

K.-P. Fischer-Ayloff-Cook, H.-J. Hofsommer

## Neue technologische Aspekte (II) – Entfärben und Entsäuern von Fruchtsäften

Adsorberharze • Adsorbtionsmittel • Entfärben • Entsäuern • Ionenaustauscher



H.-J. Hofsommer



K.-P. Fischer-Ayloff-Cook

### 1. Einleitung

Die Akzeptanz von Fruchtsäften durch den Verbraucher wird neben finanziellen Gesichtspunkten im wesentlichen durch die sensorischen Eigenschaften der Säfte geprägt. Die industrielle Gewinnung und Verarbeitung von Fruchtsäften kann Veränderungen von Produkteigenschaften mit sich bringen. Neben Aroma- und Geschmacksveränderungen sind viele Produkte auch sehr labil gegenüber Farbveränderungen. Die Ursache für diese Effekte ist nicht nur auf die verwendete Technologie, sondern auch häufig auf die eingesetzte Rohware zurückzuführen. In der Fruchtsafttechnologie sind daher eine Reihe von Technologien entwickelt worden, mit der diese Farbveränderungen „rückgängig“ gemacht werden können.

Andererseits bietet die Anwendung dieser Technologien die Möglichkeit, die Anforderungen spezieller Märkte erfüllen zu können, wie beispielsweise die sehr helle Farbe von Apfelsaftkonzentraten für den amerikanischen Markt oder aber auch die Entwicklung neuer Produkte zu unterstützen, wenn an die ganze Palette von sog. „Fruchtsüße“ gedacht wird.

In diesem Rahmen sind auch die Entwicklungen auf dem Gebiet der Entsäuerung von Fruchtsäften zu sehen, die über den Bereich der Stabilisierung von Traubensäften hinausgehen.

### 2. Entsäuerung von Fruchtsäften

Die klassischen Entsäuerungsverfahren wurden im Traubensaft, Wein und Sektbereich entwickelt und bis heute angewandt. Bei diesen Produkten kommt es in der Regel zur Bildung von Weinsteinkristallen, die in der Verbraucherbeurteilung eine Wertminderung darstellen.

Traubensäfte enthalten in der Regel nahezu äquimolare Mengen an Kalium und Weinsäure. Da Kaliumhydrogentartrat ein sehr schwer lösliches Salz ist, müssen Trauben-

säfte als gesättigte bzw. übersättigte Lösungen von diesem Salz der Weinsäure betrachtet werden.

Das Löslichkeitsverhalten von Weinstein wurde vielfach untersucht, wobei die wesentlichen Parameter die Gehalte an Weinsäure, Kalium, Äpfelsäure, Alkohol sowie die Temperatur sind (1,2,3). Es gibt eine Reihe von Löslichkeitskurven für Weinstein, die die Grundlage für Stabilisierungsmaßnahmen sein können. Die meisten der vorliegenden Arbeiten kommen aus dem Bereich der Weinwirtschaft und lassen sich zwar bedingt auf Traubensäfte anwenden jedoch versagen sie in der Regel bei der Herstellung von Konzentraten.

Im folgenden sind die Prinzipien zur Stabilisierung von Traubensäften, aber auch Möglichkeiten zur Entsäuerung anderer Fruchtsäfte zusammengestellt.

#### 2.1 Entsäuerung durch Zugabe von „kohlen-säurem Kalk“

Die Ausfällung von Weinstein durch Zugabe von Kalk ist die traditionelle Methode zur Stabilisierung von Traubensäften und Weinen. Das Calciumsalz der Weinsäure ist sehr schwer löslich, so daß es bei der Zugabe des „kohlen-säuren Kalkes“ zu einer spontanen Calciumtartratausscheidung kommt.

#### 2.2 Entsäuerung durch Anwendung von Kälte

Da Traubensäfte in Abhängigkeit von der Temperatur als mehr oder weniger gesättigte Lösungen an Kalium und Weinsäure vorliegen, nutzen eine ganze Reihe von Verfahren den physikalischen Vorgang der Absenkung der Löslichkeitsgrenze, um überschüssige Säure aus der Lösung in kristalliner Form auszuscheiden.

Die Kristallisation ist ein zweistufiger Vorgang, bei dem in einer ersten Phase zunächst Kristallkeime gebildet werden müssen, wobei hier die Kristallkeime eine kritische Größe überschreiten müssen, um stabil zu werden. Kristallkeime, die diese Größenord-

nung nicht erreichen, verschwinden wieder in der Lösung meist zugunsten anderer Kristallkeime. Der thermodynamisch wesentlich günstigere Zustand ist die zweite Phase, bei der aufgrund der rasch wachsenden Kristalloberfläche viele reaktive wachstumsfähige Positionen entstehen (4).

In der Regel können für Naturprodukte keine festen Löslichkeitsgrenzen angegeben werden, bei der eine spontane Kristallisation einsetzt, sondern es existiert ein metastabiler Zustand, in dem eine Kristallisation nur durch die Einwirkung äußerer Einflüsse, wie den Kontakt mit kalten Flächen, die Einwirkung von Ultraschall oder anderen Störgrößen verursacht werden. Erst bei einer großen Überschreitung der Löslichkeitsgrenze kommt es zu einer spontanen Kristallisation.

Das einfachste Verfahren ist die Kühlung des Saftes, wobei in Abhängigkeit von der Temperatur die Löslichkeitsgrenze soweit abgesenkt wird, daß eine Kristallisation einsetzt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß in der Regel sehr lange Verweilzeiten, bis zu mehreren Tagen, gewählt werden müssen, um sicherzustellen, daß eine Kristallisation eingeleitet wird. Inwieweit diese Kristallisation vollständig ist und zu stabilen Produkten führt, ist mit großen Unsicherheitsfaktoren verbunden (5) Es wurden eine Reihe von Verfahren erprobt, mit denen unter Ausnutzung der physikalischen Grundlagen versucht wurde, die Lösung in einen Zustand zu versetzen, in dem eine spontane Kristallisation einsetzt.

Durch die Anwendung der Gefrierkonzentrierung können die Konzentrationsverhältnisse - sowohl durch das Erreichen tiefer Temperaturen, als auch durch die Bildung von Eiskristallen, was eine zusätzliche Aufkonzentrierung der Lösung bedeutet, - so verändert werden, daß optimale Kristallisationsbedingungen entstehen. Dieses Verfahren ist jedoch aus energetischen Gründen und dem großen apparativen Aufwand nicht wirtschaftlich.

Für die Herstellung von weinsteinstabilen Traubensaftkonzentraten könnte dieses Verfahren jedoch interessant sein, da die Kristallisation des Kaliumhydrogentartrats und der Wasserentzug parallel durchgeführt werden und so die energetischen Kosten des Verfahrens nicht verloren sind.

#### 2.3 Entsäuerung durch Kontaktverfahren

Die Bildung von Kristallkeimen ist der limitierende Faktor für jede Kristallisation. Es wurden daher Verfahren entwickelt, bei denen dieser nur sehr schwer abschätzbare Abschnitt der Kristallkeimbildung ersetzt wird. Durch die Zugabe von Kristallen wird direkt die Kristallwachstumsphase eingeleitet. Um ein rasches Kristallwachstum zu erzeugen, werden

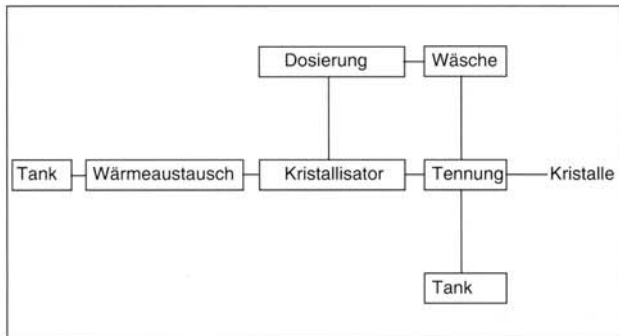


Abb. 1: Schematische Darstellung des Kontaktverfahrens

diese Impfkristalle in großem Überschuß zudosiert. Auch bei diesem Verfahren ist es erforderlich das Produkt so tief wie möglich abzukühlen, um so eine hohe Übersättigung des Saftes oder Weines zu erzielen (6).

Die wesentlichen Problempunkte solcher Anlagen liegen in der optimalen Aufbereitung der Impfkristalle, die so beschaffen sein müssen, daß eine große Zahl reaktiver Stellen auf der Kristalloberfläche bestehen, die eine Ablagerung der Ionen ermöglichen.

Die bei diesem Verfahren benötigten Reaktionszeiten liegen in der Regel im Stundenbereich, wobei mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmessung der Kristallisationsvorgang kontrolliert werden kann.

## 2.4 Entsäuerung durch Anwendung von Ionenaustauschern

Im Bereich der Weinsteinstabilisierung von Traubensäften und Weinen wurden schon sehr frühzeitig Ionenaustauscher eingesetzt, um die Löslichkeitsverhältnisse in der Lösung zu beeinflussen. Es wurden in der Regel Kationenaustauscher verwendet, mit denen vor allem Kalium aus dem System entfernt werden sollte.

Es wurde zwar versucht, durch eine entsprechende Wahl der Austauscherharze selektiv Kalium aus dem Lösungssystem zu entfernen, was jedoch nur bedingt möglich ist. Eine Entsäuerung des Produktes durch die Entfernung der Weinsäure erfolgt bei diesem Verfahren nicht. Die Anwendung dieses Verfahrens wurde jedoch Anfang der 70'er Jahre durch eine Veränderung der rechtlichen Situation eingestellt.

Mit der Entwicklung der sog. rektifizierten Traubensaftkonzentrate wurde jedoch der Einsatz von Ionenaustauscherverfahren mit bestimmten Einschränkungen wieder zugelassen. Zwar wird für diese Produkte zunächst die Entsäuerung wieder auf chemischem Weg, also durch die Zugabe von kohlenstoffsaurem Kalk, durchgeführt, um jedoch die EG-Normen für RTK zu erreichen, mußte ein Ionenaustauscherverfahren in den Prozeß integriert werden (7).

Es ist jedoch möglich auf den Verfahrensschritt chemische Säurefällung zu verzichten und die Kapazität des Ionenaustauschers entsprechend größer zu dimensionieren. Zur Entfernung der Säure werden schwachbasische Anionenaustauscher eingesetzt, bei

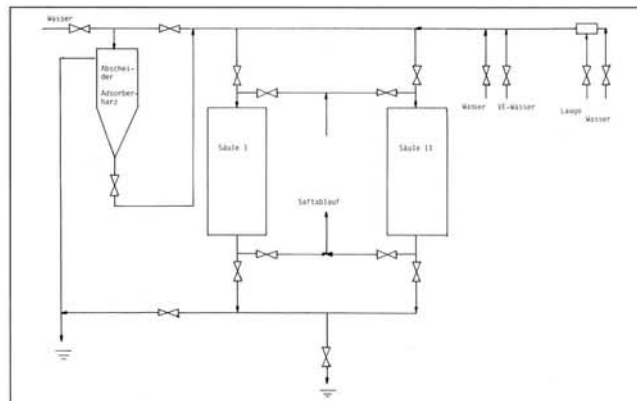


Abb. 2: Verfahrensschema Austausch / Adsorbentechnologie

denen ein Austausch der Säurerest-Ionen gegen  $\text{OH}^-$ -Ionen erfolgt. Die freien  $\text{OH}^-$ -Ionen reagieren mit den  $\text{H}^+$ -Ionen zu Wasser. Mit diesen Austauscherharzen werden überwiegend die schwachen Säuren aus den Säften entfernt. Eine partielle Entsäuerung ist mit Ionenaustauscherverfahren nicht möglich. Der Saft wird nahezu vollständig entsäuert, bis die Beladungsgrenze des Harzes erreicht ist. Es besteht jedoch die Möglichkeit, durch eine Bypass-Schaltung nur eine Teilmenge des Saftes zu entsäuern und so die gewünschte Säurekonzentration einzustellen. Ionenaustauscherverfahren werden in der Regel diskontinuierlich in Säulenverfahren durchgeführt. Nach der Beladung des Ionenaustauschers muß daher eine Regenerierungsphase erfolgen, die in der Regel aus mehreren Teilschritten besteht.

Um die Verluste klein zu halten, muß zunächst der in der Säule befindliche Saft mit Wasser verdrängt werden. Anschließend erfolgt bei Anionenaustauschern eine Regenerierung mit Lauge, wobei meist Natronlauge verwendet wird. Anschließend erfolgt die Spülung des Austauschers mit Wasser.

Häufig wird in der Waschphase ein Flow-Umkehrverfahren eingesetzt, um Ablagerung auf dem Säulenmaterial zu vermeiden. Dieses Rückspülen hat darüber hinaus die Wirkung, daß Abrieb des Austauschermaterials aus der Säule ausgetragen wird und daß der Strömungswiderstand im Austauscherbett herabgesetzt wird.

Für eine kontinuierlich Betriebsweise ist es somit erforderlich mit zwei unabhängig betriebbaren Austauschersäulen wechselweise zu arbeiten. Die Anlage ist so zu konzipieren, daß die Dauer des gesamte Regenerierungszyklus kleiner ist, als die Beladung des Austauschermaterials während der Produktfahrt.

Diese Arbeitsweise erfordert einen relativ hohen Aufwand an Prozeßsteuerung, wobei die erforderliche Austauscherharzmenge relativ niedrig ist. Alternativ hierzu werden auch Verfahren eingesetzt, die mit sehr großen Harzmengen arbeiten, um beispielsweise eine Arbeitsschicht ohne Regenerierung des Austauschermaterials bestreiten zu können und anschließend die Regenerierung durchzuführen. Die Wahl des Verfahrens hängt somit von kalkulatorischen Überlegungen ab.

## 3. Entfärbung von Fruchtsäften

Bei der Entfärbung von Fruchtsäften müssen farbgebende Komponenten möglichst selektiv entfernt werden, ohne die Inhaltsstoffzusammensetzung des Produktes zu verändern. Je nach Produkt können diese Komponenten sehr unterschiedlich sein. Bei Apfelsäften wird man in der Regel die Braunfärbung durch die Entfernung von Polyphenolen mit der gesamten dazugehörigen Matrix aus Kondensationsprodukten beeinflussen (8). Bei Orangensäften, die aus pigmentierten Orangen hergestellt sind, ist dagegen die rötliche Färbung, die u.a. auch durch Anthocyane verursacht werden, interessant.

Zur Entfärbung werden die Adsorbenseigenschaften bestimmter Stoffe genutzt, die unerwünschte Stoffe an an der Oberfläche des Adsorbentmaterials binden und so aus dem Saft entfernen. Adsorbentien sind poröse Körper, die eine sehr große spezifische Oberfläche aufweisen. Je nach Material unterscheiden sich Adsorbent durch die Korngröße, die Porosität und die zur Verfügung stehenden Adsorbentkräfte.

Adsorbentive Bindungen sind sehr labil und werden durch van der Waalskräfte verursacht. Diese Kräfte sind sehr niedrig und in hohem Maß von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur sind adsorbentive Vorgänge erschwert, was sich auf die größere Beweglichkeit und damit höhere kinetische Energie der Moleküle zurückführen läßt. Eine Entfärbung ist demzufolge bei niedrigen Temperaturen effektiver.

### 3.1 Aktivkohle

Das am häufigsten eingesetzte und als Kellerbehandlungsmittel zugelassene Adsorbentmittel ist die Aktivkohle. Es gibt sie in mehreren Modifikationen, die sich makroskopisch durch unterschiedliche Körnungen, von feingepulvert bis grob gekörnt, unterscheiden.

Die Aktivkohlebehandlung wird meist im Batchverfahren durchgeführt, wo nach der Dosierung und einer intensiven Durchmischung eine Abtrennung der „beladenen“ Aktivkohle durch Absetzen und anschließende Filtration erfolgt.

Die Intensität der Entfärbung wird durch die zugesetzte Menge an Aktivkohle bestimmt, wobei die Behandlung in blanken oder gut vorgeklärten Säften durchgeführt werden sollte.

### 3.2 PVPP (Polyvinylpolypyrrolidon)

PVPP wird zur Stabilisierung und Entfärbung von blanken Fruchtsäften bzw. Halbkonzentraten eingesetzt und ist ein wirksames Mittel um Nachtrübungen zu vermeiden. Der Vorteil gegenüber einer Aktivkohlebehandlung liegt in der Regenerierbarkeit von PVPP. Für kleinere Chargen ist zwar die Anwendung von nicht regenerierbarem PVPP denkbar, jedoch ist die Verwendung von regenerierbarem PVPP aus wirtschaftlicher Sicht, trotz evtl. höherer Investitionskosten, zu empfehlen.

Das Verfahren kann wie bei der Aktivkohle sowohl im Batchverfahren als auch mit einer kontinuierlichen Dosierung durchgeführt werden, wobei zur Abtrennung des PVPP's Anschwemmfilter verwendet werden können (9). Wie bei der Aktivkohle ist die Entfärbungsleistung von der PVPP-Dosiermenge abhängig, wobei schon mit Dosagen unter 50 g/hl die Konzentration an phenolischen Verbindungen halbiert werden kann. In diesem Dosierungsbereich ist jedoch nur mit einer beschränkten entfärbenden Wirkung zu rechnen. Zur Entfärbung müssen deutlich höhere Mengen eingesetzt werden, die bei 200 bis 300 g/hl liegen, wo auch die Grenzen des Verfahrens mit einer 60-70 %-igen Reduzierung der Farbe anzusiedeln sind. Die Regenerierung des PVPP erfolgt mit Lauge, wobei sich eine Neutralisation mit Säure anschließt.

### 3.3 Adsorberharze auf Polystyrolbasis

Adsorberharze bieten sehr hohe Beladungsdichten und sind daher hervorragend zur Entfärbung von Fruchtsäften geeignet. Die häufigste Anwendung dieser Technologie ist bei der Herstellung von rektifizierten Konzentraten zu finden. Der Einsatz dieser Adsorbentien gewährleistet eine annähernd vollständige Entfärbung der Fruchtsäfte, wenn die üblichen Säulenverfahren angewendet werden.

In der Abb. 2 ist der schematische Aufbau einer semikontinuierlichen Entfärbungsanlage dargestellt. Die Anlage zeichnet sich durch die beiden wechselweise zu betreibenden Säulen aus. Der Betrieb der Anlage und die Regenerierungsmechanismen entsprechen dem im Abschnitt 2.4 besprochenen Schema, wobei zur Regenerierung Natronlauge eingesetzt wird.

Die Kapazität einer solchen Anlage hängt selbstverständlich von dem zu entfärbenden

Saft und dem zu erreichenden Entfärbungsgrad ab. Für rektifizierten Traubensaft gilt als Grenzwert eine Extinktion von 0,1 bei einer Wellenlänge von 425 nm, daneben gibt es jedoch für teilentfärbte Säfte, hier müssen vor allem Apfel- und Birnensäfte genannt werden, andere Normen, wie beispielsweise die „Honey-Scale“ mit den Bezeichnungen Extra White oder Water White. Die Beladungsgrenzen dieser Harze liegt deutlich über der zehnfachen Saftmenge des Harzvolumens, um die genannten Standards zu erreichen. Auch bei diesem Verfahren erfolgt bis zum Erreichen der Beladungsgrenze des Adsorbentmaterials eine vollständige Entfärbung des Saftes, so daß gegebenenfalls durch Vermischung mit dem Ausgangssaft die gewünschte Farbqualität eingestellt werden kann.

Die Entfärbung von blanken Fruchtsäften kann auch bei höheren Zuckerkonzentrationen erfolgen, wobei der begrenzende Faktor die Strömungs- und Druckverhältnisse in der Anlage sind. Es muß jedoch deutlich gesagt werden, daß die Kapazität der Anlage hierdurch nicht verändert wird, da mit der Zuckerkonzentration auch die Konzentration der adsorbierbaren Substanzen anwächst. Diese Verfahrensweise kann jedoch interessant sein, wenn eine Entfärbungseinrichtung in bestehende Produktionsanlagen integriert werden soll.

Auch im Bereich von Citrussäften können Anlagen zur Entfärbung Anwendung finden. Insbesondere in Gebieten, in denen eine Trennung von pigmentierten Orangen oder Blutorangen und Blond-Orangen, aufgrund der traditionell gewachsenen Anbaubedingungen, nicht durchgeführt werden kann, ist die Entfernung von Anthocyanen aus dem Saft von Interesse. Diese Anthocyane führen bei einer thermischen Belastung, wie sie bei der Pasteurisierung oder beim Konzentrieren der Säfte auftritt, zu einer Braunfärbung der Konzentrate (9,10). Die technische Ausführung von Entfärbungsanlagen ist identisch zu den in dieser Artikelserie (12) behandelten Entbitterungsanlagen. Der wesentliche Unterschied liegt in der Wahl des für diese Problemstellung am besten geeigneten Adsorbentmaterials.

Wie bei Anlagen zur Entbitterung müssen auch hier Säfte in ihrem Pulpegehalt so weit wie möglich reduziert werden – möglichst unter 1 % – um die Bildung eines „Filterkuchens“ auf der Oberfläche des Adsorberbettes oder ein Verstopfen der Mikrokanäle zwischen dem Adsorbentmaterial zu vermeiden. Daher kommt der Regenerierungstechnik besondere Bedeutung zu. Neben der Auflockerung des Adsorberbettes durch Strömungsumkehr werden auch Verfahren angewendet, bei denen das gesamte Adsorbentmaterial aus der Säule ausgetragen und nach der Regenerierung neu eingebracht wird.

Dadurch wird gewährleistet, daß auch langfristig keine Verschlechterung des Strömungsverhaltens im Adsorberbett auftritt.

### Zusammenfassung

Die technologische Behandlung von Fruchtsäften wird zunehmend aufwendiger und neue Verfahren erbringen neue Möglichkeiten, die Eigenschaften von Fruchtsäften so zu verändern, daß sie den Erwartungen des Verbrauchers mehr entsprechen. Es wurden eine Reihe von technischen Möglichkeiten im Bereich Entfärbung und Entsäuerung vorgestellt, die jedoch unter rechtlichen Aspekten noch nicht als vollständig geklärt gelten können. In einer der nächsten Folgen dieser Artikelserie werden wir näher darauf eingehen.

### Résumé

Le traitement technologique des jus de fruits devient de plus en plus coûteux et des procédés nouveaux offrent de nouvelles possibilités pour la modification des jus telle qu'elle répond aux attentes du consommateur. Dans le domaine de la décoloration et la désacidification, un grand nombre de possibilités techniques a été présenté, pourtant, sous l'aspect juridique elles ne peuvent pas être considérées en tant que réglées entièrement. Dans une des prochaines continuations, ce sujet sera traité en plus de détails.

### Literatur:

- Müller-Späh H.: Weinstabilisierung; Die Weinwirtschaft 23 (1980), Sonderdruck.
- List D., E.Roth: Die Weinsteinlöslichkeit und ihre Einflußfaktoren in entsäuerten und nicht entsäuerten Traubensaftkonzentraten; Flüssiges Obst
- Binnig R.: Die Beurteilung der Weinstabilität; Berechnungsgrundlagen; Weinwirtschaft 36/37 (1975), 1062
- H.J. Biegel, H.-J. Hofsommer, K.-P. Fischer-Ayloff-Cook, K.-J. Balcke: Kristalline Ausscheidungen in gefrorenen Orangensaftkonzentraten; Flüssiges Obst 50 (1983), 97
- Rhein O.H.: Weinstabilisierung auf natürlichem Weg; Weinwirtschaft 19 (1977), Sonderdruck
- Bott E.W.: Neue Technologie der Weinstein stabilisierung erfolgreich im Einsatz; Sonderdruck Westfalen, Vortrag 1987
- Binnig R.: RTK = Rektifiziertes Traubenmostkonzentrat Herstellung, Anwendung, rechtliche Einordnung; Flüssiges Obst 54 (1987), 496
- Dietrich H., K. Wucherpfennig, G. Maier: Lassen sich Apfelsäfte mit Polyphenoloxidasen gegen Nachtrübungen stabilisieren; Flüssiges Obst 57 (1990), 68
- Vogt K.: Neue Möglichkeiten in der Aufarbeitung von trüben Apfelsaftkonzentraten - Ultrafiltration und PVPP-Stabilisierung/-Entfärbung; Flüssiges Obst 54 (1987), 425
- Johnson R.L., B.V. Chandler: Ion Exchange and Adsorbent Resins for Removal of Acids and Bitter Principles from Citrus Juices; J.Sci.Food Agric. 36 (1985), 480
- Ifuku Y., H. Madae S. Yamazaki: Recent Technology in the Japanese Citrus Processing Industry; Food Technol. 42 (1988), 105
- Hofsommer H.-J., K.-P. Fischer-Ayloff-Cook, H.-J. Radcke: Moderne Saftbehandlung - Zur Entbitterung von Citrussäften; Flüssiges Obst 58 (1991), 62.

Verfasser: Dr.-Ing. K.-P. Fischer-Ayloff-Cook, Dr.rer.nat. H.-J. Hofsommer; Gesellschaft für Lebensmittel-Forschung mbH, Landgrafenstr. 16, W-1000 Berlin 30

ef:23/04/91

**Für Ihren Terminkalender:**

**INTERVITIS/INTERFRUCTA 1992 vom 27. Mai bis 1. Juni 1992  
in Stuttgart auf dem Killesberg**