

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

# Rechnerische Ermittlung des Aschegehaltes in Fruchtsäften

• Aschegehalt • Kalium • Mineralstoffspektrum • Phosphat • RSK-Werte



K.-P. Fischer-Ayloff-Cook



H.-J. Hofsommer

## 1. Einleitung

Die Bestimmung der Asche gehört nach wie vor zum Routineuntersuchungsumfang von Fruchtsäften. Die Durchführung erfolgt nach der offiziellen IFU-Methode Nr. 9 (1), die jedoch einen erheblichen Zeit- und Arbeitsaufwand erfordert. In der Regel dauert die Bestimmung der Asche mindestens 2 Tage und kann so zum zeitlich limitierenden Faktor der Analytik werden.

Barna et al. (2) haben schon zu Beginn der 80er Jahre eine Berechnungsformel vorgestellt, mit der aus den Gehalten an Kalium, Magnesium, Natrium, Calcium und Phosphat die Berechnung der Asche möglich sein soll. Diese Formel wurde primär für den Weinsektor entwickelt, wobei die Gültigkeit auch für Fruchtsäfte, anhand einer größeren Anzahl von Proben, untersucht und bestätigt wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wird auf der Basis unseres Datenmaterials überprüft, inwieweit die „berechnete Asche“ als Ersatz für die offizielle Bestimmungsmethode dienen kann. Der wesentliche Punkt ist hierbei die Überprüfung der Richtigkeit einer solchen Formel sowie der Einfluß von Verfälschungen oder Manipulationen an der Mineralstoffzusammensetzung auf den errechnete Aschengehalt.

## 2. Innere Relationen im Mineralstoffspektrum von Fruchtsäften

Schon vielfach sind Zusammenhänge zwischen einzelnen Mineralstoffen und dem Aschegehalt beschrieben worden. In den RSK-Schwankungsbreiten für Fruchtsäfte sind diese Korrelationen für zahlreiche Fruchtsäfte als wissenschaftlich abgesicherter Kenntnisstand dokumentiert (3).

In der Tabelle 1 sind die prozentualen Gehalte von Kalium und Phosphat zur Asche für verschiedene Fruchtsäfte, die in den RSK-Werten aufgeführt sind, zusammengestellt. In der Tabelle 2 ist die Auswertung unseres eigenen Datenmaterials für diese Korrelationen angegeben. Die Schwankungsbreiten sowie die mittleren Werte sind weitgehend analog, wodurch die RSK-Werte erneut bestätigt werden.

Vergleicht man die aufgeführten Schwankungsbreiten zwischen den einzelnen Früchten, so wird deutlich, daß die Relationen bei

allen Früchten weitgehend gleich sind. Aufgrund dieser Tatsache ist die Möglichkeit der Erstellung einer Berechnungsformel für den Aschegehalt aus den einzelnen mineralischen Komponenten unter Einbeziehung der Relation von Kalium zu Phosphat sehr naheliegend.

Die für die Berechnung nach Barna et al. erforderlichen Bestimmungsmethoden gehören zum üblichen Analysenumfang von Fruchtsäften, so daß in der Regel keine zusätzlichen Analysen erforderlich sind, um den Aschegehalt zu berechnen.

Für die Anwendung der Berechnungsmethode ist somit die Bestimmung der Kationen Kalium, Magnesium, Calcium und Natrium notwendig, die mittels Atomabsorption nach der IFU-Methode Nr. 33 (1) ermittelt werden.

Für die Einbeziehung der Anionen in die Berechnung ist lediglich die Bestimmung des Gehaltes an Phosphat erforderlich, für die die IFU-Methode Nr. 50 (1) verwendet werden sollte.

Die Berechnungsmethode der Asche basiert auf dem in Standardwerken beschriebenen Chemismus, der bei der Veraschung von Fruchtsäften stattfindet. Die Berechnung erfolgt in zwei Teilschritten. Zunächst wird errechnet welche Menge an Kalium stöchiometrisch dem ermittelten Gehalt an Phosphat entspricht. In einem zweiten Schritt wird der überschüssige Kaliumgehalt, sowie die Gehalte der übrigen Ionen Calcium, Magnesium und Natrium als das jeweilige Carbonat berechnet. In der Abb. 1 ist die Berechnungsformel mit den erforderlichen stöchiometrischen Faktoren dargestellt, wobei sämtliche ermittelten Gehalte in mg/l eingesetzt werden müssen.

## 3. Vergleich von berechneter und analytisch bestimmter Asche

Zur Überprüfung der Richtigkeit und Anwendbarkeit der o.g. Formel ist es erforderlich, anhand einer großen Probenanzahl, einen Vergleich der analytisch bestimmten Asche mit der berechneten Asche durchzuführen.

Um einen aussagekräftigen Vergleich zu ermöglichen, wurde die Differenz zwischen der ermittelten und der berechneten Asche

### 1. Schritt: Ermittlung des überschüssigen Kaliums

$$\text{Delta Kalium} = [\text{Kalium} - (\text{Phosphat} \cdot 117,3/95)]$$

### 2. Schritt: Berechnung der Asche

Phosphat	*	212,3/95
+ Delta Kalium	*	138,2/78,2 (siehe Schritt 1)
+ Magnesium	*	84,3/24,3
+ Natrium	*	106/46
+ Calcium	*	100/40

Berechnete Asche (mg/l)

Abb. 1: Berechnungsformel zur Ermittlung des Aschegehaltes (2)

Fruchtsaft	Kalium i.d. Asche		Phosphat i.d. Asche	
	Min	Max	Min	Max
RSK-Schwankungsbreiten				
Aprikose	39	50	5,5	13
Birne	40	50	7	15
Grapefruit				<19
Himbeere	40	48	7	15
Orange	46	49		<13 (18) *
Sauerkirsche	42			
Schwarze Johannisbeere	42	48	8	15
Traube	>40			
Zitrone	42	48	8	14
Ananas	35	50	3	12

\* Ausnahme für israelische Orangensäfte

Tab. 1: Korrelationen im Mineralstoffspektrum von Fruchtsäften (RSK)

Fruchtsaft	%Kalium i.d. Asche			%Phosphat i.d. Asche		
	Min	Max	Mittel	Min	Max	Mittel
GfL-Schwankungsbreiten						
Apfel	45,2	49,9	47,7	5,6	12,6	8,7
Aprikose	44,5	50,2	48,0	7,3	8,1	7,8
Birne	44,1	51,7	47,3	8,7	12,2	10,8
Grapefruit	42,3	50,3	46,7	8,9	18,3	13,4
Himbeere	41,4	49,0	45,7	8,9	16,3	12,3
Maracuja	45,3	49,7	47,7	7,4	11,9	9,5
Orange	45,7	49,6	47,7	7,8	18,3	12,9
Sauerkirsche	42,1	50,2	46,8	8,8	16,3	12,2
Schwarze Johannisbeere	42,0	48,5	45,2	7,7	14,3	11,1
Traube	39,0	46,0	42,4	9,9	22,4	14,9
Zitrone	41,7	48,2	45,2	4,6	17,0	11,5
Ananas	38,3	50,1	44,9	4,3	12,4	7,5

Tab. 2: Korrelationen im Mineralstoffspektrum von Fruchtsäften (GfL)

gebildet und prozentual auf den ermittelten Aschegehalt bezogen. In der Tabelle 3 sind Ergebnisse der statistischen Auswertung aufgeführt. Neben der Probenanzahl wurde der Mittelwert und die Standardabweichung aufgeführt. Um diese statistischen Werte abzurunden wurden auch die maximalen Abweichungen aufgeführt, die als absolute Grenzwerte gesehen werden können.

Ferner wurde zwischen der berechneten und der analytisch ermittelten Asche eine lineare Regression durchgeführt. In Abb. 2 ist exemplarisch der funktionale Zusammenhang zwischen ermitteltem und berechnetem Aschegehalt für Johannisbeersäfte dargestellt und zeigt eine hervorragende Übereinstimmung der Wertepaare. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten zeigen, daß bei allen Fruchtarten ein statistisch hoch signifikanter linearer Zusammenhang zwischen den Wertepaaren besteht.

Als ein objektiver Maßstab zum Vergleich von berechneter zu analytisch bestimmter Asche kann die Vergleichbarkeit R, nach DIN ISO 5725, herangezogen werden. In der IFU-Methode Nr. 9 ist die Vergleichbarkeit konzentrationsabhängig angegeben:

Aschegehalte < 4 g/l      R = 0.12 g/l  
 Aschegehalte > 4 g/l      R = 0.29 g/l

Geht man von der Vergleichbarkeit R für die Aschebestimmung aus und bezieht diese auf realistische Aschegehalte, so sind prozentuale Abweichungen von 4 bis 8 % noch im Erwartungsbereich für die Genauigkeit der Aschebestimmung, wenn eine Probe in unterschiedlichen Labors untersucht wird. Dieser Maßstab ist auch für den rechnerisch ermittelten Aschegehalt im Vergleich zur ermittelten Asche anzulegen.

Die mittleren Differenzen zwischen der berechneten und der ermittelten Asche sind mit Ausnahme der Trauben-, Aprikosen- und Ananassäften unter 3.5 %. Unter Berücksichtigung der ermittelten Standardabweichungen und den in Tabelle 3 aufgeführten maximalen Differenzen sind die Unterschiede zwischen der berechneten Asche und der analytisch bestimmten Asche im Bereich der normalen Fehlergrenzen. Im Mittel liegen die Abweichungen bei 1.83 %, die, wenn man diesen Wert auf realistische Aschewerte bezieht, eine absolute Abweichung von 40 bis 80 mg/l Saft bedeuten. Bei einem Vergleich analytischer Ergebnisse zwischen unterschiedlichen Labors sind solche Abweichun-

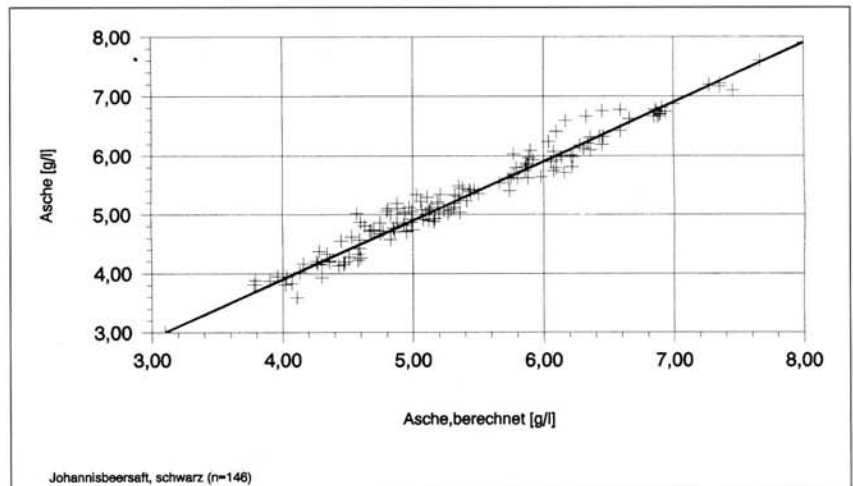


Abb. 2: Funktionaler Zusammenhang zwischen bestimmter und berechneter Asche

gen zu tolerieren. Selbstverständlich könnten die ermittelten Abweichungen als Korrekturfaktor in die Berechnungsformel einbezogen werden, jedoch erscheint uns dies nicht zwingend erforderlich, da die erwähnten absoluten Abweichungen sehr niedrig und damit vernachlässigbar sind.

Bei Ananas, Aprikose und Traube sind größere Differenzen zwischen berechneter und analytisch bestimmter Asche festzustellen, die sicherlich im Grenzbereich liegen. Während für Aprikose die Datenbasis noch zu klein ist, sind die Ursachen für die Abweichungen bei Ananas und Traube in der Anionenverteilung begründet. In Traubensäften können erhöhte Sulfatgehalte sowie in Ananassäften teilweise sehr hohe Konzentrationen an Nitrat und Chlorid festgestellt werden, die in der Berechnungsformel nicht berücksichtigt werden. In Tabelle 2 sind für diese Produkte auch die größten Schwankungsbreiten für die prozentualen Gehalte von Kalium und Phosphat in der Asche, bzw. sind keine Werte angegeben. Inwieweit bei diesen Produkten eine Korrektur der Berechnungsmethode vorgenommen werden sollte, müßte anhand einer größeren Datenbasis geprüft werden.

#### 4. Verhalten der Berechnungsformel bei Addition von Mineralstoffen

Ein wichtiger Aspekt für den Einsatz der Berechnungsmethode ist das Verhalten der Ergebnisse bei einer Veränderung der natür-

lichen Mineralstoffzusammensetzung. Dies kann durch den Zusatz von Konservierungsmitteln oder aber auch durch eine Manipulation des Produktes erfolgen.

In der Tabelle 4 sind als praxisnahe Beispiele die Auswirkungen von Zusätzen von Natriumbenzoat und von Tri-Kaliumcitrat auf die berechnete Asche dargestellt.

Für Zusätze von Natriumbenzoat liegen die Differenzen zwischen dem gemessenen und dem errechneten Aschegehalt in einem üblichen und akzeptablen Bereich. Im zweiten Beispiel wurde Tri-Kalium-Citrat gewählt, um eine möglichst große Menge an Kalium in das Produkt einzubringen und so eine große Veränderung der Mineralstoffzusammensetzung zu erreichen. Auch in diesem Beispiel zeigte sich, daß die Berechnungsformel diese „Störung“ zufriedenstellend erfassen kann.

Die Berechnungsformel ist in der Lage, Veränderungen an der Mineralstoffzusammensetzung in einem tolerierbaren Rahmen zu erfassen, wenn die zugesetzten Mineralstoffe als Rechenkomponente berücksichtigt werden, was beweist, daß die Berechnung die Vorgänge bei der Veraschung wiedergibt. Ein Erkennen von Manipulationen an inneren Relationen der Mineralstoffzusammensetzung, wie beispielsweise des prozentualen Anteils des Kaliums in der Asche, ist somit unter den genannten Bedingungen möglich.

Als Problemfall müssen jedoch Zusätze oder natürliche Gehalte an Mineralstoffen angesehen werden, die nicht in der Berech-

Säfte aus:	Anzahl der Proben	%Differenz Asche,berechnet-Asche			Korrelationskoeffizient
		Mittelwert	Stöbev	Maximum	
Birne	21	-0.59 %	2.62 %	4.74 %	0.98
Apfel	517	0.38 %	2.83 %	6.55 %	0.98
Orange	1520	1.31 %	2.96 %	8.35 %	0.97
Maracuja	24	-1.11 %	2.35 %	5.11 %	0.98
Aprikose	32	-5.44 %	3.15 %	10.65 %	0.98
Johannisbeere	146	2.41 %	2.41 %	8.17 %	0.99
Kirsche	23	1.91 %	2.55 %	7.22 %	0.99
Grapefruit	174	3.43 %	2.58 %	8.68 %	0.98
Ananas	102	7.73 %	3.94 %	15.58 %	0.99
Zitrone	93	3.03 %	2.71 %	8.09 %	0.99
Himbeere	27	3.35 %	2.60 %	8.12 %	1.00
Traube	99	5.60 %	5.21 %	22.20 %	
Gesamt	2778	1.83 %			

Tab. 3: Zusammenstellung des Verhältnisses von analytisch bestimmter Asche zu berechneter Asche für Fruchtsäfte

Produkt Zusatz	Zitronensaftkonzentrat Natriumbenzoat			
	Menge	Asche	Asche berechnet	Abweichung
--		17.62 g/kg	18.11 g/kg	2.8 %
0.5 g/kg		17.99 g/kg	18.59 g/kg	3.3 %
1.0 g/kg		18.42 g/kg	19.14 g/kg	3.7 %
Produkt Zusatz	Orangensaftkonzentrat Tri-Kalium-Citrat			
	Menge	Asche	Asche berechnet	Abweichung
--		24.05 g/kg	23.83 g/kg	- 0.1 %
5.0 g/kg		26.77 g/kg	27.17 g/kg	0.1 %
10.0 g/kg		29.38 g/kg	30.46 g/kg	0.4 %

Tab. 4: Verhalten der berechneten Asche durch Zusätze

nungsformel genannt sind. Hier ist an erster Stelle sicherlich Sulfat zu nennen, das in Traubensäften erhebliche Gehalte aufweisen kann.

Diese Auffälligkeit wurde auch von Barna et al. (2) erwähnt, die bei Sulfatgehalten bis zu 200 mg/l nur geringfügige Fehler angeben. Bei einem Einsatz der Berechnungsmethode bei Traubensäften ist daher die Ermittlung des Sulfatgehaltes, der ohnehin zur Standard-Analyse von Traubensäften gehört, erforderlich, um diese Fehlermöglichkeit zu erkennen.

## 5. Zusammenfassung

Auf der Basis der Kalium-, Natrium-, Calcium-, Magnesium- und Phosphatgehalte wird eine Formel zur Berechnung der Asche dargestellt. Anhand von 2660 unterschiedlichen Fruchtsäften wird ein Vergleich zwischen der analytisch ermittelten und der berechneten Asche durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die aufgetretenen Differenzen zwischen beiden Werten im Bereich der „Vergleichbarkeit“ liegt, die in der IFU-Methode Nr. 9 (Be-

stimmung der Asche) angegeben ist.

### Literatur

1. IFU Analysen-Methoden, Internationale Fruchtsaft-Union, CH-6300 Zug 2
2. Barna, J., F. Grill: Die Bestimmung der Aschengehalte von Weinen und Fruchtsäften aus deren Kalium-, Magnesium-, Natrium-, Calcium- und Phosphatgehalten Mitteilungen Klosterneuburg 30 (1980), 247
3. RSK-Werte - Die Gesamtdarstellung: VdF Verband der deutschen Fruchtsaftindustrie, 1987, Verlag Flüssiges Obst GmbH, Schönborn

Verfasser: Dr.-Ing. K.-P. Fischer-Ayloff-Cook und Dr.rer.nat. H.-J. Hofsommer, Gesellschaft für Lebensmittel-Forschung mbH, D-10787 Berlin