juni.

I absolutte mengder (mg pr. eple) aukar innhaldet av eple-syre frå kronbladfall til hausting. Sitronsyra aukar frå om lag null til 5 mg/100 g friskvekt ved midten av juni, og deretter er innhaldet mest konstant, fram til hausting. Kinasyra aukar raskt til den når eit maksimumsinnhald i slutten av juni, og går deretter seint ned under den vidare utviklinga av frukta. Kinasyre ser ut til å vere mest med i den perioden da den metabolske aktiviteten er størst. Ved modning hos eple er det om lag dobbelt så mye kinasyre i skalet som i fruktkjøtet, der respirasjonsintensiteten berre er om lag femteparten av den i skalet. HULME (61) har funne at det er om lag dobbelt så mye kinasom sitronsyre i skalet hos modne Conference-pærer. Både i skalet og fruktkjøtet av desse pærene var mengda av shikimisyre større enn den av sitronsyre.

Endringar i innhaldet av dei enkelte syrene under lagring har også vore ein del undersøkt. Bl.a. har LI og HANSEN (93) utført forsøk med pæresortane Bartlett og Anjou, og vi skal ta med noen av resultatata deira (tab. 14).

Lagring i ein atmosfære med 2,5 prosent O_2 og 2-3 prosent CO_2 reduserte syretapet, særleg galdt dette eple-syre. Forsøket gjev ikkje svar på kva som er grunnen til denne endringa i metabolismen, men sidan dette i første rekke galdt syrer som er med i Krebscyklen, kan minkinga i syretapet ha samanheng med redusert respirasjons- eller eple-syre-dehydrogenase-aktivitet. CO_2 -binding kan også ha medverka til eit høgre syreinnehald under gasslagringa. I tabellen kan ein elles legge merke til at Bartlett inneheld om lag like mye eple- og sitronsyre, mens eple-syra dominerer heilt i Anjou. Begge sortane, og særleg Anjou, inneheld ein god del vinsyre.

Under arbeidet i laboratoriet til HULME (61) blei det funne interessante endringar av sitronsyre, sitroneple-syre (finst berre i skalet), kinasyre og shikimisyre i Bramley's Seedling under lagring ved $15^{\circ}C$. I fruktkjøtet auka innhaldet av sitronsyre raskt gjennom dei første 15 dagane, frå 6 til 8,5 mg, og deretter meir langsamt til nær 10 mg pr. 100 g friskvekt etter 100 dagar lagring. Det var om lag 45 mg/100 g kinasyre da lagringa tok til, dette innhaldet

Tabell 14. Endringar i innhaldet av organiske syrer i Bartlett og Anjou under lagring ved -1°C , mg/100 g friskvekt (93).

Måneder på lager	Shikimi-syre	Kina-syre	Sitron-syre	Eple-syre	Rav-syre	Vin-syre	Total syre
B a r t l e t t							
0	6,6	11,9	130,4	185,5	4,1	8,5	347,3
1	37,3	11,8	183,1	203,5	0,0	15,5	451,1
2	35,1	12,2	180,9	188,6	0,0	9,2	416,0
3	5,7	13,0	157,1	190,2	1,9	10,4	378,1
4	3,5	11,5	145,2	104,1	1,3	4,6	270,2
A n j o u							
0	6,6	10,3	0,0	295,0	0,0	32,7	344,6
1	18,3	18,3	0,0	283,0	0,0	34,0	353,8
2	7,2	14,4	4,0	247,7	0,0	32,5	331,7
3	5,8	10,1	2,6	229,7	1,5	25,5	275,2
4	5,3	10,5	2,9	218,4	1,5	19,1	257,8
5	4,8	13,9	2,7	215,8	1,6	20,5	259,6
6	4,7	14,1	2,3	172,6	1,6	20,4	215,6
7	6,7	12,9	1,9	166,4	1,3	16,8	206,0

auka til 80 mg etter 40 dagar, og seig så til 50 mg etter 100 dagar på lageret. Shikimisyre var til stades i svært små mengder (1-2 mg/100 g friskvekt) ved slutten av lagringsperioden. I skalet av Bramley's Seedling var innhaldet av sitronsyre lågt (1-2 mg/100 g) og ganske konstant under lagring. Kinasyre følgde om lag det same mønsteret i skalet som i fruktkjøtet, med ein topp etter ca. 40 dagar. Shikimisyra auka jamt, og med større fart frå det punktet der innhaldet av kinasyre tok til å gå ned, frå om lag 5 mg ved begynninga, til 8 mg/100 g friskvekt ved slutten av 100-dagarsperioden. Da frukta blei hausta, inneheldt skalet ingen sitroneplesyre. Etter 25 dagar fann ein 10 mg, og etter 100 dagar 25 mg/100 g friskvekt.

Noe av det som er mest påfallande og interessant med "mikrosyrane", er dei relativt store endringane dei gjennomgår under utviklinga av frukta, og særleg etter hausting, og den ganske store variasjonen som er funnen frå år til år, og frå sort til sort. Funksjonen til alle desse syrene i frukta er berre delvis kjend. Det er likevel tydeleg at mange av syrene har ein funksjon under respirasjonen, dette gjeld i alle fall syrer som går inn i Krebs-

cyklen, som eple- og sitronsyre. Noen av desse syrene har også vore aktuelle i samband med fysiologiske skader i frukta. Såleis fann HULME (60) at innhaldet av ravsyre auka til eit toksisk nivå ved CO₂-lagring av eple, og at "brown core"-skade var resultat av dette. Noe liknande har vore observert i pærer. HULME, SMITH og WOOLTORTON (70) har funne at oksaleddiksyre akkumulerer i vevet hos eple (Cox's Orange) før skade av låge temperaturar blir synleg. Ein kort periode med høgre temperatur under lagringa reduserte både innhaldet av oksaleddiksyre og synleg skade av den låge temperaturen.

Når det gjeld metabolismen til dei såkalla "ekstra-cykliske" syrene, er ein foreløpig ikkje komme stort lenger enn til spekulasjonar (45). Shikimisyre er truleg bl.a. ei intermediat i biosyntesen av aromatiske aminosyrer og lignin (20), og det er også sannsynleg at kinasyre kan fungere som precursor for aromatiske bindingar (61).

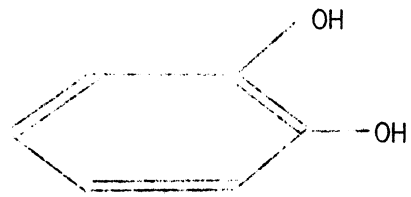
VI. FENOLISKE EMNE I FRUKT

Fenolbindingar er, som namnet seier, emne som i siste instans er i slekt med fenol. Dei fleste emne i denne gruppa som er funne i frukt, er av flavonoid natur, men også enklare fenolbindingar er vanlege. Dei fleste flavonoidbindingane eksisterer i plantene som glykosid. Sidan mye av den snerpande smaken, fargen i skal og fruktkjøt og brunfarging av fruktvev og saft skriv seg frå slike emne, har interessa for dei blitt stadig større blant pomologar og i konservindustrien.

Fenolbindingane er mye utbreidde i planteriket, og utgjør ei svært kompleks gruppe. Identifisering, klarlegging av strukturen og klassifisering av dei er derfor eit stort og vanskeleg arbeid, og det er i grunnen først i dei seinare år at dette arbeidet verkeleg har vore i framgang. Analysemetodane er stadig blitt betre, og bl.a. har kromatografien også her vore til stor nytte. Det blir framleis oppdaga nye plantefenolar, og det er grunn til å tru at mye nytt vil komme til her i åra framover.

1. Enkle fenolar (C₆)

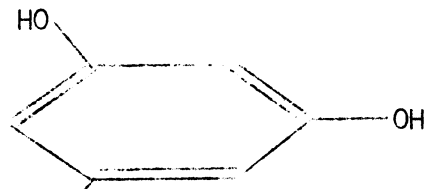
Fenol



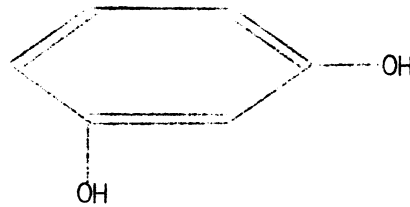
Catechol



Hydroquinon



Phloroglucinol



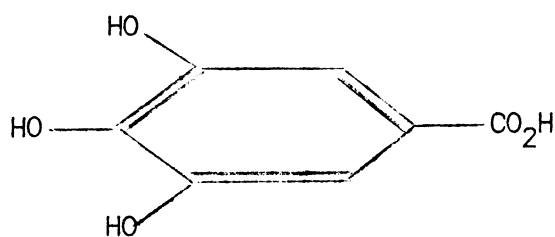
Resorcinol

Desse enklaste fenolane består berre av ein benzenring med ei eller fleire hydroxylgrupper i ulike posisjonar. Eksempla ovanfor representerer noen av dei viktigaste i denne gruppa. Noen av dei er funne i oljer i planter, og som nedbrytingsprodukt av meir komplekse polyfenolar. Stort sett er dei sjeldne i fri tilstand, trass i at dei fleste av dei mest utbreidde plantepolyfenolane inneheld catechol- eller phloroglucinoleiningar i strukturen. Da dei enkle fenolane såleis er viktige byggesteinar, vil kjennskap til strukturen deira gjøre det lettare å forstå samansetnaden av dei kompliserte fenolbindingane.

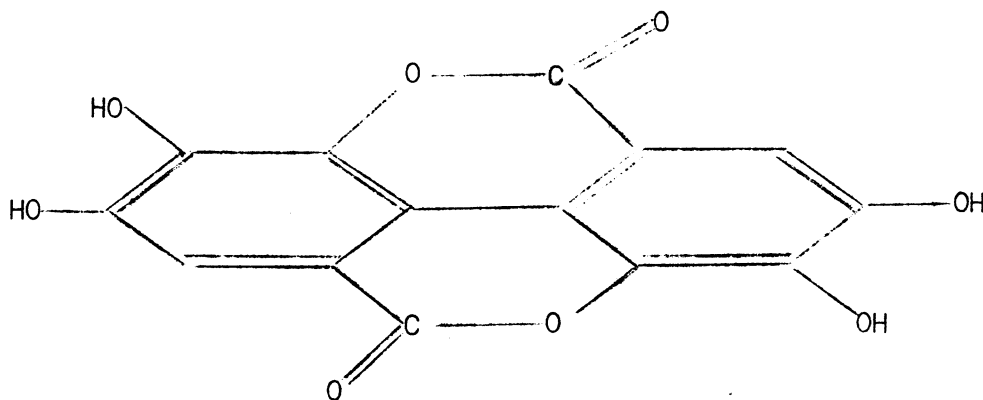
2. "Tanninar" og snerpande stoff

Som før nemnt skuldast mye av den snerpande smaken hos frukt fenoliske emne. På grunn av at desse emne først blei oppdaga i garvelóg, blei "tannin" brukt som alminneleg namn. Seinare er det blitt klårt at mange emne som er klassifisert som tanninar, ikkje kan garva ler. Tanninar, som er esterar av glukose og gallussyrer, finn ein bl.a. i borken hos eik og kastanje. Tannin er ikkje til stades i saft av t.d. eple (142), men blir berre tilsatt særleg garvestofffattige drikkar, saman med gelatin. TANNER (142) meiner at ein ikkje bør bruke namnet tannin i samband med "garvestoff" i frukt. Dette blir likevel gjort, også i den nyaste litteraturen.

Ein skil nå vanleg mellom hydrolyserbare og kondenserte garvestoff. Til dei hydrolyserbare, eller "ekte" tanninane høyrer gallotanninane og ellaggarvestoffa, som utanom glukose og gallussyre også kan innehalde ellagsyre.



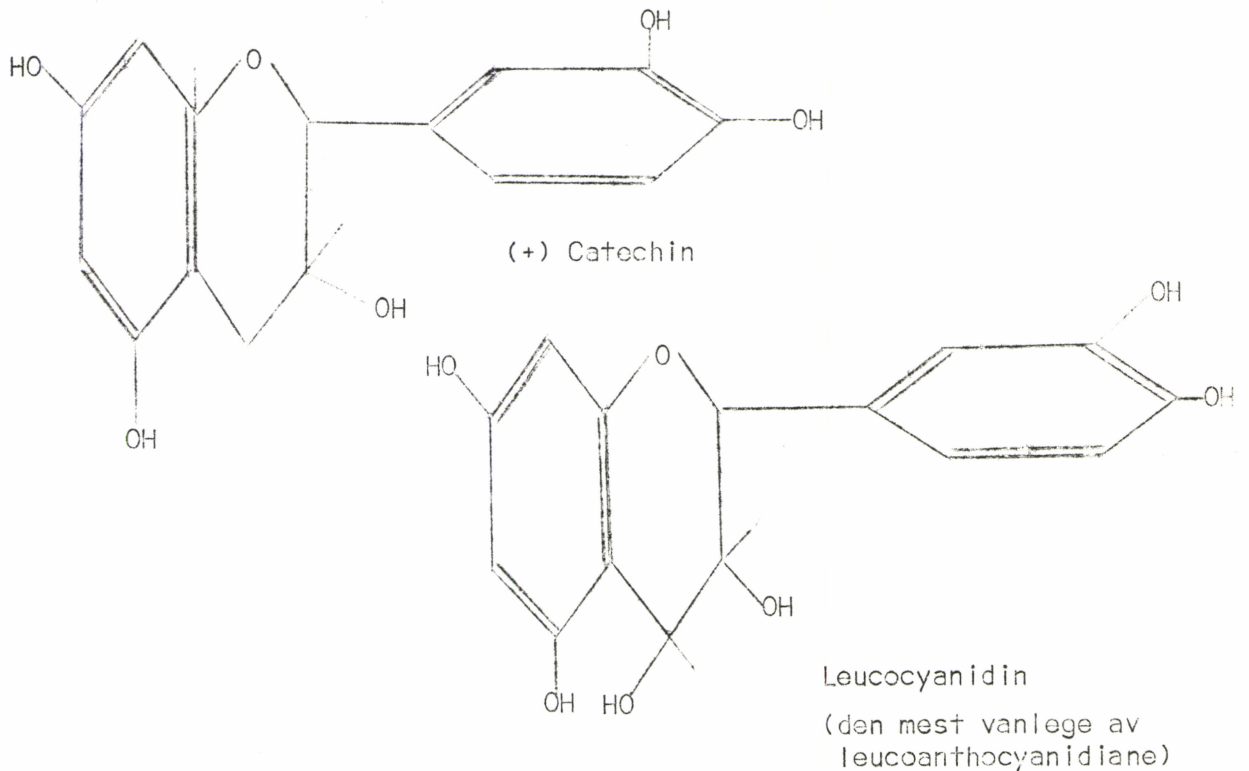
Gallussyre



Ellagsyre

Desse to syrene høyrer til gruppa "fenoliske syrer". Hit høyrer også salicyl- og protocatechusyre. Alle desse er viktige kommersielt, men finst som nemnt ikkje, eller berre i svært små mengder, i frukt. Dei er likevel tatt med for å gjøre biletet meir fullstendig.

Dei kondenserte garvestoffa er derimot vanlege i frukt, og er oppbygde av bl.a. catechin, epicatechin, leucoanthocyanidin og hydroksyzimtsyrer.



Catechinane er flavan-3-diolar, og leucoanthocyanidiane flavan-3,4-diolar. Som formlane viser, er dei svært nærståande emne. Dei slektar også mye på flavonolane, og kan seiast å vere reduserte former av desse. Catechinar og leucocyanidar kan ikkje kallast eigentlege garvestoff, da dei ikkje, eller berre ufullstendig, kan oppvise den fellinginga med fortynna gelatin som er karakteristisk for garvestoffa. Først etter oksydativ og katalytisk påverknad kan dei gå saman til meir høgmolekylære bindingar, slik at ein kan snakke om kondenserte garvestoff. Samansetnaden av desse er førebels berre delvis kjend.

Tabell 15 viser at dei fleste tannin-dannande emna er å finne i alle våre vanlege frukt- og bærslag. Desse fenolbindingane er det også som for det meste blir gjort ansvarlege for den snerpande smaken hos frukt. Det er likevel sikkert at ikkje alle stoff som blir klassifiserte som tanninar, har snerpande smak i rein tilstand, såleis har ikkje klorogensyre snerpande smak i det heile. På den andre sida er det mange stoff utanom dei fenoliske emna som har slike

Tabell 15. Catechinar, leucoanthocyanidinar og hydroksyzimtsyreesterar i frukt (52).

	(+)Catechin	(-)Epicatechin	(+)Gallocatechin	Leucoanthocyanidin	Klorogensyre	Iso-klorogensyre	Neo-klorogensyre	P-cumar-syre-ester
Eple	x	x		x	x	x	x	x
Pærer	x	x		x	x	x	x	x
Søtkirsebær	x	x		x	x	x	x	x
Surkirsebær	x	x		x	x	x	x	x
Plommer	x	x	x	x	x	x	x	x
Fersken	x			x	x	x	x	
Jordbær	x		x	x	x		x	x
Bringebær	x	x			x		x	
Solbær	x		x		x		x	x

eigenskapar, m.a. salt av fleirverdige kationar, dehydrerande emne som etylalkohol, aceton og glyserin, og mineralsyrer. Konsentrasjonen av snerpande stoff i frukt og fruktprodukt er like viktig for kvaliteten som f.eks. sukker/syreforholdet (78).

Snerpande smak blir definert som ein bindande reaksjon. I farmakologien er snerpande emne slike som fellor protein, og i medisinen blir dei definerte som emne som fører til samantrekking av organisk vev. Det er neppe heilt rett å snakke om snerpande smak, i det dei snerpande emna generelt blir haldne for å verke inn på kjensleorgana i munn og svelg, og ikkje på dei eigentlege smaksorgana.

Det er mange faktorar som verkar inn på den snerpande effekten av tannin, som f.eks. pH, molekylstorleik, reinleiksgrad, elektrisk ladning, temperatur, og sjølvstakt konsentrasjonen av tannin. Det er velkjent at t.d. umodne eple kan ha sterkt snerpande smak, men at denne smaken blir redusert, eller blir borte under modninga. Kva som er grunnen til dette, er derimot ikkje heilt klårlagt. Rett nok er det slik at resultatata frå dei fleste forsøk med eple viser at tanninnhaldet går ned under modninga, men det er også blitt vist at innhaldet av tannin kan halde seg konstant, eller jamvel auke, i frukt under modning, trass i at den snerpande smaken blir borte. Det er korme fram fleire teoriar som prøver å forklåre dette, og vi skal ta med eit par av dei. Historiskjemiske granskingar har synt at tanninet i frukt er konsentrert i bestemte

celler, tanninceller eller idioblaster. Det blir hevda at desse cellene lett blir øydelagde mens frukta er umoden, slik at tanninet flyt ut i cellesafta f.eks. når frukta blir eten. I moden frukt skrumpar tannincellene inn, tanninet blir utfelt, og kanskje bunde til andre emne, og vil da ikkje gi noen smak lenger. Fleire forsøk har vist at tanninet blir mindre løyseleg under modning, noe som kanskje kan stø denne teorien. Dette kan imidlertid også takast til inntekt for ein annan teori, som går ut på at fenoliske emne, som t.d. leucoanthocyanidin, polymeriserer under modninga, slik at den snerpande smaken blir borte. I samband med dette blir det hevda at det er berre oligomere leucoanthocyanidin som gir snerpande smak, mens dei i monomer eller polymer tilstand ikkje har slike eigenskapar. På den andre sida har det også vore påstått at ein høg polymerisasjonsgrad er eit vilkår for at det skal oppstå snerpande smak.

Det er blitt utarbeidd mange metodar for analyse av tannin, men ingen av dei er blitt heilt spesifikke. Ekstraksjon av desse fenolbindingane byr også på problem som ennå ikkje er løyste heilt tilfredsstillande. Også dette er truleg ei medverkande årsak til at mye av bakgrunnen for den snerpande smaken hos frukt framleis er usikker.

3. Brunfarging av fruktvev og saft

Ved forarbeiding av frukt, særleg eple, er brunfarging ofte eit problem. Den viktigaste brunfarginga skriv seg frå enzymatisk oksydasjon av fenolbindingar som catechin, leucoanthocyanidin og klorogensyre. Enzymet som fører til denne oksydasjonen, er polyfenoloksydase (fenoloksydase, fenolase, xyrosinase). Dette enzymet førekjem i alle våre vanlege frukt- og bærslag, jordbær unntatt, men finst ikkje t.d. i appelsiner. Når cellene i frukta blir skadde, t.d. ved trykk, frysing, eller ved utpressing av saft, tar brunfarginga straks til når oksygen er tilgjengeleg. Berre den første delen av brunfargingsreaksjonen, der fargelause eller svakt brunfarga chinoide produkt blir danna, er kjend. Om det vidare reaksjonsforløpet, der en eigentlege brunfarginga skjer, har ein førebels berre usikre kunnskapar.

Det har vist seg at askorbinsyre er i stand til å redusere eller hindre brunfarging. Dette skjer ved at dei primært danna chinonane blir reduserte til dei opprinnelege fenolbindingane, mens askorbinsyra blir oksydert til dehydroaskorbinsyre. Så lenge askorbinsyre er til stades, vil brunfarging ikkje skje,

og brunfarga vev er derfor fritt for askorbinsyre, og har da mindre næringsverdi (152). Det er tvilsamt om Voigt har full dekning for i alle fall den siste delen av denne påstanden, da dehydroaskorbinsyre^{også} har vitamin-C-verdi.

WEURMAN og SWAIN (160) har granska brunfargingskapasiteten hos Bramley's Sædling under utviklinga på treet. Dei fann at konsentrasjonen av totalt brunfargingssubstrat (målt som totalt innhald av fenoliske emne) og aktivitetsintensiteten til brunfargingsenzyma gikk ned gjennom ein periode frå 30 til 75 dagar etter kronbladfall. Deretter heldt dei seg konstant fram til hausting, jamvel om den aktuelle farten av brunfarginga heldt fram med å gå langsamt nedover. Farten av endringane i aktuell brunfarging og innhald av fenoliske emne var likevel forskjellig, og Weurman og Swain konkluderte med at intensiteten av brunfarginga ikkje blei bestemt av mengda av fenoliske emne som var til stades, men av aktiviteten til enzymesystemet. Dette er imidlertid i strid med resultat som andre forskarar har kome til, da det også blir hevda at brunfarginga er mest avhengig av innhaldet av fenoliske emne.

SIEGELMAN (132) har kome fram til at av dei fenoliske substrata som var til stades i epleskal, blei catechol raskare brunfarga enn klorogensyre. Dette er i samsvar med resultatata til TÄUFEL og VOIGT (144), som fann at av epicatechol, catechol og klorogensyre blei epicatechol oksydert lettare enn catechol, og denne igjen lettare enn klorogensyre. I nærvær av catechol blei klorogensyre også oksydert ikkjeenzymatisk av oksydasjonsprodukta av catechol. Täufel og Voigt fann også to andre fenolemne som gav brunfarging, men kunne ikkje identifisere desse.

I intakt fruktvev skjer inga brunfarging, truleg på grunn av bl.a. at enzymet og substratet ikkje kjem i tilstrekkeleg kontakt. Dei fenoliske emna som har interesse her, finst i vakuolen i cellene, mens polyfenoloksydasen er i protoplasmaet.

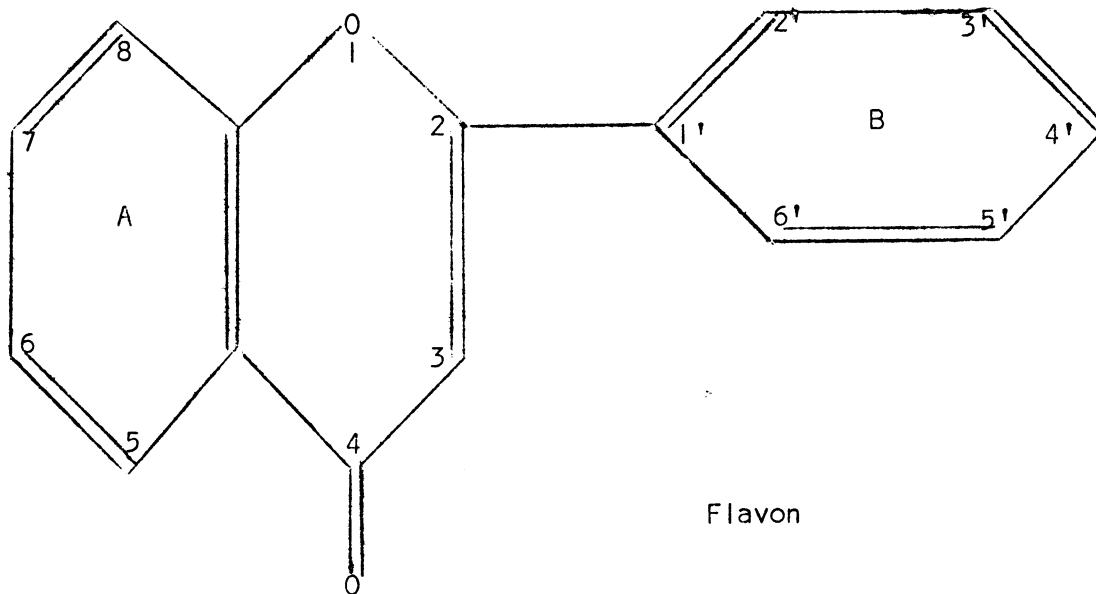
Ikkjeenzymatisk brunfarging kan også førekomme, her er særleg den såkalla Maillard-reaksjonen velkjend. Denne foregår bl.a. mellom aminosyrer eller protein og aldehydgruppene i reduserande sukker, men elles er mekanismen også her lite kjend. Maillard-reaksjonen går raskast når oksygen er til stades, og temperaturen er høg.

Karamellisering fører også til brunfarging, men denne prosessen har ikkje så stor betydning. Den skjer berre ved høge temperaturar, og er ein pyrolyse av sukker.

Fargelause fenoliske innholdsstoff kan også danna kompleks med tungmetallinoar, særleg jern, og ved dette gi opphav til grå, grønne og andre fargedanningar. Heller ikkje dette har særleg betydning i praksis.

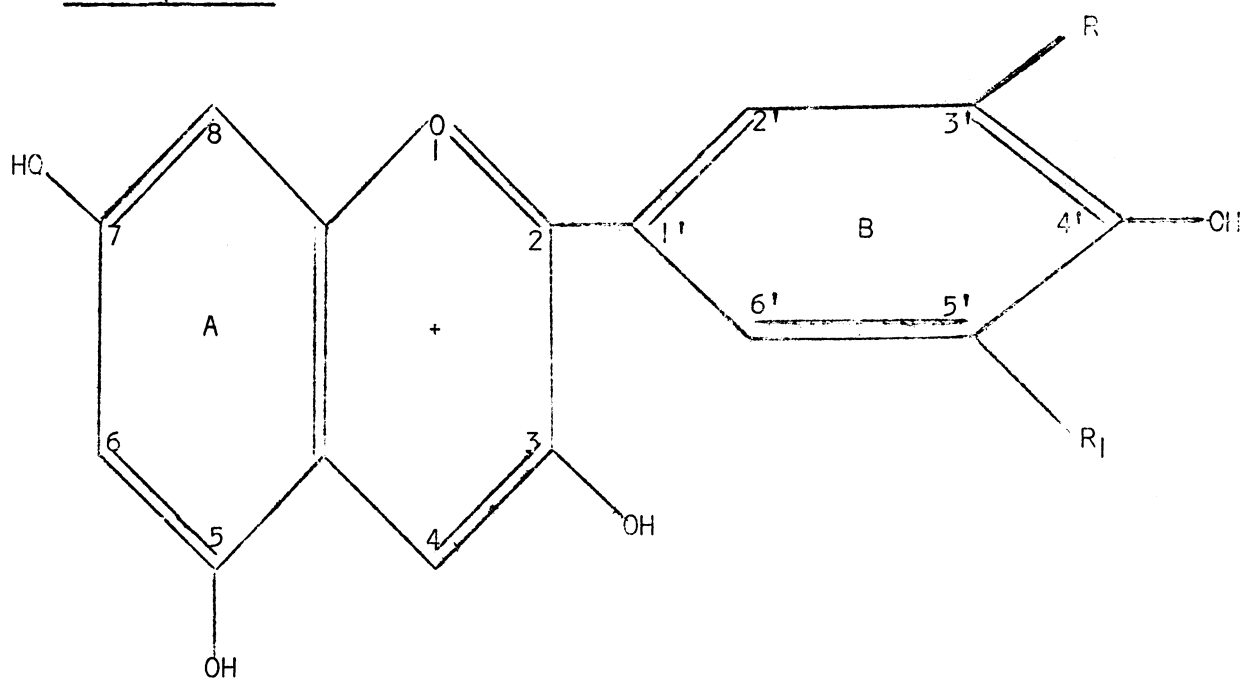
4. Fargestoff

Fleire av dei viktigaste fargestoffa i naturen er fenolbindingar. Dei vi skal ta for oss her, er alle flavonoidar. Denne termen blei innført i 1952 av Geissman og Hinreiner, og omfattar alle ømne der strukturen er basert på den hos flavon.



Ein ser her at flavon består av to benzenringar, A og B, bundne saman av ei 3-karbon-kjede, som er forma til ein gamma-pyronring. Det forskjellige klasane av flavonoid-bindingane skil seg berre frå kvarandre ved ulike oksydasjonsnivå i pyronringen.

• Dei fargestoffa som interesserer mest i samband med frukt, er anthocyanidin, flavonolar og flavonar.

Anthocyanidin

Pelargonidin:	$R = R_1 = H$
Cyanidin	: $R = OH, R_1 = H$
Delphinidin	: $R = R_1 = OH$
Paeonidin	: $R = OCH_3, R_1 = H$
Petunidin	: $R = OH, R_1 = OCH_3$
Malvidin	: $R = R_1 = OCH_3$

Dette er dei mest vanlege anthocyanidinane, og berre seks andre struktur-
 rar er kjende. Ein auke i talet av hydroksyl-grupper i B-ringen gjør pigmentet
 blåare, mens methylgrupper fører til sterkare raudfarge. Methylering av OH-
 gruppene i 3' og 5' er det vanlegaste, mens methylering i posisjonane 5 og 7
 er sjeldan. Alle dei vanlege anthocyanidina eksisterer i naturen som glykosid,
anthocyaninar. Mesteparten av dei raude og blå fargane hos blomster, blad og
 frukt skriv seg frå slike emne. Om lag 20 klassar av anthocyaninar er kjende.
 Sukkeret finn ein vanlegvis i 3-posisjonen, og 3-glukosider og 3-rutinosidar
 er svært vanlege typar. Dersom ein andre posisjon er glykolisert, er det of-
 tast i 5, sjeldnare i 7-posisjonen. "5-sukker" er alltid glukose, aldri rham-
 nose, jamvel om 3-sukkeret er rhamnose.

Berre ein anthocyanin med eit 7- i staden for 5-sukker er kjent, dette er
 pelargonidin-3-sophorsid-7glukosid. Anthocyaninar som manglar sukker i 3-posi-
 sjonen, er ikkje kjende, det ser ut som om 3-glykosylering er nødvendig for sta-
 biliteten hos pigmentet. Jamvel om 3-glykosid og 3,5-diglykosid, som er dei to

viktigaste klassane av anthocyaninar, har nesten identiske maksima i fargespekteret, har eit sukker i 5-posisjonen ein liten effekt på fargen.

Det er fleire faktorar som kan verke inn på fargen av pigmenta i naturen, og identisk pigment kan derfor gi heilt ulike fargar, mens på den andre sida ulike pigment kan gi lik farge. Ein faktor som har mye å seie, er sjølv sagt konsentrasjonen. Det er naturleg at ulike konsentrasjonar i plantevevet også vil gi ulike fargesjatteringar. Co-pigmentering som fører til sterkare blåfarging av anthocyanidin, skuldast kombinasjonar med andre fenoliske emne, truleg særleg flavonar og tanninar. Co-pigmentering er bl.a. kjent frå blomster. Ein annan faktor som også er rekna som svært viktig, og som fører til aukande blåfarging, er chelatering med metallionar. Også her er det blomsterplanter som er best granska, bl.a. skuldast fargeendringar hos *Hydrangea macrophylla* slik chelatering. Fargeendringane frå raudt til blått kan kontrollert ved tilgangen på nitrogen-, fosfor- og kaliumsalt, som har stor effekt på akkumuleringa av dei chelaterande metalla, aluminium og molybden. Hos andre planter er også Fe, Mg, K og Mo påviste i slike metallanthocyanin-kompleks.

pH i celledafta var før rekna for ein viktig faktor, men blir ikkje tilagt så stor vekt nå lenger, da endringane her ikkje er særleg store. Det har likevel vore vist at f.eks. ei endring i Ph frå 5,4 til 6,2 gir auka blåfarge, uavhengig av andre faktorar.

Når anthocyaninar opptrer saman med andre pigment, f.eks. carotenoidar, har også dette innverknad på det fargeinntrykket anthocyaninane gir.

Generelt har anthocyaninane i frukt enklare struktur enn dei hos t.d. blomster. I 30-åra blei ein del anthocyaninar feilaktig identifisert, f.eks. hos Jordbær og tranebær, og data frå denne tida bør derfor ikkje utan vidare godtakast. Opplysningane i tabellen nedanfor er tatt frå HARBOURNE (46) og HERRMANN (52).

Tabell 16. Anthocyaninar i frukt og bær.

Eple	Idaein (Cyanidin-3-galaktosid)
Søtkirsebær	Chrysanthemine (Cyanidin-3-glukosid) Keracyanin (Cyanidin-3-rutinosid)
Surkirsebær	Antirrhinin (Cyanidin-3-glukosid) Cyanidin-glukosylglukosid
Plommer	Cyanidin-3-glukosid Cyanidin-3-rutinosid

(forts.)

(Tabell 16 forts.)

Fersken	Chrysanthem in (Cyanidin-3-glukosid)
Druer	Delphinidin, petunidin og malvidin-3-glukosid Delphinidin og malvidin-3,5-diglukosid
Jordbær	Pelargonidin-3-glukosid Cyanidin-3-glukosid
Bringebær	Chrysanthem in (Cyanidin-3-glukosid) Cyanidin-3-sophorosid Cyanidin-3-rutinosid Cyanidin-3 (2 ^G -glukosyl-rutinosid)
Rips	Chrysanthem in (Cyanidin-3-glukosid) Cyanidin-3-rutinosid Cyanidin-3-sophorosid Cyanidin-3-O-(2 ^G -glukosylrutinosid)
Solbær	Chrysanthem in (Cyanidin-3-glukosid) Cyanidin-3-rutinosid Delphinidin-3-glukosid Delphinidin-3-rutinosid

Som tabellen viser, inneheld alle våre vanlege frukt- og bærarter anthocyanin, og ein kan trygt seie at dei representerer dei viktigaste fargestoffa her. Hos f.eks. eple er fargestoffet i regelen lokalisert berre i dei ytterste celledaga, mens dei hos f.eks. jordbær er fordelte gjennom heile frukta.

Syntesen av anthocyanin i frukt er ein innvikla prosess, og den er ennå ikkje klårlagd i alle detaljar, og vi skal berre kort nemna litt om dette her. I dæin i eple består av 3 tydelege deler. Shikimisyre blir nå antatt å vere den mest direkte precursoren for den eine benzenringen, ring B, mens den andre blir danna av tre eddiksyreeiningar, som ein for ein er festa til ring B. Det siste steget i syntesen er tilkoplinga av galaktosen (FAUST(28)). Figuren nedanfor er også etter Faust, som har utført analysar av anthocyanin i eple-sorten McIntosh ved Cornell i staten New York.

Det viser seg her at anthocyanin-danninga først tar til for alvor omkring 1. august, og at det blir danna nye meir fargestoff i fullt lys enn i skygge. Det er elles velkjent at lyset er ein av dei viktigaste ytre faktorane når det

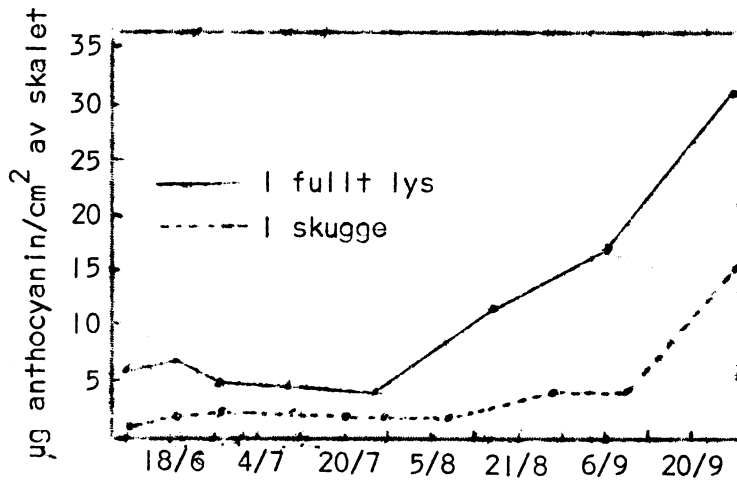
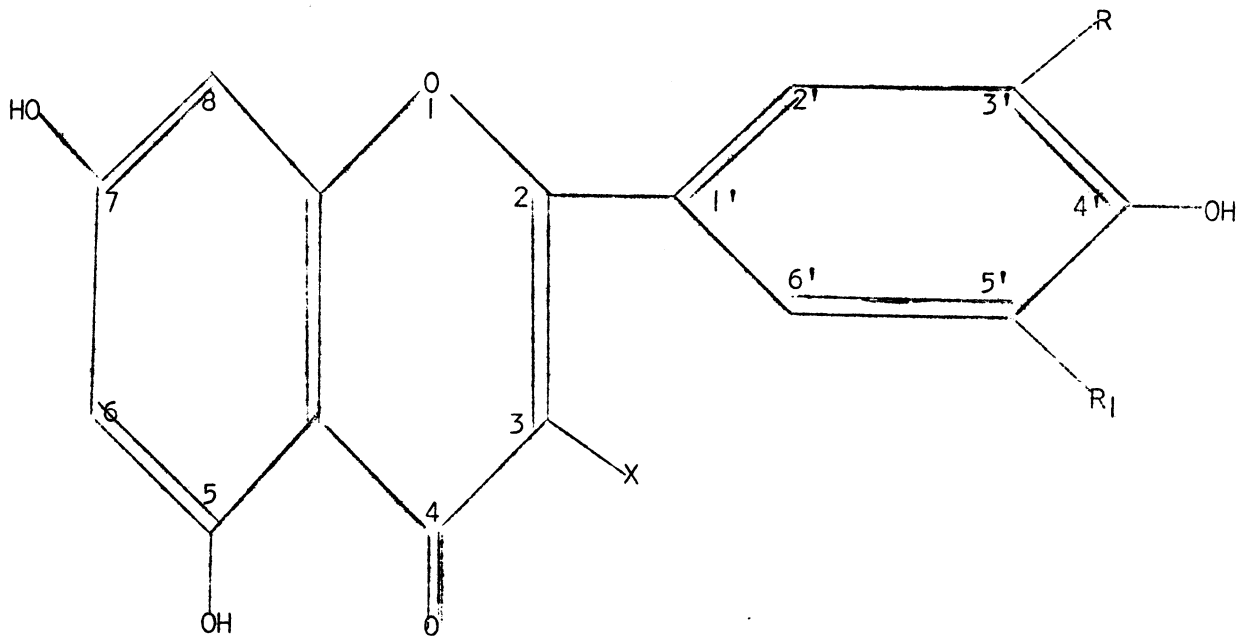


Fig. 3. Anthocyanininnhald i skalet hos McIntosh gjennom vekstsesongen.

gjeld anthocyanindanning hos eple, og at kulturinngrep som kan betre lystilgangen, også vil gi frukta betre dekkfarge. Hos t.d. kirsebær derimot ser lystilgangen ut til å ha mye mindre betydning. Temperaturen er også viktig, her gir t.d. kalde netter under modninga om hausten betre raudfarge enn når nattertemperaturen er høg. Dette viser seg også i fargen av bladverket hos mange planteslag, og i år med dårleg utvikling av dekkfargen hos eple, vil ein legge merke til at dei raude haustfargane også er svakare,

Av kulturinngrep som kan verka inn på anthocyanindanninga i eple i anten den eine eller andre retningen, kan særleg nemnast inngrep som endrar nitrogen-tilgangen, og sprøyting med ymse kjemiske emne. I tillegg kjem så, som tidlegare nemnt, inngrep som kan betre lysforholda for frukta, som skjering og kroneregulering.

Flavonol - flavon

Eksempel :

Flavonolar: X = OH

- Kaempferol : R = R₁ = H
 Quercetin : R = OH, R₁ = H
 Myricetin : R = R₁ = OH
 Isorhamnetin : R = OCH₃, R₁ = H

Flavonar: X = H

- Apigenin : R = R₁ = H
 Luteolin : R = OH, R₁ = H

Av desse to gruppene er flavonolane mest vanlege i frukt. Med glykosid og andre derivat utelatt, er det nå isolert nær 100 flavonar og flavonolar; dei siste utgjør om lag 2/3 av dette. Det vil likevel sikkert bli oppdaga mange nye i åra framover (141).

På same måten som med anthocyanidinane finn ein også flavonolar og flavonar hovudsakleg som glykosid i naturen. Også her er det vanlegaste sukkeret glukose, så kjem rhamnose og kombinasjonen av desse, rutinose. Arabinose og xylose er mindre vanlege. Hos flavonane er den vanlegaste posisjonen for sukker-substituering i hydroksylgruppene ved 7 (80 prosent) og deretter 5 og 4'. I flavonolane er sukker i posisjon 3 mest vanleg (70 prosent), så kjem 7 (20 prosent) og 4' (5 prosent). Dei fleste planter har meir enn eitt glykosid av kvart aglykon, blåbær har t.d. heile 5 glykosid av quercetin.

Isolerte glykosid av flavonar og flavonolar varierer i farge frå gulkvitt til nokså mørkt gult. Som glykosid er i regelen dei fleste mest fargelause, og det er derfor uvisst kor mye av gulfargen i planteriket som skriv seg frå desse

stoffa. Også her kan fargen endrast ved t.d. chelatering med metallionar. Flavonar og flavonolar er vassløyselege på same måten som anthocyaninane. Kva for pigment som gir den gule fargen hos eple, er ikkje heilt klårlagt, men det blir antatt at flavonolglykosid spelar ei viss rolle her. Som vist nedanfor er dei i alle fall til stades i dei fleste frukt- og bærslag.

Tabell 17. Flavonolar i frukt og bær (52).

Eple	Hyperosid (Quercetin-3-galaktosid) Isoquercitrin (Quercetin-3-glukosid) Rutin (Quercetin-3-rhamnoglukosid) Avicularin (Quercetin-3-arabinosid) Reynoutin (Quercetin-3-xylosid)
Pærer	Isoquercitrin
Søtkirsebær	Isoquercitrin
Plommer, gule	Isoquercitrin Quercitrin (Quercitrin-3-rhamnosid) Quercetin-3-arabinosid
Fersken	Isoquercitrin Kaempferol-glykosid
Jordbær	Quercetin- og kaempferol-glykosid
Solbær	Isoquercitrin Astragalin (Kaempferol-3-glukosid) Myricetin-3-glukosid Andre quercetin- og kaempferol-glykosid
Druer	Quercitrin Isoquercitrin Rutin

Ein ser her at eplefrukt merkar seg ut med eit ganske variert innhald av flavonolglykosid.

I forsøk med eplesortane Golden Delicious og Grimes Golden fann SMOCK (136) i gjennomsnitt henholdsvis 1322 og 1189 mikrogram quercetin-glykosidar pr. gram friskvekt i skalet hos frukta. I fruktkjøtet var det derimot ikkje slike emne. Innhaldet var størst ved hausting 10/7 hos alle sortane, men frå 4/8 til ca. medio oktober var det berre små endringar pr. gram, men stigning pr. eple.

Hos Golden Delicious var innhaldet om lag dobbelt så stort på solsida som på skuggesida. Av eple frå to sorteringar, "Green" og "Extra Fancy", fann Smock berre halvparten så mye quercetin-glykosidar pr. gram i dei første som i dei siste. Mye av dette tyder på at også her, som det tidlegare blei nemnt under anthocyanin, har ytre faktorar innverknad på oigmentinnhaldet.

Om funksjonen til desse flavonoidbindingane i plantene, ved sida av den som pigment, er det svært lite som er sikkert kjent. At dei har fleire funksjonar, er likevel nokså sikkert, og dette problemet vil nok bli nærmare granska i tida framover.

VII. KLOROFYLL OG KAROTENOIDAR

Det er berre utført forholdsvis få systematiske arbeid med karotinpigmenta og klorofyll i våre vanlege fruktslag. Nedbrytinga av klorofyll er ein prosess som følgjer alderdomen i mange planteorgan. I dei fleste modnande frukter tar klorofyllnedbrytinga til ved klimakteriet, og held fram ei tid etter at toppen er nådd. Det er ikkje sikkert kva for enzym som er medverkande under nedbrytinga, men truleg kan klorofyllase, som er eit hydrolyserande enzym, ha ein funksjon her, i alle fall i den første delen av prosessen (128). Hos f. eks. eple fører klorofyllnedbrytinga under modning til at frukta gulnar. Gulninga skuldast at gule pigment, som tidlegare var maskerte av klorofyllet, nå blir synlege. Som tidlegare nemnt kan visse flavonolbindingar bidra til gul-fargen, men det er også påvist karotenoidar i eple, og det er derfor sikkert at også desse er medverkande. Av litteraturen går det fram at skalet hos dei fleste trefruktslag inneheld mange gonger meir av klorofyll og karotenoidar enn fruktkjøtet. GOODWIN (37) har studert litteraturen om endringar av karotenoidane i frukt under modning, og han konkluderer at karotenoidinnhaldet aukar i denne perioden på same tid som klorofyllinnhaldet går ned. Goodwin held likevel fram at det ikkje finst noe direkte prov for at klorofyll blir omdanna til

karotenoidar. FRANCES et al. (33) granska karoten-, karotenol- (xanthofyllfraksjonen) og klorofyllinnhald i fruktkjøtet hos McIntosh under modning. Dei fann at gulfraginga av fruktkjøtet hovudsakleg skuldast ein auke av karoten- heller enn av karotenolinnhaldet, og at klorofyllet minka under modninga. Mengda av karotin i frukta auka under lagring ved 33° C frå 0,33 mikrogram pr. gram friskvekt til 1,5 mikrogram pr. gram over ein periode på 4-5 månader. Klorofyllinnhaldet i fruktkjøtet fall frå om lag 2,2 mikrogram pr. gram til 1,5 mikrogram pr. gram.

HANSEN (44) fann at grunnen til at skalet ikkje vart gult hos pæresorten Anjou under modning ved ulike temperaturar, var at lite av klorofyllet var dekomponert - berre 40 prosent, og at klorofyllet såleis gjorde at fargen til karotenoidane ikkje kom fram. Innhaldet av karotenoidar viste her ein nedgang på 25 prosent under modninga, i motsetning til dei som var til stades i McIntoshepla ovanfor. Klorofyllnedbrytinga kunne aukast ved å behandle frukta med ethylen. I pæresorten Bosc, som gulna normalt under modning, fall klorofyllinnhaldet med ca. 90 prosent. Innhaldet av klorofyll i umodne Anjou var 0,745 mg/100 cm², og i umodne Bosc 0,239/100 cm² skal. Det totale karotenoidinnhaldet i skalet hos umodne Anjou var 0,611 mg/100 cm². Frå det vi har referert til nå, er det tydeleg at klorofyllet minkar under modning hos eple og pærer, mens auken i karotenoidinnhaldet synest mindre sikker. Tabellen nedanfor er etter WORKMAN (173), som har studert dette problemet nokså grundig.

Tabell 18. Pigmentinnhald i skalet hos Grimes Golden. Mikrogram pr. gram friskvekt.

Haustedato	Karotinar		Xanthofyllar		Klorofyll	
	Skal	Fruktkjøt	Skal	Fruktkjøt	Skal	Fruktkjøt
10/7	6,2	1,2	7,7	1,2	90,8	18,3
4/8	10,5	1,5	12,5	1,9	85,7	15,1
1/9	6,3	1,0	8,2	1,4	56,3	9,9
15/9	7,8	0,9	18,6	2,5	68,2	9,1
29/9	6,8	0,6	13,8	1,3	38,6	5,4
Middel	7,5	1,0	12,2	1,7	67,9	11,6

Ein ser her at innhaldet av karotenoidar endrar seg forholdsvis lite. Karoteninnhaldet minka noe, men xanthofyllinnhaldet auka litt. Tabellen viser også at Grimes Golden inneheld meir xanthofyll enn karoten. Golden Delicious viste liknande resultat.

ERGALLER og MacKINNEY (35) har granska karotenoidinnhaldet hos eple, pærer, kirsebær og jordbær. Dei fann at eple og jordbær inneheldt 0,3 - 0,5 ppm karotenoidemne (på friskvektbasis), pærer 0,3 - 1,2 ppm, og at søtkirsebær (Bing) hadde eit høgre innhald, 5 - 11 ppm. Dei fann ingen auke i karotenoidinnhaldet under modning. Galler og MacKinney identifiserte også dei viktigaste karotenoidane i dei fruktslaga dei arbeidde med. I eple (Golden Delicious) var dei viktigaste violaxanthin (45-50 prosent), neoxanthin (10-30 prosent), beta-karoten (ca. 10 prosent) og lutein (ca. 10 prosent). Dei viktigaste komponentane i pærer var lutein, neoxanthin og isomerar av den siste. Phytoen, phytofluene, beta-karoten og cryptoxanthin blei også påviste. I jordbær blei desse identifiserte: beta-karoten, zeta-karoten, cryptoxanthin, lutein, antheraxanthin, luteoxanthin og auroxanthin. Frå søtkirsebær blei berre hydrokarbon-fraksjonen analysert i detalj; her dominerte beta-karoten, mens det også blei funne phytoen, phytofluen, zeta-karoten, beta-zeakaroten og alfa-karoten.

Biosyntese av karotenoidar i frukt har også vore diskutert, men her er førebels ikkje noe sikkert lagt for dagen.

VIII. VITAMIN

Frukt og bær blir haldne for å vere viktige vitaminkjelder, og særleg gjeld dette vitamin C. Innhaldet av dette siste vitaminet har da også vore mye granska gjennom mange år. Vitamin C, eller askorbinsyre, er eit nødvendig næringsmiddel for mennesket, og mangelfull tilførsel fører til organiske forstyrrelser. Oppgåver over dei mengdene som skal til, varierer ein del, frå ca. 10 til 150 mg askorbinsyre pr. dag. Food and Nutrition Board, National Research Council of USA (1959) tilrår desse mengdene:

Alder	mg vitamin C/døgn
1 - 12 mndr	30
1 - 3 år	35
4 - 6 "	50
7 - 9 "	60
10 - 12 år	75
13 - 15 " (gutar)	90
16 - 19 " "	100
13 - 19 " (jenter)	80
over 20 " (menn)	75
" 20 " (kvinner)	70

Denne tilrådinga er godkjend av dei fleste leiande ekspertar på området i dag. Ein viss kjennskap til den kan vere god å ha når ein skal vurdere dei ulike fruktslaga sin verdi som vitamin C-kjelde.

Data i litteraturen om innhaldet av askorbinsyre i dei ulike frukt- og bærslag varierer nokså mye. Det har vore hevda at dei analysemetane som har vore nytta, ikkje er heilt spesifikke, men dessutan er det klart at mange faktorar verkar inn på askorbinsyreinnhaldet, som modningsgrad, veksestad, sort osv. Når det gjeld sortsforskjellar, er også her eple særleg godt granska, og det kan vere grunn til å ta med noen data frå forsøk med dette fruktslaget.

Tabell 19. Innhald av askorbinsyre i noen viktige eplesortar, mg/100 gram friskvekt.

Sort	Litte- ratur	SKARD (134)	HULME (61)	JOHANSSON (74)	MATZNER (108)	SMOCK (135)
Boskoop			16,4-21,0		16,4	
Bramley's Seedling		20,9-25,5	13,0-33,0	27,2		
Cox's Orange		9,0-13,3	10,5		10,5	6-19
Golden Delicious			6,6-8,6		8,0	5-15
Gravenstein		5,6-9,3		16,7	7,8	
James Grieve		6,3-9,6	6,8	8,8	6,8	
Jonathan			7,0-10,0	14,1	8,8	11-17
Laxton's Superb		7,6-11,6	0-5,4		5,1	
Ribston		12,6-18,1		17,3	30,6	

Tabellen viser ein ganske stor variasjon både mellom og innan sortar. Boskoop, Bramley's Seedling og Ribston synest å ha eit relativt høgt vitamin C-innhald, mens to av våre vanlegaste eplesortar, James Grieve og Gravenstein, inneheld forholdsvis lite. Skulle ein eksemplvis dekke sitt daglege vitamin C-behov berre med Gravenstein, ville ein såleis måtte opp i eit konsum på ca. 10 eple pr. dag for å vere på den sikre sida, noe som vel ville vere noe i meste laget for dei fleste. Etter MATZNER (108) inneheld skalet hos eple ein god del meir askorbinsyre enn fruktkjøtet, og solsida av frukta meir enn skuggesida. Jamvel om den sterkare farga solsida av frukta er rikare på askorbinsyre, har det vist seg at det truleg ikkje er noen direkte samanheng mellom god dekkfarge og askorbinsyreinnhald. Som eksempel på dette har MATZNER (108) vist at Raud Boskoop inneheld mye mindre askorbinsyre enn den vanlege Boskoop.

Noen tal for innhaldet av askorbinsyre i andre fruktslag er gitt i tabell 20. Dei fleste tala refererer seg til gjennomsnittresultat etter analysar av fleire sortar.

Tabell 20. Innhald av askorbinsyre i frukt og bær, mg/100 g friskvekt.

Sort	Litteratur	HERRMANN (52)	ZUBECKIS (176)	FRISCHE og FREISE (30)
Eple		12 (5-18)	13,3 (4,3-20,9)	
Pærer		5 (2-12)	3,9-9,9	
Søtkirsebær		10,5 (6-28)	10,7 (5,5-15,1)	
Surkirsebær			5,7 (5,0-6,7) ^{x)}	
Plommer		6 (2-15)	4,2 (spor-9,1)	
Fersken		11 (7-20)	8,6	
Jordbær		59 (49-67)	54,9 (33,6-69,2)	
Bringebær		(13-20)	23,0 (15,8-38,7)	
Rips		32,5 (28-36)	34,4 (27,9-44,1)	
Solbær		136 (66-258)	219,9 ^{x)}	
Stikkelsbær		(30-50)		
Appelsin		51 (49-56)		64,5 (57-79)
Clementiner				44,3 (27-53)
Mandariner		30 (29-31)		28,6 (24-31)
Sitron		53 (35-62)		60,1 (55-68)

x) Berre ein sort

Det er også tatt med noen citrusfruktslag for samanlikninga si skuld, og ein ser bl.a. at solbær har større vitamin C-innhald enn desse, og at jordbær inneheld om lag like mye som f.eks. appelsin.

Det er lite som er sikkert kjent om den fysiologiske rolla askorbinsyra spelar i frukt. Vitamin C blir funne i varierende mengder som l-askorbinsyre (reduisert form) og dehydroaskorbinsyre (oksydert form) i frukta, der den første som regel dominerer. Det er mye som tyder på at askorbinsyra har ein red/ox-funksjon under respirasjonen, men det er til nå ikkje ført noe sikkert prov for dette. Noen resultat har vist at askorbinsyreinnhaldet i eple er størst på eit tidleg stadium, da også respirasjonen er mest intensiv, noe som kan ta-kast til inntekt for at askorbinsyra har ein funksjon som respirasjonskatalysator. På den andre sida har det også vore funne at innhaldet av askorbinsyre er størst ved modning, så i det heile gir litteraturen nokså motstridande opplysningar på dette punktet.

Det blir hevda at askorbinsyra i frukt blir verna av flavonoidbindingar, bl.a. anthocyanin, rutin og hesperidin. Frukt som inneheld mye av desse emna, er rikare på vitamin C enn andre, og vitaminet er også mye meir stabilt i slik frukt. Andre faktorar som verkar stabiliserande, er låg pH, da askorbinsyra ikkje blir så lett oksydert i surt miljø. Det har også vore påstått at frukt som er rik på karotenoidar også inneheld mye askorbinsyre, og at karoten hindrar oksydasjon av vitaminet. Dette er imidlertid ikkje blitt stadfesta ved seinare forsøk.

Det er velkjent at lys har ein gunstig verknad på askorbinsyreinnhaldet, men ein veit ikkje om dette er ein direkte effekt, eller om lyset berre stimulerer danninga av precursorar for vitaminet. God lystilgang stimulerer også sukkerdanninga, og det er vanleg meining at frukt med høgt sukkerinnhald også har forholdsvis mye askorbinsyre. Forsøk har vist at askorbinsyre kan dannast frå dei vanleg førekommande D-hexosane, som glukose og galaktose, og det er rimeleg å tru at dette også kan føregå i frukt.

I norske og finske forsøk har ein funne meir askorbinsyre i eple og solbær som har vakse langt nord enn i frukt frå sørlegare breiddegrader, og hos solbær har ein også påvist nedgang i askorbinsyreinnhaldet ved innkorting av daglengda. Det ligg nær å tru at det er ein samanheng her, og at variasjonane mellom veksestadene kan skuldast skilnaden i tilførd lysenergi gjennom vekstsesongen eller deler av denne.

Låg temperatur synest å favorisere syntese av askorbinsyre, men det ligg førebels ikkje noe føre som kan forklåra denne effekten meir i detalj.

Innhaldet av askorbinsyre går ned under lagring, og vi skal ta med noen data frå forsøk med lagring av eple (176).

Tabell 21. Endringar i askorbinsyreinnhaldet hos eple under lagring.

	Tempe- ratur	Døgn på lager	Askorbinsyre mg/100 g friskvekt
Northern Spy	Romtemp.	0	17,0
" "	"	4	13,6
" "	"	14	8,3
McIntosh	0°	0	6,1
"	"	6	5,9
"	"	13	4,3
"	"	21	4,3
"	"	27	3,2
"	"	34	3,4
"	"	43	3,4
"	"	57	2,4
"	"	71	3,2
"	"	85	3,6
"	"	94	2,7

Ein ser her at askorbinsyreinnhaldet går ned til det halve etter berre 14 døgn ved vanleg romtemperatur, mens epla ved 0° hadde om lag halvparten av askorbinsyra i behold etter nesten tre månaders lagring. DALBRO og GUMPEL (17) har elles vist at det er sortsforskjellar også her. I forsøk med Bramley's Seedling og Cox's Orange ved tre ulike temperaturar, "alminnelig ventilert la-ger", 3° C og 4,5° C med 5 prosent CO₂ og 3 prosent O₂, var det ingen større forskjell mellom lagringsmåttane. Bramley's Seedling tapte imidlertid berre 20-25 prosent av askorbinsyra på 6 månader, mens Cox's Orange hadde eit tap på heile 60-70 prosent.

Andre vitamin

Innhaldet av andre vitamin i frukt er heller lågt. I tabell 22 er det ført opp karoteninnhald (vit. A) og ein del av vitaminerna i B-gruppa i noen frukt-slag (52).

Tabell 22. Karoten og vitamin B i frukt, mg/100 g friskvekt.

	Biotin	Thiamin	Riboflavin	Niacin	Pantothensyre	Karoten
Eple	0,00025- 0,0009	0,020-0,120	0,003-0,050	0,05-0,5	0,03-0,20	0,02-0,09
Pærer	0,0007- 0,00085	0,010-0,090	0,010-0,100	0,13-0,2	0,022-0,025	0,01-0,19
Kirsebær		0,050-0,065	0,016-0,065	0,2-0,5	0,12	0,03-0,37
Plommer		0,050-0,200	0,040-0,090	0,2-0,5	0,07-0,23	0,03-0,42
Bringebær		0,020-0,030	0,035-0,070	0,4	0,26	0,03-0,08
Solbær		0,020-0,080	0,020-0,060	0,2-0,4	0,4	0,01-0,24

Det har vore funne at konsentrasjon av biotin er seks gonger så stor i skalet som i fruktkjøtet hos eple, og at innhaldet aukar sterkt under modninga av frukta. Funksjonen av karoten i plantemetabolismen har vore mye granska, men er likevel framleis usikker. Vitaminerna i B-gruppa har truleg den same funksjonen i frukt som dei har i anna levande vev, nemleg som Co-enzym i viktige enzymatisk kontrollerte prosessar.

Eple inneheld også små mengder av folsyre, som synest å ha ein funksjon ved omlaging av aminosyrer i enkelte organismar. Mange flavonoidbindingar, bl.a. quercetinglykosid og leucoanthocyaninar, er kjende for at dei bl.a. motverkar sprekkning av dei kapillære blodårene. Ettor denne biologiske verknaden blir desse emna samanfatta under namnet vitamin P-faktoren, jamvel om dei ikkje kan definerast som eigentlege vitamin.

IX. FLYKTIGE STOFF

Granskinga av flyktige stoff i frukt har særleg dei siste ti åra vore i sterk framgang. Grunnen til dette er først og fremst at analysemetodane er blitt mye betre, og spesielt har gasskromatografien vist seg å vere ein svært god metode på dette området. Dei flyktige stoffa, eller aromastoffa, førekjem i uendeleg små mengder i frukta, men trass i dette har dei ein avgjørande innverknad på smaken. Smaksorgana våre er her så fine at dei er alle instrument som til nå er oppfunne, heilt overlegnde i mange høve. Eit eksempel på dette kan nemnast. Vanillin er ein velkjend aromakomponent, som har eit kokepunkt på 285^o C. Ved vanleg temperatur kan vi identifisere dette emnet i så utruleg små mengder som 1,1 billiontedels gram pr. l. Det er også interessant at det ofte ikkje er dei lettast flyktige komponentane som er mest avgjørande for aromaen, idet emne med kokepunkt på 200^o C og over det kan spela ei mye viktigare rolle.

Talet på identifiserte flyktige komponentar i frukt har auka i det siste, og t.d. i eple er det funne over 75 ulike emne.

Tabell 23. Flyktige emne i frukt (119).

	Eple	Pære
<u>Hydrokarbonar</u>		
Ethylen	xxx	x
<u>Alkoholar</u>		
Methanol	xxx	xx
Ethanol	xxx	xx
n-propanol	xx	xx
i-propanol	xx	xx
n-butanol	xx	xxx
i-butanol	xx	x
2-butanol		x
n-pentanol	xxx	xxx
i-pentanol	xxx	x
2-methylbutan-1-ol	xxx	
n-hexanol	xxx	xxx
n-hex-2-en-1-ol	x	n-heptanol xx
Geraniol	xx	n-octanol xxx

(forts.)

	Eple	Pære
<u>Alkoholar frå esterar</u>		
Methanol	xx	xx
Ethanol	xx	xx
n-propanol	xx	
i-propanol	xx	xx
n-butanol	xx	xx
n-pentanol	xx	xx
2-methylbutan-1-ol		
i-pentanol		
n-hexanol		xx
<u>Karbonylbindingar</u>		
Formaldehyd	x	
Acetaldehyd	xxx	xxx
Aceton	xxx	xx
Propanal	xx	xx
Butanal	xx	
2-butanon	xxx	xx
2,3-butandion	x	xx
Pentanal	xx	
2-pentanon	xxx	xx
3-pentanon	xx	xx
Hexanal	xxx	
2-hexenal	xxx	
3-heptanon	xx	xx
4-heptanon	xx	xx
Furfural		
Acetophenon		
<u>Syrer</u>		
Maursyre	xxx	xx
Eddiksyre	xxx	xx
n-propionsyre	xxx	
n-butyrsyre	xx	xx
n-pentansyre	x	
i-pentansyre	x	

(forts.)

	Eple		Pære
<u>Syrer (forts.)</u>			
n-hexansyre	xx		x
n-decansyre	x		x
<u>Syrer frå esterar</u>			
Maursyre	xx		
Eddiksyre	xx		xx
n-propionsyre	xx		xx
n-butyrsyre	xx		xx
i-butyrsyre	x		
n-pentansyre	x		
i-pentansyre	x		x
n-hexansyre	xx		x
i-hexansyre	x	n-octansyre	x
n-hex-2-ensyre	x	n-nonansyre	xx
n-heptansyre	x	Decadisyre	xxx
n-decansyre	x		x
<u>Esterar</u>			
Methylformat	xx		
Ethylformat	xx		x
n-pentylformat	xx		
Methylacetat	x		xx
Ethylacetat	xxx		xxx
n-butylacetat	xx		xxx
n-pentylacetat	xx		xxx
i-pentylacetat	xxx		
n-hexylacetat	xxx		xxx
i-butyl-n-propionat	xx	n-heptylacetat	xxx
n-hexyl-n-propionat		n-octylacetat	xxx
Methyl-n-butyrat		Methyl-4-hydroksybutenoat	xxx
Ethyl-n-butyrat	xxx	Ethyl-4-hydroksybutenoat	xxx
n-butyl-n-butyrat		Methyl-2-octanoat	xx
n-pentyl-n-butyrat		Ethyl-2-octanoat	xxx
Methyl-n-pentanoat		Methyl-octanoat	xx
Methyl-i-pentanoat		Ethyl-octanoat	xxx

(forts.)

		Eple	Pære
Ethyl-n-pentanoat		Methyl-3-hydroksy-octanoat	xxx
n-butyl-n-pentanoat		Ethyl-3-hydroksy-octanoat	xxx
Methyl-n-hexanoat	xx	Methyl-decanoat	xxx
Ethyl-n-hexanoat	xxx	Ethyl-decanoat	xxx
Butyl-n-hexanoat		Methyl-4-decenoat	xxx
Pentyl-n-hexanoat		Ethyl-4-decenoat	xxx
		Methyl-2-decenoat	xxx
		Ethyl-2-decenoat	xxx
		Methyl-2,4-decadienoat	xxx
		Ethyl-2,4-decadienoat	xxx

xxx Definitivt identifisert

xx Tilstrekkeleg sikkert påvist, men ikkje så absolutt som xxx

x Noe usikker identifikasjon

Der x er utelatt, har emnet vore funne, men prova her er svake

Jamvel om alle desse ofte blir kalla aromastoff, er det klart at mange av dei ikkje har noen direkte innverknad på kvalitet og aroma. Organoleptisk er dei viktigaste komponentane vanlegvis esterar og/eller oksygenererte terpenar, men aromaen blir modifisert av ei lang rekke hydrokarbonar som alkoholar, aldehydar, ketonar og syrer m.fl.

Det totale innhaldet av flyktige emne i frukt er svært lågt, frå ca. 1 til 100 mg pr. kg frukt. I eplesaft er det f.eks. funne frå 50-100, i epleskal 35-43, og i jordbær 1-7,5 mg/kg (102).

Ulike sortar innan eit fruktslag har til vanleg forskjellig smak, og dermed også ulikt innhald av aromaemne. Blir frukt skadd, vil det gjerne bli skilt ut andre flyktige emne enn dei som er vanlege, ofte skuldast dette soppar og bakteriar.

Utskillinga av flyktige emne hos frukt varierer med utviklingsstadiet, og som ein kunne vente, er den utskilde mengda av slike emne størst ved modning. Til eksempel her fann HEINZ et al. (49) at produksjonen av trans-2-cis-4-decadiensyre, som er identifisert som ein viktig smakskomponent hos pærer, auka raskt under klimakteriet hos pæresorten Bartlett.

Utskillinga av flyktige emne hos frukt under lagring har også vore under gransking, og vi skal ta med noen tal etter GREVERS og DOESBURG (40) som har utført slike forsøk med bl.a. eplesorten Golden Delicious.

Tabell 24. Mengd flyktige stoff i gram pr. 45 kg frukt utskilt av Golden Delicious under lagring, og etter to vekers modning ved 15° C.

Lagrings- tid, mnd.	3° C	6° C	10° C	15° C	Etter modning ved 15° C etter flytting frå lager		
					3° C	6° C	15° C
1	0,7	1,2	3,0	1,9	6,4	6,9	4,9
2	0,4	1,8	1,9	2,6	4,5	2,3	3,5
3	0,3	1,6	2,5	1,4	4,0	2,4	1,7
4	0,2	1,6	1,5	-	4,7	3,1	-

Ein ser her at produksjonen av flyktige stoff er avhengig av temperaturen, og at den synest å gå ned etter at epla har stått ei tid på lager. Størst mengd flyktige emne blei utskilt etter 15 dagars modning ved 15° C etter at frukta hadde vore lagra 1 måned ved 3 og 6° C.

Fram til nå har det vesentlege av arbeidet med flyktige emne i frukt vore konsentrert om identifisering av dei ulike komponentane. I det aller siste har interessa gått meir i retning av kvantitative analysar, og samanhengen mellom innhald av aromaemne og organoleptiske eigenskapar, og det vil sikkert komme mange interessante resultat her i tida framover.

X. BIOKJEMISKE OG FYSIOLOGISKE PROSESSAR I FRUKT, SÆRLEG ETTER HAUSTING

Gransking av fysiologien og biokjemien under modning av frukt er blitt stimulert ved at frukta har verdi som næringsemne, og dermed kommersiell interesse, men også fordi at ein har funne ut at biologiske prosessar som er like for alle levande organismar, kan studerast i frukt. Det er fleire gode grunnar for å bruke frukt ved eit studium av generelle biologiske aldersproblem. Frukt kan m.a. eksistere sjølvstendig lenge etter at den er fjerna frå foreldreplanta. Så lenge den blir halden i ein tilstrekkeleg råmen atmosfære, treng den ingen annan tilførsel av vatn for å halde cellene saftspente. Det fleste frukter, i det minste dei som blir etne av menneske, er rikeleg forsynte med respirasjonssubstrat. Det blir derfor lite spørsmål om mangel på slike, jamvel om visse spesifikke emne, som trengst i små mengder, kan bli oppbrukte. Ved å studere frukt unngår ein også vanskar på grunn av samverknad mellom fleire prosessar, slik det blir t.d. mellom fotosyntese og respirasjon i blad.

Dei sentrale reaksjonane under modning av frukt er biologiske oksydasjonar. Denne termen omfattar både glykolytiske og respiratoriske prosessar. Den første omfattar omdanninga av karbohydrat til pyrodruesyre, anten oksygen er til stades eller ikkje. Utan oksygen blir pyrodruesyra omdanna til fermentative sluttprodukt, slike som alkohol, mjølkesyre og propionsyre. Termen respirasjon refererer seg til dei reaksjonane som krev oksygen for den enzymatiske oksydasjonen av karbonbindingar til karbondioksyd og vatn.

Som alle aerobiske organismar absorberer frukt oksygen og skil ut karbondioksyd. Normalt gir mål av partialtrykket for ein av desse gassane eit mål for andingsaktiviteten. Dersom O_2 -opptaket eller utskillinga av CO_2 blir målt frå tidleg i fruktutviklinga, kjem ein kontinuerlig nedgang for dagen. Nedgangen er mest tydeleg når resultatata blir rekna ut på friskvekt- eller tørrvektbasis. Den er meir gradvis på nitrogenbasis, på grunn av at proteininnhaldet går ned ved danning av vakuolar i cellene, og ved akkumulering av sukker, syre og polysaccharid.

Kidd og West observerte i 1922 ein karakteristisk auke i andingsintensiteten hos Bramley's Seedling etter hausting, anten straks før eller ved normal haustetid. Denne auken heldt fram til eit maksimum, og fall så tilbake igjen. Maksimum blei nådd raskt i frukt lagra ved $22^{\circ}C$, seinare ved $10^{\circ}C$, og først etter 180 døgn hos frukt som blei lagra ved $2,5^{\circ}C$. Dette fenomenet blei seinare funne å vere til stades i alle eplesortar som blei studerte. Kidd og West sette i 1925 namnet "klimakteriet" på denne uregelmessige andingsauken, og

denne tremen er seinare blitt nytta av alle som har arbeidd med dette problemet. Seinare er det funne at mange andre fruktslag også har klimakterium, men også at noen vantar denne auken i andingsintensiteten.

Tabell 25. Samanlikning av respirasjonsintensiteten hos karakteristiske fruktslag ved 20° C (4, 5).

Fruktslag med klimakterium	MI O ₂ eller CO ₂ pr. kg/h		Fruktslag utan klimakterium	MI O ₂ eller CO ₂ pr. kg/h
	Minimum	Maksimum		
	Eple	8		
Avocado	35	155	Sitron	10
Banan	20	60	Appelsin	13
Pære	12	33	Jordbær	63
Plomme	9	21		

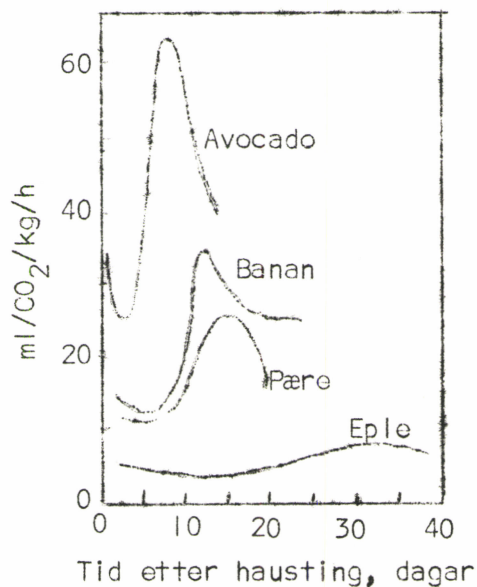
Minimum refererer seg til verdien straks før klimakterieauken

Maksimum er ved klimakterietoppen

For frukt som ikkje har klimakterium, er tala frå den jamne andingskurva

Det syner seg at avocado, som er eit mye studert objekt i samband med dette, har mye meir intens respirasjon ved klimakterietoppen enn f.eks. eple og pære, og den har derfor ein høgre og brattare respirasjonskurve på dette stadiet enn dei to siste.

Fig. 4. Klimakteriet hos noen fruktslag (3).



Ein kan sjå på klimakteriet som eit stadium i frukta sitt liv der utvikling og modning tar slutt, og nedbrytinga tar til. I dette stadiet oppstår markerte endringar i sjukdomsresistens, cellulære eigenskapar og i metabolske reaksjonar. Under klimakteriet oppstår det også endringar som lett kan observerast. Det at klorofyllet blir borte og frukta skiftar farge frå grønt til gult, har f.eks. nær samanheng med andingsklimakteriet. Mjukninga av frukt-kjøtet blir også forårsaka av prosessar i tilknytning til respirasjonen. Hos dei fleste fruktslag som har klimakterium, oppstår dette både når frukta blir hausta til rett tid og når den blir hangande på treet til fullmodning. Somme fruktslag, og spesielt avocado, vil ikkje få noe klimakterium før den blir hausta. Som det er tilfelle med modningsprosessar generelt, vil hausting skunda på klimakterieauken i respirasjonen hos dei fleste fruktslag. Dersom frukta har passert klimakteriet før hausting, vil respirasjonskurver berre vise ein jamn nedgang seinare. Pærer vil oppnå betre kvalitet og lagringsevne dersom frukta blir hausta før klimakteriet set inn, mens dette er meir usikkert når det gjeld eple.

Respirasjonen er ein endogen prosess, dvs. at den brukar substrat, som f. eks. sukker, som er lagra i cellene. Det er fastslått at energien til dei forskjellige aktivitetane i cellene, slike som proteinsyntese, vekst og ioneakkumulering mot ein konsentrasjonsgradient, i siste omgang kjem frå hydrolyse av såkalla "energirike fosfatbindingar". Nøkkelrolla her blir spela av adenosintrifosfat (ATP), som blir forma ved oksydativ eller fotosyntetisk fosforylering. I materiale som er fri for kloroplastar, får ein fosforylering berre som eit resultat av oksydasjon av karbohydrat eller organiske syrer. Når tap av elektronar (oksydasjon) er i nært samband med danninga av ATP, blir det kalla ein "kopla" oksydasjon. I slike tilfelle blir oksydasjonsfarten avgrensa av farten av fosforyleringa. "Fråkopla" oksydasjon, når oksydasjon og fosforylering ikkje går saman, kan oppstå under ulike fysiologiske tilhøve.

På bakgrunn av dette har det vore hevda at den auka oksydasjonen i samband med klimakteriet i frukt, kunne skuldast "fråkopling", slik at oksydasjonen ikkje lenger blei avgrensa av fosforyleringsfarten. Denne teorien har vore akseptert ei tid, men nyare forsøk har vist at kopla fosforylering finn stad gjennom heile modningsprosessen, og at omsetningsfarten til den fosforylative mekanismen aukar under klimakteriet. HULME et al. (67, 69) har kome fram til at den klimakteriske auken i utviklinga av CO_2 , skuldast ein syntese og auke i aktivitet av eplesyre-dehydrogenase og pyrodruesyre-karoksydase. Energien som trengst til dette, meiner Hulme skriv seg frå ein auka aktivitet i mitokondriane, noe som igjen kan vere stimulert av ethylen.

Det er framleis noe usikkert om ethylen er nødvendig for at modningsprosessen hos frukt skal kunne komme i gang, og forskarar på dette området har ulike syn på dette problemet også i dag. Dei kritiske nivå for stimulering er ganske godt bestemt, men det er bl.a. vanskeleg å samanlikne den fysiologiske aktiviteten med og utan ethylen, fordi den blir kontinuerlig produsert i frukta. Det har likevel vist seg at modning av preklimakterisk frukt kan bli utsett når konsentrasjonen av ethylen blir redusert ved rask lufting, og at tilførsel av ethylen stimulerer modningsprosessen. Jamvel om det til nå ikkje har vore mogeleg å prove at ethylen er nødvendig for modning av frukt, er det rimeleg å tru at når den har vist seg å vere så vidt utbreidd i frukt og i andre plantevev, kan den knapt vere berre eit inaktivt biprodukt av metabolismen.

Om ethylen har ein generell effekt som influerer på alle prosessane under modning, eller om den eventuelt berre har ein utløysande verknad, blir også diskutert. Det har bl.a. vore vist at ethylen kan indusere endringar i permeabiliteten hos membranane i mitokondriane. Dersom berre membranane hindrar farten av transporten av ADP eller ATP, ville auka permeabilitet føre til raskare overføring av ATP, noe som igjen ville resultere i auka av den tilgjengelege energimengda for syntetiske reaksjonar. Det er også påvist at lipotropiske emne, blant desse ethylen, har kunna endre fordelinga av enzym, noe som resulterte i forandringar i differensieringa i plantevevet. Slike forsøk har førebels ikkje blitt utførde med frukt.

Det er mye som tyder på at permeabiliteten av cellemembranane aukar, anten like før, eller under modninga av frukt. I forsøk med segment av frukt har det såleis vore påvist at løyselege emne i cellesafta slepp lettare ut når frukta er moden. Denne "lekkasjen" tok til like før klimakteriet, og auka raskt under modninga. Det er truleg at dette også skjer i intakt frukt, og at det fører til auka kontakt mellom enzym og substrat.

Det har også vore hevda at auxin er med i celleveggmetabolismen under modning på same måten som under vekst. Avdi visse endringar i pektinstoff i celleveggene er karakteristisk ved fruktmodning, kan det tenkjast at det er ein fint kontrollert balanse mellom pektiske enzym, ethylen, auxin og andre vekstregulerende emne (4).

Det har lenge vore uvisst om Krebscyklen eksisterer i frukt, men nyare data syner at dette etter alt å døme er tilfelle. Krebscyklen gir ei detaljert forklåring av den fullstendige nedbrytinga av pyrodruesyre til CO_2 og vatn. Det er tre slag reaksjonar som foregår i dette omløpet, nemleg oksydasjon,

dekarboksylering og opptak eller avspalting av vatn. I cyklen kan pyruvatet bli omdanna til følgjande syrer: sitronsyre, cis-aconitsyre, isositronsyre, oksalravsyre, alfa-ketoglutarsyre, ravsyre, fumarsyre, eplesyre og oksal-
eddiksyre. Som namnet "cykel" tyder på, kan Krebscyklen halde fram med å produsere syrer så lenge den får tilstrekkeleg energi. Det meste, men ikkje all overføringa av hydrogen (elektronar) går for seg gjennom dei enzymsystema som er med, og desse enzyma skaffar energi gjennom assosierte fosforylerings-
prosessar, der energiske fosfatbindingar går inn. Av dei syrene som er med i Krebscyklen, er det berre ravsyre som indirekte sjølv er fosforylert. I dei fleste plante- og dyrevev som er studerte til denne tid, er aktiviteten i Krebscyklen avgrensa til mitokondriane, som finst i alle levande celler. Mitokondriane inneheld alle dei enzymsystema som er nødvendige for at cyklen skal kunne operere. Ein av dei viktigaste grunnane til at Krebscyklen har vore så vanskeleg å påvise i frukt, er at det har bydd på store problem å isolere mitokondriar i aktiv tilstand, bl.a. på grunn av det sure miljøet i frukta.

Det ville sjølvsagt ha ført for langt å gå detaljert inn på alle prosessane som føregår i frukt under modning her, og det har derfor i første rekke vore lagt vekt på problem som det har vore arbeidd særleg mye med i dei siste åra. Eindel er også tatt med tidlegare under dei einskilde kjemiske emna.

XI. Litteratur

1. ASH, A.S.F., and REYNOLDS, T.M. 1955. Water soluble constituents of fruit. III. An examination of the sugars and polyols of apricots, peaches, pears, and apples by paper chromatography. *Aust.J.Chem.*,8:276-279.
2. BATE-SMITH, E.C. 1956. The commoner phenolic constituents of plants and their systematic distribution. *Sci.Proc.,Royal Dublin Soc.*,27:165-176.
3. BIALE, J.B. 1950. Postharvest physiology and biochemistry of fruits. *Ann.Rev. Plant Physiol.*,1:183-206.
4. BIALE, J.B. 1964. Growth, maturation and senescence in fruits. *Science*,146:880-888.
5. BIALE, J.B., and YOUNG, R.E. 1962. The biochemistry of fruit maturation. *Endeavour*,21:164-174.
6. BOLAND, F.E., and BLOMQUIST, V. 1965. Chemical composition of red sour pitted and sweet cherries. *Journ.of the A.O.A.S.*,48:523-524.
7. BOLLARD, E.G., and BUTLER, G.W. 1966. Mineral nutrition of plants. *Ann.Rev. Plant Physiol.*,17:77-112.
8. BRISCOE, H.T. 1959. A short course in organic chemistry. Houghton Mifflin Company, Boston.
9. BROWN, D.S., BUCHANAN, J.R., and HICKS, J.R. 1966. Volatiles from apple fruits as related to variety, maturity, and ripeness. *Proc.Amer.Soc.Hort.Sci.*,88:98-104.
10. BRUNNER, H. 1967. Anwesenheit von Stärke in Apfelsaft als Ursache von Filtrationsschwierigkeiten. *Schweiz.Z.Obst- u. Weinb.*,103 (1):28-29.
11. BÜNEMANN, G. 1964. Die Fruchtqualität beim Apfel in Abhängigkeit von der Nährstoffzufuhr. *Gartenbauwiss.*,29:481-516.
12. BÜNEMANN, O. 1959 (og 1960). Über Beziehungen zwischen Qualität und Haltbarkeit von Äpfeln in Abhängigkeit von Mineralstoffgehalt des Bodens und der Blätter. I. *Gartenbauwiss.*,1959,24:177-201. II. *Gartenbauwiss.*,1959,24:457-471. III. *Gartenbauwiss.*,1960,25:53-66.
13. BURG, S.P., and BURG, E.A. 1965. Ethylene action and the ripening of fruits. *Science*,148:1190-1196.
14. BURROUGHS, L.F. 1957. The amino acids of apple juices and ciders. *J.Sci. Food Agric.*,8:122.
15. CLEVENGER, S. 1964. Flower pigments. *Scientific American*,210:85-92.
16. COMIN, D., and SULLIVAN, D.T. 1953. Degree of dissociation of acids in the Rome Beauty apple and its relation to number of days from full bloom. *Proc. Amer.Soc.Hort.Sci.*,62:299-303.
17. DALBRO, S. og GUMPEL, H. 1954. Forskellige lagringsmetoders indflydelse på C-vitaminholdet i æbler samt undersøgelser over ascorbinsyreindholdet i forskellige bærfrugtsorter. *Tidsskr.Planteavl*,58:265.
18. DAS, S.K. 1964. Non-volatile acids of red tart cherries. *Mich.State Univ.*, Ph.D.

19. DATE, W.B., and HANSEN, E. 1953. Synthesis of pectic substances in the postharvest condition of pears. *Current Sci.*, 22:145-146.
20. DAVIES, D.D. 1959. Organic acid metabolism in plants. *Biol.Rev.*, 34:407-444.
21. DAVIS, S.G., FELLERS, C.R., and ESSELEN, W.B.Jr. 1949. Foam fractionation procedures in the isolation of fruit proteins. *Food Technol.*, 8:198.
22. DOSTAL, H.C. 1963. Influences of nutritional environment on the non-volatile acid composition of post-harvest apple fruits. *Mich.State Univ.*, Ph.D.
23. EAVES, C.A., and LEEFE, J.S. 1955. The influence of orchard nutrition upon the acidity relationship in Cortland apples. *J.Hort.Sci.*, 30:86-96.
24. EGGENBERGER, W. 1949. Biochemische Untersuchungen von Äpfeln während der Entwicklung und Lagerung. *Ber.der Schweiz.Bot.Ges.*, 59:91-154.
25. EASU, P., JOSLYN, M.A., and CLAYPOOL, L.L. 1962. Changes in water-soluble calcium and magnesium content of pear tissue during maturation and ripening in relation to changes in pectic substances. *J.Food Sci.*, 27:509-526.
26. EVANS, H.J., and SORGER, G.J. 1966. Role of mineral elements with emphasis on the univalent cations. *Ann.Rev.Plant Physiol.*, 17:47-76.
27. FAUST, M. 1964. The relation between leucoanthocyanins and anthocyanina in McIntosh apples. *Proc.Amer.Soc.Hort.Sci.*, 85:85-90.
28. FAUST, M. 1965. Physiology of anthocyanin development in McIntosh apple. I. Participation of pentose phosphate pathway in anthocyanin development, II. Relationship between protein synthesis and anthocyanin development. *Proc. Amer.Soc.Hort.Sci.*, 87:1-9, 10-20.
29. FISHER, R. und FREISE, G. 1966. Vitamin-C-Gehalte in Muttersäften von Stein- und Beerenobst, in Obstsäften und Süßmosten des Handels in den Jahren 1962-1965. *Flüss.Obst*, 33 (9):418-424.
30. FISHER, R. und FREISE, G. 1966. Vitamin-C-Gehalte in Muttersäften von Stein- und Beerenobst, in Obstsäften und Süßmosten des Handels in den Jahren 1962-1965. III. Mitteilung. Angaben über Vitamin-C-Gehalte in Obstfrüchten nach Veröffentlichungen in den neueren Literatur.-Der menschliche Tagesbedarf an Vitamin C. *Flüss.Obst.*, 33(12):564-568.
31. FISHER, R. und FREISE, G. 1967. Vitamin-C-Gehalte in Muttersäften von Stein- und Beerenobst, in Obstsäften und Süßmosten des Handels in den Jahren 1962-1965. *Flüss.Obst*, 34 (2):49-53.
32. FLOOD, A.E., HULME, A.C., and WOOLTORTON, L.S.C. 1960. The organic acid metabolism of Cox's Orange Pippin apples. I. Some effects of the addition of organic acids to the peel of the fruit. *J.Exp.Bot.*, 11:316-334.
33. FRANCES, F.J., HARNEY, J.M., and BALSTRODE, P.C. 1955. Color and pigment changes in the flesh of McIntosh apples after removal from storage. *Proc. Amer.Soc.Hort.Sci.*, 65:24-213.
34. FRITZSCHE, R. 1965. Übersicht über die Qualitätskriterien von Kern- und Steinobst. *Schweiz.Z.Obst-u. Weinb.*, 101:137-142, 164-170.
35. GALLER, M., and MACKINNEY, G. 1965. Carotenoids of certain fruits (apple, pear, cherry, strawberry). *J.Food Sci.*, 30:393-395.
36. GOLDSTEIN, J.L., and SWAIN, T. 1963. Changes in tannins in ripening fruits. *Phytochemistry*, 2:371-383.

37. GOODWIN, T.W. 1952. The comparative biochemistry of the carotenoids. Chapman and Hall, London.
38. GOODWIN, T.W. 1965. Distribution of carotenoids. In Chemistry and biochemistry of plant pigments, 127-142. Academic Press, London and N.Y.
39. GORROD, A.R.N. 1961. Sorbitol metabolism in apple fruit. *Nature (London)*, 190:190.
40. GREVERO, G., and DOESBURG, J.J. 1965. Volatiles of apples during storage and ripening. *J.Food Sci.*, 30:412-415.
41. GRIFFITHS, D.G., POTTER, N.A., and HULME, A.C. 1949. Data for the study of the metabolism of apples during growth and storage. *J.Hort.Sci.*, 24:266-288.
42. GRISEBACH, H. 1965. Biosynthesis of flavonoids. In Chemistry and biochemistry of plant pigments, 279-308. Academic Press, London and N.Y.
43. deHAAS, P.G. 1959. Mineralstoffversorgung und Fruchtqualität beim Apfel. *ErwObstb.*, 1:14-19.
44. HANSEN, E. 1955. Factors affecting post-harvest color development in pears. *Proc.Amer.Soc.Hort.Sci.*, 66:118-124.
45. HANSEN, E. 1966. Postharvest physiology of fruits. *Ann.Rev.Plant Physiol.*, 17:459-477.
46. HARBOURNE, J.B. 1964. Phenolic glycosides and their natural distribution. In Biochemistry of phenolic compounds, 129-170. Academic Press, New York.
47. HARBOURNE, J.B. 1965. Flavonoids: Distribution and contribution to plant colour. In Chemistry and biochemistry of plant pigments, 247-278. Academic Press, London and N.Y.
48. HARBOURNE, J.B., and SIMMONDS, N.W. 1964. The natural distribution of the phenolic aglycones. In Biochemistry of phenolic compounds, 33-76. Academic Press, New York.
49. HEINZ, D.E., CREVELING, R. K., and JENNINGS, W.G. 1965. Direct determination of aroma compounds as an index of pear maturity. *J.Food Sci.*, 30, 641-643.
50. HERRMANN, K. 1960. Die Anthocyane der Früchte - eine Übersicht. *Fruchtsaft-industrie*, 5:296-308.
51. HERRMANN, K. 1963. Die flüchtigen Aromastoffen der Obstarten. *Fruchtsaft-industrie*, 8:329-339.
52. HERRMANN, K. 1966. Obst, Obstdauerwaren und Obsterzeugnisse. Verlag Paul Parey. Berlin-Hamburg.
53. HILKENBAUMER, F., BUCHLOH, G. und ZACHARIAE, A. 1959. Beobachtungen über Veränderungen der Titrationsazidität in Äpfeln während der Lagerung bei verschiedenen Temperaturen. *Gartenbauwiss.*, 24:1-7.
54. HILL, H. 1953. Foliar analysis as a means of determining orchard fertilizer requirements. Rep. 13th Intern.Hort.Congr. London 1952.
55. HULME, A.C. 1936. Biochemical studies in the nitrogen metabolism of the apple fruit. II. The course followed by certain nitrogen fractions during development of the fruit on the tree. *Biochem.J.*, 30:258.
56. HULME, A.C. 1948. Studies in the nitrogen metabolism of the apple fruit. *Biochem.J.*, 43:343-349.

57. HULME, A.C. 1949. The nitrogen content of the apple fruit in relation to its growth and respiration. Rep. Food Invest. Board, London, 55.
58. HULME, A.C. 1951. The amino-acids present in the protein of the apple fruit. *J. Sci. Food Agric.*, 2:160-166.
59. HULME, A.C. 1951. The isolation of l-Quinic acid from the apple fruit. *J. Exp. Bot.*, 2:298-315.
60. HULME, A.C. 1956. Carbon dioxide injury and the presence of succinic acid in apples. *Nature*, 178:218-219.
61. HULME, A.C. 1958. Some aspects of the biochemistry of apple and pear fruits. *Advanc. Food Res.*, 8, 297-413.
62. HULME, A.C., and ROACH, W.A. 1936. Biochemical studies in the nitrogen metabolism of the apple fruit. II. Preliminary experiments on the effect of injecting nitrogen compounds into apple trees on the composition of the fruit. *Biochem. J.*, 30:1397.
63. HULME, A.C., and ARLINGTON, W. 1950. Gamma-amino butyric acid and beta-alanine in plant tissue. Amino acids of the apple fruit. *Nature*, 165:716.
64. HULME, A.C., and WOOLTORTON, L.S.C. 1957. The organic acid metabolism of apple fruits: Changes in individual acids during growth on the tree. *J. Sci. Food Agric.*, 8:117-121.
65. HULME, A.C., and WOOLTORTON, L.S.C. 1958. Determination and isolation of the non-volatile acids of pome fruits and a study of acid changes in apples during storage. *J. Sci. Food Agric.*, 9:150-158.
66. HULME, A.C., and WOOLTORTON, L.S.C. 1958. The acid content of cherries and strawberries. *Chem. and Ind.*, 22:659.
67. HULME, A.C., JONES, J.D., and WOOLTORTON, L.S.C. 1963. The respiration climacteric in apple fruits. *Proc. Roy. Soc., B*, 158:514-535.
68. HULME, A.C., JONES, J.D., and WOOLTORTON, L.S.C. 1964. Mitochondrial preparations from the fruit of the apple. I. Preparation and general activity. *Phytochemistry*, 3:173-188.
69. HULME, A.C., JONES, J.D., and WOOLTORTON, L.S.C. 1965. The respiration climacteric in apple fruits. Biochemical changes occurring during the development of the climacteric in fruit on the tree. *New Phytol.*, 64:152-157.
70. HULME, A.C., SMITH, W.H., and WOOLTORTON, L.S.C. 1964. Biochemical changes associated with the development of low-temperature breakdown in apples. *J. Sci. Food Agric.*, 15:303-307.
71. ITO, S., and JOSLYN, M.A. 1965. Apple leucoanthocyanins. *J. Food Sci.*, 30:44-51.
72. JENNINGS, W.G. 1961. Volatile esters of Bartlett pears. *J. Food Sci.*, 26:564-568.
73. JERMYN, M.A., and ISHERWOOD, F.A. 1956. Changes in the cell wall of the pear during ripening. *Biochem. J.*, 64:123-132.
74. JOHANSSON, E. 1936. Bestämningar av C-vitaminhalten hos äpple och päronsortar vid Alnarp 1936. *Sv. Pom. För. Årsskr.*, 37:306-318.
75. JONES, J.D., HULME, A.C., and WOOLTORTON, L.S.C. 1964. Mitochondrial preparations from the fruit of the apple. II. Oxidative phosphorylation. *Phytochemistry*, 3:201-202.

76. JONES, J.D., HULME, A.C., and WOOLTORTON, L.S.C. 1965. The respiration climacteric in apple fruits. Biochemical changes occurring during the development of the climacteric in fruit detached from the tree. *New Phytol.*, 64:158-167.
77. JORDAN, Chr., KORTE, F., and von SENGBUSCH, R. 1957. Die papierchromatographische Bestimmung der einzelnen Säure- und Zuckerarten als Grundlage für die Auslese auf Wohlgeschmack bei Obst, Beerenobst und Gemüse. *Züchter*, 27:69-76.
78. JOSLYN, M.A., and GOLDSTEIN, J.L. 1964. Astrigency of fruits and fruit products in relation to phenolic content. *Adv. Food Res.*, 13:179-209.
79. JOSLYN, M.A., and GOLDSTEIN, J.L. 1964. Astrigency of fruit and fruit products in relation to leucoanthocyanin content. *Calif. Agric.*, 18:13-14.
80. KAETHER, K.E. 1965. Der Einfluss der mineralischen Stick-Stoffernährung auf Inhaltsstoffe des Apfels, insbesondere auf die Pigmente der Fruchtschale. *Gartenbauwiss.*, 30 (3):361-403.
81. KAETHER, K.E. 1966. Die Wirkung der mineralischen Stickstoffernährung auf die Pigmente der FRuchtschale. *ErwObstb.*, 8:11-13.
82. KARRER, W. 1958. Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. Birkhäuser, Basel, Stuttgart.
83. KERTESZ, Z.I. 1951. The pectic substabces. Interscience, New York.
84. KIDD, F., and HANES, C.S. 1936. Hydrogen-ion concentration in apples. *Ann. Rep. Food Invest. Bd.*, London, for the year 1936:133-135.
85. KIDD, F., WEST, C., GRIFFITHS, D.G., and POTTER, N.A. 1950. The degradation of starch in apples removed from the tree at different stages of development. *J. Hort. Sci.*, 25:289-296.
86. KIDD, F., WEST, C., GRIFFITHS, D.G., and POTTER, N.A. 1951. Metabolism of malic acid in apples. *J. Hort. Sci.*, 26:169-185.
87. KOLLAS, D.A. 1964. Preliminary investigation of the influence of controlled atmosphere storage on the organic acids of apples. *Nature*, 204:758-759.
88. KROTKOV, G., WILSON, D.G., and STREET, R.W. 1951. Acid metabolism of McIntosh apples during their development on the tree and in cold storage. *Canad. J. Bot.*, 29:79-90.
89. KWONG, S.S. 1965. Potassium fertilization in relation to titrable acids of sweet cherries. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 86:115-119.
90. LEJPOLD, A.C. 1964. Plant growth and development. McGraw-Hill Book Comp., New York, San Fransisco, Toronto, London.
91. LETZIG, E. und HANDSCHACK, W. 1962. Die Veränderungen von Fruchtfleischfestigkeit und Inhaltsstoffen von sechs Erdbeerensorten während der Reife. *Arch. Gartenb.*, 10:419-433.
92. LEWIS, T.L., and MARTIN, D. 1965. Protein nitrogen content and phosphorylative activity of apple fruits during ripening and senescence. *Aust. J. Biol. Sci.*, 18:1093-1101.
93. LI, P.H., and HANSEN, E. 1964. Effects of modiefied atmosphere storage on organic acid and protein metabolism of pears. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 85:100-111.

94. LJONES, B. 1951. Bereår og kvileår hos aplar. Meld. Norges Landbrukshøgskole, 31:341-376.
95. LJONES, B. 1966. Ranges of the nutrient status of fruit trees and small fruits as evaluated by leaf analyses and yield records. Meld. Norges Landbrukshøgskole, 45, 12.
96. LJONES, B. 1967. Kvalitetsvariasjoner hos Gravenstein i relasjon til klimaforholdene i norske fruktdistrikter. Fortrykk, seksjon III, NJF-Kongr. 1967:15-16.
97. LJONES, B., and LANDFALD, R. 1966. Composition and quality of Gravenstein apples grown under different environments in Norway. Meld. Norges Landbrukshøgskole, 45, 5.
98. LJONES, B., and SAKSHAUG, K. 1967. Nitrogen effects on composition and yield components of raspberry cultivars. Meld. Norges Landbrukshøgskole, 46, 12.
99. LOONEY, N.E., and PATTERSON, M.E. 1967. Changes in total ribonucleic acid during the climacteric phase in Yellow Transparent apples. *Phytochemistry*, 6:1517-1520.
100. LOFF, R.V. 1965. Relation of skin color of Golden Delicious apples to quality changes during maturation and ripening. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 86:61-69.
101. LUCHETTI, G., and TALLACHINI, M.E. 1950. Anomalies of coloration in apples in relation to the ratio K/Na. Preliminary note. *Notiz. malattie piante*, 12:30.
102. LÜTHI, H.R. 1968. Ueber Bedeutung, Entstehung und Erhaltung des Apfelaromas. *Schweiz. Z. Obst- u. Weinb.*, 104:34-38, 60-67.
103. MARTIN, D., and LEWIS, T.L. 1952. Physiology of growth in apple fruits. III. Cell characteristics and respiratory activity of light and heavy crop fruits. *Aust. J. Sci. Res. Ser. B*, 5:315.
104. MARTIN, D., STENHOUSE, N.S., LEWIS, T.L., and CERNY, J. 1965. The interrelation of susceptibility to breakdown, cell size, and nitrogen and phosphorus levels in Jonathan apple fruits. *Aust. J. Agric. Res.*, 16:617-625.
105. MARTIN, D., LEWIS, T.L., and CERNY, J. 1967. Nitrogen metabolism during storage in relation to the breakdown of apples. I. Changes in protein nitrogen level in relation to incidence. *Aust. J. Agric. Res.*, 18:271-278.
106. MASON, J.L. 1964. Yield and quality of apples grown under four nitrogen levels in uncultivated grass sod. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 85:42-47.
107. MATZNER, F. 1960. Die Variabilität der wertbestimmenden Inhaltsstoffe verschiedenen Erdbeersorten. *Arch. Gartenb.*, 8:50-71.
108. MATZNER, F. 1962. Über den Gehalt und die Verteilung des Vitamin C in Äpfeln. *Erw. Obstb.*, 4:27-30.
109. McARTHUR-HESPE, G.W.F.M. 1956. The activity of starch-hydrolysing enzymes in pears during development and cold storage. *Acta Botan. Neerl.*, 5:200-213.
110. MEIGH, D.F. 1956. Volatile compounds produced by apples. I. Aldehydes and ketones. *J. Sci. Food Agric.*, 7:396-411.
111. MEIGH, D.F. 1957. Volatile compounds produced by apples. II. Alcohols and esters. *J. Sci. Food Agric.*, 8:313-326.
112. MEIGH, D.F. 1960. Use of gas chromatography in measuring the ethylene production of stored apples. *J. Sci. Food Agric.*, 11:381-385.

113. MEIGH, D.F., and HULME, A.C. 1965. Fatty acid metabolism during the respiration climacteric. *Phytochemistry*,4:863-871.
114. MEYNHARDT, J.T., MAXIE, E.C., and ROMANI, R.J. 1964. Studies of intermediary metabolism in ripening Bartlett pears. *S.Afr.J.Agric.Sci.*,7:485-496.
115. de MOURA, J., and DOSTOL, H.C. 1965. Nonvolatile acids of prunes. *J.Agr. Food Chem.*,13:433-435.
116. MULDER, D. 1952. Nutritional studies on fruit trees. II. The relation between potassium, magnesium and phosphorus in apple leaves. *Plant and Soil*,4: 107-117.
117. NEAL, G.E., and HULME, A.C. 1957. The organic acid metabolism of Bramley's Seedling apple peel. *J.Exp.Bot.*,9:142-157.
118. NICHOL, W.E., and MACK, A.R. 1964. Elemental composition of apples in relation to fruit quality, soil acidity and organic matter. *Proc.Amer.Soc. Hort.Sci.*,85:91-99.
119. NURSTEN, H.E., and WILLIAMS, A.A. 1967. Fruit aromas: A survey of components identified. *Chem. and Ind.*,12:486-497.
120. NYBOM, N. 1963. En inventering av den svenske äpplemustens kvalitet. *Fruktodlaren*,34:141-146.
121. OLAND, K. 1954. Nitrogenous constituents of apple maidens grown under different nitrogen treatments. *Physiol.Plantarum*,7:463.
122. OLAND, K. 1959. Nitrogenous reserves of apple trees. *Physiol.Plantarum*, 12:594-648.
123. PERRING, M.A., and WILKINSON, B.G. 1965. The mineral composition of apples. IV. The radial distribution of chemical constituents in apples, and its significance in sampling analysis. *J.Sci.Food Agric.*,16:535-541.
124. PILNIK, W. 1966. Über den sauren Geschmack von Fruchtsäuren. *Flüss.Obst*, 33 (7):316-318.
125. PHILLIPS, J.D., POLLARD, A., and WHITING, G.G. 1956. Organic acid metabolism in cider and perry fermentations. I. A preliminary study. *J.Sci.Food Agric.*, 7:31-40.
126. POAPST, P.A., and Phillips, W.R. 1960. The influence of temperature on the rate of acid loss in McIntosh apples. *Canad.J.Plant Sci.*,40:736-744.
127. POTTER, A.L., HASSID, W.Z., and JOSLYN, M.A. 1949. Starch. III. The structure of apple starch. *J.Am.Chem.Soc.*,71:4075.
128. RHODES, M.J.C., and WOOLTORTON, L.S.C. 1967. The respiration climacteric in apple fruits. The action of hydrolytic enzymes in peel tissue during the climacteric period in fruit detached from the tree. *Phytochemistry*,6:1-12.
129. ROBERTSON, R.N., and TURNER, J.F. 1951. The physiology of growth of apple fruits. II. Respiration and other metabolic activities as function of cell number and cell size in fruit development. *Aust.J.Sci.Res.Ser.B*,4:92.
130. RUDY, H. 1967. Fruchtsäuren. Wissenschaft und Technik. Dr.Alfred Hüting Verlag, Heidelberg.
131. SCHMIDT, P. 1966. Leucoanthocyane und Anthocyane in Äpfeln und Birnen - verschiedenen Sorten während des Wachstums, Reifens und Lagerns. *Gartenbauwiss.*,31:257-265.

132. SIEGELMAN, H.W. 1955. Quercetin glycosides of Grimes Golden apple skin. *J.Biol.Chem.*, 213:647-654.
133. SIEGELMAN, H.W. 1964. Physiological studies on phenolic biosynthesis. In *Biochemistry of phenolic compounds*, Academic Press, New York.
134. SKARD, O. og WEYDAHL, E. 1950. Askorbinsyre - vitamin C - i epl sorter. *Meld. Norges Landbrukshøgskole*, 30:477-515.
135. SMOCK, R.M., and NEUBERT, A.M. 1950. Apples and apple products. Interscience, New York.
136. SMOCK, R.M. 1963. Methods of study of red color enhancement on apples. *Proc.Amer.Soc.Hort.Sci.*, 83:162-171.
137. SMOCK, R.M. 1966. Laboratory studies of anthocyanin development in McIntosh apple. *Proc.Amer.Soc.Hort.Sci.*, 88:80-88.
138. SOMOGYI, L.P., CHILDERS, N.F., and CHANG, S.S. 1964. Volatile constituents of apple fruits as influenced by fertilizer treatments. *Proc.Amer.Soc.Hort.Sci.*, 84:51-58.
139. STILES, W.C., and CHILDERS, N.P. 1961. Factors affecting fruit condition. *Rutgers St.Univ., New Brunswick, N.J.*, 11:180.
140. STOLL, U. 1968. Sorbitol- und Zuckergehalte in Apfel- und Birnensorten. *ErwObstb.*, 10:27-29.
141. SWAIN, T. 1965. Nature and properties of flavonoids. In *Chemistry and biochemistry of plant pigments*. Academic Press, London and N.Y.
142. TANNER, H. 1963. Fenolische Inhaltsstoffe in Obst und Trauben. *Obst- und Weinb.*, 72:607-612.
143. TAVAKOLI, M., and WILEY, R.C. 1965. Qualitative determination of enzymatic degradation products obtained from apple cell-wall polysaccharides. *Proc.Amer.Soc.Hort.Sci.*, 87:104-112.
144. TAUFEL, K., and VOIGT, J. 1964. Significance of polyphenols in enzymic browning of fruit. *Ernährungsforschung*, 8:406-416.
145. THALER, O. und Rateau, J. 1967. Veränderungen des Zuckers, der organischen Säuren und der Aminosäuren bei Kirschen in Verlauf des Wachstums und der Reife am Baum. *Mitt.Klosterneuburg, Ser.B*, 7:191-196.
146. THOMSON, R.H. 1964. Structure and reactivity of phenolic compounds. In *Biochemistry of phenolic compounds*. Academic Press, New York.
147. TUKEY, H.B. 1953. The uptake of nutrients by leaves and branches of fruit trees. *Rep.13th Intern.Hort.Congr.London 1952*, :297.
148. TURNER, J.F. 1949. The metabolism of the apple during storage. *Austr. J.Res.Ser.B*, 2:138-153.
149. TYLER, C. 1957. *Organic chemistry for students of agriculture*. George Allen & Unwin LTD, London.
150. ULRICH, R. 1958. Postharvest physiology of fruits. *Ann.Rev.Plant Physiol.*, 9:385-416.
151. ULRICH, R., and THALER, O. 1955. On the presence and changes in several constituents of pears during the course of their development. *Compt. Rend.*, 240:1625-1626.

152. VOIGT, J. 1963. Untersuchungen über Obstinhaltsstoffe im Hinblick auf Bräunungsvorgänge bei Herstellung von Obstkonserven. *Ind.Obst-u.Gemüseverw.*, 48 (6):161-163.
153. WADE, P. 1964. The insoluble cell wall polysaccharides of strawberries during the later stages of ripening and after preservation and storage under commercial conditions.
154. WALKER, J.R.L. 1966. Enzymic browning of apples. *Trien.Rep.Cawthron Inst.*, 1963-1966:23-25.
155. WALKER, J.R.L. 1964. Studies on the enzymatic browning of apples. II. Properties of apple polyphenoloxidase. *Aust.J.Biol.Sci.*, 17:360-371.
156. WALKER, J.R.L., and HULME, A.C. 1966. Studies on the enzymatic browning of apples. III. Purification of apple phenolase. *Phytochemistry*, 5:259-262.
157. WALTER, T.E. 1967. Factors affecting fruit colour in apples: A review of world literature. *Ann.Rep.E.Malling Res.Sta.*, 1966, A 50:70-82.
158. WEEDON, B.C.L. 1965. Chemistry of the carotenoids. In *Chemistry and biochemistry of plant pigments*. Academic Press, London and N.Y.
159. WEURMAN, C. 1952. Pectic conversions and pectic enzymes in pears of the Doyenne Boussoch variety. *Publ.Centr.Inst.Voedingsonderz.T.N.O.Utrecht*, 147:1-74.
160. WEURMAN, C., and SWAIN, T. 1955. Changes in the enzymatic browning of Bramley's Seedling apples during their development. *J.Sci.Food Agric.*, 6:186-192.
161. WHITING, G.C. 1958. The non-volatile acids of some berry fruits. *J.Sci.Food Agric.*, 9:244-248.
162. WHITING, G.C. 1964. *Organic acids*. Verlag von J.Cramer, Weinheim.
163. WILLING, H. 1960. Phänologische und chemische Untersuchungen zur Fruchtentwicklung der Kirschen. *Arch.Gartenb.*, 8:561-594.
164. WILKINSON, B.G. 1958. The effect of orchard factors on the chemical composition of apples. II. The relationship between potassium and titrable acidity, and between potassium and magnesium, in the fruit. *J.Hort.Sci.*, 33:49-57.
165. WILKINSON, B.G. 1963. Effect of time of picking on the ethylene production of apples. *Nature*, 199:715-716.
166. WILKINSON, B.G., and PERRING, M.A. 1964. Changes in the chemical composition of apples during development, and near picking time. *J.Sci.Food Agric.*, 15:146-152.
167. WILKINSON, B.G., and PERRING, M.A. 1964. Further investigations of chemical concentration gradients in apples. *J.Sci.Food Agric.*, 15:378-384.
168. WILLING, H. 1960. Phänologische und chemische Untersuchungen zur Fruchtentwicklung der Kirschen. *Arch.Gartenb.*, 8:561-594.
169. WOHLMUTH, N. 1956. Fruktose, Glukose und Saccharose in reifen Früchten. *Mitt., Ser.B, Obst u. Garten*, VI:49-55.
170. WOLF, J. 1955. Nichtflüchtige Mono-, Di- und Tricarbonsäuren. In K.Paech and M.V. Tracey (Ed.): *Modern methods of plant analysis*. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg.

171. WOLF, J. 1958. Beitrag zur Kenntnis der organischen Säuren der Süsskirsche und ihrer Veränderungen im Verlauf der Fruchtentwicklung. *Planta*, 51: 547-565.
172. WOOLTORTON, L.S.C., JONES, J.D., and HULME, A.C. 1965. Genesis of ethylene in apples. *Nature*, 207:999-1000.
173. WORKMAN, W. 1963. Color and pigment changes in Golden Delicious and Grimes Golden apples. *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 83:149-161.
174. WUCHERPFENNIG, K. und BRETTHAUER, G. 1962. Die Zusammensetzung der Fruchtsäuren in Apfel- und Birnensaft. *Deutsch. Lebensm. Rundsch.*, 58:190-193.
175. ZITKO, V. und ROSIK, J. 1962. Polysaccharide in Obst- und Traubensaften. *Die Nahrung*, 6:340-347.
176. ZUBECKIS, E. 1962. Ascorbic acid content of fruit grown at Vineland, Ontario. *Ann. Rep. Hort. Exp. Sta. and Prod. Lab., Vineland*, 13:90-96.

