

# Eine neue Methode zur Qualitäts- und Authentizitätskontrolle fruchthaltiger Produkte durch Charakterisierung von Zellwandpolysacchariden

Autor(en): **Fügel, R. / Carle, R. / Schieber, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **95 (2004)**

Heft 6

PDF erstellt am: **11.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981844>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Eine neue Methode zur Qualitäts- und Authentizitätskontrolle fruchthaltiger Produkte durch Charakterisierung von Zellwandpolysacchariden\*

R. Fügel, R. Carle, A. Schieber, Institut für Lebensmitteltechnologie, Universität Hohenheim, D-Stuttgart

## Einleitung

Nach der Richtlinie des Bundes für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde (BLL e.V.) ist der Fruchtgehalt von Fruchtzubereitungen (FZB) sowie der Frischfruchtgehalt in Fruchtjoghurtherzeugnissen in Abhängigkeit von der Produkt- bzw. Fruchtart geregelt. Trotz vielfältiger Bemühungen stehen derzeit keine justitiabel sicheren Methoden zur Bestimmung der Authentizität sowie des Fruchtgehaltes von Fruchtzubereitungen oder anderen Fruchterzeugnissen zur Verfügung. Solche Kontrollmethoden sind jedoch sowohl zum Schutze der Verbraucher als auch zur Beseitigung von Wettbewerbsverzerrungen erforderlich. Täuschungen des Verbrauchers bzw. der weiterverarbeitenden Industrie durch Verschnitt von FZB einer bestimmten Fruchtart mit einer billigeren Frucht sowie durch Zusätze färbender Lebensmittel, von Fruchtsäuren oder Zuckern zur Vortäuschung eines höheren Fruchtgehaltes sind derzeit nicht mit Sicherheit nachzuweisen, da die zur Bestimmung des Fruchtgehaltes herangezogenen chemischen Parameter grossen Schwankungsbreiten unterliegen und leicht zu manipulieren sind.

Die Charakterisierung des Polyphenolspektrums von Früchten ist oftmals nur eingeschränkt zur Fruchtartendifferenzierung nutzbar, da die Gehalte der einzelnen Komponenten beträchtlichen Schwankungen in Abhängigkeit von Sorte, Reifegrad und Provenienz unterliegen (1, 2). Neue, aufgrund verbesserter Analysemethoden gewonnene Erkenntnisse machen zudem deutlich, dass bislang als fruchttypisch angesehene Indikatorverbindungen, wie z.B. Isorhamnetinglycoside und Phloridzin, auch in weiteren Früchten nachweisbar sind (3, 4, 5). Anthocyane lassen sich bedingt durch ihre Instabilität bei Erhitzungsprozessen nicht für eine justitiable Authentizitätsbestimmung heranziehen (6). Chemometrische Methoden wie die

\*Vortrag gehalten an der Jahresversammlung der SGLUC vom 9. September 2004

FTIR-Spektroskopie sind zwar prinzipiell zum Nachweis einer Fremdf Fruchtbeimischung geeignet, erfordern zur Kalibrierung jedoch eine grosse Anzahl Proben genau definierter Herkunft und Sorte (7, 8).

Zur Bestimmung des Fruchtgehaltes in Konfitüren wurden in Erdbeeren verschiedene Parameter auf ihre Eignung geprüft (9). Dabei erwiesen sich alle Fruchtbestandteile, deren Gehalt sich durch die Verarbeitung bzw. Lagerung irreversibel und unberechenbar ändert, als unbrauchbar. Bei der systematischen Untersuchung von Erdbeer-, Sauerkirsch- und Aprikosenproben wiesen die Parameter Asche, Wasserunlösliches, L-Äpfelsäure, Phosphor, Stickstoff, Kalium, Calcium, Magnesium und Gewicht der Nüsschen (bei Erdbeeren) zudem eine hohe Schwankungsbreite auf. Durch die Linearkombination mehrerer charakteristischer Leitparameter wurde ein statistisches Modell entwickelt, mit dem verlässlichere Aussagen erzielt werden sollten (10, 11, 12, 13, 14). Allerdings liess der hohe mathematische Aufwand, verbunden mit der erheblichen Merkmalsstreuung und der mangelnden Nachprüfbarkeit, die Methode ungeeignet erscheinen (9). Die Arbeitsgruppe «Fruchtsäfte und fruchtsafthaltige Getränke» der Lebensmittelchemischen Gesellschaft erarbeitete 1993 eine Formel zur Berechnung des Fruchtgehaltes von Erdbeermark. Hierzu wurden die Parameter Citronensäure, Isocitronensäure, Äpfelsäure, Kalium, Magnesium, Phosphat und die Formolzahl unter Berücksichtigung ihrer natürlichen Schwankungsbreiten als Bezugsgrössen herangezogen. Die hiermit errechneten Fruchtgehalte waren bei reinem Erdbeermark verschiedener Provenienzen akzeptabel, sofern die Markersubstanzen aus der verarbeiteten Frucht selbst stammten und nicht durch Zusätze verändert wurden (15). Da bei der Konfitüre- und FZB-Herstellung diese Voraussetzung im allgemeinen nicht gegeben ist, bleibt die Anwendbarkeit dieses Ansatzes allerdings nur auf einzelne Produkte beschränkt.

Um im Falle von Rechtsstreitigkeiten bzw. bei Qualitätsvergleichen nachprüfbare Ergebnisse zu erhalten, sind die Hersteller von FZB und ähnlichen Produkten auf eine zuverlässige Methode zur Authentizitäts- und Fruchtgehaltsbestimmung angewiesen. Auch für die Einhaltung bestimmter Mindestfruchtgehalte benötigen die weiterverarbeitenden Betriebe ein analytisch praktikables Instrumentarium, um die innerbetriebliche Qualitätssicherung und Eingangskontrolle durchzuführen. Allgemein anerkannte Kontrollmethoden sind ebenso in der amtlichen Lebensmittelüberwachung zwingend erforderlich.

Untersuchungen zur Verbesserung der Textur verarbeiteter Früchte liessen erkennen, dass sich hochmolekulare Bestandteile der pflanzlichen Zellwand als Merkmalscharakteristika zur Bestimmung des Fruchtgehaltes eignen (16). Weiterführende Arbeiten zeigten, dass Produkte des Primärstoffwechsels, wie die Hemicellulose und Cellulose, prozessstabil sind und in qualitativer und quantitativer Hinsicht weitaus geringeren Schwankungsbreiten unterliegen als die bisher zur Qualitätskontrolle herangezogenen niedermolekularen Fruchtinhaltsstoffe und Mineralien (17, 18). Das Ziel dieser Arbeit lag daher in der Ausarbeitung eines analytischen Konzepts zur Bestimmung der Authentizität und des Fruchtgehalts

fruchthaltiger Erzeugnisse anhand der hochmolekularen Zellwandfraktionen am Beispiel von Erdbeer-FZB, die die grösste wirtschaftliche Relevanz besitzen. Hierbei sollten insbesondere diejenigen Sorten Berücksichtigung finden, die für die Herstellung von Fruchtzubereitungen am häufigsten eingesetzt werden.

## Methoden

### Früchte

Die zur Authentizitätsbestimmung herangezogenen Früchte (Tab. 1) umfassten Erdbeeren und Sauerkirschen des Erntejahres 2001, die von den Firmen Wild (Heidelberg), Schwartau (Bad Schwartau) und Zentis (Aachen) als IQF-Ware (individually quick frozen) bereitgestellt wurden (FE I, FS I–III, FC, CL, CS, CO). Die reifen bzw. halbreifen Erdbeeren der Sorte Elsanta (FE II, FE III) wurden im Jahr 2002 selbst gepflückt, während die Äpfel vom Lebensmittelhandel bezogen wurden.

Tabelle 1  
Spezifikation der verwendeten Früchte

Frucht	Sorte	Provenienz	Reifegrad	Abkürzung
<b>Kulturerdbeeren</b> ( <i>Fragaria x ananassa</i> )	Elsanta	Deutschland	vollreif	FE I
	Elsanta	Deutschland	halbreif	FE II
	Elsanta	Deutschland	vollreif	FE III
	Senga Sengana	Deutschland	halb- und vollreif	FS I
	Senga Sengana	Polen	halb- und vollreif	FS II
	Senga Sengana	China	halb- und vollreif	FS III
	Camarosa	Spanien	halb- und vollreif	FC
<b>Walderdbeeren</b> <i>Fragaria vesca</i>	Ohne Angabe	Marokko	halb- und vollreif	FW
<b>Sauerkirschen</b> <i>Prunus avium</i>	Oblacinska	Serbien	vollreif	CO
	Lutowka	Polen	vollreif	CL
	Schattenmorellen	Deutschland	vollreif	CS
<b>Äpfel</b> <i>Malus domestica</i>	Glockenapfel	Deutschland	vollreif	AG
	Boskop	Deutschland	vollreif	AB

### Herstellung und Vorbehandlung der FZB

Im Technikumsmasstab wurden FZB aus Erdbeeren mit Fruchtgehalten zwischen 30% und 60% hergestellt. Die Varianten umfassten weiterhin vier unterschiedliche Hydrokolloide sowie zwei Erdbeersorten (Tab. 2). Die angetauten und halbierten Früchte wurden mit kristallinem Zucker und den in Wasser suspendierten Hydrokolloiden vermengt und unter Rühren auf 96°C erhitzt. Die Mischung wurde dann 2 min mit einem Ultraturrax homogenisiert und weitere 4 min bei 96°C heissgehalten. Die FZB-Varianten mit Stärke bzw. Guarkernmehl wurden anschliessend auf 50°C temperiert und mit den entsprechenden Enzymen versetzt (Tab. 3). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die FZB abgefüllt und 24 h bei -20°C gelagert. Für eine ausreichende Gefriertrocknung wurden die FZB einer

Vorbehandlung zur Vergrößerung ihrer Oberfläche unterzogen (Abb.1). Die gefrorenen FZB wurden mit flüssigem Stickstoff beaufschlagt, bis sich eine spröde, harte Masse ausbildete. Diese wurde grob zerkleinert und in einem vorgekühlten Kutter nur kurz homogenisiert, um ein Antauen der FZB zu vermeiden. Danach wurden die Proben sofort in Metalltablets gefüllt und 96 h lyophilisiert.

Tabelle 2  
Bezeichnung und Zusammensetzung der Fruchtzubereitungen

FZB	Früchte		Fruchtzubereitungen			
	Sorte	Provenienz	Frucht %	Wasser %	Zucker %	Hydrokolloid
S-P30	Senga Sengana	Polen	30	49,4	20	Pektin (0,6 %)
S-P45	Senga Sengana	Polen	45	34,4	20	Pektin (0,6 %)
S-P60	Senga Sengana	Polen	60	19,4	20	Pektin (0,6 %)
S-S40	Senga Sengana	Polen	40	31,0	25	Stärke (4,0 %)
S-PX40	Senga Sengana	Polen	40	39,4	20	Pektin (0,5 %) Xanthan (0,1 %)
S-PG40	Senga Sengana	Polen	40	39,0	20	Pektin (0,5 %) Guar (0,5 %)
C-P40	Camarosa	Spanien	40	39,4	20	Pektin (0,6 %)

Tabelle 3  
Parameter für die Enzymbehandlung der Fruchtzubereitungen

FZB	Enzym	Temperatur	Dosage <sup>a</sup>	Dauer
S-S40, O-S40	Fructamyl <sup>®</sup>	55 °C	1 mL	1 h
	Hazyme <sup>®</sup>		1 mL	5 h <sup>b</sup>
S-PG40, O-PXG40	Galactomannanase	55 °C	1 mL	5 h

<sup>a</sup>pro 2,5 kg Fruchtzubereitung; <sup>b</sup>Zugabe nach 1 h

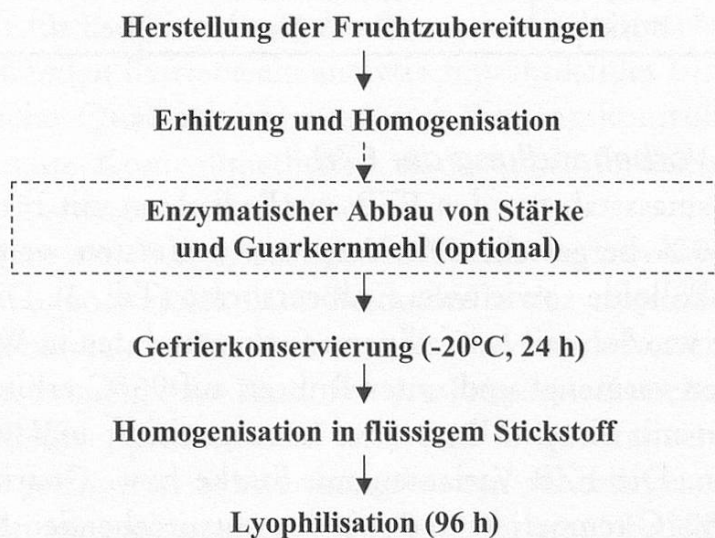


Abbildung 1 Vorbehandlung der Fruchtzubereitungen zur AIS-Isolierung

## *Gewinnung der alkoholunlöslichen Substanz*

Durch heisse alkoholische Fällung werden polymere Komponenten der pflanzlichen Zellwände von löslichen Bestandteilen (Zucker, organische Säuren, Aminosäuren, färbende Substanzen) getrennt. Die AIS umfasst neben Proteinen, Stärke und hochmolekularen Polyphenolen hauptsächlich Polysaccharide, welche nachfolgend weiter differenziert werden können. Während für gefriergetrocknete Früchte eine Filtration zur Abtrennung der AIS ausreicht, ist für FZB aufgrund der enthaltenen Hydrokolloide ein zusätzlicher Zentrifugationsschritt notwendig.

### **AIS-Gewinnung aus Früchten**

Ein Aliquot des Lyophilisats wurde grob zerkleinert und mit siedendem Ethanol (80 %, v/v) versetzt. Das Gemisch wurde 2 min mit einem Ultraturrax homogenisiert und 1 h im Wasserbad (60°C) gerührt. Danach wurde der Extrakt über einen Blaubandfilter vom Feststoff getrennt. Der Rückstand im Büchnertrichter wurde erneut in den Erlenmeyerkolben überführt und einer weiteren Extraktion unterzogen. Die Extraktion wurde 5-mal wiederholt. Der Rückstand wurde mit Aceton versetzt und über Nacht gerührt. Die AIS wurde dann über einer Glasfritte G3 vom Aceton getrennt, in Glasschalen überführt und schließlich 24 Stunden bei 40° getrocknet.

### **AIS-Gewinnung aus FZB**

Ein Aliquot des gefriergetrockneten Materials wurde grob zerkleinert, in siedendem Ethanol (80 %, v/v) mittels Ultraturrax homogenisiert und anschliessend 1 h bei 60°C unter Rühren extrahiert. Die Mischung wurde dann 10 min bei 15 000 g zentrifugiert. Die Trennung des Feststoffes von der alkoholischen Phase erfolgte durch Filtration über einen Büchnertrichter. Die alkoholische Extraktion wurde wiederholt durchgeführt, bis ein farbloser klarer Überstand vorlag. Der unlösliche Rückstand wurde über Nacht in Aceton gerührt, über einer Glasfritte G3 vom Überstand getrennt und 24 h bei 40°C getrocknet.

### *Sequentielle Fraktionierung der AIS*

Die als AIS isolierten Zellwandbestandteile der Früchte besitzen aufgrund ihrer strukturellen Zusammensetzung unterschiedliche Löslichkeiten in bestimmten Extraktionsmitteln und können somit sequentiell differenziert werden. Durch sukzessive Extraktion mit Wasser, chelatisierenden, sauren und alkalischen Reagenzien lassen sich insbesondere Pektinstoffe extrahieren. Der unlösliche Anteil setzt sich hauptsächlich aus Hemicellulosen und Cellulose zusammen. Zur Abtrennung der Hemicellulosen dient eine Extraktion mit konzentrierter Lauge. Die konventionelle Fraktionierung umfasst die Differenzierung der pektinhaltigen Zellwandbestandteile in vier Fraktionen, während bei der modifizierten Methode alle Pektine in einem Schritt abgetrennt werden können. Letztere wurde zur Vereinfachung der AIS-Fraktionierung eingeführt, da sie die ersten vier Fraktionierungsschritte zusammenfasst und damit einen erheblichen Zeitgewinn mit sich bringt.

## Konventionelle Methode (mit Differenzierung der Pektinfraktionen)

Ein Aliquot der AIS wurde mit bidestilliertem Wasser versetzt und 30 min bei 40°C gerührt. Durch Zentrifugation (15 000 g, 20 min, 20°C) und anschließende Filtration des Überstands wurde der Feststoff von der wasserlöslichen Pektinfraktion (WSP-Fraktion) abgetrennt. Der Rückstand wurde zerkleinert, erneut mit 100 mL bidestilliertem Wasser versetzt und 1 h bei 40°C im Wasserbad extrahiert. Nach erneuter Zentrifugation wurde Ammoniumoxalatlösung (0,5 %, w/w) zum Feststoff gegeben und wiederum unter Rühren 90 min bei 40°C extrahiert. Danach wurde der Feststoff durch Zentrifugation (15 000 g, 25 min, 20°C) und Filtration von der oxalatlöslichen Pektin (OXP)-Fraktion abgetrennt. Anschliessend wurde der Rückstand zweimal mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Die Abtrennung des Waschwassers erfolgte ebenfalls durch Zentrifugation und Filtration. Zur Isolierung der säurelöslichen Pektinbestandteile (HSP-Fraktion) wurde der verbleibende Feststoff 90 min bei 60°C extrahiert. Die Gewinnung des säureunlöslichen Rückstands erfolgte analog der Oxalatextraktion. Nach zweimaligem Waschen wurde der Feststoff einer dreistündigen Extraktion mit Natronlauge (0,05 mol/L) bei 5°C unterzogen. Die durch Zentrifugation (15 000 g, 20 min, 10°C) und Filtration separierte alkalilösliche Pektin (OHP)-Fraktion wurde dann mit Salzsäure (32 %, w/w) neutralisiert. Der Rückstand wurde mit Natronlauge (16 %, w/w) versetzt und 5 h bei 30°C extrahiert. Nach Zentrifugation (15 000 g, 20 min, 20°C) und Filtration erhielt man die Hemicellulose (HC)-Fraktion, welche mit Salzsäure neutralisiert wurde. Der unlösliche Rückstand wurde als Cellulose (C)-Fraktion bezeichnet. Diese wurde ebenfalls zweimal gewaschen und in bidestilliertem Wasser aufgenommen (Abb. 2). Zur Entfernung der zur Extraktion verwendeten Salze wurden alle Frak-

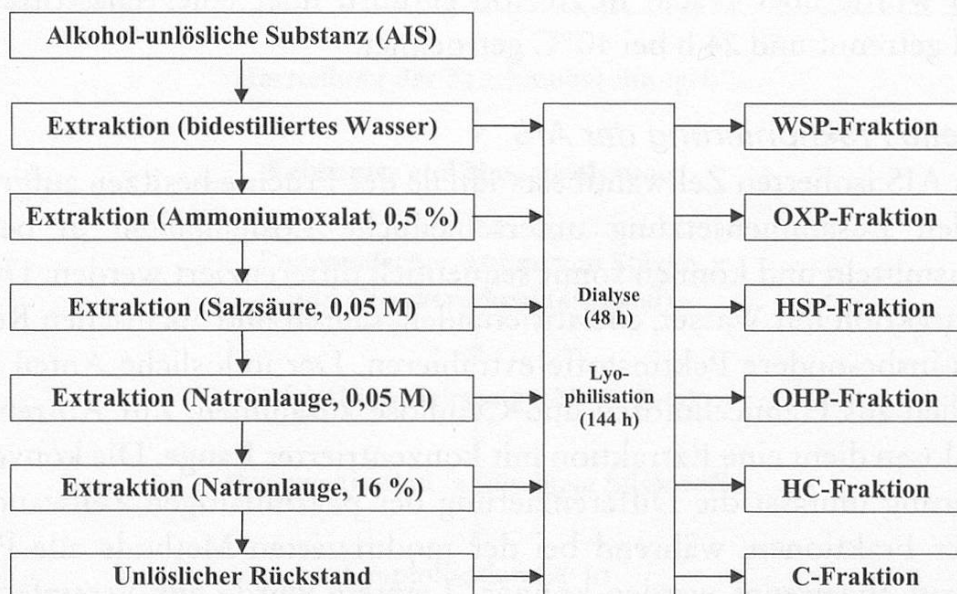


Abbildung 2 Konventionelle Fraktionierung der alkoholunlöslichen Substanz

tionen 48 h gegen fließendes destilliertes Wasser dialysiert (Dialyseschläuche Typ 36/32, Porengröße 25 bis 50 Å, Roth, Karlsruhe). Nach der Dialyse wurden die wässrigen Extrakte der WSP-, OXP-, HSP-, OHP-, HC- sowie die C-Fractionen bei -18°C eingefroren. Die Entfernung des Wassers erfolgte durch Gefrier-trocknung über einen Zeitraum von 144 Stunden.

### Modifizierte Methode (ohne Auftrennung der Pektinfraktionen)

Die AIS wurde sequentiell in 3 Fraktionen aufgetrennt (Abb. 3). Sie wurde zunächst mit alkalischer EDTA-Lösung (0,05 M NaOH; 0,5 M EDTA) behandelt und 1 h bei 30°C gerührt. Nach Zentrifugation (15000 g, 20 min) wurde der Feststoff durch Filtration über einen Büchner-Trichter von der wässrigen Phase getrennt. Diese Extraktion wurde zweimal durchgeführt. Danach wurde der Rückstand zweimal mit Wasser gewaschen, zentrifugiert und filtriert. Die Extrakte wurden mit dem Waschwasser vereinigt und auf pH 6–7 eingestellt (OHEP-Fraktion). Die Fraktion wurde zur Entfernung der zugegebenen Salze 2 Tage dialysiert und anschließend lyophilisiert. Der Rückstand der NaOH-EDTA-Extraktion wurde mit konzentrierter Natronlauge (16 %, w/w) versetzt und 5 h bei 30°C gerührt. Der Überstand wurde wiederum durch Zentrifugation und Filtration vom Feststoff getrennt. Zur Entfernung der wässrigen NaOH wurde der Feststoff zweimal mit Wasser behandelt. Der alkalische Extrakt wurde mit dem Waschwasser vereinigt, auf pH 6–7 eingestellt, dialysiert und schließlich gefriergetrocknet (HC-Fraktion). Der verbleibende unlösliche Rückstand wurde ebenfalls gewaschen, dialysiert und lyophilisiert (C-Fraktion).

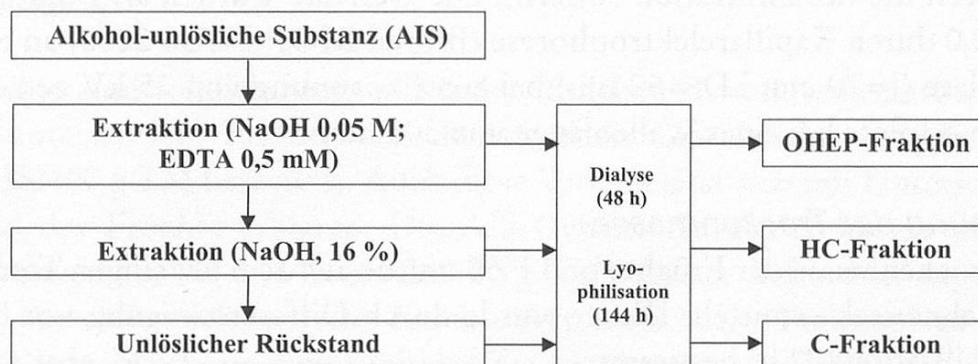


Abbildung 3 Modifizierte Fraktionierung der alkoholunlöslichen Substanz



## *Bestimmung der Neutralzucker mittels Kapillaronenelektrophorese*

### **Hydrolyse der Zellwandfraktionen**

Zur Hydrolyse wurden 30 mg der lyophilisierten Zellwandfraktion mit 300 µl Isopropanol und 300 µl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (72 %, w/w) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h bei Raumtemperatur wurde die Suspension mit 5 mL dest. Wasser verdünnt und bei 121 °C für 1 h erhitzt. Das Hydrolysat wurde anschliessend mit 750 µl alkalischer Ammoniaklösung (25 %, w/w) neutralisiert. Das Volumen des Hydrolysats wurde mit dest. Wasser auf 10 mL gebracht und ein Aliquot 2 min bei 10000 g zentrifugiert. Zur Hydrolyse des unlöslichen Rückstands (C-Fraktion) wurde die Menge an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (72 %, w/w) auf 500 µl erhöht und mit 5,4 mL dest. Wasser versetzt. Die Kalthydrolyse erfolgte zusätzlich im Ultraschallbad (2 h).

### **Bestimmung der Neutralzucker**

Für die Bestimmung des Neutralzuckerspektrums der Zellwandpolysaccharide wurde eine CE-Methode entwickelt, die eine Trennung und Quantifizierung von Rhamnose, Xylose, Ribose, Glucose, Mannose, Arabinose, Fucose und Galactose erlaubt. Die Methode basiert auf einer Vorsäulen-Derivatisierung der Monosaccharide mit 4-Aminobenzoessäureethylester (ABEE) (19, 20). Dazu wurden 200 µl der hydrolysierten Probe, 200 µl Interner Standard (0,2 g/l 2-Desoxy-D-Ribose) und 240 µl Derivatisierungsagensatz (100 mg/mL ABEE, 100 mg/mL Eisessig und 10 mg/mL Natriumcyanoborhydrid in Methanol) in einem Pyrex-Glas mit Schraubdeckel gemischt und 1 h bei 80 °C im Heizblock temperiert. Nach der Derivatisierung wurden sofort 800 µl Verdünnungspuffer (125 mmol/L NaOH, 438 mmol/L Borsäure, pH 8,5) zugegeben und 15 min bei 4 °C gekühlt. Überschüssiges ABEE Reagenz wurde durch Membranfiltration entfernt. Die Derivate wurden als Boratkomplexe bei pH 10,0 durch Kapillarelektrophorese (Biorad BIOFOCUS 2000) an einer Silikat-Kapillare (l=70 cm; i.D.=50 µm) bei einer Spannung von 25 kV getrennt. Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 306 nm.

### **Bestimmung der Trockenmasse**

Die Trockenmasse der Früchte und FZB wurde aus dem jeweiligen Trocknungsverlust rechnerisch ermittelt. Dieser wurde durch Differenzwägung vor und nach der Lyophilisation (72 h) bestimmt.

## **Resultate und Diskussion**

### ***Sequentielle Fraktionierung der alkoholunlöslichen Substanz (AIS)***

Die alkoholunlösliche Substanz (AIS) wurde aus gefriergetrockneten Erdbeeren, Kirschen und Äpfeln verschiedener Sorten und Provenienzen isoliert (Tab. 1). Die AIS-Gehalte bezüglich der Trockenmasse variierten innerhalb der Fruchtarten Kirsche und Erdbeere in beträchtlichem Mass (Tab. 4). Für die Erdbeeren wurden

je nach Sorte und Provenienz 14,5–25,4 g AIS/100 g TM bestimmt. Die niedrigsten AIS-Gehalte wiesen die selbst gepflückten vollreifen Erdbeeren der Sorte Elsanta (FE I, FE III) auf. Die AIS-Gehalte dieser Früchte (14,5 bzw. 15,6 g AIS/100 g TM) wichen erheblich vom ermittelten Durchschnittswert der industriell geernteten Rohware ab (22,0 g AIS/100 g TM). Die Vermutung, dass der Anteil unreifer bzw. halbreifer Früchte in der industriell bezogenen Rohware relativ hoch war, konnte durch den hohen AIS-Gehalt der selbst gepflückten halbreifen Erdbeeren (23,3 g AIS/100 g TM) bestätigt werden. Dieser Befund korreliert darüber hinaus mit dem hohen Gehalt an löslicher Trockenmasse, der bei FE I gefunden wurde (10,5° Brix). Bei der Sorte Senga Sengana (FS II) wurden hingegen lediglich 8,2° Brix ermittelt.

Tabelle 4  
AIS-Gehalt und AIS-Zusammensetzung der Früchte

Probe	AIS-Gehalt (g/100 g TM) <sup>a</sup>	Zusammensetzung der AIS (g/100 g AIS)					
		WSP	OXF	HSP	OHP	HC	C
FE I	15,6±0,1	18,7	8,5	9,7	11,4	14,6	26,4
FE II	23,3±0,2	18,9	6,9	11,8	14,2	12,7	23,9
FE III	14,5±0,1	16,6	16,6	12,0	11,5	15,5	27,9
FS I	25,4±0,9	21,8	9,0	9,2	11,5	13,4	23,2
FS II	19,5±0,1	17,1	9,1	10,1	9,1	13,8	29,9
FS III	21,1±0,3	14,0	4,2	8,2	11,1	13,7	33,1
FC	19,3±0,3	13,2	9,8	14,0	9,5	13,3	30,4
FW	24,0±0,2	20,8	8,7	9,9	8,4	14,1	24,5
CO	6,7±0,2	18,4	17,4	11,7	18,7	16,7	9,3
CL	10,3±0,4	14,3	19,0	11,7	20,7	16,1	10,3
CS	10,3±0,4	18,0	15,2	11,3	17,7	15,1	13,8
AG	13,3±0,04	5,6	4,4	12,3	12,6	16,8	37,2
AB	14,4±0,1	5,9	6,6	10,5	15,0	15,2	35,6

<sup>a</sup>± Standardabweichung

Die Früchte sind folglich hinsichtlich der löslichen Bestandteile starken Schwankungen unterworfen. Bei den Kirschen wurden AIS-Gehalte zwischen 6,7 und 10,3 g AIS/100 g TM bestimmt. Auch diese Varianz lässt sich mit Unterschieden im Reifegrad der Früchte erklären. Die AIS-Gehalte der Äpfel wiesen nur geringe Schwankungen auf (13,3–14,4 g AIS/100 g TM). Dieser Befund ist angesichts der Auswahl ausschliesslich vollreifer Früchte verständlich. Die Fraktionierung der AIS ergab für jede Fruchtart eine typische Zusammensetzung (Tab. 4). Während bei der Kirsche die Fraktionen relativ gleich verteilt sind, stellt bei der Erdbeere die C-Fraktion den Hauptanteil dar (23,2–33,1 %). In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten (21) war bei den Pektinfraktionen innerhalb einer Fruchtart keine einheitliche Zusammensetzung der AIS erkennbar. Sowohl für Kirschen als auch für Erdbeeren konnte hingegen ein relativ konstanter Anteil der HC-Fraktion an der AIS festgestellt werden. Lässt man bei der Erdbeere den Wert von 12,7% für die halbreifen Früchte der Sorte Elsanta unberücksichtigt, ergibt sich ein Bereich von 13,3–15,5%. Auch die Kirschen weisen innerhalb der HC-Fraktion nur eine geringe

Streubreite auf (15,1–16,7%). Die unlösliche Substanz (C) stellt den höchsten Anteil unter den Zellwandfraktionen der Erdbeere. Dieser Anteil differiert zwar ebenfalls relativ stark, allerdings in weit geringerem Ausmass als die Pektinanteile. Beim Apfel sind die niedrigen Anteile an wasser- und oxalatlöslichem Pektin auffällig. Analog zu Erdbeere und Kirsche wurde ebenfalls ein relativ konstanter HC-Anteil mit geringer Streubreite gefunden (15,2–16,8%).

### Bestimmung der Neutralzuckerzusammensetzung mittels Kapillarelektrophorese

Zur Bestimmung der zellwandgebundenen Monosaccharide wurde eine kapillarelektrophoretische Methode etabliert. Die Vorteile der Kapillarelektrophorese (CE) liegen in der Zeitersparnis bei der Probenvorbereitung sowie im hohen Automatisierungsgrad, der ausserdem mit geringeren Betriebskosten verbunden ist. Aufgrund ihrer überragenden Trennleistung ist die CE für die Bestimmung der Monosaccharide aus pflanzlichen Zellwänden besonders gut geeignet. Die Trennung der Neutralzucker der hydrolysierten HSP-Fraktion aus Erdbeeren ist in Abb. 4 verdeutlicht. Die Kalibrierungen der einzelnen Zucker wurden für den Bereich 0,01–0,2 g/L durchgeführt, wobei die Korrelationskoeffizienten zwischen 0,995 und 0,998 lagen (Abb. 5). Eine präzise Bestimmung der Monosaccharide war für gefriergetrocknetes Zellwandmaterial bis zu einem Gehalt von 0,5% in der Trockenmasse möglich.

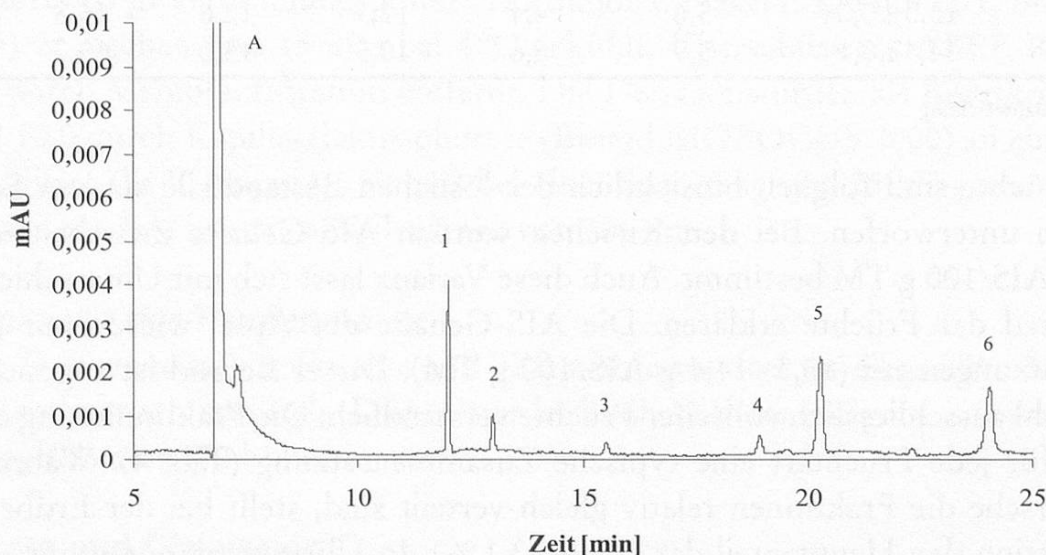


Abbildung 4 Kapillarelektrophoretische Trennung der Neutralzucker aus säurelöslichem Zellwandmaterial (HSP-Fraktion der Erdbeere, gefriergetrocknet) nach Hydrolyse (1 h, 121°C mit 72% Schwefelsäure) und Derivatisierung mit ABEE; System: Biofocus 2000, BIO-RAD®; 438 mmol \* L<sup>-1</sup> Borat, pH 10,0. 1=2-Desoxy-D-Ribose, 2=L-Rhamnose, 3=D-Xylose, 4=D-Glucose, 5=L-Arabinose, 6=D-Galactose, A=ABEE

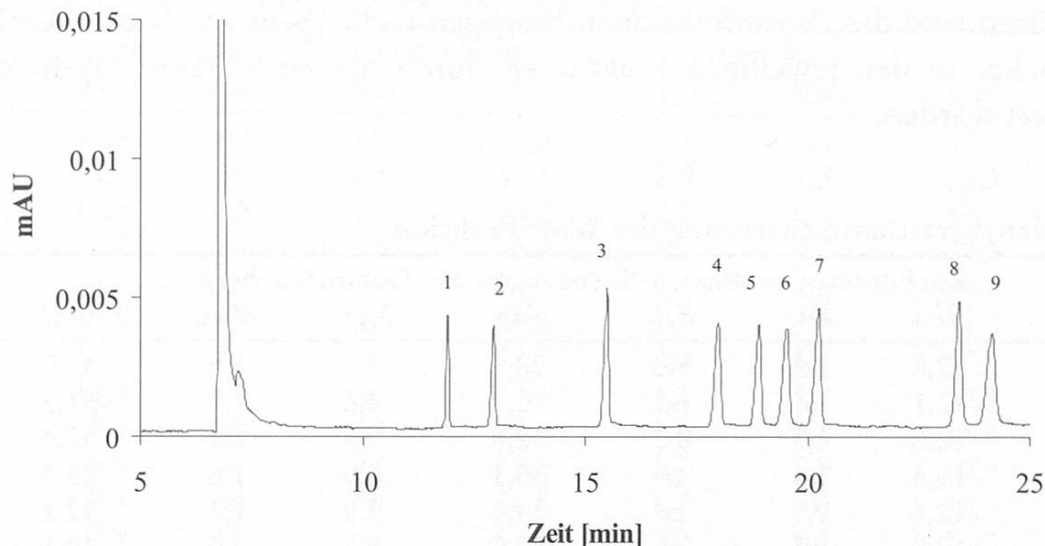


Abbildung 5 Elektropherogramm eines Monosaccharid-Standardgemisches (0,2 g/l)  
 System: Biofocus 2000, BIO-RAD®; 438 mmol \* L<sup>-1</sup> Borat, pH 10,0.  
 1=2-Desoxy-D-Ribose (IS), 2=L-Rhamnose, 3=D-Xylose, 4=D-Ribose,  
 5=D-Glucose, 6=D-Mannose, 7=L-Arabinose, 8=L-Fucose, 9=D-Galactose,  
 A=ABEE

Die Neutralzuckerzusammensetzungen der Pektinfraktionen (WSP-, OXP-, HSP- und OHP-Fraktion) sind zwar für jede Fruchtart weitgehend charakteristisch, differieren jedoch innerhalb der Arten in beträchtlichem Ausmass (Tab. 5–8). Bei diesen Fraktionen sind für die Kirsche-AIS insbesondere die hohen Arabinose-Anteile auffällig, während bei der Erdbeere in etwa die gleichen Anteile an Arabinose und Galactose als dominierende Neutralzucker gefunden wurden. Bei den Erdbeeren folgen Rhamnose und Glucose in Anteilen bis maximal 25%. Die übrigen Neutralzucker (Fucose, Xylose und Mannose) kommen nur in geringen Anteilen vor (bis 10%). Beim Apfel lässt sich ein mit der Kirsche vergleichbar hoher Arabinose-Anteil bei der HSP- und OHP-Fraktion ausmachen (Tab. 7+8). Im Unterschied dazu zeigt sich für die Kirsche bei der WSP- und OXP-Fraktion eine deutliche Abweichung im Arabinose-Anteil (Tab. 5+6). Ungeachtet der Schwankungen in den Zuckeranteilen weisen die Neutralzuckerspektren der Pektinfraktionen auch deutliche Unterschiede zwischen Kirsche und Erdbeere auf. Insbesondere der Vergleich der Arabinoseanteile lässt eine eindeutige Differenzierung der beiden Fruchtarten zu. Eine Unterscheidung von Apfel und Erdbeere kann anhand der Arabinose- und Galactose-Anteile der OHP- und HSP-Fractionen getroffen werden. Die Neutralzuckerprofile der Pektinfraktionen lassen sich zur Authentizitätskontrolle von Fruchtpürees verwenden, da diese keine Hydrokolloide zur Stabilisierung enthalten, die bei der AIS-Gewinnung ebenfalls präzipitieren und damit neben fruchteigenem Pektin in die Fraktionen gelangen können. Beispielsweise könnte eine Streckung von Kirsche- mit Apfelpüree durch einen Vergleich der Neut-

ralzuckerprofile detektiert werden. Für einen Verfälschungsnachweis von FZB und Konfitüren sind die Pektinfraktionen hingegen nicht geeignet, da die Verhältnisse der Zucker in den jeweiligen Fraktionen durch die zugesetzten Hydrokolloide verändert werden.

Tabelle 5  
Neutralzuckerzusammensetzung der WSP-Fraktion

Probe	Zuckeranteil in Massen-% (bezogen auf Gesamtzucker)							
	Rha	Fuc	Rib	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu
FE I	12,6	nd	5,0	28,6	5,9	1,5	37,0	9,3
FE II	12,1	nd	nd	40,7	4,6	1,7	31,3	9,6
FE III	12,6	1,3	0,2	32,8	9,3	1,1	32,4	10,4
FS I	16,4	1,1	tr	35,1	5,9	1,6	28,4	11,2
FS II	12,6	0,9	tr	34,4	5,9	1,7	32,1	12,2
FS III	12,0	nd	3,0	22,9	8,6	2,0	40,1	11,5
FC	9,8	1,9	nd	25,9	13,6	2,3	31,5	15,1
FW	9,3	0,5	tr	40,1	7,6	0,9	29,4	12,1
CO	5,8	0,7	nd	52,2	2,5	2,3	27,4	9,2
CL	7,3	tr	nd	55,7	2,4	2,1	25,8	6,3
CS	7,7	0,6	nd	60,9	2,4	2,2	26,2	5,8
AG	4,8	nd	2,2	32,3	2,1	1,2	47,7	9,6
AB	8,8	tr	nd	33,2	3,2	2,2	42,6	9,8

nd: nicht detektierbar; tr: Spuren (<0,3%)

Tabelle 6  
Neutralzuckerzusammensetzung der OXP-Fraktion

Probe	Zuckeranteil in Massen-% (bezogen auf Gesamtzucker)							
	Rha	Fuc	Rib	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu
FE I	18,9	nd	7,8	25,6	3,1	5,2	31,3	8,1
FE II	15,8	1,2	1,3	36,3	2,0	0,3	33,8	9,3
FE III	18,8	1,3	1,0	27,6	6,4	1,9	32,7	10,2
FS I	24,1	0,7	0,9	32,0	3,6	2,6	23,7	12,3
FS II	11,0	2,5	3,8	37,3	3,4	3,2	29,7	9,1
FS III	22,1	nd	nd	20,8	5,2	4,3	34,7	13,0
FC	8,3	2,8	5,0	27,9	5,7	3,2	38,0	9,1
FW	14,7	1,2	1,8	32,3	7,7	1,6	32,5	16,4
CO	12,1	nd	0,6	60,5	3,7	2,5	15,8	4,9
CL	13,6	0,6	1,2	61,7	2,0	3,9	14,0	3,0
CS	14,4	0,7	nd	60,5	2,0	1,7	15,9	4,7
AG	7,5	nd	0,8	28,2	4,6	0,4	39,8	18,7
AB	10,9	nd	7,6	32,6	2,8	0,8	30,9	14,4

nd: nicht detektierbar; tr: Spuren (<0,3%)

Tabelle 7

## Neutralzuckerzusammensetzung der HSP-Fraktion

Probe	Zuckeranteil in Massen-% (bezogen auf Gesamtzucker)							
	Rha	Fuc	Rib	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu
FE I	12,4	nd	1,5	36,3	2,1	nd	41,3	6,5
FE II	12,1	nd	nd	47,1	2,0	nd	32,3	6,5
FE III	11,7	0,5	0,3	34,5	2,6	0,9	45,1	4,4
FS I	12,7	1,1	0,5	46,0	3,2	2,0	27,2	7,3
FS II	12,6	tr	tr	44,7	3,4	2,3	28,0	8,5
FS III	13,9	nd	nd	24,5	2,0	nd	54,8	4,7
FC	11,3	tr	tr	32,5	2,4	1,1	47,9	4,6
FW	12,3	0,6	tr	37,4	4,1	1,2	30,5	9,0
CO	8,1	0,6	2,4	72,6	1,4	0,8	11,8	2,2
CL	8,4	nd	nd	77,0	1,7	0,9	10,3	1,8
CS	9,1	nd	nd	76,7	1,7	nd	10,9	1,6
AG	7,9	tr	nd	66,0	2,0	nd	16,0	7,7
AB	11,1	0,5	nd	63,4	3,4	nd	14,7	6,9

nd: nicht detektierbar; tr: Spuren (<0,3%)

Tabelle 8

## Neutralzuckerzusammensetzung der OHP-Fraktion

Probe	Zuckeranteil in Massen-% (bezogen auf Gesamtzucker)							
	Rha	Fuc	Rib	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu
FE I	12,9	nd	5,9	26,1	3,3	nd	48,9	3,0
FE II	13,2	nd	2,9	33,6	1,3	nd	47,0	1,9
FE III	10,1	0,6	8,2	28,4	6,3	0,5	42,5	3,4
FS I	18,6	tr	6,9	33,4	4,5	1,4	29,1	5,9
FS II	9,8	tr	8,4	35,3	5,0	1,0	34,7	5,8
FS III	14,6	nd	7,6	21,1	6,2	nd	47,2	3,4
FC	10,8	tr	4,9	24,7	7,2	1,3	46,7	4,2
FW	13,7	tr	10,9	27,1	5,0	1,9	36,4	8,2
CO	9,8	1,2	2,1	46,0	5,8	5,2	17,4	12,5
CL	10,7	1,0	2,3	46,3	5,3	5,3	16,8	12,3
CS	9,5	1,3	3,9	44,6	7,8	6,0	18,8	8,1
AG	12,8	tr	nd	48,2	2,7	tr	28,4	7,3
AB	17,5	tr	nd	45,4	4,6	tr	25,2	6,6

nd: nicht detektierbar; tr: Spuren (<0,3%)

Erwartungsgemäss wurde für die HC- und C-Fractionen ein von den Pektinfraktionen abweichendes Neutralzuckerspektrum ermittelt (Tab. 9+10). Auffällig ist die im Vergleich zu den oben genannten Fraktionen recht einheitliche Neutralzuckerzusammensetzung innerhalb der beiden Fruchtarten. Lediglich zwischen Walderdbeeren und Zuchterdbeeren sind deutliche Unterschiede im Mannoseanteil der HC-Fraktion erkennbar (Tab. 9). Demnach lassen sich die Neutralzuckerprofile dieser Fraktion als Fingerprints zur Differenzierung der Fruchtarten nutzen. Signifikante Unterschiede zwischen Erdbeere und Kirsche sind insbesondere im Arabinose- und Glucose-Anteil sichtbar, durchschnittlich beträgt die Differenz 9 bzw.

Tabelle 9  
Neutralzuckerzusammensetzung der HC-Fraktion

Probe	Zuckeranteil in Massen-% (bezogen auf Gesamtzucker)							
	Rha	Fuc	Rib	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu
FE I	1,2	3,6	nd	5,1	18,8	12,2	13,2	45,9
FE II	1,4	3,4	nd	6,2	18,3	13,1	12,6	45,0
FE III	1,5	3,1	tr	6,0	21,7	12,3	14,5	40,6
FS I	1,5	3,2	tr	5,3	22,3	14,5	10,8	42,3
FS II	1,0	2,8	nd	5,0	19,9	15,9	12,5	43,0
FS III	1,3	3,5	nd	4,6	21,0	14,4	11,6	43,6
FC	1,2	3,3	nd	5,1	22,0	13,2	13,7	41,5
FW	1,4	3,5	tr	6,9	20,9	7,9	15,0	44,0
CO	3,7	2,3	tr	15,1	13,3	11,6	20,8	33,0
CL	2,8	2,2	tr	18,3	13,2	12,2	20,1	30,9
CS	2,6	2,3	tr	15,9	15,1	12,4	20,5	31,1
AG	1,3	4,5	nd	6,0	19,4	12,7	12,1	44,1
AB	0,9	4,0	nd	3,6	19,1	13,9	12,0	46,5

nd: nicht detektierbar; tr: Spuren (<0,3 %)

Tabelle 10  
Neutralzuckerzusammensetzung der C-Fraktion

Probe	Zuckeranteil in Massen-% (bezogen auf Gesamtzucker)							
	Rha	Fuc	Rib	Ara	Xyl	Man	Gal	Glu
FE I	1,6	nd	nd	3,5	19,9	tr	6,4	68,3
FE II	2,1	nd	nd	5,3	21,4	1,0	nd	70,2
FE III	1,7	nd	nd	4,0	11,5	2,5	6,2	74,1
FS I	1,4	nd	nd	2,9	16,0	1,0	2,7	76,0
FS II	1,3	nd	nd	2,6	16,1	nd	2,6	77,4
FS III	1,4	nd	nd	2,4	16,6	tr	3,2	75,7
FC	1,4	nd	nd	2,7	14,7	nd	5,6	75,6
FW	1,8	nd	nd	3,7	17,5	nd	4,7	72,3
CO	3,4	nd	nd	14,2	1,3	nd	2,9	78,2
CL	3,2	nd	nd	13,2	1,4	nd	2,7	79,5
CS	2,6	nd	nd	10,1	4,8	nd	2,3	80,2
AG	3,3	tr	nd	10,1	6,4	3,5	10,0	66,4
AB	2,8	tr	nd	5,7	3,4	0,7	6,2	80,8

nd: nicht detektierbar; tr: Spuren (<0,3 %)

11 %. Im Gegensatz zu den Pektinfraktionen sind die störenden Hydrokolloide der FZB in der HC-Fraktion nicht mehr vorhanden, da sie zusammen mit fruchteigenem Pektin bei den vorangehenden sequentiellen Extraktionen entfernt wurden. Eine Unterscheidung der beiden Fruchtarten im Sinne einer Authentizitätskontrolle von Fruchtzubereitungen kann anhand des HC-Neutralzuckerspektrums demnach getroffen werden. Allerdings erscheint eine Differenzierung von Apfel und Erdbeere durch den Vergleich der HC-Fraktion schwierig, da die Anteile der einzelnen Zucker zu hohe Übereinstimmungen zeigen. Da die HC- und C-Fraktionen halbreifer und vollreifer Erdbeeren (FE I, FE II) keine Unterschiede in den

Zuckeranteilen aufwies, ist der Reifegrad der Erdbeeren für eine Charakterisierung über die Neutralzuckerspektren nur von untergeordneter Bedeutung. Leicht erklärbar ist der hohe Anteil der Glucose in den C-Fractionen der Früchte, welcher auf die in der unlöslichen Substanz enthaltene Cellulose zurückzuführen ist. Dennoch sind ausgeprägte Unterschiede zwischen Erdbeere und Kirsche festzustellen. Während der Xylose-Anteil in der C-Fraktion der Kirsche nur 4,8 % beträgt, wurde bei Erdbeeren ein Anteil von 21,4 % ermittelt (Tab. 10).

### Bestimmung des Fruchtgehalts von Erdbeerfruchtzubereitungen

Wie gezeigt werden konnte, weisen Früchte innerhalb einer Art nur geringe Schwankungen im Hemicellulosegehalt auf. Desweiteren wurde die Prozessstabilität der Hemicellulose-Fraktion nachgewiesen. Aufgrund dieser Befunde wurde erstmals untersucht, ob die gravimetrische Bestimmung der Hemicellulose zur Quantifizierung des Fruchtgehaltes geeignet ist (18). Aus den zur Herstellung der FZB herangezogenen Erdbeersorten «Senga Sengana» sowie «Camarosa» wurde die AIS isoliert und anschliessend fraktioniert. Die Masse der Hemicellulose wurde direkt mit dem Frischgewicht der Erdbeeren in Beziehung gesetzt. Dieser proportionale Zusammenhang kann durch den sog. Rohwarenfaktor ausgedrückt werden, der für beide Erdbeersorten ermittelt wurde.

Tabelle 11  
Gravimetrische Daten und Rohwarenfaktoren (RWF) der Erdbeeren

Erdbeersorte	$TM_{RW}$ [%]	Isolierung der AIS <sup>a</sup>		Sequentielle Fraktionierung <sup>b</sup>		RWF
		$E_{RW}$ [g]	$A_{AIS}$ [g]	$E_{AIS}$ [g]	$A_{HC}$ [mg]	
Senga Sengana	10,9	14,600	3,022	0,75978	137,13	232,3 ± 7,0 <sup>c</sup>
				0,71857	141,54	
		15,048	2,938	0,72926	136,50	
				0,71587	142,26	
		14,419	3,237	0,70112	130,55	
Camarosa	9,1	24,244	4,637	1,49264	305,02	297,5 ± 5,6 <sup>c</sup>
				1,57060	279,92	
		24,441	4,669	1,46527	280,04	
		25,250	4,972	0,76121	148,18	
				0,70453	127,87	

<sup>a</sup>n=3; <sup>b</sup>n=5; <sup>c</sup>Mittelwert aus n=15; ± rel. Standardabweichung

Hierzu wurden die Trockenmasse, der AIS-Gehalt sowie der Hemicellulosegehalt bestimmt (Tab. 11). Die Gewinnung der AIS wurde dreifach, die sequentielle Fraktionierung der AIS fünffach durchgeführt. Die gravimetrischen Daten der AIS-Gewinnung ( $E_{RW}$ ,  $A_{AIS}$ ) wurden aus statistischen Gründen nicht gemittelt, da die AIS der Proben zusammengeführt wurden. Stattdessen wurde jedes Parameterpaar ( $E_{RW}$ ,  $A_{AIS}$ ) mit den Werten der sequentiellen Fraktionierung rechnerisch unter Berücksichtigung der Formel



$$\text{RWF} = \frac{E_{\text{RW}} \cdot E_{\text{AIS}} \cdot 100}{A_{\text{AIS}} \cdot A_{\text{HC}} \cdot \text{TM}_{\text{RW}}}$$

kombiniert (mit RWF als Rohwarenfaktor,  $E_{\text{RW}}$  als Einwaage der lyophilisierten Erdbeeren [g],  $E_{\text{AIS}}$  als Einwaage der AIS [g],  $A_{\text{AIS}}$  als Auswaage der AIS [g],  $A_{\text{HC}}$  als Auswaage der HC-Fraktion [g] sowie  $\text{TM}_{\text{RW}}$  als Trockenmasse der Erdbeeren [%]). Der Term  $E_s \cdot 100 \% / \text{TMS}$  gibt die Menge an Frischfrucht an, während der Quotient  $E_{\text{AIR}} / A_{\text{AIR}}$  einen Aliquotierfaktor für den zur Fraktionierung verwendeten Anteil der AIS darstellt. Der in Tabelle 11 angegebene Rohwarenfaktor repräsentiert demzufolge den Mittelwert aus fünfzehn Berechnungskombinationen und gibt die Masse an Erdbeeren pro Gramm Hemicellulose an.

Tabelle 12

Gravimetrische Daten und Fruchtgehalte der Erdbeerfruchtzubereitungen

FZB	$\text{TM}_{\text{FZB}}$ [%]	Isolierung der AIS <sup>a</sup>		Sequentielle Fraktionierung <sup>b</sup>		Fruchtgehalt <sup>c</sup> [%]
		$E_{\text{FZB}}$ [g]	$A_{\text{AIS}}$ [g]	$E_{\text{AIS}}$ [g]	$A_{\text{HC}}$ [mg]	
S-P30	24,5	14,549	0,653	0,67790	86,95	31,5 ± 9,4
		14,602	0,663	0,66123	75,83	
		15,240	0,733	0,71660	83,26	
S-P45	26,2	15,006	0,818	0,70958	106,00	44,7 ± 11,9
		15,357	0,858	0,75441	102,33	
		16,264	0,757	0,63781	87,06	
S-P60	27,8	15,618	1,016	0,69351	107,65	64,0 ± 7,5
		15,289	0,971	0,76850	114,14	
		17,651	1,157	0,67861	105,58	
S-S40	34,6	16,175	0,573	0,61458	87,21	40,6 ± 10,0
		14,958	0,564	0,60011	83,87	
		14,458	0,499	0,26231	32,54	
S-PX40	26,6	14,027	0,677	0,64653	76,26	37,6 ± 8,3
		15,570	0,771	0,62498	77,19	
		13,983	0,691	0,71061	92,49	
S-PG40	26,8	14,484	0,815	0,67206	66,83	39,3 ± 10,1
		15,588	0,907	0,64396	74,56	
		15,665	0,948	0,64685	71,09	
C-P40	27,16	16,165	0,696	0,63135	76,56	42,4 ± 5,6
		17,119	0,746	0,64813	79,37	
		15,768	0,675	0,67383	81,72	

<sup>a</sup> $n=3$ ; <sup>b</sup> $n=3$ ; <sup>c</sup>Mittelwert aus  $n=9$ ; ± rel. Standardabweichung

Die Parameter Trockenmasse, AIS- und HC-Gehalt wurden ebenso für die Erdbeer-FZB bestimmt (Tab. 12). Zur Berechnung des Fruchtgehaltes der FZB wurde die Formel

$$\text{Fruchtgehalt [\%]} = \frac{\text{RWF} \cdot A_{\text{HC}} \cdot A_{\text{AIS}} \cdot \text{TM}_{\text{FZB}}}{E_{\text{AIS}} \cdot E_{\text{FZB}}}$$

mit RWF als Rohwarenfaktor,  $A_{\text{HC}}$  als Auswaage der HC-Fraktion [g],  $A_{\text{AIS}}$  als Auswaage der AIS [g],  $\text{TM}_{\text{FZB}}$  als Trockenmasse der Fruchtzubereitung [%],  $E_{\text{AIS}}$  als Einwaage der AIS [g], sowie  $E_{\text{FZB}}$  als Einwaage der lyophilisierten Fruchtzubereitung [g] herangezogen. Das Produkt aus Rohwarenfaktor und der Auswaage der Hemicellulose-Fraktion entspricht hierbei der Masse an Erdbeeren. Die Parameter  $\text{TM}_{\text{FZB}}$  und  $E_{\text{FZB}}$  werden zur Umrechnung des Lyophilisates auf das Frischgewicht der FZB benötigt. Da die gravimetrischen Daten der AIS-Gewinnung ( $n=3$ ) mit jedem Parametersatz der AIS-Fraktionierung ( $n=3$ ) kombiniert wurde, ergibt sich der Fruchtgehalt als Mittelwert aus neun Berechnungen.

Die aus den gravimetrischen Parametern berechneten und die deklarierten Fruchtgehalte wiesen eine gute Übereinstimmung auf (Tab. 12). Lediglich für die FZB S-P60 wurde ein zu hoher Fruchtgehalt bestimmt ( $64 \pm 7,5\%$  im Vergleich zu  $60\%$ ). Mit Ausnahme der FZB S-P45 lagen die Standardabweichungen unter  $10\%$ . Somit ist trotz des hohen experimentellen Aufwandes eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Methode gegeben. Weder die Art noch die Menge an zugesetztem Hydrokolloid wirkten sich störend auf die Ergebnisse der Bestimmung aus, da diese entweder enzymatisch oder durch Extraktion entfernt wurden. Die eingesetzten Enzyme Amylase, Amyloglucosidase und Galactomannanase sind für den hydrolytischen Abbau der Hydrokolloide in den FZB geeignet, da sie keine cellulolytische bzw. hemicellulolytische Nebenaktivität aufweisen. Zur Entfernung von Pektin bzw. Xanthan konnte allerdings nicht auf entsprechende Enzyme ohne Nebenaktivität zurückgegriffen werden. Aus diesem Grund wurden diese Hydrokolloide bei der Fraktionierung durch eine alkalische Extraktion abgetrennt. Die bisher ausgewählten Hydrokolloide können zwar nicht das gesamte Spektrum an Dickungsmitteln abdecken. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Methode bei nahezu allen industriell relevanten Erdbeer-FZB zur Anwendung kommen kann.

Eine biologisch bedingte Heterogenität der Früchte macht sich in der Trockenmasse sowie im AIS-Gehalt der untersuchten Erdbeersorten bemerkbar. Diese zur Berechnung des Rohwarenfaktors herangezogenen Parameter weisen merkliche sortenabhängige Unterschiede auf. Während der AIS-Gehalt nur in geringem Mass Schwankungen zeigt und die Ergebnisse deshalb nur wenig beeinflusste, wirken sich die differierenden Trockenmassen stärker auf die Fruchtgehaltsbestimmung aus. Folglich führt die Bildung des Mittelwerts aus den verschiedenen Rohwarenfaktoren zu einer Erhöhung der Schwankungsbreite. Da die zur Herstellung der FZB verwendeten Erdbeeren üblicherweise nicht zur Verfügung stehen und eine Bestimmung der Trockenmasse der entsprechenden Früchte im nachhinein nicht möglich ist, könnte die Aufstellung einer Datenbank mit den Trockensubstanzen der industriell wichtigsten Erdbeersorten hilfreich sein. Über ein grösseres Probenkollektiv liesse sich dann ein Mittelwert oder zumindest ein engerer Bereich für die

Erdbeer-Trockenmasse angeben, um die Schwankungsbreite für den Rohwarenfaktor so gering wie möglich zu halten.

### **Schlussfolgerung**

Die Untersuchungen zur Sortenvariabilität der AIS für Erdbeere und Kirsche haben gezeigt, dass die Neutralzuckerzusammensetzung der Hemicellulose-Fraktion zur Unterscheidung der beiden Früchte geeignet ist und zur Authentizitätskontrolle von FZB dienen kann. Für Kirsch- und Erdbeerpürees ist darüberhinaus ein verfälschender Zusatz von Apfel anhand charakteristischer Neutralzucker-Fingerprints der Pektinfraktionen detektierbar. Im Sinne einer umfassenderen Fruchtartendifferenzierung wird die Übertragung der Methode auf weitere Früchte, beispielsweise Pfirsich und Aprikose, angestrebt.

Die vorliegenden Ergebnisse belegen ferner, dass die Isolierung und gravimetrische Bestimmung der HC-Fraktion einen vielversprechenden Ansatz zur Quantifizierung des Fruchtgehaltes darstellt. Die prinzipielle Eignung der neuen Methode konnte für Erdbeer-FZB nachgewiesen werden. Da alle bei der Herstellung der FZB eingesetzten Zutaten, mit Ausnahme komplexer Hydrokolloid-Systeme, durch Extraktion bzw. enzymatische Hydrolyse beseitigt werden können, ist die genaue Kenntnis der FZB-Rezeptur nicht notwendig. Ein möglicher Zusatz artfremder Hemicellulose zur Erhöhung des Fruchtgehaltes kann ausserdem anhand eines abweichenden Neutralzuckerprofils nachgewiesen werden. Damit konnten die Voraussetzungen zur Entwicklung einer zuverlässigen und fälschungssicheren Methode zur Fruchtgehaltsbestimmung grundlegend geschaffen werden.

Dieses Vorhaben wurde aus Mitteln der industriellen Gemeinschaftsforschung (Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) via AiF über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) gefördert. AiF-Projekt Nr. 12971 N.

### **Zusammenfassung**

Die hochmolekularen Zellwandkomponenten von Erdbeeren, Kirschen und Äpfeln wurden auf ihre Eignung als Qualitäts- und Authentizitätsindikatoren fruchthaltiger Erzeugnisse untersucht. Hierzu wurden diese als alkoholunlösliche Substanz (AIS) isoliert, sequentiell in wasser (WSP)-, oxalat (OXP)-, säure (HSP)- und alkali (OHP)-lösliche Pektinanteile fraktioniert und der verbleibende Rückstand in eine Hemicellulose (HC)- bzw. Cellulosefraktion differenziert. Für die komplexe Matrix der Fruchtzubereitungen war vor der AIS-Gewinnung ein enzymatischer Abbau der Hydrokolloide erforderlich. Zur Bestimmung der zellwandgebundenen Neutralzucker nach Hydrolyse wurde eine kapillarelektrophoretische Methode herangezogen. Die Untersuchungen zur Sortenvariabilität der AIS-Frak-tionen zeigten, dass die Neutralzuckerzusammensetzung der Hemicellulose-Fraktion zur Unterscheidung der beiden Fruchtarten Erdbeere und Kirsche im Sinne einer Authentizitätskontrolle geeignet ist. Für Kirsch- und Erdbeerpürees ist darüber hinaus ein verfälschender Zusatz von Apfelpüree anhand charakteristischer

Neutralzucker-Fingerprints der Pektinfraktionen detektierbar. Im Zellwandmaterial von Erdbeeren und Kirschen wurden unabhängig von Sorte und Reifegrad konstante Hemicellulose-Anteile nachgewiesen. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde die Hemicellulose auf ihre Eignung zur Bestimmung des Fruchtgehaltes von FZB überprüft. Die vorliegenden Ergebnisse machen deutlich, dass die gravimetrische Bestimmung der HC-Fraktion einen vielversprechenden Ansatz zur Quantifizierung des Fruchtgehaltes darstellt.

## Résumé

Les composants macro-moléculaires de la membrane cellulaire de fraises, cerises et pommes ont été examinés quant à leur aptitude en tant qu'indicateurs de qualité et d'authenticité pour des produits à teneur en fruits. A cette fin, ces composants ont été isolés comme substance insoluble en alcool (AIS), séquentiellement fractionnés en pectines solubles en eau (WSP), en oxalat (OXP), en acide (HSP) et en base alcaline (OHP); ensuite le résidu a été différencié en fractions d'hémicellulose (HC) ou de cellulose. Pour la réalisation de la matrice complexe de la préparation de fruits il fut nécessaire de réaliser avant l'isolation de l'AIS une dégradation enzymatique des hydrocolloïdes. Pour déterminer les sucres neutres liés à la membrane après hydrolyse il fut utilisé une méthode d'électrophorèse de tubes capillaires. Les analyses quant à la variabilité des fractions d'AIS ont montré que la composition en sucres neutres de la fraction d'hémicellulose permet de différencier les deux sortes de fruits, fraises et cerises, dans le sens d'un contrôle d'authenticité. En outre, dans le cas des purées de cerises et de fraises il est possible de détecter une addition falsifiante de purée de pommes grâce aux «fingerprints» caractéristiques des sucres neutres dans les fractions de pectines. Dans le matériel des membranes cellulaires de fraises et de cerises ont été détectées des teneurs constantes en hémicellulose, indépendamment de la sorte et du degré de mûrissement. Sur la base de ces connaissances, l'hémicellulose a été examinée quant à son aptitude à déterminer la teneur en fruits des préparations de fruits. Les résultats présents révèlent que la détermination gravimétrique de la fraction d'hémicellulose est prometteuse pour la quantification de la teneur en fruits.

## Summary "A novel method for quality and authenticity control of fruit products by characterization of cell wall polysaccharides"

High-molecular cell wall components from strawberries, cherries, and apples were investigated for their suitability to serve as indicators of quality and authenticity of fruit products. For this purpose, the alcohol-insoluble residue (AIR) was isolated and sequentially fractionated into water-, oxalate-, acid-, and alkali-soluble pectins, hemicellulose and cellulose. In the case of fruit preparations, which represent a highly complex matrix, an enzymatic digestion of hydrocolloids was required prior to AIR isolation. The determination of neutral sugars after acid hydrolysis was performed using capillary electrophoresis. Investigations on the cultivar-

depending variability of the AIS fractions revealed that the neutral sugar composition of the hemicellulose fraction may be used for the differentiation of strawberries and cherries in terms of authenticity control. Fraudulent admixture of apple puree to strawberry and cherry puree may be detected by characteristic neutral sugar fingerprints of the pectin fractions. Since constant hemicellulose contents irrespective of cultivar and degree of maturity were found in the cell wall material of strawberries and cherries, this fraction was used for the determination of the fruit content of fruit preparations. The results obtained in the present study revealed that gravimetric determination of the hemicellulose fraction is a promising tool for the quantification of the fruit content.

### Key words

Quality, authenticity, cell wall polysaccharides, fruit content, fruit preparation

### Literatur

- 1 *Silva B.M., Andrade P.B., Valentao P., Mendes G.C., Seabra R.M. and Ferreira M.A.*: Phenolic profile in the evaluation of commercial quince jellies authenticity. *Food Chem* **71**, 281–285 (2000)
- 2 *Wald B. und Galensa R.*: Nachweis von Fruchtsaftmanipulationen bei Apfel- und Birnensaft. *Z Lebensm-Unters -Forsch* **188**, 107–114 (1989)
- 3 *Hvattum E.*: Determination of phenolic compounds in rose hip (*Rosa canina*) using liquid chromatography coupled to electrospray ionisation tandem mass spectrometry and diode-array detection. *Rapid Commun Mass Spectrom* **16**, 655–662 (2002)
- 4 *Hilt P., Schieber A., Yildirim C., Arnold G., Klaiber I., Conrad J., Beifuss U. and Carle R.*: Detection of phloridzin in strawberries (*Fragaria x ananassa* DUCH.) by HPLC-PDA-MS/MS and NMR spectroscopy. *J Agric Food Chem* **51**, 2896–2899 (2002)
- 5 *Schieber A., Keller P., Streker P., Klaiber I. and Carle R.*: Detection of isorhamnetin glycosides in extracts of apples (*Malus domestica* cv. "Brettacher") by HPLC-PDA and HPLC-APCI-MS/MS. *Phytochem Anal* **13**, 87–94 (2002)
- 6 *García-Viguera C., Zafrilla P. and Tomás-Barberán F.A.*: Determination of authenticity of fruit jams by HPLC analysis of anthocyanins. *J Sci Food Agric* **73**, 207–213 (1997)
- 7 *Holland J.K., Kemsley E.K. and Wilson R.H.*: Use of fourier transform infrared spectroscopy and partial least squares regression for the detection of adulteration of strawberry purees. *J Sci Food Agric* **76**, 263–269 (1998)
- 8 *Wilson R.H., Slack P.T., Appleton G.P., Sun L. and Belton P.S.*: Determination of the fruit content of jam using fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chem* **47**, 303–308 (1993)
- 9 *Nehring P., Prehn H.J. und Skott W.P.*: Fruchtgehaltsbestimmung in Konfitüren. *Ind Obst-Gemüseverw* **63**, 559–566 (1978)
- 10 *Prehn H.J. und Nehring P.*: Zur Bestimmung des Fruchtgehaltes in Einfruchtkonfitüren. I. Problemstellung. *Ind Obst- Gemüseverw* **62**, 261–263 (1977)
- 11 *Prehn H.J., Thaler H. und Nehring P.*: Zur Bestimmung des Fruchtgehaltes in Einfruchtkonfitüren. II. Ergebnisse von Untersuchungen an Früchten. *Ind Obst- Gemüseverw* **62**, 287–289 (1977)
- 12 *Prehn H.J., Bosch K. und Nehring P.*: Zur Bestimmung des Fruchtgehaltes von Einfruchtkonfitüren. III. Entwicklung eines statistischen Modells. *Ind Obst- Gemüseverw* **62**, 313–317 (1977)

- 13 *Prehn H.J., Bosch K. und Nebring P.*: Zur Bestimmung des Fruchtgehaltes in Einfruchtkonfitüren. IV. Konfidenzintervall und Berechnungsgrundlagen. *Ind Obst- Gemüseverw* **62**, 381–383 (1977)
- 14 *Prehn H.J. und Nebring P.*: Zur Bestimmung des Fruchtgehaltes in Einfruchtkonfitüren. V. Rechenbeispiel und Analysenmethoden. *Ind Obst- Gemüseverw* **62**, 407–410 (1977)
- 15 *Wallrauch S.*: Berechnungsformel zur Abschätzung des Fruchtgehaltes in Erdbeerfruchtzubereitungen. *Lebensmittelchemie* **49**, 40–45 (1995)
- 16 *Carle R., Borzych P., Dubb P., Siliba H. and Maier O.*: A new process for firmer canned cherries and strawberries. *Food Australia* **53**, 343–348 (2001)
- 17 *Fügel R., Carle R. and Schieber A.*: A novel approach to quality and authenticity control of fruit products using fractionation and characterisation of cell wall polysaccharides. *Food Chem* **87**, 141–150 (2004)
- 18 *Schieber A., Fügel R. and Carle R.*: Determination of the fruit content of strawberry fruit preparations by gravimetric quantification of hemicellulose. *Food Chem*, in press
- 19 *Dahlman O., Jacobs A., Liljenberg A. and Olsson A.I.*: Analysis of carbohydrates in wood and pulps employing enzymatic hydrolysis and subsequent capillary zone electrophoresis. *J Chromatogr A* **891**, 157–174 (2000)
- 20 *Huber C., Grill E., Oefner P. and Bobleter O.*: Capillary electrophoretic determination of the component monosaccharides in hemicelluloses. *Fresenius J Anal Chem* **348**, 825–831 (1994)
- 21 *Voragen A.G.J., Timmers J.P.J., Linssen J.P.H., Schols H.A. and Pilnik W.*: Methods of analysis for cell wall polysaccharides of fruit and vegetables. *Z Lebensm-Unters -Forsch* **177**, 251–256 (1983)

Autoren:

Ralf Fügel

Reinhold Carle

Andreas Schieber

Institut für Lebensmitteltechnologie, Lehrstuhl *Lebensmittel pflanzlicher Herkunft*

Universität Hohenheim, August-von-Hartmann-Strasse 3, 70599 Stuttgart

E-Mail: [schieber@uni-hohenheim.de](mailto:schieber@uni-hohenheim.de)