

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Siebeldingen
Institut für Lebensmittelchemie, Universität Karlsruhe

Flüchtige Inhaltsstoffe aus „Flüssigzucker“¹⁾

VON

A. RAPP, H. MANDERY und W. HEIMANN

Volatile ingredients from inverted sucrose solutions (“Flüssigzucker”)

S u m m a r y . — Approximately 20 volatile ingredients were identified by GC-MS in various inverted sucrose solutions. This was accomplished using an aroma enrichment method with Freon/dichloromethane and dichloromethane.

The majority of the identified components (furan compounds) arise by dehydration reactions from glucose and fructose.

The compound 2-hydroxyacetylfuran could not be found till now in wine which was fermented from grape must and also not in grape juice. Therefore the presence of 2-hydroxyacetylfuran in wine could be used as circumstantial evidence that inverted sucrose solutions (so-called “Flüssigzucker”) had been added to the grape must or wine.

Einleitung

Beim Nachweis einer Zuckering von Traubenmost bzw. Wein ist man nach wie vor auf Indizien angewiesen, wie beispielsweise ein von der Norm abweichendes Glucose : Fructose-Verhältnis, ein auffallendes Mißverhältnis zwischen Gesamtalkohol und sonstigen Inhaltsstoffen oder einen erhöhten Gehalt an 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), was jedoch meistens nicht für eine einwandfreie Erkennung der Verdachtsprobe ausreicht.

Neben der gesetzlich erlaubten Anreicherung (Art. 33 VO (EG) Nr. 337/79) mit Saccharose (aus Rüben- oder Rohrzucker) können im Falle unredlicher Weinbereitung auch Produkte zur Anreicherung von Traubenmosten bzw. zur Süßung von Weinen zugesetzt werden, die — wie die Traubenmoste — ein Glucose : Fructose-Verhältnis von 1 : 1 aufweisen. Diese Invertzuckerlösungen werden aus Saccharose hergestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die bei der Inversion von Saccharose in Nebenreaktionen entstehenden Verbindungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion angereichert und mittels GC-MS untersucht. Es wird erörtert, inwieweit das Vorkommen dieser Verbindungen in Aromaextrakten von Weinen benutzt werden kann, um auf unerlaubte Zusätze von „Flüssigzucker“ bzw. Invertzuckersirup zu schließen.

Definitionen und gesetzliche Bestimmungen

Die Begriffsbestimmungen sind in der „Verordnung über einige zur menschlichen Ernährung bestimmte Zuckerarten (Zuckerartenverordnung)“ vom 8. 3. 1976 (BGBl. I S. 502) i. d. F. vom 22. 12. 1981 (BGBl. I S. 1625, 1684) erläutert. Hiernach ist **Flüssigzucker** eine wäßrige Lösung von Saccharose, die u. a. eine Trockenmasse

¹⁾ Auszug aus der Dissertation (in Vorbereitung) von H. MANDERY, Universität Karlsruhe. In gekürzter Fassung durch A. RAPP bei der Arbeitstagung des Bundesausschusses für Weinfor- schung, Meersburg, Mai 1983, vorgetragen.

von mindestens 62 Gew.-% und einen Gehalt an Invertzucker von höchstens 3 Gew.-% in der Trockenmasse enthält;

Invertflüssigzucker eine wäßrige Lösung von teilweise durch Hydrolyse invertierter Saccharose, bei welcher der Anteil an Invertzucker nicht vorherrscht;

Invertzuckersirup eine wäßrige, auch kristallisierte Lösung von teilweise durch Hydrolyse invertierter Saccharose, die eine Trockenmasse von mindestens 62 Gew.-% besitzt und deren Gehalt an Invertzucker über 50 Gew.-% in der Trockenmasse erreicht.

Der bei der Weinbereitung illegal verwendete „Flüssigzucker“ ist laut obiger Definition Invertzuckersirup.

Für die Inversion der Saccharose gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie Säureinversion, Inversion mittels Austauschharzen oder Spaltung mittels Enzymen (27). Mit Ausnahme der enzymatischen Inversion kommt es bei diesen Verfahren zu einer Reihe weiterer Reaktionen, die geringe Mengen von zusätzlichen Zuckerspaltprodukten liefern.

Die Inversion mittels Ionenaustauschern zur Herstellung von Invertzuckersirup hat gegenüber der Säureinversion den Vorteil, daß es nicht in dem Maße wie bei der Zugabe von Säuren zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen kann. Ferner wird der Aschegehalt nicht erhöht, wie dies bei der Säureinversion durch Zugabe der Säure und entsprechender Neutralisationsmittel der Fall ist.

Material und Methoden

a) Probenmaterial

I. Flüssigzucker (67/00); nicht invertierte Saccharoselösung (Trockenmasse 67 Gew.-%; Invertzuckeranteil 0 Gew.-%).

II. Invertzuckersirup (70/66); der im Handel erhältliche sogenannte „Flüssigzucker“, der in einigen Fällen unerlaubterweise bei der Weinbereitung zur Erhöhung des Gesamtkohlgehaltes eingesetzt wurde (Trockenmasse 70 Gew.-% bei einem Invertzuckeranteil von 66 Gew.-%).

III. Flüssigzucker, der mittels Citronensäure invertiert wurde.

Die Proben I und II waren im Handel erhältlich; von beiden Produkten wurden jeweils zwei verschiedene Chargen untersucht. Probe III wurde folgendermaßen hergestellt: 100 g Flüssigzucker (Probe I) wurden mit 0,1 g Citronensäure (p. A.) in einem Meßkolben 2 h auf dem Wasserbad bei 91 °C erwärmt. Unter diesen Bedingungen ist die Saccharose zu mehr als 90 % invertiert (1).

b) Anreicherung der flüchtigen Inhaltsstoffe

Von den Proben I bis III wurden jeweils 100 ml mit dem gleichen Volumen an bidestilliertem Wasser verdünnt, mit 0,5 ml einer 0,02 %igen Octanol-3-Lösung (Standard) versetzt und mit 65 ml Dichlormethan bzw. Freon 11/Dichlormethan (9+1; v/v) in einer von RAPP *et al.* (16) beschriebenen Apparatur 20 h extrahiert.

c) Gaschromatographische Auftrennung und Identifizierung der Komponenten

Die gaschromatographische Auftrennung und Identifizierung der Komponenten erfolgte, wie von RAPP *et al.* in (18) beschrieben.

d) Referenzsubstanz

2-Hydroxyacetylfuran wurde aus α -Furoylchlorid über 2-Diazo-acetylfuran (2) nach der Methode von KIPNIS *et al.* (10) synthetisiert. Abb. 2 zeigt das Massenspektrum dieser Verbindung.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 ist ein Aromagrammausschnitt eines Dichlormethanextraktes aus Invertzuckersirup (Probe II; sog. „Flüssigzucker“) dargestellt; die identifizierten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Komponenten, die bei Dehydratisierungsreaktionen von Kohlenhydraten in sauren oder alkalischen wäßrigen Lösungen (4, 15, 19, 20, 23, 25), bei der Pyrolyse von Kohlenhydraten (3, 7, 8, 9, 14, 26) und bei Maillard-Reaktionen (5, 12, 21, 22, 24) entstehen können.

Verbindungen wie 5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF) oder 2-Furfural werden daher als Indikatoren für Qualitätseinbußen von Lebensmitteln durch thermische Behandlung herangezogen (11, 13). Werden HMF-Gehalte um 3 mg/l Wein festgestellt, so liegt nach WUCHERPFENNIG (28) der begründete Verdacht vor, daß der Wein in unzu-

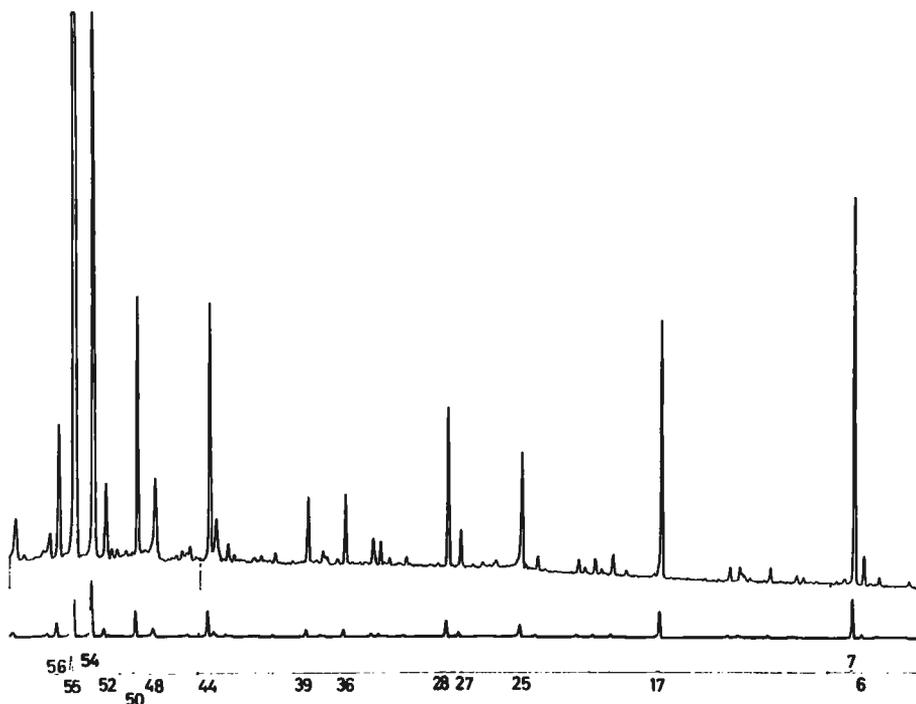


Abb. 1: Aromagrammausschnitt eines Dichlormethanextraktes aus „Flüssigzucker“. Erläuterung der Peaknummern s. Tabelle 1. Peak Nr. 48 ist ein „Geistpeak“.

Aromagram section of a dichloromethane extract from inverted sucrose solution. For explanation of peak nos see Table 1. Peak no. 48 is a „ghost peak“.

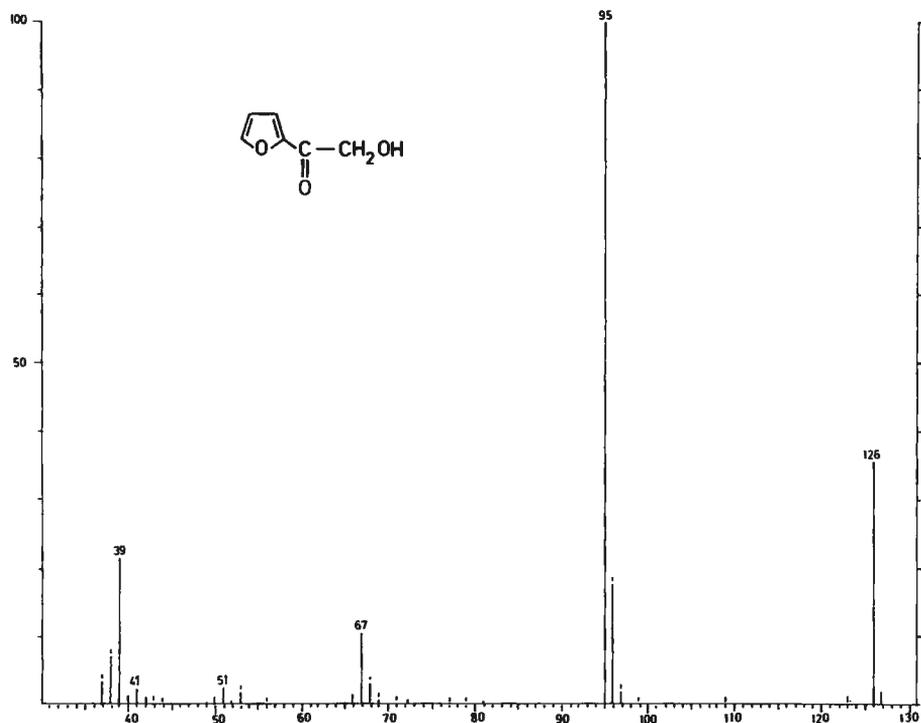


Abb. 2: Massenspektrum von 2-Hydroxyacetylfuran.

Mass spectrum of 2-hydroxyacetylfuran.

lässiger Weise gezuckert wurde. Hierbei geht man allerdings von HMF-Gehalten in Invertzuckerlösungen aus, die um 60 bis 80 mg/l liegen.

Bei dem derzeit im Handel erhältlichen Invertzuckersirup handelt es sich um sehr reine Lösungen von Glucose, Fructose und Saccharose, deren Gehalte an Dehydratisierungsprodukten, wie z. B. HMF oder 2-Hydroxyacetylfuran, noch unter 1 mg/kg liegen.

Wählt man nun einen Zusatz derart, daß ca. 30 g Invertzucker/l Wein zugesetzt werden, so liegen die zu erwartenden Gehalte an diesen Dehydratisierungsprodukten um 10 ppb oder darunter. Dies ist auch der Konzentrationsbereich, in dem sich die Gehalte einiger Monoterpenalkohole und -dirole von Most oder Wein bewegen. Diese Verbindungen können erst nach einer entsprechenden Anreicherung bestimmt werden.

Von den in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen haben 2-Furfural, Phenol, 2-Hydroxyacetylfuran, Pyrrolidon sowie HMF die höchsten Gehalte in den jeweiligen Extrakten (vgl. Abb. 1).

2-Hydroxyacetylfuran konnte bisher in Traubenmosten und in Weinen, die nur aus Traubenmosten hergestellt wurden, nicht nachgewiesen werden. So war u. a. in den Aromaextrakten einer Serie von Riesling-Weinen, die bis zum Jahrgang 1964 zurückreichte, diese Verbindung nicht zu ermitteln (6).

Bei diesen Weinen handelt es sich um Kabinettweine verschiedener Jahrgänge, die von demselben Erzeugerbetrieb aus Trauben derselben Lage unter gleichen tech-

Tabelle 1

Mit Freon 11/Dichlormethan extrahierbare Verbindungen aus Flüssigzucker (I), Invertzuckersirup (II) und mit Citronensäure invertierter Saccharoselösung (III)

Volatile compounds extracted by Freon 11/dichloromethane from liquid sugar (I), "Invertzuckersirup" (II) and sucrose solution inverted by citric acid (III)

Verbindung	Peak-Nr.1)	Probenmaterial		
		I	II	III
Acetoin	6		x	
Acetol	7		x	
α -Angelicalacton				x
2-Furfural	17	x	x	x
2-Acetylfuran			x	x
5-Methylfurfural	25		x	x
2-Furfurylalkohol	27		x	
γ -Butyrolacton	28		x	
β -Angelicalacton				x
Crotonolacton	36		x	x
Unbekannt (57, 45, 75, 87, 101, 131) ²⁾	39		x	x
Unbekannt (43, 87) ²⁾	44		x	x
Phenol	50		x	x
2,5-Furandialdehyd	52		x	x
2-Hydroxyacetylfuran	54		x	x
Pyrrolidon	55		x	
Unbekannt (57, 58, 29, 43, 44) ²⁾	56		x	
Unbekannt (126, 79, 109, 154, 53) ²⁾			x	
Diäthylphthalat			x	
5-Hydroxymethyl-2-furfural (HMF)			x	x

1) Vgl. Abb. 1.

2) Bei den nicht identifizierten Verbindungen wurden jeweils die m/e-Werte mit Intensitäten > 10 % angegeben.

nologischen Bedingungen hergestellt wurden. Die Weine wurden zudem im gleichen Keller (bei 12 °C) gelagert.

Auch in sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Süßreserven unterschiedlichster Herstellung war der Nachweis von 2-Hydroxyacetylfuran stets negativ. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf heißeingelagerte Süßreserven gelegt.

Aufgrund dieser Beobachtungen wird das Vorliegen von 2-Hydroxyacetylfuran in den Aromaextrakten von Weinen von uns als Folge eines Zusatzes von Invertzucker bewertet.

Da diese Verbindung von RAPP *et al.* (17) auch in Proben von rektifiziertem Traubenmostkonzentrat (RTK) nachgewiesen wurde, kann diese Substanz auch auf einem weiteren Weg in Most oder Wein gelangen. Um zwischen einem Zusatz von Invertzucker oder RTK unterscheiden zu können, müßte auf das Vorliegen weiterer Komponenten, die in RTK nachgewiesen wurden, geprüft werden (u. a. cis- und trans-1,8-Terpin, Phenol). So liegen die Phenolgehalte der von RAPP *et al.* (17) untersuchten RTK-Proben deutlich unter den Werten von Invertzuckersirup, so daß sich hieraus schon eine Möglichkeit der Differenzierung ergibt.

Tabelle 2 zeigt die relativen Gehalte an 2-Furfural (bezogen auf die Probe des Jahrgangs 1982) in einigen Weinen der o. g. Riesling-Serie. Mit zunehmender Lagerdauer ist deutlich ein Anstieg der 2-Furfuralgehalte zu beobachten. So weist der Wein des Jahrgangs 1964 fast 11fach höhere 2-Furfuralgehalte auf als der im Jahre 1982 hergestellte Wein. Ebenso stiegen mit zunehmender Lagerdauer die Gehalte an 2-Furan-carbonsäureäthylester sowie 2-Acetylfuran an, jedoch weniger deutlich als 2-Furfural. HMF-Bildung konnte erst von der Probe des Jahrgangs 1977 an beobachtet werden (6).

Tabelle 2
Relative 2-Furfuralgehalte (bezogen auf Probe von 1982)
Relative contents of 2-furfural related to the 1982 sample

Jahrgang	1982	1981	1980	1979	1978	1977	1975	1974	1973	1964
Relative 2-Furfuralgehalte	1	1,1	1,1	1,5	2,9	7,0	7,5	5,6	9,0	10,7

In Probe I, der nichtinvertierten Saccharoselösung, konnte in Freon 11/CH₂Cl₂-Extrakten nur 2-Furfural nachgewiesen werden.

Unter Spalte III der Tabelle 1 sind die Verbindungen aufgeführt, die aus einer mit Citronensäure invertierten Saccharoselösung angereichert wurden. HMF, 2-Hydroxyacetylfuran und 2-Furfural waren ebenfalls die Hauptkomponenten in den Aromagrammen. Die Gehalte dieser Verbindungen verhielten sich wie 1,5 : 1 : 1. Der Nachweis des Zusatzes einer derart invertierten Probe zu Wein dürfte bei Zusätzen um 10 g/l keine Schwierigkeiten bereiten, zumal die Gehalte der o. g. Dehydratisierungsprodukte in der säureinvertierten Probe — verglichen mit den Invertzuckersirup-Proben des Handels — mehr als 10fach höhere Konzentrationen aufweisen.

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze eines Invertzuckersirup-Zusatzes zu Wein wurde ein Riesling-Wein (Q. b. A.) mit unterschiedlichen Mengen an Probe II (Invertzuckersirup) versetzt; die Freon 11/Dichlormethanextrakte wurden kapillarchromatographisch untersucht.

Es zeigte sich, daß durch die Bestimmung von 2-Hydroxyacetylfuran noch ca. 30 g Invertzuckersirup, zu 1 l Wein zugesetzt, erkannt werden können.

Durch entsprechende Vortrennung der Aromaextrakte sowie zweidimensionale GC sollte noch eine weitere Erniedrigung dieser Nachweisgrenze möglich sein.

Bei den Versuchen mit unterschiedlichen Zusatzmengen an Invertzuckersirup zu Wein war auch deutlich der Anstieg der Peaks von Phenol, HMF sowie 2-Furfural in den Chromatogrammen zu erkennen.

Pyrrolidon, das ebenfalls in Dichlormethanextrakten mit zu den Hauptkomponenten zählt, wird von F 11/CH₂Cl₂-Extrakten nur schlecht angereichert, weshalb bei dieser Verbindung in der besagten Versuchsserie kein Anstieg mit zunehmendem Zusatz an Invertzuckersirup zu beobachten war.

2-Hydroxyacetylfuran als Indikatorsubstanz hat, verglichen mit 2-Furfural oder HMF, die auch bei Maillard-Reaktionen entstehen, den Vorteil, daß in Gegenwart von SO₂ der Nachweis infolge Bisulfit-Adduktbildung nicht in dem Maße gestört wird, wie dies bei Aldehyden der Fall ist. Ferner ist im Falle dieser Verbindung bei der Anreicherung aus wäßrig-äthanolischen Proben nicht in dem Maße eine Verringerung der Extrahierbarkeit — und damit eine Verringerung der Nachweisempfindlichkeit — durch Hydrat- bzw. Acetalbildung zu erwarten wie beispielsweise bei HMF.

Zusammenfassung

Aus Aromaanreicherungen (Dichlormethan- und Freon 11/Dichlormethan-Extrakten) verschiedener invertierter Saccharoselösungen (Invertzuckersirup, sog. „Flüssigzucker“) wurden etwa 20 Inhaltsstoffe mittels GC-MS identifiziert.

Der überwiegende Teil der identifizierten Komponenten entsteht bei Dehydratisierungsreaktionen aus Glucose bzw. Fructose.

Das Vorkommen von 2-Hydroxyacetylfuran in Wein — eine Verbindung, die bisher weder in Süßreserven noch in Traubenmost bzw. in Weinen, die nur aus Traubenmost hergestellt wurden, nachgewiesen werden konnte — kann als ein Indiz zum Nachweis eines Zusatzes von Invertzuckerlösungen (u. a. des sog. „Flüssigzuckers“) zu Traubenmost oder Wein verwendet werden.

Literaturverzeichnis

1. ANONYM (o. J.): Südzucker-Anwendungstechnik. Herstellung flüssiger Zucker. Südzucker-Verkauf GmbH, Oberursel.
2. BURGER, A. and HARNEST, G. H., 1943: Tetrahydrofuryl amino alcohols. *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2382—2383.
3. FAGERSON, J. S., 1969: Thermal degradation of carbohydrates; a review. *J. Agricult. Food Chem.* **17**, 747—750.
4. FEATHER, M. S. and HARRIS, J. F., 1973: Dehydration reactions of carbohydrates. *Adv. Carbohydrate Chem. Biochem.* **28**, 161—224.
5. FERETTI, A., FLANAGAN, V. P. and RUTH, J. M., 1970: Nonenzymatic browning in a lactose-casein model system. *J. Agricult. Food Chem.* **18**, 13—18.
6. GÜNTERT, M.: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen flüchtiger Inhaltsstoffe des Weinaromas. Dissertation (in Vorbereitung), Universität Karlsruhe.
7. HEYNS, K., STUTE, R. und PAULSEN, H., 1966: Bräunungsreaktionen und Fragmentierungen von Kohlenhydraten. Teil 1: Die flüchtigen Abbauprodukte der Pyrolyse von D-Glucose. *Carbohydrate Res.* **2**, 132—149.
8. JOHNSON, R. R., ALFORD, E. D. and KINZLER, G. W., 1969: Formation of sucrose pyrolysis products. *J. Agricult. Food Chem.* **17**, 22—24.
9. KATO, K., 1967: Pyrolysis of Cellulose. *Agricult. Biol. Chem.* **31**, 657—663.
10. KIPNIS, F., SOLOWAY, H. and ORNFELT, J., 1948: 2-Hydroxyacetylfuran. *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 142—143.
11. KOCH, J., 1966: Die Beurteilung von Fruchtsäften im Hinblick auf ihren Hydroxymethylfurfural-Gehalt. *Dt. Lebensm.-Rdsch.* **62**, 105—108.
12. MEVISSEN, L. und BALTES, W., 1983: Modell-Untersuchungen zur Maillard-Reaktion. VIII. Identifizierung flüchtiger Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von D-Glucose und L-Phenylalanin in wäßrigem Medium. *Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch.* **176**, 206—207.
13. NAGY, S. and RANDALL, V., 1973: Use of furfural content as an index of storage temperature abuse in commercially processed orange juice. *J. Agricult. Food Chem.* **21**, 272—275.
14. ONISHI, A. and KATO, K., 1977: Thermal decomposition of tobacco cellwall polysaccharides. *Beitr. Tabakforsch.* **9**, 147—152.
15. POPOFF, T. and THEANDER, O., 1976: Formation of aromatic compounds from carbohydrates. Part III. Reaction of D-glucose and D-fructose in slightly acidic, aqueous solution. *Acta Chem. Scand. B*, **30**, 397—402.
16. RAPP, A., HASTRICH, H. und ENGEL, L., 1976: Gaschromatographische Untersuchungen der Aromastoffe von Weinbeeren. I. Anreicherung und kapillarchromatographische Auftrennung. *Vitis* **15**, 29—36.
17. — —, MANDERY, M. und HEIMANN, W., 1983: Untersuchungen über die flüchtigen Inhaltsstoffe von rektifiziertem Traubenmostkonzentrat. *Dt. Lebensm.-Rdsch.* (im Druck).
18. — —, — — und ULLEMAYER, H., 1983: 3,7-Dimethyl-1,7-octandiol — eine neue Terpen-Komponente des Trauben- und Weinaromas. *Vitis* **22**, 225—230.

19. SHAW, P. E., TATUM, J. H. and BERRY, R. E., 1967: Acid-catalyzed degradation of D-fructose. Carbohydrate Res. **5**, 266—273.
20. — —, — — and — —, 1968: Base-catalyzed fructose degradation and its relation to nonenzymic browning. J. Agricult. Food Chem. **16**, 979—982.
21. TATUM, J. H., NAGY, S. and BERRY, R. E., 1975: Degradation products formed in canned single-strength orange juice during storage. J. Food Sci. **40**, 707—709.
22. — —, SHAW, P. E. and BERRY, R. E., 1967: Some compounds formed during nonenzymic browning of orange powder. J. Agricult. Food Chem. **15**, 773—775.
23. — —, — — and — —, 1969: Degradation products from ascorbic acid. J. Agricult. Food. Chem. **17**, 38—40.
24. TRESSL, R., KOSSA, T. und HOLZER, M., 1975: Bildung flüchtiger Aromastoffe durch Maillard-Reaktionen. In: DRAWERT, F. (Hrsg.): Geruch- und Geschmacksstoffe, 33—47. Verlag Hans Carl, Nürnberg.
25. VELISEK, J., DAVIDEV, J., KUBELKA, V., ZELINKOVA, Z. and POKORNY, J., 1976: Volatile degradation products of L-dehydroascorbic acid. Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch **162**, 285—290.
26. WALTER, R. H. and FAGERSON, J. S., 1968: Volatile compounds from heated glucose. J. Food. Sci. **33**, 294—297.
27. WEBSTER, D. E., 1979: The design, startup and operation of a continuous liquid sugar manufacturing facility. Proc. S. I. T. **38**, 48—101.
28. WUCHERPFENNIG, K., 1981: Zur Problematik der Anreicherung von Wein. Dt. Weinbau **36**, 1093—1106.

Eingegangen am 22. 8. 1983

Dr. A. RAPP
Bundesforschungsanstalt für
Rebzüchtung Geilweilerhof
D 6741 Siebeldingen