

## Richtwerte und Schwankungsbreiten bestimmter Kennzahlen (RSK-Werte) für Zitronensaft

W. Faethe, G. Fuchs, H.-J. Hofsommer, K. Neuhäuser, S. Wallrauch\*

• Kennzahlen • Richtwerte • RSK-Werte • Schwankungsbreiten • Zitronensaft

Der Unterausschuß RSK-Werte des Ausschusses für Wissenschaftlich-Technische und Lebensmittelrechtliche Fragen (WITEA) des Verbandes der deutschen Fruchtsaft-Industrie e.V. (VdF), Bonn, gibt nachstehend die RSK-Werte für Zitronensaft bekannt.

In Analogie zu den bisher schon veröffentlichten RSK-Werten verschiedener Fruchtarten – vgl. hierzu die vom VdF herausgegebenen "RSK-Werte – Die Gesamtdarstellung", 1. Auflage 1987, Verlag Flüssiges Obst GmbH – wird darauf hingewiesen, daß die dort wiedergegebenen lebensmittelrechtlichen Vorschriften und Analysemethoden auf Zitronensaft entsprechende Anwendung finden.

Die vom UA RSK-Werte erarbeiteten RSK-Werte für Zitronensaft haben auch der Arbeitsgruppe "Obsterzeugnisse und Fruchtsäfte" des Arbeitskreises Lebensmittelchemischer Sachverständiger des Bundes und der Länder (ALS) sowie der Fachgruppe "Fruchtsäfte und fruchtsafthaltige Getränke" der Gesellschaft deutscher Chemiker (GdCh) vorgelegen. Beide Gremien tragen diese Werte mit.

### Allgemeiner Teil

Zitronensaft wird aus den Früchten von *Citrus limon* hergestellt. Die RSK-Werte basieren auf umfangreichen Analysen der industriell bedeutenden Sorten und Provenienzen. Neben trüben Säften wurden auch blanke Säfte mit in die Untersuchung einbezogen. Eine Abweichung der wesentlichen Analysenparameter (außer Hesperidin, Pektin) ist bei ordnungsgemäßer Herstellung nicht zu beobachten. Säfte der *Citrus aurantiifolia* (Limone oder auch saure Limette genannt) wurden nicht berücksichtigt.

### Kommentar

#### 1. Relative Dichte 20°/20°C

Um vergleichbare Werte zwischen Direktsäften und Konzentraten zu erhalten, wurden die analytischen Kennzahlen auf eine Relative Dichte von 1,035 bezogen. Dies entspricht in etwa dem Mittel aller untersuchten Direktsäfte und kann als Leitwert für die Rückverdünnung der Konzentrate dienen. Minimale Unterschreitungen der unteren Schwankungsbreite waren vereinzelt in argentinischen und italienischen, minimale Überschreitungen in israelischen Säften feststellbar. Die Relative Dichte wird im wesentlichen durch den Citronensäuregehalt bestimmt. Der Anteil an Gesamtzucker an der gelösten Trockensubstanz beträgt im Mittel etwa 20%.

#### 2. Reduktionsfreier Extrakt

Die Höhe des reduktionsfreien Extraktes hängt vor allem vom Säuregehalt des Saftes ab. Insbesondere südamerikanische Säfte tendieren zum oberen, solche aus dem Mittelmeerraum zum unteren Bereich der Schwankungsbreite. Über- oder Unterschreitungen der angegebenen Schwankungsbreiten konnten jedoch praktisch nicht festgestellt werden.

#### 3. Monosaccharide, Disaccharide

Zitronensäfte weisen überwiegend Saccharosegehalte unter 2 g/l auf. Konzentrationen über 6 g/l wurden nicht ermittelt. Der Glucosegehalt liegt im Regelfall über dem an Fructose. Glucose-Fructose-Verhältnisse unter 1,00 treten selten auf, wobei Werte unter 0,95 auf einen mikrobiologischen Abbau der Glucose hinweisen. Überschreitungen des oberen Wertes kommen praktisch nicht vor. Relationen über 1,2 sind bereits als Ausnahmen einzustufen. Die höchsten Glucose- und Fructose-Konzentrationen sind in israelischen Zitronensäften nachweisbar, wobei jedoch eine Überschreitung der oberen Schwankungsbreite nur im Einzelfall zu beobachten ist und dann nur geringfügig.

#### 4. Fruchtsäuren

##### 4.1 Titrierbare Säuren

Der Gehalt an Titrierbarer Säure (pH 8,1 – berechnet als Citronensäure) wird im internationalen Handel mit Konzentraten oftmals als GPL (Gramm Pro Liter Konzentrat) ausgedrückt. Zwischen Säften der verschiedenen Herkunftsländer sind im Gesamtsäuregehalt keine wesentlichen Unterschiede erkennbar. Bei dem Bezugswert von 1,035 relativer Dichte (20°/20°C) tendieren jedoch Säfte aus Argentinien (südamerikanischer Provenienz) zum oberen Bereich der Schwankungsbreite.

##### 4.2 Citronensäure

Der Citronensäuregehalt bestimmt den Anteil an titrierbarer Säure. Für den Quotienten aus titrierbarer Säure (pH 8,1 – berechnet als Citronensäure) und Citronensäure errechnet sich bei einem mittleren Wert um 1,02 eine Streuung zwischen etwa 0,95 und 1,10.

##### 4.3 Isocitronensäure

Im oberen Bereich der Schwankungsbreite sind vor allem amerikanische und israelische Säfte angesiedelt, überwiegend im unteren Bereich die Säfte aus italienischer Herkunft. Überschreitungen des angegebenen Maximalwertes sind vereinzelt feststellbar. Niedrige Gehalte treten verstärkt bei säurearmen Säften auf. Eine Abnahme des Gehaltes mit der Ernteperiode ist zu verzeichnen. Werte unter 230 mg/l wurden nicht beobachtet.

##### 4.4 Citronensäure-Isocitronensäure-Verhältnis

Die Konzentrationen von Citronensäure und Isocitronensäure korrelieren in gewissen Grenzen. Die Verhältniszahl kann daher zum Nachweis einer Aufsäuerung mit Citronensäure herangezogen werden. Verhältniszahlen bis knapp unter 100 waren im Einzelfall festzustellen. Überschreitungen der Schwankungsbreite bis zu einem Quotienten von 240 wurden vereinzelt in authentischen Proben errechnet. Die Festlegung eines mittleren Wertes ist problematisch, da eine herkunftsbedingte Abhängigkeit erkennbar ist. So liegen die mittleren Werte des Citronensäure-Isocitronensäure-Verhältnisses aus Südamerika, Kalifornien, Spanien und Israel deutlich unter dem italienischer Zitronensäfte von ca. 180.

##### 4.5 L-Äpfelsäure

Der L-Äpfelsäuregehalt ist herkunftsabhängig. Die Angabe eines mittleren Wertes ist deshalb nicht möglich. Säfte aus südamerikanischer Provenienz liegen generell im oberen Bereich der Schwan-

\*) Der Unterausschuß "RSK-Werte" des Ausschusses für Wissenschaftlich-Technische und Lebensmittelrechtliche Fragen (WITEA) des Verbandes der deutschen Fruchtsaft-Industrie e.V. (VdF), Bonn, setzt sich aus Sachkennern der Wissenschaft, der Industrie und der Lebensmittelüberwachung zusammen. Neben den Genannten hat er noch folgende weitere Mitglieder: R. Fresenius, B. Merten, H. Schnüll (ausgeschieden), E. Sparmann, K. Wucherpfennig.



Tab. 1: RSK-Werte für Zitronensaft

	Richtwert		Schwankungsbreite		Mittlerer Wert
			von	bis	
<b>A. Sensorische Analyse</b>					
Farbe/Aussehen (Punkte)	min.	3	2	4	4
Geruch (Punkte)	min.	3	3	6	4
Geschmack (Punkte)	min.	5	5	10	7
<b>B. Chemische Analyse</b>					
Relative Dichte 20°/20°C	min.	1,030	1,028	1,043	1,035
Brix, ref. korrigiert	min.	7,54	7,05	10,70	8,76
Gelöste Trockensubstanz	g/l	min. 77,7	72,5	111,6	90,7
Titrierbare Säuren					
ber. als Weinsäure (pH 7,0)	g/l	max. 70	52	73	64
ber. als mval/l		933	693	973	853
ber. als Citronensäure (pH 8,1)	g/l	max. 61,5	46	64	56
ber. als mval/l		961	719	1000	875
L-Äpfelsäure	g/l	min. 1,4	1,0	7,5	–
Citronensäure	g/l	max. 60	45	63	55
D-Isocitronensäure	mg/l	min. 250	230	500	320
Citronensäure-Isocitronensäure-Verhältnis		max. 200	100	210	–
Weinsäure	g/l		n.n.		
Glucose	g/l	–	3	12	8
Fructose	g/l	–	3	11	7,5
Glucose-Fructose-Verhältnis		–	0,95	1,3	1,1
Saccharose	g/l	–	0	6,5	2
Reduktionsfreier Extrakt		–	65	82	72
Asche	g/l	–	2,3	4,3	3,0
Alkalitätszahl		min. 11	11	14,5	13
Kalium (K)	mg/l	min. 1200	1100	1800	1400
in % der Asche		–	42	50	46
Kalium-Magnesium-Verhältnis		–	13	22	17
Natrium (Na)	mg/l	max. 30	–	–	–
Magnesium (Mg)	mg/l	–	70	120	85
Calcium (Ca)	mg/l	max. 130	45	160	95
Chlorid (Cl)	mg/l	max. 60	–	–	–
Nitrat (NO <sub>3</sub> )	mg/l	max. 10	–	–	–
Phosphat (PO <sub>4</sub> )	mg/l	min. 270	250	450	320
in % der Asche		–	8	14	11
Sulfat (SO <sub>4</sub> )	mg/l	max. 100	–	–	–
Formolzahl					
(ml 0,1 mol NaOH/100 ml)		min. 14	13	26	17
Prolin		–	100	800	–
L-Ascorbinsäure	mg/l	min. 200	–	–	350
Flavonoidglycoside (n. Davis)					
ber. als Hesperidin	mg/l	max. 1200	400	1500	1000
Wasserlösliche Pektine					
ber. als Galacturonsäureanhydrid	mg/l	max. 500	–	700	350

Alle Werte beziehen sich auf eine relative Dichte 20°/20°C von 1,035

kungsbreite mit einem mittleren Wert über 4 g/l. Hingegen werden 4 g/l von Säften aus dem Mittelmeerraum praktisch nicht überschritten. Die mittleren Gehalte liegen hier um 2 g/l. Im Einzelfall kann in italienischen, spanischen und israelischen Zitronensäften die untere Schwankungsbreite knapp unterschritten werden. Werte unter 1 g/l können auch durch einen mikrobiologischen Abbau bedingt sein.

## 5. Mineralstoffe

### 5.1 Asche

Der Wert wird u.a. durch die Verfahrenstechnik beeinflusst. Herkunftsbedingte Besonderheiten sind beim Aschegehalt nicht vorhanden. Abweichungen von der angegebenen Schwankungsbreite wurden nicht festgestellt. Bei hohen Gehalten und gleichzeitig niedrigem prozentualen Kaliumgehalt in der Asche ist auf eine mögliche Schwefelung zu prüfen (vergl. Alkalitätszahl und Sulfat).

### 5.2 Alkalitätszahl

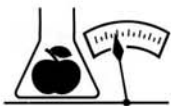
In Säften mit Werten unter 11 sind die Anionen-, bei Werten über 14 die Kationenkonzentrationen kritisch zu überprüfen. Eine starke Schwefelung kann ein Absinken der Alkalitätszahl unter 11 bewirken.

### 5.3 Kalium

Die Kaliumkonzentration korreliert mit dem Aschegehalt. Zwischen den Säften unterschiedlicher Herkunftsländer sind keine wesentlichen differierenden Konzentrationen erkennbar. Überschreitungen der oberen Schwankungsbreite konnten nicht festgestellt werden. Vereinzelt sind geringfügige Unterschreitungen des Minimalgehaltes bei italienischen Säften festzustellen.

### 5.4 Natrium

Werte über 30 mg/l können Anzeichen für eine nicht ordnungsgemäße Herstellung oder unzulässige Behandlung sein. Durch bestimmte



technologische Herstellungsweisen bei der vorhergehenden Schalenölgewinnung kann der Gehalt bis max. 40 mg/l ansteigen.

### 5.5 Calcium

Der Calciumgehalt wird stark von der Textur der Früchte und der Technologie beeinflusst. Zusätze von pulp-wash und/oder Schalenbestandteilen bzw. -extrakten führen bei gleichzeitigem Ansteigen der Flavonoidglykoside nach Davis (Hesperidin) und wasserlöslichen Pektinstoffen zu einer Erhöhung der Calciumkonzentration. Hingegen sind in Säften aus dem Mittelmeerraum erhöhte Gehalte, die vereinzelt auch über dem angegebenen Maximalwert liegen, als technologisch bedingt zu bewerten. Werte unter 50 mg/l Calcium sind äußerst selten und bereits kritisch zu bewerten.

### 5.6 Magnesium

Eine sorten- und herkunftsbedingte Abhängigkeit ist nicht erkennbar. Die untere Schwankungsbreite von 70 mg/l kann nur in besonderen Fällen geringfügig unterschritten werden.

### 5.7 Phosphat

Überschreitungen der oberen Schwankungsbreite sind nicht beobachtet worden. Geringfügige Unterschreitungen des Minimalwertes sind möglich. Deutlich erkennbare herkunftsbedingte Unterschiede im Phosphatgehalt bestehen nicht, allerdings tendieren italienische Säfte im Mittel zu geringeren Werten. Ebenfalls weitgehend herkunftsunabhängig ist der prozentuale Anteil von Phosphat zur Asche, wobei auch hier italienische Säfte minimal geringere Anteile aufweisen. Prozentuale Gehalte geringfügig über 14 sind vereinzelt in südamerikanischen Säften, Werte unter 8 dagegen nicht festzustellen.

### 5.8 Sulfat

Eine Überschreitung des Richtwertes ist bei stark geschwefelten Säften möglich.

### 5.9 Nitrat

Zitronen nehmen praktisch keine Nitrate auf; bei der Herstellung von Zitronensaft und aufgrund der Technologie ist keine Nitrataufnahme möglich. Deshalb ist in Zitronensäften ein Nitratgehalt unter 5 mg/l zu erwarten. Bei Konzentratauflösung sind Gehalte über 10 mg/l ein Anzeichen für die Verwendung von nicht geeignetem Wasser.

### 5.10 Chlorid

Südamerikanische Säfte sind chloridarm, Werte über 30 mg/l sind äußerst selten. In Säften des Mittelmeerraumes liegt der Chloridgehalt in der Regel über 30 mg/l, wobei der Richtwert teilweise überschritten werden kann.

### 6. Formolzahl

In industriell hergestellten Säften ist ein Abweichen von den Grenzbereichen der Schwankungsbreite praktisch nicht festgestellt worden. Nur selten wird der Richtwert unterschritten.

### 6.1 Prolin

Die Prolinkonzentration ist ausgeprägt herkunftsabhängig. Die Angabe eines mittleren Wertes ist nicht zu vertreten. Südamerikanische Säfte weisen die geringsten Prolinwerte auf, die im Einzelfall sogar unter 100 mg/l absinken können. Beispielsweise liegt das Mittel bei südamerikanischen Säften um 200 mg/l mit Werten selten über 300 mg/l, wohingegen sich für Säfte aus mediterranen Gebieten ein mittlerer Wert um etwa 550 mg/l ergibt, mit Werten, die nur im Ausnahmefall 350 mg/l unterschreiten. Vereinzelt sind bei Säften aus dem Mittelmeerraum Werte über 800 mg/l beobachtet worden.

### 6.2 Aminosäuren/Ammoniak

Die Verteilung der einzelnen Aminosäuren wird mit Ausnahme des Prolins weder von Sorten noch Herkunft der Früchte wesentlich beeinflusst. Bei italienischen Säften kann eine gewisse Tendenz zum unteren Bereich der Schwankungsbreite bei Asparaginsäure und  $\gamma$ -Aminobuttersäure erkannt werden, wobei die Glutaminsäurekonzentrationen im oberen Bereich der Schwankungsbreite liegen. Unter-

Tab. 2: Weiterführende chemische Analyse zu Zitronensaft.

	Schwankungsbreite von	bis	Mittlerer Wert
1. Freie Aminosäuren, mmol/l			
Asparaginsäure	2,3	6,0	4,4
Threonin	0,08	0,25	0,12
Serin	1,3	3,5	2,4
Asparagin	1,0	4,5	2,2
Glutaminsäure	1,1	2,7	1,90
Glutamin	n.n.	0,3	–
Prolin	0,9	7,0	–
Glycin	0,09	0,3	0,15
Alanin	0,9	2,9	1,7
Valin	0,07	0,3	0,17
Methionin	Spuren	0,03	–
Isoleucin	0,02	0,08	0,05
Leucin	0,02	0,08	0,06
Tyrosin	Spuren	0,04	–
Phenylalanin	0,05	0,25	0,1
$\gamma$ -Aminobuttersäure	0,6	1,8	1,1
Ornithin	Spuren	0,04	–
Lysin	0,03	0,15	0,07
Histidin	Spuren	0,07	–
Arginin	Spuren	0,6	0,3
2. Ammoniak			
Ethanolamin	–	6,0	–
	–	0,5	–

Alle Werte bezogen auf eine relative Dichte 20°/20°C von 1,035

schreitungen des Minimalwertes für Asparaginsäure sind nicht festgestellt worden, Werte im oberen Bereich und geringfügig darüber sind insbesondere bei Limettensäften zu beobachten. Vereinzelt sind minimale Überschreitungen der oberen Schwankungsbreite bei Serin, Alanin und  $\gamma$ -Aminobuttersäure möglich. In Säften aus überreifen Früchten liegt der  $\gamma$ -Aminobuttersäure- und Ammoniakgehalt im oberen Bereich der Schwankungsbreite. Überhöhte Arginingehalte sind Hinweise auf die Mitverwendung von Säften aus anderen Citrusarten.

### 7. Flavonoidglycoside (berechnet als Hesperidin) nach Davis

Der Gehalt wird stark von der Textur der Früchte und der Technologie beeinflusst. Zusätze von pulp-wash und/oder Schalenbestandteilen und -extrakten erhöhen den Wert. Während in südamerikanischen Säften die Gehalte kaum über dem Richtwert liegen, kann dieser bei Säften aus dem Mittelmeerraum überschritten werden. Unterschreitungen des Minimalwertes der Schwankungsbreite treten nicht auf. Der mit dem Verfahren der Hochdruckflüssigkeitschromatographie ermittelte "echte" Hesperidingehalt ist kleiner als der "Davis-Wert" und bewegt sich etwa in einem Bereich von 250 bis 900 mg/l. Werte über 10 mg/l Naringin sind Hinweise auf die Mitverwendung von Bestandteilen anderer Citrusarten (z.B. Bergamotte, Grapefruit).

### 8. Pektinstoffe

Der Gehalt der Pektinstoffe (wasserlöslich, oxalatlöslich, alkalilöslich) wird von der Textur der Früchte und der Technologie beeinflusst. Erhöhte Werte sind bei den wasserlöslichen Pektinstoffen, insbesondere in italienischen und israelischen Säften vorhanden. Der mittlere Wert liegt bei Säften aus dem Mittelmeerraum im Regelfall über dem anderer Herkunftsländer.

### 9. L-Ascorbinsäure

Der Gehalt ist stark abhängig von der Reife der Frucht, der Technologie der Saftgewinnung und insbesondere den Lagerbedingungen des Saftes. Gehalte unter 200 mg/l treten in einwandfrei hergestellten und gelagerten Säften nicht auf. Werte über 500 mg/l sind selten.

Redaktion: RA K. Sennewald, Verband der Deutschen Fruchtsaftindustrie, Bonn