

Einfluss der Verarbeitung auf die Gehalte essentieller und toxischer Elemente in Fruchtsäften, Nektaren und Smoothies

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Hochschule Geisenheim Institut für Getränkforschung Analytik & Technologie pflanzl. Lebensmittel - Schwerpunkt Getränke Prof. Dr. Bianca May ¹ /Prof. Dr. Helmut Dietrich ² / Prof. Dr. Ralf Schweiggert ³
Industriegruppe:	Verband der deutschen Fruchtsaft-Industrie e.V. (VdF), Bonn Projektkoordinatorin: Sandra Döring Niederrhein-Gold Tersteegen GmbH & Co. KG, Moers
Laufzeit:	2017 - 2020
Zuwendungssumme:	€ 239.840,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Öffentlichkeitswirksame Diskussionen über Schwermetallgehalte in Getränken sind nicht neu, sondern begleiten die Getränkewirtschaft seit vielen Jahrzehnten. Vor allem die Toxizität vieler Schwermetalle ist Grundlage für die Einführung bzw. Anpassung von Grenzwerten, die aufgrund neuer Befunde oftmals stetig abgesenkt wurden und werden. Nicht zuletzt wegen dieser zunehmenden Diskussion über den Einfluss verschiedener Schwermetalle auf die Gesundheit ist es für die Hersteller wichtig, die Herkunftsquellen für Schwermetalle in Fruchtsäften einzugrenzen und Strategien zur Minimierung oder Vermeidung des Eintrags zu entwickeln. In einigen Ländern werden inzwischen für Fruchtsäfte, wie z. B. Apfelsaft, die gleichen strengen Grenzwerte wie für Trinkwasser gefordert. Teilweise würden in einzelnen Ländern dadurch nur noch 10 % der bisherigen Grenzwerte akzeptiert. Viele heute im Handel erhältliche Fruchtsäfte inklusive des bei deutschen Verbrauchern beliebtesten und zu meist in Deutschland hergestellten Fruchtsaftes, des Apfelsaftes, würden dann bestimmte, neu festgelegte Grenzwerte überschreiten.

Für eine derart massive Absenkung der Grenzwerte ist die wissenschaftliche Datenbasis zu natürlicherweise in Früchten vorkommenden Elementgehalten sowie zu technologisch vermeidbaren und unvermeidbaren Einträgen jedoch bislang äußerst unzureichend. Die in der Literatur und in Ernährungstabellen genannten Mengenangaben sind teilweise nicht mehr aktuell, da heute oftmals andere Rohwaren und Sorten mit geänderter regionaler Herkunft sowie modernere getränketechnologische Verfahren verwendet werden. Letztere Verfahren haben Einfluss auf den Transfer der chemischen Elemente von der Frucht in den Fruchtsaft und damit auch auf die Beurteilung dieser Produkte. Die Klärung von Fruchtsäften beispielsweise kann zu einer Abnahme von Schwermetallen führen, aber auch zu einer Kontamination mit unerwünschten, aus Hilfsstoffen freigesetzten Elementen, wie z. B. Arsen und Blei. Da neuere und umfassende Untersuchungen zu diesem Thema nicht vorliegen, ist es angesichts der internationalen Bestrebungen, die Grenzwerte zum Teil drastisch zu senken, notwendig, Rohwaren und technologische Verfahren neu zu beurteilen. Aus ernährungsphysiologischer Sicht ist der

Transfer von Mineralstoffen und essentiellen Spurenelementen von großer Bedeutung, während der Eintrag von Schadelementen durch die Verarbeitung und die verwendeten Prozesshilfsstoffe minimiert werden muss.

Ziele des Forschungsvorhabens waren vor diesem Hintergrund:

- eine Beurteilung der gegenwärtigen Analytik für Früchte, Fruchtsäfte und Prozesshilfsmittel,
- ein Monitoring der Rohwarenbelastung sowie die Bestimmung von Transferfaktoren und der Verteilung von Mineralstoffen, Spurenelementen und Schwermetallen zwischen Frucht, Saft und Trester,
- die Durchführung von analytisch begleiteten, praxisnahen Verarbeitungsstudien zur Identifizierung der für den Eintrag und Abreicherung verantwortlichen Prozessschritte,
- die Untersuchung des Einflusses von Klärungsmaßnahmen (Schönungen und Filtration) zur Herstellung klarer Fruchtsäfte unter Berücksichtigung neuer Technologien und neu zugelassener Hilfsstoffe sowie
- die Untersuchung von Ganzfruchtprodukten, wie Fruchtmarmelade, und daraus hergestellten Smoothies.

Forschungsergebnis:

Die im Rahmen des Projekts entwickelte, auf ICP-MS basierende Multielementmethode war hinsichtlich des Elementspektrums (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, U, V, und Zn) der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) und der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) in der Bandbreite der erfassbaren Analyten bei Weitem überlegen. Die mit einer optimierten ICP-MS-Methode untersuchten Rohwaren (Apfel, Traube, Ananas, Birne, Sauerkirsche und Beerenobst, wie Erdbeere, Heidelbeere, Himbeere, Schwarze Johannisbeere) unterschieden sich deutlich hinsichtlich ihrer Elementgehalte. Vergleichsweise geringe Gehalte vieler Mineralstoffe, Spurenelemente und Schwermetalle waren dabei zumeist in größeren Früchten, wie Äpfeln, zu finden, während das oftmals kleinfruchtigere Beerenobst signifikant höhere Gehalte aufwies. Die Konzentrationen der ernährungsphysiologisch wertvollen Ele-

mente K, Mg, Ca, Fe und Zn betragen im Beerenobst im Median 1,9 g/kg, 139 mg/kg, 280 mg/kg, 4,4 mg/kg, 2,0 mg/kg, während Äpfel im Median 1,1 g/kg, 52 mg/kg, 48 mg/kg, 1,3 mg/kg bzw. 0,2 mg/kg aufwiesen.

Die Transferraten der verschiedenen Elemente waren zum Teil rohwarenspezifisch. Kalium wies dabei den höchsten Transfer in die Saftphase auf. So erfolgte beim Entsaften lediglich eine Abreicherung auf 87 % (Apfel) bzw. 91 % (Johannisbeere) des in der Frucht vorhandenen Ausgangsgehalts. Während der Transfer von Magnesium von den Äpfeln in den trüben Apfelsaft signifikant höher war als bei Schwarzen Johannisbeeren (77 bzw. 53 %), wies Eisen bei Äpfeln einen signifikant geringeren Transfer auf als bei Johannisbeeren (34 bzw. 66 %).

Die toxikologisch unerwünschten Elemente waren ebenfalls zumeist in Beerenobst und kleinen Früchten (z.B. Sauerkirschen) höher als in den anderen untersuchten Rohwaren. Während 97 % der großen Früchte (Apfel, Birne, Ananas) Bleigehalte kleiner 10 µg/kg aufwiesen, waren die Bleigehalte kleiner Früchte und Beerenobst 80 % kleiner 10 µg/kg und 98 % kleiner 30 µg/kg. Ähnliches galt für Arsen, wofür Gehalte von bis zu 24 µg/kg in Heidelbeeren gefunden wurden. In Abhängigkeit der Rohware betrug der Transfer von Arsen beim Entsaften in die Trübsaftphase zwischen 51 bis 73 %. Generell waren die Transferraten der klassischen Kontaminanten (z. B. Pb) bei Verarbeitungen im Technikumsmaßstab jedoch nur bedingt ermittelbar, weil Kontaminationen zumeist nicht homogen über einen Gesamtbatch verteilt vorlagen. Die ermittelte Inhomogenität der Belastung stellt eine Herausforderung nicht nur für Hersteller und Untersuchungsämter dar, sondern auch für die Erstellung von Tabellenwerken.

Verschiedene Entsaftungssysteme (hydraulische Korbpresse, Dekanter) führten dabei hinsichtlich des Transfers der Elemente von der Frucht in den Saft zu keinem signifikanten Unterschied. Bei den an die Entsaftung anschließenden Verarbeitungsschritten hatten Schönungen und Filtrationen den wesentlichsten Einfluss auf das Elementprofil. Zunächst wurden die eingesetzten gängigsten Schönungs- und Filterhilfsmittel mittels an Fruchtsäften angelehnten Extraktionsmitteln (Citronensäure- bzw. Weinsäurelösung) um-

fassend extrahiert (bei Bentonit, Aktivkohle, Filterhilfsmittel) oder einem Totalaufschluss unterzogen (bei proteinbasierten Schönungsmitteln, Kieselso), um einen extrahierbaren, verfügbaren Gehalt bzw. Gesamtgehalt zu ermitteln. Dieser wurde dann dem tatsächlichen Eintrag gegenübergestellt, um die Prognostizierbarkeit des technologischen Eintrags abzuleiten. Bei den Schönungsmitteln Gelatine, Kieselso, Kartoffelprotein und Erbsenprotein erfolgte lediglich ein signifikanter Eintrag von Natrium, wobei sich die Schönungsmittelkombinationen deutlich hinsichtlich des Natriumeintrags unterschieden. Der Natriumeintrag war unabhängig vom zu schönenden Saft sowie proportional zur Dosage und dem Gesamtnatriumgehalt, so dass er sich bei Kenntnis der Dosage und des Gesamtgehalts zuverlässig prognostizieren lässt. Bei einer vergleichsweise hohen, jedoch auch praxisüblichen Dosage an Erbsenprotein (50 g/hL) und Kieselso (250 g/hL) betrug der Natriumeintrag im Labormaßstab 14 mg/kg. Sofern die Rohware eine erhöhte Natriumausgangskonzentration aufwies (20 % der Rohwaren hatten 5-16 mg/kg an Natrium) und die praxisübliche Verwendung von Bentonit einen zusätzlichen Eintrag lieferte (potentieller Natriumeintrag bei Dosage von 100 g/hL: Mischbentonit, ca. 6 mg; Calciumbentonit, 1 mg/kg), könnte der Grenzwert des Code of Practice des Europäischen Fruchtsaftverbandes (AIJN) von max. 30 mg/kg überschritten werden. Daher ist vor allem bei einer Schönungsmittelkombination von Erbsenprotein/Kieselso/Bentonit auf die Produktauswahl zu achten und eine überhöhte Dosage zu vermeiden.

Bekanntermaßen kann das Schönungshilfsmittel Bentonit neben Natrium unerwünschterweise auch Blei eintragen. Der tatsächliche Bleieintrag war aber zumeist geringer als der mittels der o. g. Extraktionsmitteln ermittelbare, extrahierbare Gehalt der Bentonite vermuten ließ. Zum Teil erfolgte sogar eine weitere Abnahme der Bleikonzentration bei der anschließenden Filtration, vor allem in Kombination mit Ultrafiltrationen, was vermutlich auf eine Bindung des Bleis an kolloidal vorliegende Stoffe, wie Pektin, und deren Abtrennung durch Ultrafiltration zurückzuführen ist.

Von großer Relevanz sind die Ergebnisse hinsichtlich des Metalleintrags durch Filterhilfsmittel. Zwar war bekannt, dass das Filterhilfsmittel Kieselgur das Element Arsen eintragen

kann, durch die im Projekt erfolgten Studien konnte aber auch der zusätzliche Eintrag weiterer Elemente aufgedeckt werden. Aus Kieselguren freigesetzte Elemente waren insbesondere Vanadium (bis zu 212 µg/kg), Molybdän (bis zu 29 µg/kg) und Titan (bis zu 64 µg/kg). Im Vergleich dazu betrug der Arsen eintrag lediglich maximal 8 µg/kg. Vor allem Vanadium lag in allen untersuchten Rohwaren in deutlich geringeren Konzentrationen vor (86 % der Rohwaren hatten weniger als 5 µg/kg an Vanadium). Die durchgeführten Filtrationsversuche zeigten zudem, dass der Eintrag der Elemente As, V, Mo und Ti (i) unabhängig vom zu filtrierenden Medium (Art des Safts bzw. Halbkonzentrats) war, (ii) stark mit der Dosage korrelierte und (iii) sehr gut anhand des extrahierbaren Gehalts der Filterhilfsmittel prognostizierbar war. Alternative Filterhilfsmittel, wie Perlite, Perlit-Cellulose-Mischprodukte und Cellulose, führten zu keinem signifikanten Eintrag der genannten Elemente. Die im Projekt erhaltenen Ergebnisse liefern damit umfassende und wesentliche Beiträge zur wissenschaftlichen Grundlage, aktuelle Rohwaren, auch hinsichtlich bisher wenig untersuchter Elemente, zu bewerten, den Transfer in die Saftphase abzuleiten sowie den Einfluss der verschiedenen Prozessschritte zu prognostizieren und zu steuern.

Wirtschaftliche Bedeutung:

In den letzten Jahren wurde von der nationalen und internationalen Presse häufiger negativ über Schwermetalle in Fruchtsäften berichtet, beispielsweise über das Vorkommen von Arsen und Blei in Apfelsaft, von Mangan in Ananassaft oder von Nickel und Aluminium in unterschiedlichsten Getränkeprodukten. Während Elemente, wie Kalium, Magnesium und Calcium, als positiv angesehen werden und die Transferrate dieser Elemente aus der Frucht in den Saft aus ernährungsphysiologischer Sicht möglichst hoch sein sollte, muss gleichzeitig der Eintrag von Schadelementen minimiert werden. Die im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Verarbeitungsstudien liefern eine Datenbasis für eine wissenschaftlich fundierte Diskussion zu technologisch vermeidbaren und unvermeidbaren Herkünften unerwünschter Elemente. Dies ist für eine Neubeurteilung von Grenzwerten unabdingbar, insbesondere da in einer Grenzwertdiskussion auch die zugelas-

senen, relevanten Hilfsstoffe der Getränkeindustrie berücksichtigt werden sollten. Dies ist deshalb von besonderer Relevanz, da in den letzten Jahren Schönungs- und Stabilisierungsverfahren aus wirtschaftlichen Gründen, aber auch aufgrund veränderter Verbrauchererwartungen umgestellt wurden. So wurde in etlichen Betrieben die Schönung mit Gelatine/Kieselöl durch gelatinefreie, dadurch z. B. „vegane“ Verfahren mit Aktivkohle bzw. Bentonit ersetzt, die aber das Risiko der Freisetzung von Schwermetallen bergen. Hinzu kommt der zunehmende Einsatz pflanzlicher Proteine (z. B. Erbsen- oder Kartoffelprotein), der seit 2014 erlaubt ist und zu verstärkten Natriumeinträgen in die Produkte führt. Mit den im Projekt erzielten Ergebnissen können diese Prozesshilfsmittel und einzelnen Prozessschritte hinsichtlich zahlreicher Elemente (z. B. As, Na, Al, Pb), einschließlich bisher wenig untersuchter Elemente (z. B. V, Mo, Ti) bewertet werden. Darüber hinaus zeigt das Projekt Steuerungsmöglichkeiten auf, um den Erhalt fruchteigener Mineralstoffe und Spurenelemente zu gewährleisten und den Eintrag unerwünschter Elemente zu minimieren. Die Ergebnisse des Vorhabens werden deshalb zu einer wissenschaftlich begründeten Grenzwertdebatte beitragen, um die ernährungsphysiologische Qualität von Fruchtsäften, Nektaren und Smoothies weiter zu erhöhen und die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Fruchtsaftindustrie in mehrfacher Weise zu unterstützen.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2020.
2. May, B., Dreifke, T., Patz, C.-D., Schütz, C. L., Dietrich, H. & Schweiggert, R.: Filterhilfsmittel – das Mittel der Wahl?

Technologisch bedingter Vanadiumeintrag bei der Getränkeherstellung. Lebensmittelchem. 74 (5), 142 (2020).

3. May, B., Dreifke, T., Patz, C.-D., Schütz, C. L., Dietrich, H. & Schweiggert, R.: Filter aid selection allows modulating the vanadium concentration in beverage. Food Chem. 300, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125168> (2019).

Der Schlussbericht ist für die interessierte Öffentlichkeit bei der Forschungsstelle abzurufen.

Weiteres Informationsmaterial:

Hochschule Geisenheim¹
Institut für Oenologie
Professur für Wein- und Getränkechemie
von-Lade-Straße 1
65366 Geisenheim
Tel.: +49 6722 502-766
Fax: +49 6722 502-310
E-Mail: bianca.may@hs-gm.de

Hochschule Geisenheim^{2,3}
Institut für Getränkeforschung
Analytik & Technologie pflanzl. Lebensmittel -
Schwerpunkt Getränke
von-Lade-Straße 1
65366 Geisenheim
Tel.: +49 6722 502-311
Fax: +49 6722 502-310
E-Mail: ralf.schweiggert@hs-gm.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben **AiF 19352 N** der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.