

Zur Analytik von Zuckeralkoholen in Fruchtsäften

Dr. Susanne Koswig, Dr. Hans-Jürgen Hofsommer
GfL Gesellschaft für Lebensmittel-Forschung mbH
10787 Berlin, Landgrafenstr. 16

Einleitung

Der Kenntnisstand über Zuckeralkohole in Früchten bzw. Fruchtsäften ist bis auf wenige Ausnahmen äußerst gering. Abgesicherte Ergebnisse existieren ausschließlich für Sorbit und zwar im wesentlichen für Säfte aus Kern- und Steinobst (Äpfel, Birne, Pfirsich, Aprikose, Pflaumen, Kirschen usw.) [1-5]. Ebenfalls erhebliche Gehalte im Gramm-Bereich wurden auch für Vogelbeeren, Schlehen sowie Aroniabeeren ermittelt [1-5, 6].

Im Gegensatz zu den obengenannten Säften, in denen Sorbit als wesentliche charakteristische Komponente gilt, ist das Wissen über Konzentrationen im Milligramm-Bereich sehr spärlich; oft sogar umstritten, ob die eine oder andere Frucht überhaupt Sorbit natürlichen Ursprungs beinhaltet [4,7-11]. Die Klärung dieser Frage ist von wesentlicher Bedeutung, da hierdurch Zusätze von sorbithaltigen Säften – und damit Verfälschungen – erkannt werden bzw. Fehlinterpretationen auftreten können. Ein kurzer Überblick über natürliche Gehalte von Sorbit ist in Tabelle 1 angegeben.

Neben dem Sorbit ist für die Qualitätsbeurteilung von Säften das Glycerin von Bedeutung. Dieser 3-wertige Alkohol tritt in Konzentrationen über 100 mg/l im wesentlichen als Stoffwechselprodukt von einigen Schimmelpilzen auf [12,13] und ist somit ein geeigneter Indikator für eine hygienisch nicht einwandfreie Rohware [13 -15].

Andere Zuckeralkohole, wie Inosit, Mannit und Xylit oder noch seltenere, wie meso-Erythrit, Arabit, Galactit (Dulcitol), Idit und Perseit sind teilweise in Früchten oder in Gemüse beschrieben worden [1- 3, 8]. Inwieweit diese bei der Beurteilung von Fruchtsäften Bedeutung erlangen könnten, ist anhand mangelnder Daten nicht abzusehen. Im Bereich der Citrussäfte ergeben sich nach ersten eigenen Untersuchungen und einigen Literaturstellen [17, 18, 19] schon jetzt interessante Forschungsaspekte.

Tabelle 1: Sorbitgehalt in verschiedenen Früchten

	Sorbitkonzentration	Literatur
Pfirsichsaft/mark	9 - 25 g/l	[4, 7]
	1,0 - 5 g /kg	[5]
Aprikosensaft/püree	1,5 - 14 g/kg	[4, 5]
Nektarine	1,5 - 4,2 g /l	[16]
Apfelsaft	2 - 7 g/l	[4, 5, 7]
Birnensaft	9 - 25 g/l	[4, 5, 7]
Quittensaft	8 - 16 g/l	[16]
Sauerkirschsafte	10 - 35 g/l	[5]
Pflaume	9,4 - 18,8 g/ 100 g	[7]
Schlehe	15 -35 g/l	[16]
Aroniabeere	35 - 49 g/l	[6, 16]

Kenntnisstand zur Analytik

Methoden, die eine gleichzeitige Erfassung verschiedener Zuckeralkohole und deren Konzentrationen in Fruchtsäften gestatten, existieren traditionell nicht. Vielmehr war die Analytik auf die Bestimmung einzelner Substanzen, wie Sorbit und/oder Glycerin ausgerichtet. Im europäischen Raum, haben sich hierzu enzymatische Bestimmungen durchgesetzt, wohingegen in anderen Regionen der Erde – insbesondere in den USA – HPLC-Techniken mit RI-Detektion bevorzugt werden. Beide Möglichkeiten wurden als offiziell validierte Methoden in die Methodensammlung der Internationalen Fruchtsaft-Union (IFU) [20] aufgenommen und werden weltweit für sorbitreiche Säfte angewandt. Obwohl sich die enzymatische Meßtechnik durch eine sehr hohe Spezifität auszeichnet, treten im unteren Meßbereich (Gehalte < 500 mg/l) immer wieder, je nach Probenart, Probleme auf. Hierzu gehören Nebenaktivitäten des Enzympräparates und/oder probenspezifische Matrixeffekte. Trotz Berücksichtigung einer Schleichreaktion, aufwendiger Entfärbungstechniken, wie beispielsweise mit PVPP und der Entfernung von störenden Inhaltsstoffen, wie Ascorbinsäure (mit H₂O₂/Katalase) [21] muß die enzymatische Bestimmung, insbesondere von rot gefärbten Beerensäften im Konzentri-

onsbereich bis ca. 250mg/l (je nach Laborerfahrung sogar bis 500 mg/L), als wenig geeignet eingestuft werden.

Aufgrund der hohen Konzentrationen an Glucose, Fructose und meist auch Saccharose, ist eine Trennung von Sorbit im Konzentrationsbereich < 1 g/l mit den gängigen HPLC-Techniken wie Aminophasen oder metallhaltigen Kationenaustauschern [9, 22-25, 29] nicht möglich. Die Unspezifität und geringe Empfindlichkeit eines RI-Detektors, schließt ferner gesicherte Ergebnisse im Milligramm-Bereich über vorhandene Zuckeralkohole aus [22].

Wegen dieser Problematik wurden andere HPLC-Techniken auf der Basis verschiedener Derivatisierungs- und Detektionsmöglichkeiten entwickelt [26, 27], die sich aber in der Routineanalytik nicht durchsetzten. Ebenso wurde der Vorteil einer optischen Aktivität von Molybdat-Komplexen des D-Sorbit und D-Mannits bei der HPLC-Bestimmung mit polarimetrischer Detektion ausgenutzt[28].

Auf gaschromatographische Bestimmungsmöglichkeiten, die natürlich generell auch bestehen und zu denen zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten vorliegen [8, 19, 29-31], soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. In der routinemäßig beschriebenen Fruchtsaftanalytik hat sich keine davon etabliert .

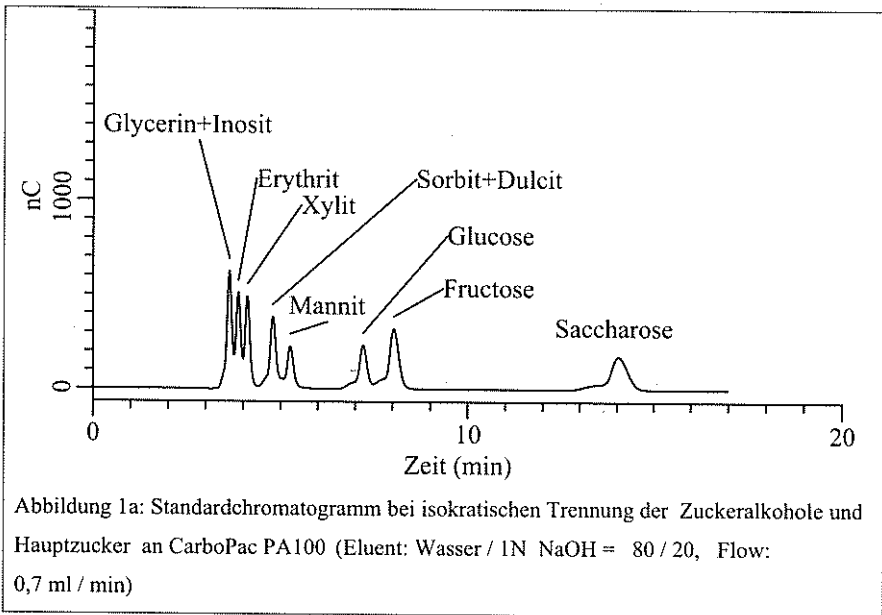
In der Analytik von Fruchtsäften hat in den letzten 10 Jahren die Bestimmung von sogenannten Minorzuckern, also von seltenen Zuckern im ppm-Bereich, große Bedeutung erlangt. Insbesondere die Charakterisierung von Oligosacchariden [32] und die Anwendung von "Fingerprint-Techniken" [33, 34, 35] sind heutzutage wesentliche analytische Bestandteile zur Beurteilung der Authentizität. Die Weiterentwicklung der Ionenchromatographie und insbesondere die Detektion mittels gepulster Amperometrie (kurz genannt: HPAEC-PAD) sind heutzutage Grundvoraussetzungen moderner Zuckeranalytik [36]. Die dazu notwendige Verwendung aggressiver Reagenzien, beispielsweise 1 N NaOH, ist entsprechend apparativ gelöst worden [37]. Diese HPLC-Technik dürfte wegen der hohen Empfindlichkeit und Selektivität z.Zt. als die Methode der Wahl für Applikationen in der Zuckeranalytik angesehen werden.

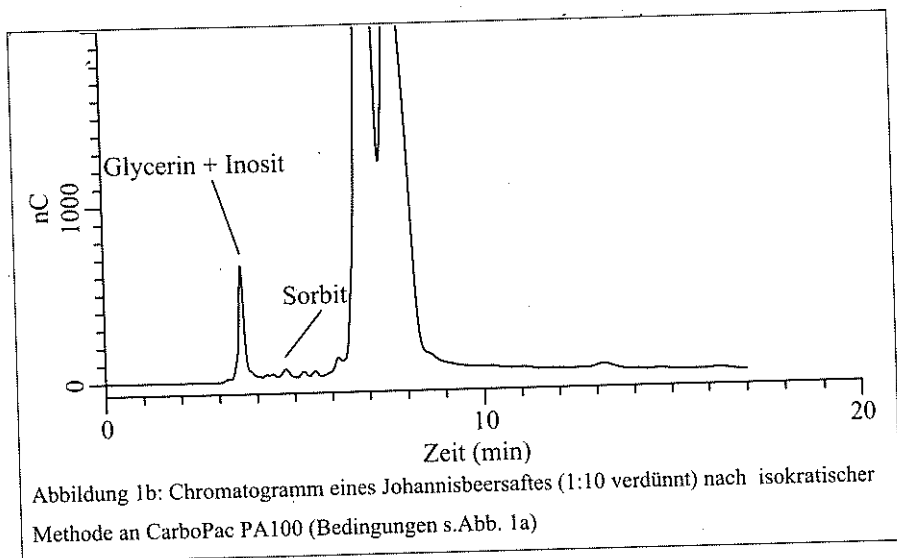
Bereits 1994 belegten wir [34] in einem Übersichtsartikel, die Eignung dieser HPAEC-PAD-Technik, auch für die Bestimmung von Zuckeralkoholen. Die speziell für die Trennung von Oligosacchariden entwickelte CarboPac PA100 -Säule wird für die Bestimmung einzelner Zuckeralkohole, wie Sorbit, Inosit oder Xylit in Mischungen mit Mono- und Disacchariden als sehr leistungsstark beschrieben [36, 37, 38]. Zur Steigerung der Empfindlichkeit und Selektivität bei der HPAEC-PAD-Technik, erbringt ein Zusatz von Barium- und Strontiumio-

nen zum alkalischen Eluenten erhebliche Vorteile [39, 40, 41]. So werden als Nachweisgrenze für myo-Inosit, Sorbit, Xylit, Mannit sowie für die Monosaccharide 500 pmol angegeben [40]. Vergleichende Untersuchungen zwischen den Trennsäulen CarboPac PA100 und CarboPac MA1 für sehr spezielle Trennungen von Maltit und Isomaltit neben verschiedenen Monosacchariden [41] belegen einen Vorteil der CarboPac PA100 -Säule.

Eigene Arbeiten

Basierend auf einer jahrelangen Erfahrung mit der HPAEC-PAD-Methodik bei der Analyse von Fruchtsäften an der Trennsäule CarboPac PA100, stellte sich - je nach Probenart - eine unvollständige Trennung beim Sorbit und zwischen Glycerin und Inosit heraus (siehe Abb.1a und 1b). Diese Überlagerung mit anderen Substanzen kann zu Fehlinterpretationen bei der Beurteilung der Erzeugnisse führen. Inwieweit eine bessere Trennung und damit exaktere Bestimmung der natürlich in Fruchtsäften vorkommenden Zuckeralkohole - einschließlich Glycerin - mit der neu entwickelten Trennsäule CarboPac MA 1 möglich ist, war das analytische Ziel dieser Arbeit. Diese Säule wurde speziell für die Analytik nur schwach ionisierbarer Kohlenhydrate konzipiert und müßte daher für die Problemstellung äußerst geeignet sein.





Voraussetzung für eine erfolgreiche Methodenentwicklung war, daß die Mono- und Disaccharide, die in Fruchtsäften stets in erheblichem Überschuß vorliegen, möglichst vollständig von der Trennsäule eluiert werden können, um Störungen der Trennung der Zuckeralkohole zu vermeiden. Eine gleichzeitige Bestimmung dieser Zucker neben den Zuckeralkoholen ist prinzipiell möglich, wurde bei dieser Arbeit jedoch nicht als vordergründig angesehen. Andererseits sollten die Analysenparameter so gewählt werden, daß eine routinemäßige Umstellung auf andere Kohlenhydratmethoden, z.B. Oligosaccharidmethoden mit der CarboPac PA100 leicht möglich ist (Verwendung gleicher Eluenten, keine weiteren Entgasungszeiten und damit kurze Umspülzeiten).

Auf der Basis zahlreicher Methodenvariationen und unter Berücksichtigung verschiedener Fruchtsaftmatrices ergibt sich die im nachfolgenden aufgezeigte Vorgehensweise mittels Gradiententechnik als geeignete Methode:

Experimentelles

Chemikalien:

Natronlauge 50% (Fa. Baker); Wasser: Reinstqualität, 18,2 M Ω /cm (Fa. Millipore); Membranfilter: 0,2 μ m (Fa. Machery-Nagel)

Es dürfen keine celluloseacetathaltigen Membranfilter verwendet werden [42].

HPLC:

DX 500 Ionenchromatograph mit quarternärer metallfreier Pumpe, gepulstem elektrochemischem Detektor ED 40 und Peaknet-Chromatographiesoftware (Fa. Dionex) sowie Autosampler AS3500 (Fa. Thermo Separation Products),

Säulen: analytische Trennsäule CarboPac MA1 (4 x 250 mm) mit Vorsäule CarboPac MA1 (4 x 50 mm) und Borat-Trap (Fa. Dionex)

Detektion: gepulste Amperometrie (PAD),

Arbeitselektrode- Gold, Referenzelektrode Ag/AgCl ,

Potentiale entsprechend Firmenangaben (Dionex):

$E_{\text{Det}} = 0.05 \text{ V}$ ($t_{\text{Det}} = 200\text{ms}$), $E_{\text{ox}} = 0.75 \text{ V}$ ($t_{\text{ox}} = 190\text{ms}$),

$E_{\text{Red}} = -0.15 \text{ V}$ ($t_{\text{Red}} = 390\text{ms}$)

Flußrate : 0,4 ml/min

Injektionsvolumen: 50 μ l

Eluenten : Eluent A: Reinstwasser (18,2 M Ω /cm)

Eluent B: 1 mol/l NaOH

Gradient : linearer Gradient entsprechend Tabelle 2 von 0-50 Minuten,

Injektion nach 1 Minute,

Kalibrierung:

Bei Herstellung eines Standardgemisches im Bereich von 0 - 50 mg/l je Komponente ist zu beachten, daß Glycerin stets frisch eingewogen werden muß. Die Kalibrierung erfolgt nach Verdünnen des Standards mit Wasser als externe Standardmethode.

Tabelle2: Gradientenprogramm für die Trennung der Zuckeralkohole

Zeit (min)	%Eluent A Wasser	%Eluent B 1mol/l NaOH
0.00	96	4
1.00	96	4
5.00	96	4
16.00	0	100
40.00	0	100
41.00	96	4
50.00	96	4

Probenvorbereitung:

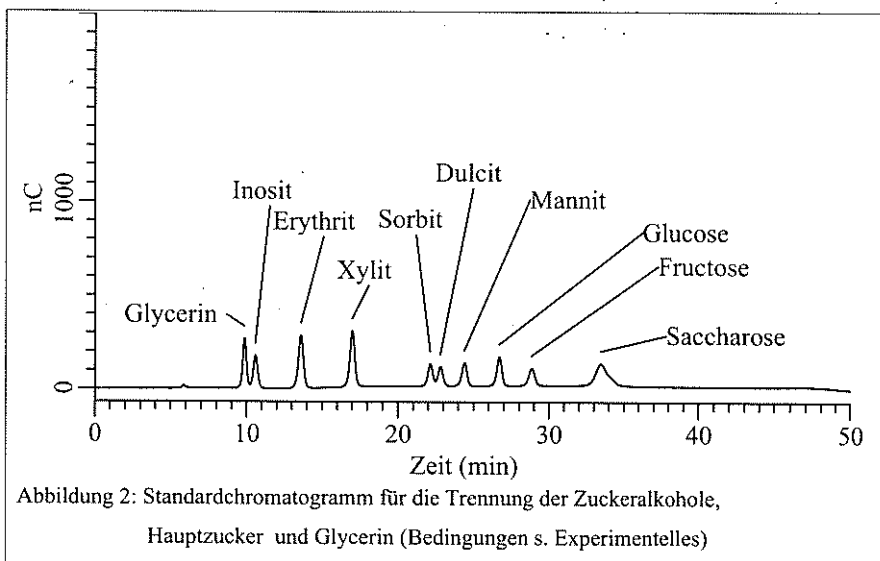
Eine Verdünnung von Fruchtsäften im Verhältnis 1:10 hat sich als günstig erwiesen. In speziellen Fällen, beispielsweise bei sehr hohen Gehalten an Glycerin in Traubensäften, muß stärker verdünnt werden, um im linearen Eichbereich zu bleiben. Nach Membranfiltration (0,2 µm) kann die Probe dann direkt zur HPLC-Analyse eingesetzt werden. Es ist darauf zu achten, daß ausschließlich celluloseacetatfreie Membranfilter verwendet werden [42].

Ergebnisse und Diskussion

Zur Demonstration der Trennleistung ist in Abb. 2 ein Standardchromatogramm dargestellt. Die verwendeten Konzentrationen sind in Tabelle 3 angegeben. Wichtig für die Fruchtsaftanalytik ist insbesondere die Basislinientrennung zwischen Glycerin und Inosit. Eine Abtrennung von den Hauptzuckern (Glucose, Fructose, Saccharose) ist ebenfalls gegeben. Vergleicht man dieses Chromatogramm mit dem aus Abb. 1a, in dem das gleiche Standardgemisch analysiert wurde, so zeigt sich eine deutlich verbesserte Trennung im Bereich der Zuckeralkohole wie auch beim Glycerin.

Tabelle 3: Standardkonzentrationen zu Abb.2

Peaknummer	Zucker/Zuckeralkohol	Konzentration (mg/l)
1	Glycerin	18.2
2	Inosit	16.9
3	Erythrit	24.0
4	Xylit	47.1
5	Sorbit	22.4
6	Dulcitol(Galactit)	16.7
7	Mannit	25.8
8	Glucose	59.7
9	Fructose	76.6
10	Saccharose	121.1



Validierungsparameter

Die Bestimmung der statistischen Kennzahlen zur internen Validierung der Methode erfolgte für die fruchtsaftrelevanten Komponenten: Glycerin, Inosit, Xylit, Sorbit und Mannit erstellt: Die Linearität wurde anhand von 8 Meßpunkten für die einzelnen Komponenten im Konzentrationsbereich von nicht nachweisbar bis 40 mg/l überprüft. Die Korrelationskoeffizienten der Geradengleichungen liegen zwischen 0,970 für Mannit bis 0,999 für Glycerin. Unter Berücksichtigung der empfohlenen Verdünnung von 1:10 (siehe Probenvorbereitung) wird damit der gesamte Bereich der hier erörterten Zuckeralkohole sowie meistens auch Glycerin in Frucht- und Gemüsesäften erfaßt. Wollte man Glucose, Fructose und Saccharose quantitativ bestimmen, wären deutlich größere Verdünnungen sowie eine Änderung des Gradienten zur besseren Auflösung dieses Retentionszeitbereiches notwendig.

Die Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit sind in der Tabelle 4 angegeben. Sie basieren auf 10 nacheinander durchgeführten Messungen eines Standards. Erstaunlich stabil sind die Retentionszeiten, deren absolute Abweichung über einen Zeitraum von 6 Monaten mit ca. 0,2 Minuten angegeben werden kann. Die Hauptzucker (Glucose, Fructose, Saccharose) wurden in diese Betrachtung nicht mit einbezogen, da eine diesbezügliche Optimierung nicht erfolgte.

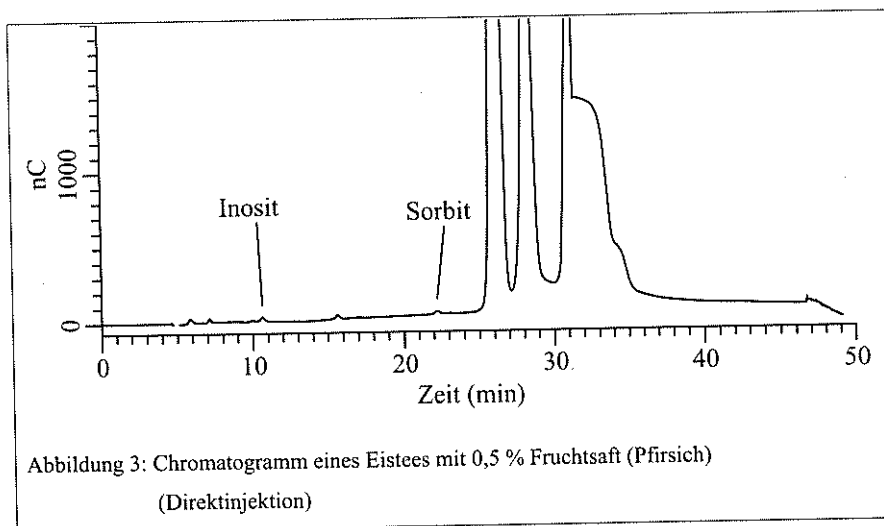
Tabelle 4: Reproduzierbarkeit der chromatographischen Methode (n= 10)

(Konzentrationen: Glycerin 26,6 mg/l, Inosit 30,0 mg/l, Xylit 30,2 mg/l,
Sorbit 39,6 mg/l, Mannit 17,9 mg/l, Glucose 19,9 mg/l, Fructose 41,9 mg/l)

	Reproduzierbarkeit - Retentionszeit-	Reproduzierbarkeit - Flächenwerte-
Glycerin	± 0,60 %	± 2,50 %
Inosit	± 0,52 %	± 2,25 %
Xylit	± 0,53 %	± 3,60 %
Sorbit	± 0,28 %	± 4,10 %
Mannit	± 0,20 %	± 4,10 %

Aus diesen Grundläufen berechnet sich eine Nachweisgrenze (gemäß DIN 32645 [43]) für Glycerin, Inosit, Xylit und Sorbit von jeweils 1 mg/l. Für Mannit ist sie mit 1,8 mg/l geringfügig ungünstiger. Unter Berücksichtigung der für Fruchtsäfte empfohlenen Verdünnung ergeben sich gesicherte Aussagen bei Gehalten > 10 mg/l (> 20 mg/l für Mannit).

Für spezielle Fragestellungen wie z.B. Eistee mit 0,5% Fruchtsaft läßt sich durch eine Direktinjektion die Nachweismöglichkeit erhöhen (siehe Abb.3). Diese Vorgehensweise sollte aber nur in Ausnahmefällen angewandt werden, da hierdurch die Säulenstandzeit reduziert und die Trennung der Komponenten ungünstiger wird.



Zur Bestimmung der Wiederfindung erfolgten 3 Additionen zu einem schwarzen Johannisbeersaft in dem in der Tabelle 5 angegebenen Konzentrationsbereich. Jeder Zusatz wie auch die Nullprobe wurden jeweils doppelt analysiert und zur Berechnung der Wiederfindung der Mittelwert gebildet.

Die Ermittlung der Richtigkeit erfolgte über einen Vergleich der Ergebnisse dieser Methode gegenüber der enzymatischen Bestimmung von Glycerin und Sorbit [21]. Die Ergebnisse von 14 Proben Traubensaft in Tabelle 6 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 5: Wiederfindung von Standardzusätzen (n=3) zu schwarzem Johannisbeersaft

	Addition im Bereich von... (n= 3)	Wiederfindung
Glycerin	10 – 20 mg/l	98,5 %
Inosit	5 – 20 mg/l	96,1 %
Xylit	5 – 20 mg/l	110,0 %
Sorbit	5 – 25 mg/l	99,9 %
Mannit	5 – 10 mg/l	92,6 %

Tabelle 6: Vergleich von enzymatisch und mit HPAEC bestimmten Glyceringehalten in roten und weißen Traubensäften

Produkt -Traubensaft-	Glycerin enzymatisch (mg/l)	Glycerin HPAEC-PAD (mg/l)	Enzymatik/ HPAEC
Rot	830	863	0.96
Rot	1090	1162	0.94
Rot	1660	1703	0.97
Rot	1450	1474	0.98
Rot	1150	1293	0.89
Rot	1860	1956	0.95
Rot – trüb	480	441	1.09
Weiß - trüb	1010	1026	0.98
Weiß	1790	1772	1.01
Weiß	1480	1492	0.99
Weiß	1250	1192	1.05
Weiß	1330	1360	0.98
Weiß	550	523	1.05
Weiß	720	715	1.01

Ebenfalls zufriedenstellend ist die Übereinstimmung des Sorbitgehaltes von 10 Proben verschiedener Fruchtsäfte bzw. -produkte (siehe Tabelle 7). Im Durchschnitt liegen die Abweichungen unter 10 %.

Anwendbarkeit auf verschiedene Fruchtsäfte

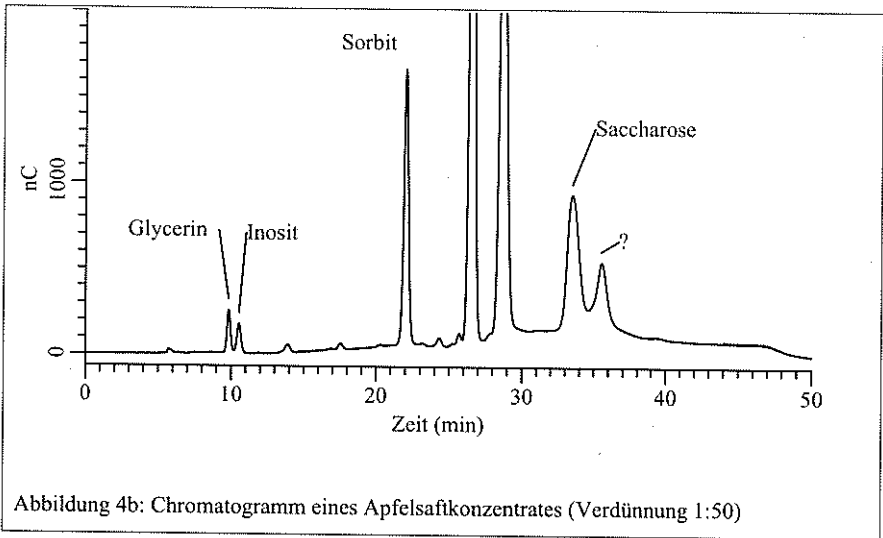
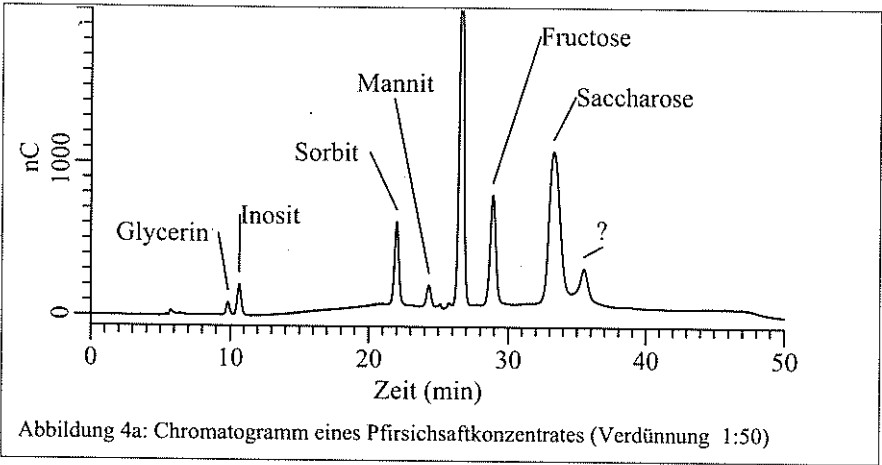
Die Chromatogramme der meisten Fruchtarten ähneln sich, wobei natürlich signifikante Unterschiede zu sorbithaltigen Säften bestehen. Als Beispiele sind in den Abbildungen 4 und 5 für den sorbitreichen Typus Pfirsich und Apfel und für die Gruppe der Beerensäfte Himbeere, schwarze Johannisbeere und Holunder angegeben.

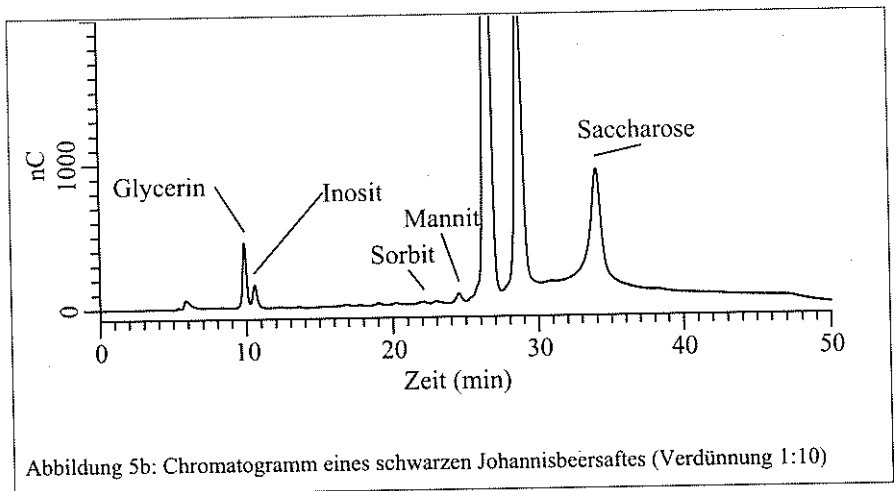
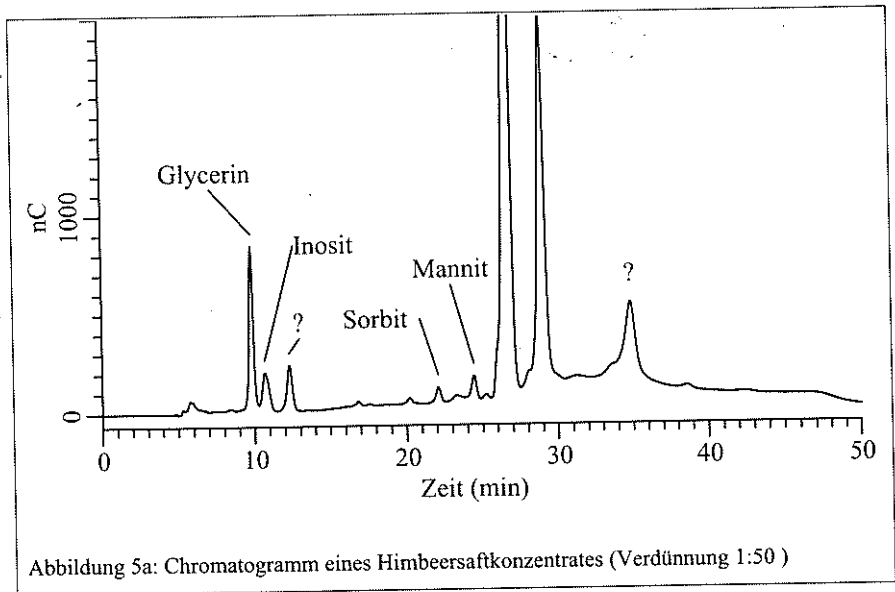
Tabelle 7: Vergleich von enzymatisch und mit HPAEC bestimmten Sorbitgehalten in verschiedenen Fruchtsäften und -produkten

Probenart	Sorbit Enzymatisch (mg/l)	Sorbit HPAEC-PAD (mg/l)
Sauerkirschsaft	12570	13017
Apfelsaftgetränk	1520	1211
Himbeersaft	n.n.	51
Fruchtzubereitung	460	433
Fruchtzubereitung	1560	1649
Fruchtzubereitung	2430	2220
Fruchtzubereitung	1240	1027
Multivitaminsaft	190	189
Multivitaminsaft	130	129
Multifruchtsaft	n.n.	0

Bei der Himbeere ergeben sich bereits Auffälligkeiten, welche weitere Forschungsaktivitäten erfordert. Der 3. Peak der für Himbeere charakteristischen Dreiergruppe im vorderen Retentionszeitbereich (Abb. 5a) ist zur Zeit nicht identifiziert. Unter Umständen ergibt sich, daß es sich um eine himbeertypische Substanz handelt, die in anderen Beeren nicht vorkommt.

Ebenfalls unbekannte Peaks treten bei Holunder (Abb.5c) und Brombeere auf. Diese sind nicht mit dem der Himbeere identisch.





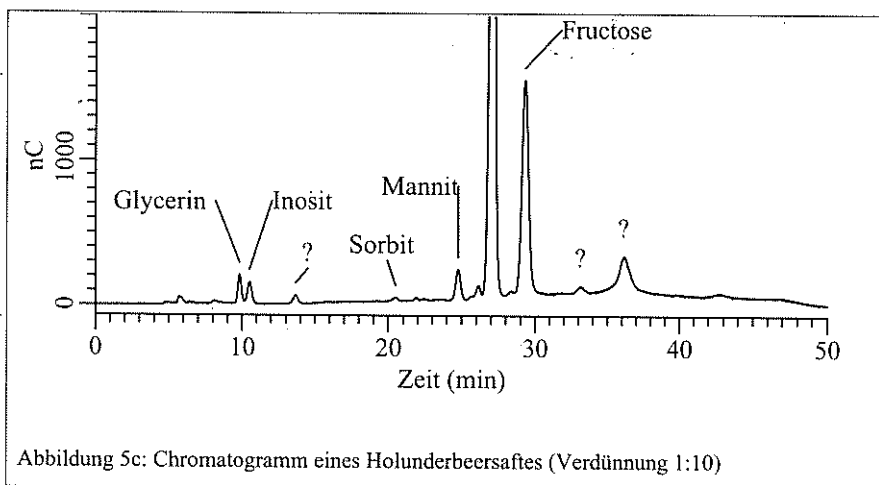
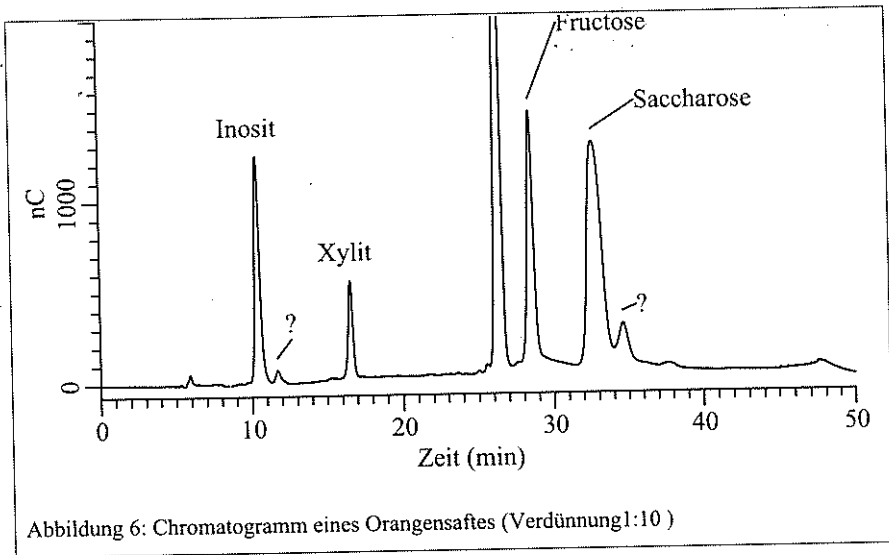


Abbildung 5c: Chromatogramm eines Holunderbeersaftes (Verdünnung 1:10)

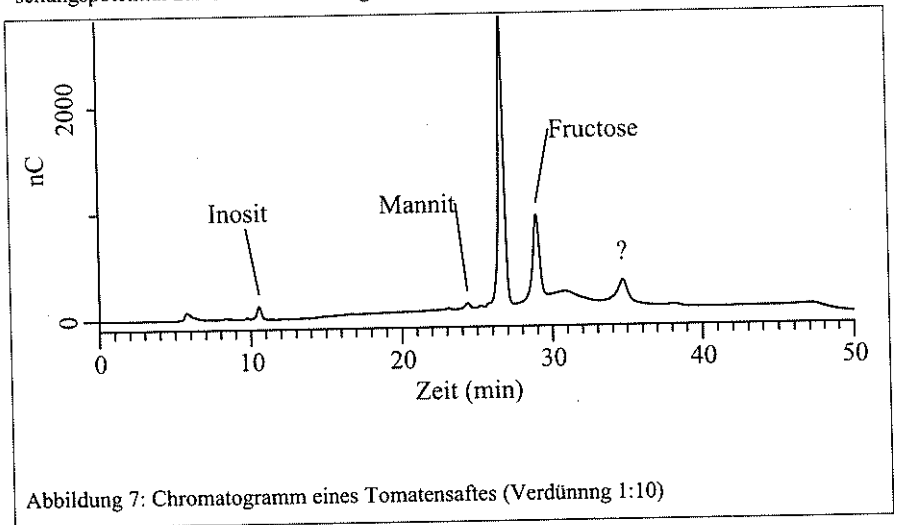
Diese Erkenntnisse basieren im wesentlichen auf den außerordentlich guten Trenneigenschaften der hier verwendeten Säule. Der Vergleich der Abb. 5b mit dem Chromatogramm in Abb.1b zeigt in allen Deutlichkeit den Unterschied.

Ein grundlegend anderes chromatographisches Pattern ergibt die Bestimmung in Citrussäften (Abb.6). Zwar wurde über Inosit im Zusammenhang mit dem relativ hohen Anteil an Phosphatidyl-inosit berichtet [17, 18, 19], aber dass auch Xylit in nennenswerten Mengen vorliegt, ist überraschend. Eine Absicherung, ob es sich wirklich um Xylit handelt, ist Gegenstand laufender Arbeiten. Ebenso werden zur Zeit verschiedene Einflüsse auf den Gehalt an Zuckeralkoholen in Citrusfrüchten untersucht.

Inosit konnte in allen bisher untersuchten Früchten (25 Sorten) nachgewiesen werden, wobei die höchsten Gehalte in Sanddorn- sowie in Citrusaft (Orange, Zitrone, Grapefruit) auftreten. Schon jetzt kann man davon ausgehen, daß die sehr hohen Gehalte an Inosit und Xylit als citrustypische Marker einzustufen sind. Dadurch ist ein Nachweis der Mitverwendung dieser Säfte zu verschiedenen anderen Produkten möglich. Als Beispiel hierfür sei zum besseren Verständnis ein Produkt wie „Apfelsaft mit 2% Zitronensaft“ genannt.



Eine weitere Applikation dieser Methode besteht in der Untersuchung von Gemüsesäften, die in Abb.7 exemplarisch dargestellt ist. Auch hier besteht unseres Erachtens ein großes Forschungspotential zur Charakterisierung der verschiedenen Gemüsearten.



Zusammenfassung

Auf der Basis der Ionenchromatographie mit PAD-Detektion (HPAEC-PAD) wird eine Methodik zur Bestimmung von mehrwertigen Alkoholen in Fruchtsäften beschrieben. Die verwendete Trennsäule CarboPac MA1 zeichnet sich hierbei durch eine ausgezeichnete Trennung der interessierenden Substanzen mit stabilen Retentionszeiten und guter Reproduzierbarkeit aus.

Die Daten zur internen Validierung werden angegeben. Für die Fruchtsaftanalytik wertvoll ist die niedrige Nachweisgrenze, die für die Komponenten Glycerin, Inosit, Xylit, Sorbit mit 10 mg/l und für Mannit mit 20 mg/l bezogen auf Saftstärke angegeben werden kann. Insbesondere die vier genannten Zuckeralkohole sind für verschiedene Fruchtsaftarten sehr unterschiedlich. Für zukünftige Aktivitäten erscheint besonders interessant, neben der charakteristischen Verteilung in Citrussäften, das Auftreten und die Identität z. Zt. noch unbekannter Peaks im chromatographischen Fingerprint (z.B. Brombeere, Himbeere, Holunder etc.) zu klären.

Zur Authentizitätsbestimmung kann schon jetzt der Sorbitgehalt herangezogen werden. Zusätze von sorbitreichen Säften im Bereich von 0.1 – 1% lassen sich aufgrund der Nachweisgrenze je nach Hauptkomponente sicher nachweisen. Andere Nachweismethoden zur Erkennung von Fruchtsaftmanipulationen sind, basierend auf der beschriebenen Methodik z. Zt. in Arbeit.

Literatur

- [1] Lebensmittellexikon, Fachbuchverlag Leipzig 1981, S. 944
- [2] Franzke, Cl.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Akademie-Verlag Berlin, 1981, S. 82, 58
- [3] Baltes, W.: Lebensmittelchemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983, S. 85, 23
- [4] "RSK-Werte" – Richtwerte und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen für Fruchtsäfte und Nektare, Verband der deutschen Fruchtsaft-Industrie, 1987, Verlag Flüssiges Obst, Schönborn
- [5] "Code of Practice zur Beurteilung von Frucht- und Gemüsesäften" des A.I.J.N. (Association of the Industry of Juices and Nectars from Fruits and Vegetables of the European Union)

- [6] Seidemann, J.: Deutsche Lebensmittel-Rundschau 89 (1993)149-151
- [7] Wrolstad, R.E.; R.S. Shallenberger: J. Assoc. Off. Anal. Chem.64(1)(1981) 91 - 103
- [8] Mäkinen, K.K.; E. Söderling: J. Food Science 45 (1980) 367-374
- [9] Fuleki, T.; E. Pelayo: J. AOAC Intern. 76 (1)(1993) 59-66
- [10] Wallrauch, S.; H.-J.Hofsommer: Flüssiges Obst 57 (1) (1990) 740 - 746
- [11] Herrmann, K.: Die ind. Obst und Gemüseverwertung 4(1994) 130 - 135
- [12] Dittrich, H.H. : Mikrobiologie des Weines, Verlag Eugen Ulmer , Stuttgart, 2.Auflage, 1987, S.298ff.
- [13] Wallrauch, S.: Mitteilung der Arbeitsgruppe "Fruchtsäfte, fruchtsafthaltige Getränke" (der Lebensmittelchemischen Gesellschaft in der GdCH) zum Glycerin- und Gluconsäure-gehalt von Handelstraubensäften, Lebensmittelchemie 134 (5) (1999) 134-135
- [14] Daepf, H.U.; K.Mayer: Z. Obst. u. Weinbau 100 (1964) 37 -39
- [15] Bielig, H.J.; W. Faethe; J. Koch; S. Wallrauch, K.Wucherpfnig: Flüssiges Obst 44 (1978) 215 - 226
- [16] interne Daten der Gesellschaft für Lebensmittel-Forschung GmbH Berlin
- [17] Sinclair, W.B.: The Biochemistry and Physiology of the Lemon and other citrus fruits, University of California, Division of Agricultureand Natural Resources , 1984, Publication 3306
- [18] Sinclair, W.B.: The Grapefruit - Ist Composition, Physiology and Products, University of California, Division of Agricultureand Natural Resources, 1984,
- [19] Villamiel,M.; I.Martinez-Castro, A.Olano: Z. Lebensm. Unters. Forsch.A 206 (1998) 48 - 51
- [20] Sammlung-AnalysenMethoden, Internationalen Fruchtsaft-Union, Loseblatt-Sammlung, Schweizerischer Obstverband, Zug, Schweiz, 1999, IFU-Methoden Nr. 62 bzw. 67
- [21] Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik (1984), Boehringer Mannheim GmbH
- [22] Hauffe, D. : GIT Labor-Fachzeitschrift (1997)(5) 460 - 467
- [23] Maisch, A.: LABO (1996) (10) 37 - 40
- [24] Scott, F. W.: Food Analysis by HPLC . L.M.L. Nollet. (ed.) Marcel Dekker, New York 1992
- [25] Richmond, M.L.; S.C.C. Brandao; J.I.Gray; P. Markakis, Ch. M. Stine: J. Agric. Food

Chem 29 (1981) 4 - 7

- [26] Galensa R: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 176 81983) 417 – 420
- [27] Nojiri, S.; K. Saito; N. Taguchi, M. Oishi, T. Maki: J. AOAC Intern. 82 (1)(1999) 134 - 140
- [28] Yamamoto, A. H. Ohmi, A. Matsunaga, K. Ando, K. Hayakawa, M. Nishimura: J. Chromat. A 804 (1998) 305-309
- [29] Wrolstad, R. E.; J. D. Culbertson; C.J. Cornwell; L.R. Mattick: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65 (1982) (6) 1417 – 1423
- [30] Casella, I.G. : Anal. Chim. Acta 311 (1995) 37 - 46
- [31] Morvai, M.; I. Molnar-Perl: Chromatographia 34 (1992) (9/10) 502 – 504
- [32] Low, N.H.; K.W. Swallow: Flüssiges Obst 58 (1) (1991) 13 –18
J. Assoc. Anal. Chem. 74 (2) (1991) 341 –345
- [33] Trotzer, A: Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmittelchemie, 1995
- [34] Trotzer, A; H.-J. Hofsommer; K. Rubach: Flüssiges Obst 62 (12) (1994) 581-589
- [35] Hofsommer, H.-J.; S. Koswig: Fruit Processing (1999) (12) 471-479
- [36] Weiss, J.: Ionenchromatographie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 2. Aufl., 1991,
- [37] Dionex Applikationssammlung
- [38] Corradini, C.; A. Cristalli; D. Corradini: Ital. J. Food Sci. 6 (1994)(1)103-111
- [39] Cataldi, T.; C. Campa; G. Margiotta; S.A. Bufo: Anal. Chem. 70 (1998) (18) 3940 - 3945
- [40] Cataldi, T.; G. Margiotta, C.G. Zambonin: Food Chem 62 (1), 1998, 109-115
- [41] Cataldi, T.; C. Campa; I. Casella, S.A. Bufo: J. Agric. Food Chem 47 (1) (1999) 157 - 163
- [42] Dionex (D. Hauffe) persönliche Mitteilung
- [43] DIN 32645 (1994): „Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze: Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung“. Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin (1994)