

Ionenchromatographische Untersuchung von Fruchtsäften

S. Koswig, H.-J. Hofsommer - Gesellschaft für Lebensmittel-Forschung mbH, Berlin

J. Weiß, D. Jensen - Dionex GmbH, Idstein

Abstract

Anhand der aktuellen Literatur wird ein kurzer Überblick über bisher veröffentlichte Methoden zur ionenchromatographischen Untersuchung von Fruchtsäften vor allem hinsichtlich der Zusammensetzung an organischen Säuren gegeben. Es wird eine Methode mit NaOH-Gradientenelution beschrieben, die die Trennung nahezu aller in Fruchtsäften vorkommenden organischen Säuren sowie anorganischen Ionen beschreibt. Darüber hinaus ermöglicht dieses Verfahren die gleichzeitige Bestimmung von Cyclamat in kalorienreduzierten Getränken sowie von Benzoesäure, die in einigen Früchten als natürlicher Inhaltsstoff enthalten ist. Mögliche Fehlerquellen sowie Coelutionen werden diskutiert und die Ergebnisse mit klassischen Verfahren verglichen.

Einleitung

Bei den wertbestimmenden Bestandteilen von Fruchtsäften handelt es sich um eine Vielzahl verschiedener Verbindungen mit ionischen Strukturen. Neben großen Mengen an Kohlenhydraten wird die Qualität von Früchten und damit auch der aus ihnen hergestellten Fruchtsäfte durch einen hohen Anteil an organischen Säuren bestimmt. Neben den bekannten Säuren wie L-Äpfelsäure (vor allem in Kern- und Steinobstarten), Citronensäure (in Beerenobst sowie Citrusfrüchten), L-Weinsäure in Trauben sowie D-Isocitronensäure in Brombeeren / 1 - 4 / kommen in natürlichen Säften eine Vielzahl von Minorsäuren vor, die sowohl als Qualitätskriterium wie auch zur Identifizierung von Verfälschungen herangezogen werden können. Zu diesen Minorsäuren zählen vor allem die Milch-, Essig-, China- und Shikimisäure sowie Bernstein-, Fumar- und Galacturonsäure.

In der Literatur wird die Zusammensetzung der organischen Säuren in Fruchtsäften ausführlich beschrieben / 1, 3, 4 /. Analytisch betrachtet sind diese Angaben auf sehr unterschiedliche Methoden zurückzuführen.

Die Hauptsäuren werden in der Regel enzymatisch bestimmt, wobei für jede einzelne Säure eine entsprechende Testkombination (z. B. von Boehringer Mannheim) notwendig ist. Diese spezifische, aber aufwendige Analysenmethode wurde schon vielfach durch einfachere HPLC-Verfahren ersetzt, mit denen mehrere Säuren in einem einzigen Analysenlauf bestimmt werden konnten / 5 - 21 /.

Dabei werden sowohl Reversed-phase / 5 - 13 / wie auch ionenchromatographische Trennungen / 8, 9, 14 - 22 / beschrieben. Die ionenchromatographischen Methoden beruhen in den meisten Fällen auf Ionenausschlußverfahren / 8, 9, 14 - 17 /. Beide Verfahren basieren in der Regel auf UV- oder RI-Detektion, was die Bestimmung von Minorsäuren erschwert. Ursachen dafür sind Überlagerungen durch Kohlenhydrate bzw. andere Inhaltsstoffe sowie Coelutionen verschiedener Säuren.

Bei der bisher von uns verwendeten BIORAD Aminex HPX-87H Säule / 14 / überlagern sich Ionenausschluß- und Reversed-phase-Mechanismus. Mit verdünnter Schwefelsäure als Eluent eluieren dabei die Säuren in der Reihenfolge ansteigender pK_s -Werte. Weinsäure in

Spurenkonzentrationen sowie Galacturonsäure lassen sich nicht bestimmen, China- und Äpfelsäure - vor allem in Apfelsäften - können nicht vollständig getrennt werden.

Ionenchromatographische Trennungen organischer Säuren mit der Anionenaustausch-Chromatographie werden relativ selten beschrieben / 18 - 22 /. Gherardi et al. / 19 - 20 / beschreiben eine Methode zur Untersuchung von Fruchtsäften an OmniPac PAX-500 unter Verwendung eines Gradienten aus NaOH, Ethanol und Methanol mit chemischer Suppression. Mit dieser Methode sind Essig-, Milch-, China-, Shikimi-, Galacturon-, Äpfel-, Wein-, Citronen- sowie Isocitronensäure in einem Analysenlauf bestimmbar. Darüber hinaus können mit diesem Verfahren Chlorid, Nitrat, Sulfat und Phosphat getrennt werden. Die Nachweisgrenzen liegen bei etwa 10 mg/L organischer Säure. Nachteilig sind bei diesem Verfahren vor allem die breiten Peaks, die eventuelle Überlagerungen nicht erkennen lassen.

Nachweis und Bestimmung von Cyclamat mit der HPLC

Für die Bestimmung von Cyclamat werden eine Reihe von Methoden beschrieben, die auf unterschiedlichen Prinzipien basieren. Dabei handelt es sich sowohl um Vorsäulen-derivatisierungen mit anschließender RPLC / 23, 24 / wie auch Ionenpaarchromatographie mit indirekter Photometrie / 25 /. Die Bestimmung von Cyclamat neben anderen gängigen Süßstoffen wie Aspartam, Acesulfam und Saccharin unter Verwendung der RP-Chromatographie mit UV-Detektion ist nur in Proben mit sehr einfacher Matrix (z. B. Süßstofflösungen / 26 /) möglich. Bei Fruchtsaftgetränken und Nektaren dagegen versagt dieses Verfahren.

Biemer / 27 / beschreibt eine ionenchromatographische Methode für die Bestimmung von Cyclamat in Lebensmittelproben (Kaugummi) an einer IonPac AS4A unter Verwendung eines Natriumhydrogencarbonat-Eluenten.

Ziel dieser Arbeit war es, basierend auf dem methodischen Kenntnisstand der Ionenausschlussverfahren und RP-Techniken eine möglichst vollständige Trennung sowie Bestimmung aller in natürlichen Säften vorkommenden organischen Säuren zu erreichen. Darüber hinaus wurde angestrebt, auch anorganische Ionen und Cyclamat im gleichen Lauf zu erfassen. Dieses Ziel konnte mit der nachfolgend beschriebenen Verfahrensweise erreicht werden.

Experimenteller Teil

Geräte

DIONEX DX300 Ionenchromatograph mit quartärer metallfreier Pumpe und gepulstem elektrochemischen Detektor, AI-450 Chromatographie-Software (Fa. Dionex) sowie Autosampler ASM-3 (Fa. DIONEX)

Trennsäulen:

Methode A: 2 analytische Säulen IonPac AS11 (4 x 250 mm) mit Vorsäule IonPac AG11 (4 x 50 mm) und Anion-Trap Säule IonPac ATC-1 (alle von Fa. DIONEX)

Methode B: 1 analytische Säule IonPac AS4A-SC (4 x 250 mm) + 1 analytische Säule HPIC-AS4 (4 x 250 mm) mit Vorsäule IonPac AG4A (4 x 50 mm) (alle Fa. DIONEX)

Suppression:

Anion-Self-Regenerating-Suppressor ASRS-1 (4mm) (Fa. DIONEX) im Auto-Suppressions-Modus. Die Suppression kann jedoch auch auf chemischem Wege mit Schwefelsäure ($c = 0,025 \text{ mol/L}$) erfolgen.

Chemikalien:

Natronlauge 50% (Fa. Baker); Wasser (Reinstqualität, 18.2 M Ω /cm) (Fa. Millipore); NaHCO₃, p.a. (Fa. Merck); Na₂CO₃, p.a. (Fa. Merck); Membranfilter (0,2 μ m)(Fa. Sartorius o.ä)

HPLC- Methode A:

Flow : 1.2 mL/min

Detektion: Leitfähigkeit

Eluenten : Eluent A: Reinstwasser (18.2 M Ω /cm)

Eluent B: 0,01 mol/L NaOH

Eluent C: 0,10 mol/L NaOH

Gradient :

Zeit (min)	% Eluent A	% Eluent B	% Eluent C	Kurve
0.0	50	0	50	5
2.0	50	0	50	5
2.1	97	3	0	5
9.0	97	3	0	5
9.1	97	3	0	5
15.0	97	3	0	5
18.0	78	22	0	5
18.1	95	0	5	5
32.6	85	0	15	8
40.0	50	0	50	5
45.0	50	0	50	5

Injektion

HPLC- Methode B:

Flow : 2.0 mL/min, isokratisch

Detektion: Leitfähigkeit

Eluent : 0,0017 mol/L NaHCO₃ + 0,0018 mol/L Na₂CO₃

Eichung:

Standardlösung: wöchentliche Rückverdünnung einer Stammlösung aller organischen Säuren sowie anorganischen Ionen mit Reinstwasser. Externe Standard-Methode im Bereich von 0 bis ca. 10 mg/L für die jeweilige Verbindung, bei Cyclamat 1 bis 20 mg/L.

Probenvorbereitung:

Die Fruchtsaftproben werden mit Reinstwasser verdünnt, anschließend membranfiltriert und direkt zur Analyse eingesetzt. Zur exakten Bestimmung aller organischen und anorganischen Anionen empfiehlt es sich jedoch, alle Proben in zwei Verdünnungsstufen einzusetzen.

Fruchtsaftkonzentrate : 1:250 und 1: 2500, Fruchtsäfte: 1: 50 und 1: 500, Fruchtsaftnektare: 1: 20 und 1: 200, Fruchtsaftgetränke: 1: 10 und 1: 100.

Ergebnisse und Diskussion

Mit der beschriebenen Methode wurde eine Vielzahl von Frucht- und Gemüsesäften sowie -konzentraten untersucht. Vor allem bei Apfelsaftproben bzw. -konzentraten liegt inzwischen ein hoher Kenntnisstand vor.

Die in Abb. 1 gezeigten Ionen entsprechen den in Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen.

Die Trennung der Monocarbonsäuren (Milch-, Essig- und Shikimisäure) ist nicht vollständig, ergibt für die Quantifizierung aber keine Probleme. Milchsäure wird durch Fluorid überlagert, letzteres ist für Fruchtsäfte jedoch nicht interessant.

Abb. 2 zeigt ein Standardgemisch der organischen Säuren, die in Tabelle 1 enthalten sind. Eine Basislinientrennung im Bereich der Monocarbonsäuren ist auch hierbei nicht erreichbar, eine quantitative Auswertung aber in jedem Fall möglich. Coeluiierende Paare sind Malon- und Weinsäure sowie Fumar-, Oxal- und Ascorbinsäure. Das oftmals kritische Peakpaar Bernsteinsäure/Äpfelsäure läßt sich im Standardgemisch nicht bis zur Basislinie trennen, in den beide Säuren enthaltenen Apfelsaftproben (s. Abb. 3) ist jedoch eine Auswertung dank günstiger Konzentrationsverhältnisse unproblematisch.

Tabelle 1: Eichkonzentrationen der Anionen und Säuren in Abb. 1

	Konzentration (mg/ L)
Chinasäure	5.58
Fluorid	2.25
Milchsäure	5.22
Essigsäure	4.56
Shikimisäure	3.98
Propionsäure	5.48
Ameisensäure	6.00
Galacturonsäure	12.03
Chlorid	2.76
Cyclamat	19.95
Bromid	3.93
Nitrat	4.58
Äpfelsäure	8.81
Weinsäure	7.48
Sulfat	3.16
Fumarsäure	4.00
Phosphat	13.05
Citronensäure	14.63
Isocitronensäure	3.52

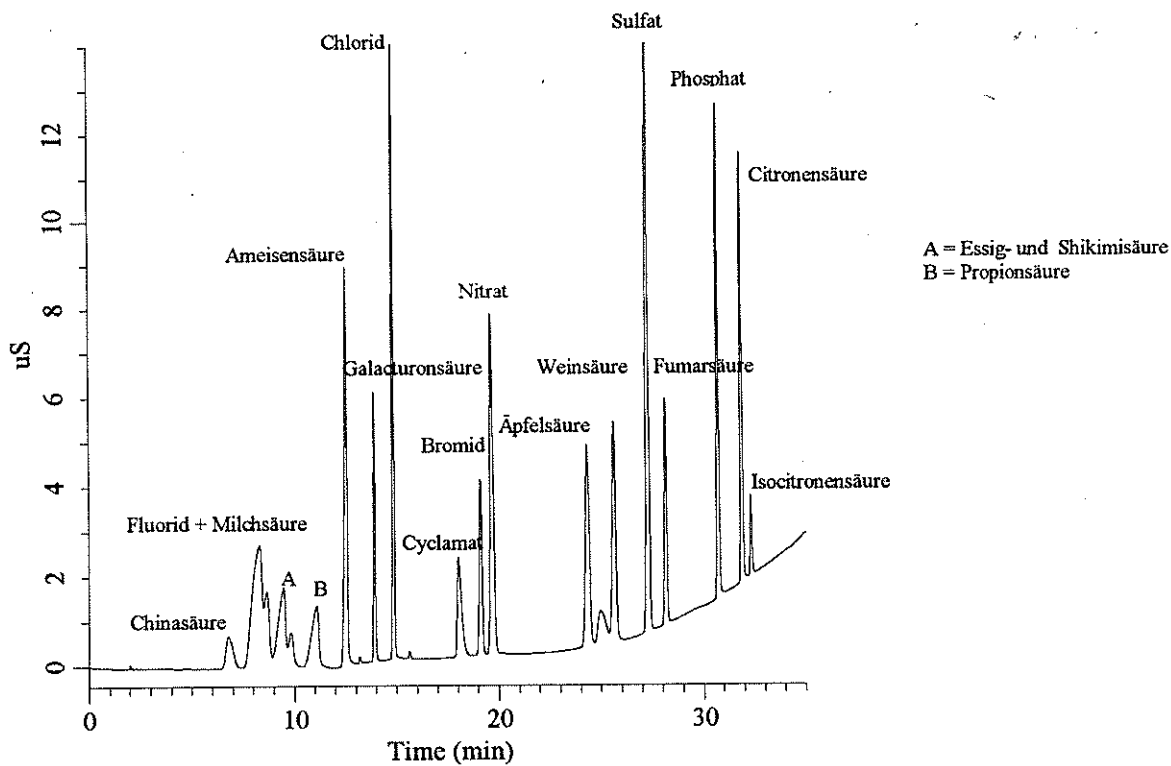


Abb. 1: Standardchromatogramm (Methode A: NaOH-Gradient an einer Kombination von AG11 + AS11 + AS11, Konzentration der Analyten s. Tabelle 1).

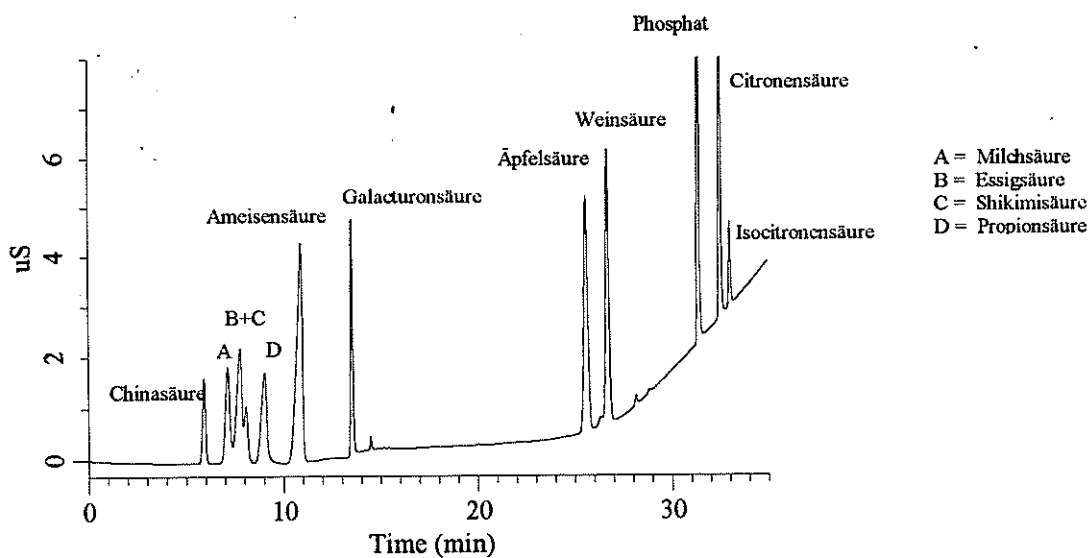


Abb. 2: Chromatogramm des Säurestandards (Methode A: NaOH-Gradient an einer Kombination von AG11 + AS11 + AS11, Konzentration der Analyten s. Tabelle 1).

Apfelsaft/Apfelsaftkonzentrat

Das Säurespektrum der Apfelsäfte umfaßt vor allem Äpfelsäure und je nach Verarbeitung, Reifegrad und Sorte unterschiedliche Gehalte an Citronen-, China-, Galacturon- und Milchsäure sowie geringe Konzentrationen von Bernsteinsäure und Isocitronensäure.

Bedingt durch hohe Preise für Apfelsaftkonzentrate gibt und gab es immer wieder Versuche, diese Produkte durch geschickte Zusätze zu verfälschen. Anhand des Fehlens von Bernsteinsäure, Galacturonsäure und Chinasäure ist es möglich, diese verfälschten Konzentrate eindeutig zu identifizieren (s. Abb. 3). In Mischungen mit authentischen Apfelsaftkonzentraten ist dieser Nachweis zwar nicht so eindeutig, aber dennoch zu erbringen.

Abb. 3 zeigt den Vergleich zweier Chromatogramme von Apfelsaftkonzentraten; das obere ein authentisches, das untere ein verfälschtes Produkt. Es sind deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Minorsäuren zu erkennen. Das verfälschte Konzentrat enthält keine China-, Galacturon- und Bernsteinsäure.

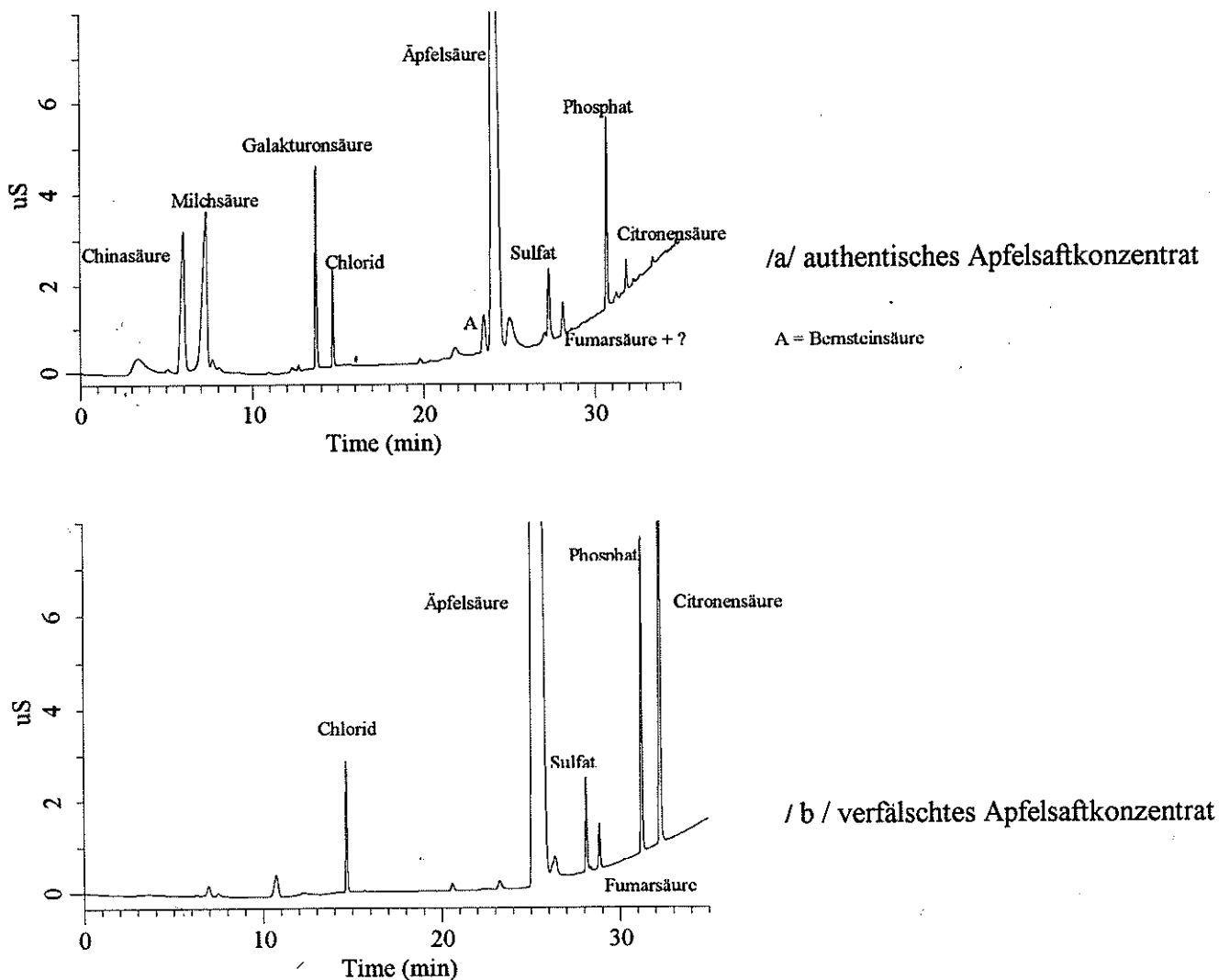


Abb. 3: Chromatogramme eines authentischen Apfelsaftkonzentrates sowie eines verfälschten Produktes (IC-Methode A, Verdünnung 1:250).

Nachweis von Weinsäure

Da Weinsäure eindeutig nur in Traubensäften vorkommt / 1, 3 /, ist es in der Routineanalytik wichtig, den Nachweis für Weinsäure vor allem in Spurenbereichen sicher zu erbringen. Bedingt durch überlagernde Matrixeffekte versagte die bisher verwendete HPLC-Methode an BIORAD HPX87H für Weinsäurezusätze unter 500mg/L. Eine Alternative dazu sind elektrophoretische Methoden. Mit der beschriebenen Methode A ist es möglich, Weinsäure zu detektieren und den erlaubten bzw. unerlaubten Zusatz von Traubensäften zu anderen Fruchtsäften bzw. Multivitaminssäften nachzuweisen. Gleichzeitig können auch weitere anorganische und organische Säuren bestimmt werden.

Abb. 4 zeigt ein Apfelsaftkonzentrat, in dem eindeutig Weinsäure nachgewiesen wurde (siehe dazu Abb. 3, ohne Weinsäure). In Orangensaftproben und Multivitaminssäften ist der Nachweis von Weinsäure mit dieser Methode nicht eindeutig. Bedingt durch Coelution von Weinsäure mit anderen Anionen bei Anwendung der Methode A ist eine Alternativmethode notwendig. Dazu wurden die Proben mit der Methode B unter Verwendung eines Hydrogencarbonat/Carbonat-Eluenten isokratisch getrennt. Es tritt keine Coelution der Weinsäure mit anderen Fruchtsaft-relevanten Anionen auf. Bei Fruchtsaftproben mit nicht deklariertem Gehalt an Traubensäften ist diese Absicherung unbedingt erforderlich. Mit beiden Methoden wird eine Nachweisgrenze von 1 mg/L für Weinsäure erreicht. Unter Berücksichtigung einer Mindestverdünnung von 1:10 sind somit Weinsäuregehalte ab 10 mg/L Saft bestimmbar.

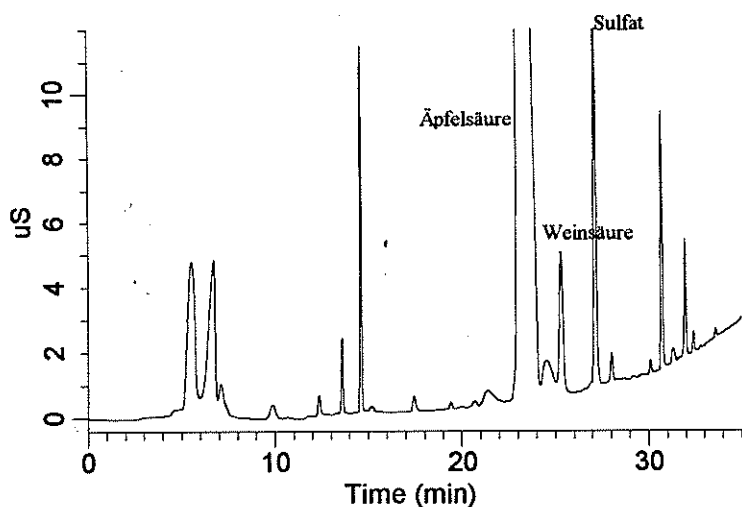


Abb. 4: Chromatogramm eines Apfelsaftkonzentrates, in dem Weinsäure nachgewiesen werden konnte (IC-Methode A, Verdünnung 1:250).

Abb. 5 zeigt ein Standardchromatogramm mit Nitrat, Phosphat, Sulfat, Äpfel-, Wein- und Oxalsäure, das mit der isokratischen Methode erhalten wurde. In Abb. 6 ist das Chromatogramm eines Multivitamin-Mehrfruchtgetränkes dargestellt, das Weinsäure bzw. Traubensaft enthält.

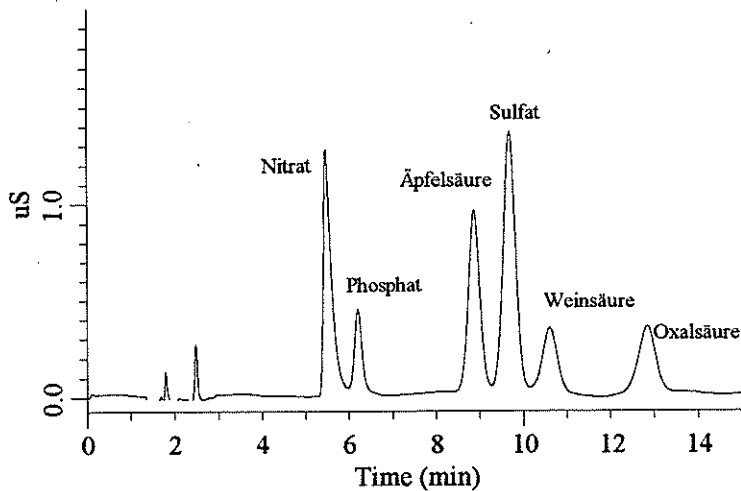


Abb. 5: Standardchromatogramm nach Methode B.

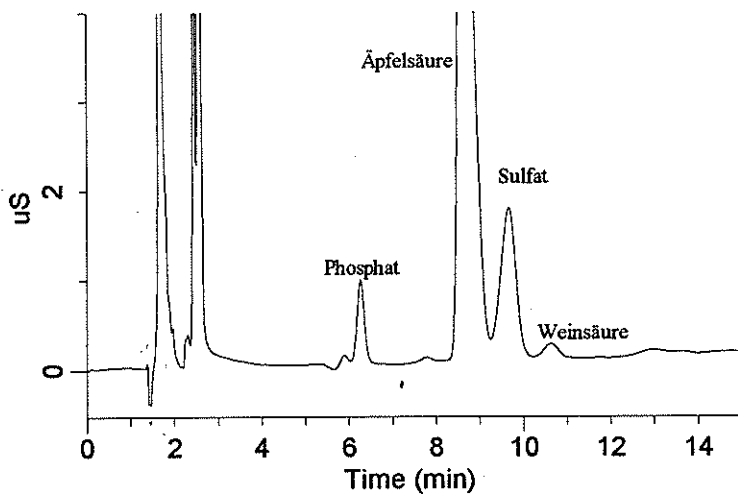


Abb. 6: Chromatogramm eines Multivitamingetränkes, das Weinsäure in Spuren enthält (IC-Methode B).

Andere Früchte

Die Abbildungen 7 und 8 zeigen weitere Beispiele für die Anwendbarkeit der Methode A auf andere Fruchtarten.

In Abb. 7 ist das IC-Chromatogramm eines Brombeersaftes dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Isocitronensäure als organische Säure mit dem größten Anteil. Bemerkenswert ist das Auftreten einer Substanz, die zwischen Citronensäure und Isocitronensäure eluiert. Durch Aufstocken mit verschiedenen Referenzsubstanzen konnte die Natur dieser Verbindung zwar nicht eindeutig bewiesen werden, der Vergleich der Retentionszeiten deutet jedoch auf Tricarballoylsäure hin. In der Literatur gibt es allerdings keine Aussagen über das natürliche Vorkommen dieser Säure in Brombeeren / 1 /.

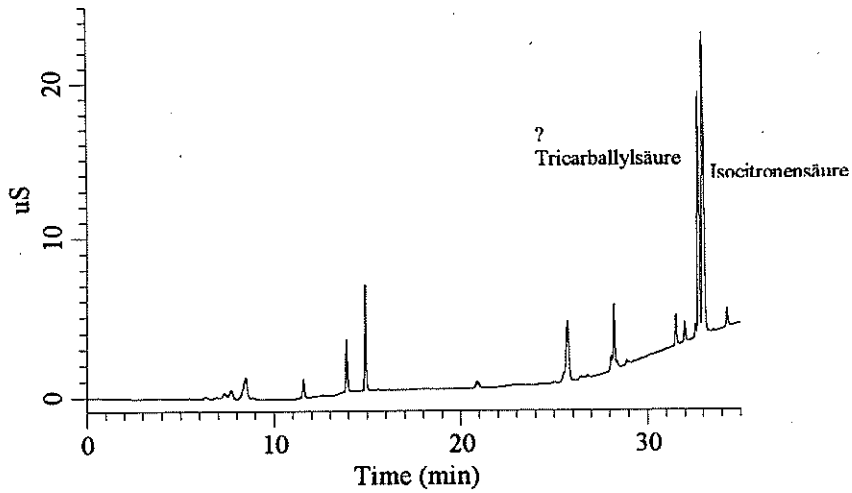


Abb. 7: Chromatogramm eines Brombeersaftes (IC-Methode A, Verdünnung 1:500).

Abb. 8 zeigt das Chromatogramm eines Preiselbeerkonzentrates, das große Mengen China- und Äpfelsäure sowie nativ auch Benzoesäure enthält.

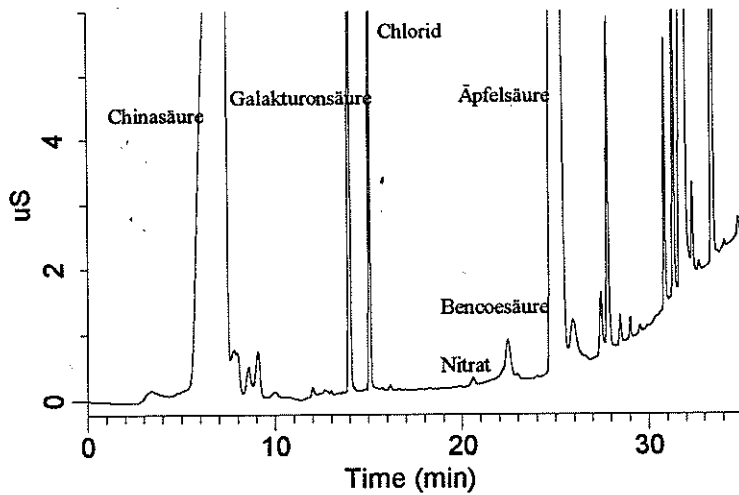


Abb. 8: Chromatogramm eines Preiselbeerkonzentrates (Verdünnung 1:250, IC-Methode A).

Bestimmung von Cyclamat

Die Bestimmung von Cyclamat in Fruchtsaftnektaren bzw. -getränken mit der Methode A (s. Abb. 9) gestattet bei minimaler Probenvorbereitung Wiederfindungsraten $> 94 \%$, eine Reproduzierbarkeit von $\pm 3 \%$ und zufriedenstellende Vergleichbarkeit mit isotachophoretisch bestimmten Werten (s. Tab. 2) bei gleichzeitiger Bestimmung aller anderen interessanten ionischen Verbindungen. Die Nachweisgrenze für Cyclamat beträgt 2 mg/L.

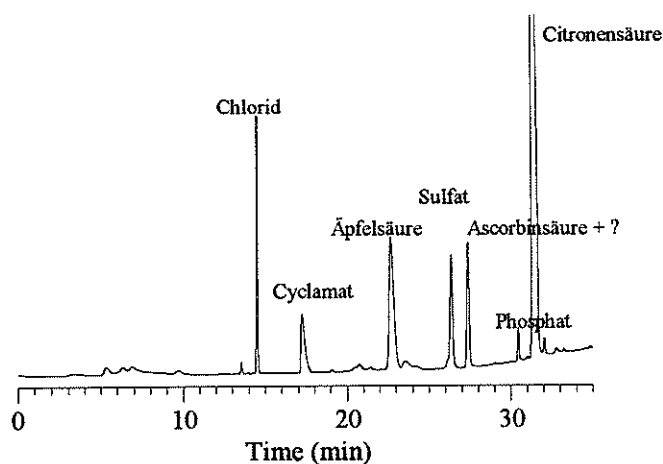


Abb. 9: IC-Chromatogramm eines Multivitamin-Fruchtsaftgetränkes mit Süßstoff Cyclamat (Verdünnung 1:10, Chromatographische Bedingungen siehe Methode A).

Tabelle 2: Vergleich der Ergebnisse der Cyclohexylsulfaminsäurebestimmung zwischen Ionenchromatographie nach Methode A und Isotachophorese (Angaben in mg/L)

Getränk mit Süßstoffzusatz Cyclamat	AS11-NaOH-Gradient IC-Methode A (Angabe in mg/L)	Isotachophorese
Limonade - Zitrone	312	320
Zweifrukt-Getränk	338	381
Grapefrucht-Nektar	328	356
Multivitamin-Getränk	343	349
Apfel-Bananen-Nektar	251	290
Grapefrucht-Nektar	173	220
Sauerkirsch-Getränk	300	380

Quantitative Analyse mit der Ionenchromatographie

Bei Äpfel-, Citronen- und z.T. Milchsäure wurden die mit der Ionenchromatographie nach Methode A bestimmten Ergebnisse mit denen der enzymatischen Routineanalyse (am COBAS FARA, Fa. Hoffmann LaRoche, mit Boehringer Testkombinationen) verglichen (s. Tab. 3 und 4).

Tabelle 3 : Äpfelsäure in Apfelsaft bzw. Konzentrat berechnet auf Saftstärke, bestimmt mit Ionenchromatographie (Methode A) und Enzymatik

L-Äpfelsäure (enzymatisch)	Gesamt-Äpfelsäure IC	Differenz
g/L	g/L	
4.82	4.75	0.07
3.62	3.89	0.27
3.76	3.71	0.05
7.99	8.31	0.32
3.69	3.83	0.14
3.67	3.88	0.21
5.00	4.85	0.15
6.59	7.21	0.62
4.16	4.24	0.08
8.43	7.60	0.83
5.75	5.45	0.30
3.46	3.31	0.15
6.75	6.28	0.47
4.22	4.20	0.02
4.05	4.35	0.30
		x = 0.172 g/L

Tabelle 4 : Citronensäure in Apfelsaft bzw. Konzentrat berechnet auf Saftstärke, bestimmt mit Ionenchromatographie (Methode A) und Enzymatik

Citronensäure (enzymatisch)	Citronensäure IC	Differenz
g/L	g/L	
0.120	0.096	0.024
0.08	0.102	0.022
0.06	0.067	0.007
0.091	0.103	0.012
0.057	0.073	0.016
0.044	0.047	0.003
0.058	0.067	0.009
		X = 0.013 g/L

Wie aus den Tabellen 3 und 4 ersichtlich, ist die Übereinstimmung der Äpfel- und Citronensäure-Werte gut. Bei Milchsäure sind die Abweichungen wesentlich größer.

Neben den hier aufgezeigten Vergleichen konnten auch gute Übereinstimmungen bei der Weinsäurebestimmung in Traubensäften und anderen Weinsäure-haltigen Produkten zwischen IC-Methode A, B und IFU-Methode Nr. 65 an BIORAD-HPX-87H / 28 / erzielt werden (s. Tab. 5).

Ein Vergleich der Fumarsäure-Ergebnisse in Apfelsäften zwischen IC-Methode A sowie der Bestimmung auf BIORAD-HPX-87H ist aufgrund ungeklärter Coelutionen nicht möglich.

Tabelle 5: Vergleich der Ergebnisse der Weinsäurebestimmung in verschiedenen Produkten (Angaben in mg/L)

Fruchtsaft	Methode A	Methode B	IFU-Nr.65
	AS11-Kombination	AS4 / AS4A-SC	HPX 87 H
	NaOH-Gradient	isokratisch CO ₃ /HCO ₃	0.005 mol/L H ₂ SO ₄
Traubensaft rot	4001	3639	4108
Traubensaft rot	5260	4877	5200
Traubensaft weiß	2645	2275	2879
Multivitaminsaft	1346	1510	798
Multivitamin-Konzentrat	2800	2870	2780
Apfelsaftkonzentrat	871	836	nachweisbar
Apfelsaftkonzentrat	883	810	nachweisbar
Apfelsaftkonzentrat	1079	1065	750

Es zeigt sich deutlich, daß die Ionenaustauschmethoden an AS11 bzw. AS4/AS4A bei höheren Weinsäuregehalten gut mit der BIORAD-Methode übereinstimmen, jedoch bei Gehalten < 1 g/L die bessere Auflösung der Ionenaustauschersäulen zu reproduzierbareren Ergebnissen führt (Abweichung: $\pm 2\%$). Fehler durch eventuelle Coelutionen treten bei den hier gezeigten Produkten nicht auf.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Gradientenmethode zeigen, wie leistungsfähig eine ionenchromatographische Methode in der Routineanalytik sein kann. Gute Ergebnisse lassen sich jedoch nur erreichen, wenn ein absolut stabiles System vorliegt. Das Problem der Coelution einiger für Fruchtsäfte wichtiger Säuren ist in weiteren Arbeiten zu lösen. Vor allem die kritische Peakgruppe / Fumarsäure / Oxalsäure / Ascorbinsäure / muß eindeutig getrennt werden können, ohne eine Verschlechterung der anderen Auflösungswege, z. B. bei Bernstein- und Äpfelsäure zu erhalten.

Eine Vielzahl weiterer organischer Säuren wurde ebenfalls nach Methode A analysiert, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht vorgestellt werden konnten. Hierzu gehören Brenztraubensäure, Maleinsäure, Glycol- und Glyoxalsäure, Sorbin- und Salicylsäure.

Die Vorteile der in dieser Arbeit vorgestellten Methode A gegenüber der von Gherardi et al. /19, 20/ gezeigten Anwendung bestehen in der besseren Auflösung, der größeren Peakschärfe und damit geringeren Wahrscheinlichkeit von Überlagerungen, sowie der höheren Empfindlichkeit für Minorsäuren wie Weinsäure und Bernsteinsäure.

Anorganische Ionen (Sulfat und Phosphat) wurden bei diesen Untersuchungen nicht quantifiziert, weil mit Ausnahme von Nitrat und Nitrit, alle Referenz-Methoden mit Aufschlußverfahren arbeiten, so daß diese Ergebnisse mit denen der IC für lösliche Ionen nicht verglichen werden können. Beim Nitrat gibt es Untersuchungen, die jedoch bei der Gradientenmethode (Methode A) im Gegensatz zur isokratischen Arbeitsweise (Methode B) keine befriedigende Vergleichbarkeit zur klassischen Cadmium-Methode /28/ gewährleisten. Die Ergebnisse eines laborinternen Tests zeigen, daß mit Methode B (isokratisch) eine gute Übereinstimmung zur Referenzmethode (IFU-Nr. 48 / 28/) erzielt werden kann, worüber in späteren Arbeiten berichtet wird.

Literatur

- / 1 / Herrmann, K. , Ind. Obst Gemüseverw, (1993) 58, 194
- / 2 / Eckert, M., G. Baumann, K. Gierschner , Flüss. Obst (1987) 134
- / 3 / Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie : RSK-Werte. Die Gesamtdarstellung. Richtwerte und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen mit überarbeiteten Analysemethoden. Schönborn: Verlag Flüss. Obst 1987
- / 4 / Souci, S.W., W. Fachmann, H. Kraut: Die Zusammensetzung der Lebensmittel. Nährwert-Tabellen 1989/90, 4. Auflage Stuttgart, Wiss. Verlagsges. 1989
- / 5 / Coppola, E.D. und M.S. Starr, J.Assoc.Off.Anal.Chem. 69 (1986) 594
- / 6 / Gomis, B.D., M.J. M. Gutierrez, M.D. G. Alvarez und A. Sanz Medel, Chromatographia 24 (1987) 347
- / 7 / Grosheny, B., H.-D. Isengard und O. Philipp, Z. Lebensm.Unters. Forsch., 91 (5) (1995) 137
- / 8 / Schweizer Lebensmittel-Buch, provisorische Methode, Kapitel 30A, 1992
- / 9 / Böhme, W., U. Oehme und M. Steinwand, Lebensmittelchem.Gerichtl.Chem., 38 (1984) 88
- / 10 / Caccamo, F., G. Carfagnini, A. di Corcia, R. Samperi, J. Chromatogr. , 362 (1986) 47
- / 11 / Lee, H.S.; J.Agric. Food Chem. , 41 (1993) 1991
- / 12 / Marce, R.M., M. Calull, R.M. Manchobas, F. Borrull, F.X.Rius, Chromatographia 29 (1990) 54
- / 13 / Polo, M.C., F.Barahona und I.Caceres, Connaissance Vigne Vin, 20 (1986) 175
- / 14 / Biorad Applikation, Guide to Aminex HPLC-Columns
- / 15 / Togami, D.W., L.G. Treat-Clemons und D.J. Hometchko, Am. Lab., 22 (1990) 15

- /16/ Fuleki, T., E. Pelayo und R.B. Palabay, J. Agric. Food. Chem. 43 (1995) 598
- /17/ Camara, M.M., C. Diez, M. E. Torija, M. P. Cano, Z. lebensm.Unters.Forsch 198 (1994) 52
- /18/ Provisorische CEN - Methode CEN/TC 174/ N 44 (1991)
- /19/ Gherardi, S., G. Saccani, A. Trifiro, M. Calza, „Progress in the Authenticity-Assurance for Fruit Juices“ - Report on SGF-Symposium, Parma, September 6-9, 1994, Schutzgemeinschaft der Fruchtsaft-Industrie e.V., Zornheim, 1994
- /20/ Saccani, G., S. Gherardi, A. Trifiro, C. Soresi Bordini, M. Calza, C. Freddi, J. Chromatogr. A 706 (1995) 395
- /21/ Cheam, V., Analyst, 117 (1992) 1137
- /22/ Weiß, J.; Ionenchromatographie, VCH Weinheim-New York- Basel-Cambridge, 2. Auflage 1991, S. 421
- /23/ Rüter, J. und D.I.U. Raczek, Z. Lebensm.Unters.Forsch, 194 (1992) 520
- /24/ Lehr, M. und W.Schmid, Z. Lebensm.Unters.Forsch., 192 (1991), 335; Dtsch. Lebensm.-Rdsch. 89 (1993) 43
- /25/ Herrmann, A., E. Damawandi und M.Wagmann, J. Chromatogr., 280 (1983) 85
- /26/ Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG; Nr. 57.22.99.5 (1990)
- /27/ Biemer, T.A., J. Chromatogr. 463 (1989) 463, zitiert in Weiß, J.; Ionenchromatographie, VCH Weinheim-New York- Basel-Cambridge, 2. Auflage 1991, S. 421
- /28/ Sammlung-Analysen, Internationale Fruchtsaft-Union, Loseblattausgabe, Stand 1995, Schweizerischer Obstverband, Zug