

ELEMENTGEHALTE NATURTRÜBER REINSORTIGER APFELSÄFTE

MANFRED SAGER¹⁾ UND MANFRED GÖSSINGER²⁾

¹⁾ Österreichische Agentur für Ernährungssicherheit (AGES), Institut für Lebensmittelsicherheit, Sonderuntersuchungen Elementanalytik
A-1220 Wien, Spargelfeldstraße 191
E-Mail: Manfred.Sager@ages.at

²⁾ Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
E-Mail: Manfred.Goessinger@weinobst.at

Während in Getränken die Analyse anorganischer Kationen mit modernen Multielementmethoden kaum mehr Probleme bereitet, kommt es beim oxidativen Aufschluss organischer Kolloide und Schwebstoffe häufig zur Verflüchtigung von Nichtmetallen. In dieser Arbeit wird ein universelles Aufschlussverfahren mit Salpetersäure unter Rückfluss vorgestellt, mit welchem in naturtrüben Apfelsäften sämtliche organischen Schwebstoffe oxidiert und auch die Anionen Selen, Schwefel, Jod und Arsen vollständig wiedererhalten werden konnten, was die Endbestimmung von Selen und Arsen mit Hydridmethoden ermöglicht. Die Methode wurde auf die Analyse von Element- und Spurenelementgehalten in elf verschiedenen naturtrüben rensortigen Apfelsäften aus der HBLA und BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg angewendet. Die Gehalte von Produkten aus dem gleichen Jahr und gleichen Boden unterschieden sich bis zu einem Faktor 2, die Niveaus an unerwünschten Spuren (z. B. Pb, Cd, Cr, Ni), aber auch an Selen, Arsen und Jod, waren sehr gering. Die Gehalte an Gesamt-P und Gesamt-S korrelierten signifikant. Im Vergleich mit entsprechenden Daten von Wein, Bier und Trinkwasser zeichnen sich Apfelsäfte durch ein höheres K/Na-Verhältnis und ein niedrigeres Ca/Mg-Verhältnis aus. Mit zwei Liter naturtrübem Apfelsaft wird die täglich empfohlene Aufnahme an K erreicht.

Schlagwörter: Apfelsaft, Jod, Selen, Spurenelemente, Aufschluss

Element contents of cloudy varietal apple juices. Whereas modern multi-element methods permit the analyses of inorganic cations in beverages without major problems, oxidative digestion of organic colloids and suspended matter frequently leads to losses of non-metallic constituents. In this paper, a universal digestion method using reflux with nitric acid is presented, which results in the oxidation of the entire suspension of organics, and enables the complete recovery of the anions selenium, sulfur, iodine, and arsenic, and finally permits the determination of selenium and arsenic by hydride methods. The method was applied to 11 different cloudy varietal apple juices, produced at the Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau Klosterneuburg (Austria). Products from the same year and the same soil showed up to 2-fold differences in element contents, the levels of unwanted traces (e. g. Pb, Cd, Cr, Ni), but also selenium, arsenic, and iodine, were very low. Total P and total S contents were significantly correlated. Compared with respective data from wine, beer and potable water, a higher K/Na ratio and a lower Ca/Mg ratio

might be beneficial to consumers. Two liters of cloudy apple juice covers the recommended daily intake of K.

Keywords: apple juice, iodine, selenium, trace elements, digestion

Für den Menschen wird eine Tagesaufnahme von etwa 1,5 Liter Flüssigkeit (als nichtalkoholische Getränke, ausgenommen Kaffee) empfohlen, um einwandfreie Nierenfunktionen zu gewährleisten (ELMADFA und LEITZMANN, 2004). Nichtalkoholische Getränke können eine Vielfalt an synthetisch erzeugten Stoffen, wie Fruchtsäuren, Phosphorsäure, Farbstoffe und Aromastoffe, Süßstoffe, aber auch Zucker, Fruchtsaftanteile und Pflanzenextrakte enthalten. Naturtrübe Apfelsäfte hingegen sind ein reines Naturprodukt, ihre gesundheitsfördernde Wirkung ist wegen des Gehalts an Vitaminen und Anti-Oxidantien unbestritten (RUXTON et al., 2006; KIM und HOUSE, 2014). Ein weiterer ernährungsphysiologisch relevanter Aspekt ist ihr möglicher Beitrag zur Spurenelementversorgung. Die Elementanalyse wird durch hohe Gehalte an organischen Schwebstoffen und gelösten Stoffen erschwert, welche am besten durch oxidativen Aufschluss entfernt werden; der Einsatz direkter chromatographischer Methoden ist kaum möglich. Beim Aufschluss ist der vollständige Wiedererhalt von Nicht- und Halbmetallen besonders kritisch. Nichtmetalle bilden in saurer Lösung flüchtige kovalente Verbindungen, wie Säuren (H_2S , HJ , HBr), Elemente (J_2 , Br_2), Oxide (SO_2 , SeO_2) oder Halogenide (BF_3 , SiF_4 , $GeCl_4$, $AsCl_3$). Macht man alkalisch, verhindert man die Flüchtigkeit, die Oxidation der organischen Matrix gelingt jedoch nur beim Glühen. Erreicht man jedoch durch starke Oxidationsmittel wie Chlorsäure rasch Sulfat oder Jodat, so wird die Verflüchtigung aus der sauren Aufschlusslösung vermieden (KNAPP et al., 1975; TSCHÖPEL, 1980; RANDALL und SPENCER, 1980; SAGER, 1993; HOU et al., 1998; SAGER, 1999). Nach der Fruchtsaftverordnung (FSVO, 2004) werden Obstpresssäfte nur aus reifen, gesunden, nicht angegorenen Früchten ohne jeglichen Zusatz hergestellt und sind zum unmittelbaren alkoholfreien Genuss bestimmt. Sie enthalten 72 bis 156 g/l an Gesamtzucker, daneben auch Antioxidantien, und sind pasteurisiert. In naturtrü-

ben Säften sind Polysaccharide wie Stärke und Pektine für Trübungen und Sedimentbildung verantwortlich (STRÜBL, 1979; SCHNÜRER et al., 2013). Sicher haben Sorte und Standort der Apfelbäume Einfluss auf die Zusammensetzung von Früchten und Saft. Je später die Ernte, desto höher werden die Zuckergehalte. Trotzdem gibt es in Abhängigkeit von der Sorte Richtwerte für das Zucker/Säure-Verhältnis, die auf etwa 10 % genau sind (SCHOBINGER, 2001).

In kommerziell erhältlichen Apfelsäften erfolgt oft eine Rückmischung von Apfelsaftkonzentrat mit Wasser, Zucker, Säure, Aromen und Farbstoff, um den vom Konsumenten gewünschten konstanten Geschmack zu erreichen. Wird der Apfelsaft in Kleinbetrieben aus Streuobst hergestellt, so werden oft verschiedene Sorten gemischt gepresst. Im Gegensatz dazu werden an der HBLA und BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg reinsortige naturtrübe Apfelsäfte hergestellt, die sich in ihrem Geschmack zum Teil deutlich unterscheiden. Da diese Proben am gleichen Schlag gewachsen sind und nach dem gleichen Verfahren hergestellt werden, eignen sie sich hervorragend dafür, sortenspezifische Unterschiede in der Zusammensetzung des Saftes aufzuspüren.

Fruchtsäfte gehören zu den weitest verbreiteten (und zum Konsum empfohlenen) Getränken und können daher maßgeblich zur Versorgung mit Mineralstoffen und Spurenelementen beitragen. Laut einer polnischen Studie beeinflusst die Bewirtschaftungsform (biologisch oder konventionell) die anorganische Zusammensetzung von Apfelsäften kaum. Die Bio-Säfte hatten etwas weniger S, Na, B, Cu und Ni als die aus konventionellem Anbau (GASTOL und DOMAGAŁA-SWIĄTKIEWICZ, 2012).

Über die Element- und Spurenelementgehalte von Äpfeln von verschiedenen Sorten und Standorten liegen bereits detaillierte Daten vor (SAGER, 2014). Ein Rückschluss von der Zusammensetzung der Frucht auf den Saft ist nur bedingt möglich, weil ja etwas im Trüb-

zurückbleiben und das Presswerkzeug etwas abgeben kann. Bei der Pasteurisierung werden die pektinspalten- den Enzyme ausgeschaltet und hitzelabile Eiweißstoffe gefällt (KEPPEL et al., 1998). Bei der Biererzeugung gehen z. B. zugegebene Cu- und Al-Salze größtenteils in den Trub (ČEJKA et al., 2009).

Auf Grund der toxischen Wirkung von Schwermetallen in höheren Konzentrationen wurden im Code of Practice (AIJN REFERENCE GUIDE, 2014) für Apfelsaft Grenzwerte festgelegt, die nicht überschritten werden dürfen (As: 0,1 mg/kg, Pb: 0,05 mg/kg, Cd: 0,05 mg/kg, Cu: 5 mg/kg, Zn: 5 mg/kg, Fe: 5 mg/kg, Sn: 1 mg/kg (EU, 2006). Die Richtwerte für Apfelsaft sind laut Code of Practice (AIJN REFERENCE GUIDE, 2014) für: Na (max. 30 mg/l), K (900 bis 1500 mg/l), Mg (40 bis 75 mg/l), Ca (30 bis 120 mg/l) und P (40 bis 100 mg/l). Unter dem Gesichtspunkt der Ernährungsphysiologie interessiert auch, inwieweit Apfelsaft im Vergleich mit anderen häufig konsumierten Getränken wie Bier, Wein oder Mineralwasser zur Versorgung des Konsumenten mit wichtigen Nähr- und Spurenelementen beiträgt bzw. mit unerwünschten Spuren (z. B. Pb, Cd) belastet ist. So wie es verschiedene Weine gibt, ist es auch ein klares Ziel dieser Arbeit zu zeigen, welche Variationsbreite in der Zusammensetzung von Apfelsäften von einem Standort durch die Sortenwahl möglich ist.

MATERIAL UND METHODEN

HERSTELLUNG DER FRUCHTSÄFTE

Die Rohware stammt vom Versuchsgut Haschhof der Höheren Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau Klosterneuburg. Die Äpfel (je Sorte jeweils ca. 300 bis 400 kg) wurden reinsortig angeliefert, gewaschen, mittels Schleuderfräse (Fa. Voran, Pichl bei Wels, Österreich) gemahlen und mittels Bandpresse (Fa. Stossier, Pörtschach am Wörthersee, Österreich) entsaftet. Der Saft wurde innerhalb 30 Minuten mittels Röhrenpasteur (Fa. Fischer, Ebereichsdorf, Österreich) thermisch stabilisiert (85 °C, 20 Sekunden), die größeren Trubpartikel mittels 18-stündiger Sedimentation abgetrennt; anschließend wurde der Saft in grüne 1-Liter-Glasflaschen (Fa. Müller, Arbesthal, Österreich) abgefüllt. Anschließend wurden die Proben im Berieselpasteur (Fa. Balik, Wien, Österreich) 20 Minuten

bei 80 °C pasteurisiert. Die Flaschen wurden bis zur Analyse bei 20 °C gelagert.

Flaschenglas ist inert gegenüber sämtlichen organischen Stoffen, gasundurchlässig und enthält keine Weichmacher. Durch den großen Überschuss komplexierender organischer Säuren in den Säften ist geringere Adsorption von Spurenelementen an das Glas zu erwarten als von Mineralwässern, jedoch wären Wechselwirkungen im Sub- $\mu\text{g/Liter}$ -Bereich durch spezielle Lagerungsversuche im Vergleich mit Kunststoff zu untersuchen. Deshalb wurden die mit ICP-OES erreichten Nachweisgrenzen vorerst als ausreichend erachtet und Titan und Seltene Erden sowie Bor und Silizium, welche auch aus dem Flaschenglas stammen können, nicht bestimmt.

OPTIMIERTES ANALYSENVERFAHREN

Wegen des hohen Gehalts an gelöstem oder kolloidem organischen Kohlenstoff kann die Probe nicht direkt zur Multi-Elementbestimmung verwendet werden, sondern muss soweit als möglich aufgeschlossen werden. Der durchschnittliche Gehalt an Antioxidantien von 1 kg Apfel mit Schale wird mit 0,83 Mol, was 15 g Vitamin C äquivalent ist, angegeben (NOUR et al., 2010). Davon gehen die Zucker, die niedermolekularen Säuren und das Pektin beim Pressen in den Saft über. Für 50 ml Saft werden somit 6 ml conc. HNO_3 verbraucht, wenn man NO_2 als Endprodukt annimmt. Haupthürde beim Aufschluss sind Selen und Jod, welche sich leicht verflüchtigen und worüber bezüglich ihres Vorkommens in österreichischen Säften noch nichts bekannt ist.

30 ml Probe wurden in mit Schliff ausgestattete Langhalsgefäße pipettiert, 12 ml HNO_3 (Merck 65 % suprapur) (Fa. Merck, Darmstadt, Deutschland) zugesetzt und 150 min am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde auf 50 ml aufgefüllt. Die Probe wurde mit ICP-OES mit dem für hohe Phosphatgehalte adaptierten Programm (für Düngemittel, Futtermittel, Fleisch etc.; SAGER (2005)) gemessen. Durch die minimale Verdünnung sind die erzielten Nachweisgrenzen des ICP-OES vielfach ausreichend, könnten aber z. B. durch Einsatz eines ICP-MS noch verbessert werden.

Arsen wurde in sämtlichen Aufschlüssen mit Hydrid-AAS und Standard-Addition bestimmt. Wegen störenden Nitrits war der Anstieg nach dem Rückflusskochen mit HNO_3 $62 \pm 7 \%$, bei höheren Gehalten aber besser.

Die ICP-OES lieferte deutlich zu hohe Werte, vermutlich wegen Untergrundschwankungen durch den Salzgehalt.

Zur Bestimmung von Selen mit Hydrid-AAS wurden 4 bis 5 ml der mit HNO_3 erhaltenen Aufschlusslösung mit 10 ml 1 + 1 HCl am siedenden Wasserbad 1 h in Se(IV) konvertiert und der ganze Gefäßinhalt zur Hydridentwicklung im Batchverfahren eingesetzt. Wegen möglicher Senkung des Analysesignals auf $48 \pm 9\%$ bei geringen Gehalten durch Nitrit muss mit Standardaddition gearbeitet werden; der Anstieg aus der Bestimmungslösung war bei höheren Gehalten aber besser. Die ICP-OES eignete sich nur für die Bestimmung des Wiedererhalts von $20\ \mu\text{g}$ pro Aufschluss.

Jod wurde am ICP-MS nach Verdünnung mit chlorathaltiger Lösung als Jodat mit Standardaddition bestimmt. Der Wiedererhalt von $50\ \mu\text{g}$ Jod war nur beim Aufsetzen eines Rückflusskühlers vollständig, aus den offenen Aufschlüssen mit oxidierenden Säuregemischen jedoch nur $< 3\%$. Nach dem Magnesiumnitrat-aufschluss und Lösen in Salzsäure bzw. in salpetersaurem Kaliumchlorat wurde eine Wiederfindung von 43 bis 59 % erreicht, aber nur von 11 % nach Magnesiumnitrat-Aufschluss und Lösen des Rückstands in verdünnter Salpetersäure. Hingegen wurde Jod (als Jodat) nach dem Rückflusskochen mit Salpetersäure vollständig wiedererhalten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

VERMEIDUNG VON VERLUSTEN BEIM AUF-SCHLUSS

ICP-OES (Plasma-Atomemissionsspektrometrie) oder ICP-MS (Plasma-Massenspektrometrie) werden durch die in den Apfelsäften gelösten oder schwebenden Stoffe durch Verstopfung und Rußbildung gestört. Besonders kritisch ist die Bestimmung von Selen und Arsen mit der Hydridmethode wegen extrem hoher Schaumbildung bei der Reaktion sämtlicher organischer Stoffe mit Natriumborhydrid. Bei diesen beiden Elementen ist das ICP-OES zu unempfindlich und das (niedrigauflösende) ICP-MS oft durch die Bildung bi-atomarer metastabiler Teilchen (z. B. $^{75}\text{As}=\text{}^{40}\text{Ar}\text{-}^{35}\text{Cl}$, $^{80}\text{Se}=\text{}^{40}\text{Ar}\text{-}^{40}\text{Ar}$, $^{77}\text{Se}=\text{}^{40}\text{Ar}\text{-}^{37}\text{Cl}$, $^{78}\text{Se}=\text{}^{78}\text{Kr}$) zu hoch, sodass die Hydridmethoden zu empfehlen sind. Deshalb wurde versucht,

die organischen Anteile mit oxidierenden Säuren in CO_2 überzuführen und zu entfernen, ohne die in der Regel aus sauren Aufschlüssen flüchtigen Nichtmetalle S, Se, As und J zu verflüchtigen. Alkalische Oxidationen können nicht in Glas, sondern nur in Tiegeln im Muffelofen durchgeführt werden. Sie unterliegen hohen Blindwerteträgern sowie zusätzlicher Salzbelastung.

Zuerst wurden die im Labor des Erstautors üblichen Methoden für Pflanzen- und Futtermittel vergeblich versucht und danach die oben beschriebene Methode entwickelt. Beim Nassaufschluss mit HNO_3 sowie mit $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ in offenen Erlenmeyerkolben waren die Ergebnisse für Ca, Cu, Fe, Mn, P und Zn vergleichbar und konnten gemittelt werden. Aus den $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -Aufschlüssen gab es bei Barium positive Ausreißer durch Wechselwirkung mit dem Glas. Gleiches wurde in 250 ml-Bechergläsern nach dem Trocknen, Muffeln bei $450\ \text{°C}$ mit Magnesiumnitrat und Lösen in Salzsäure erreicht, wobei es positive Ausreißer bei einigen Chrom- und Eisenwerten gab.

Große Schwierigkeiten bereitete wegen Verflüchtigung beim Aufschluss der vollständige Wiedererhalt von S (als K_2SO_4), Se (als Selenit), As (als Arsenit) und J (als KJO_3). Bei Druckaufschlüssen im geschlossenen System lassen sich nur geringe Saftmengen einsetzen, sodass man in der Aufschlusslösung um das 10- bis 20-Fache verdünnter misst.

In einer Versuchsreihe wurden verschiedene Mengen naturtrüben Apfelsafts so variiert, dass man die größtmögliche Probemenge einsetzt und in 50 ml-Kolben auffüllt. Da auch etwas Wasser entsteht, vergrößert sich das Volumen etwas. Bei zu wenig HNO_3 wird die Probelösung braun und ist für weitere Bestimmungen ungeeignet. Schließlich ließen sich 30 ml Saft einsetzen, mit 12 ml HNO_3 oxidieren und auf 50 ml auffüllen, was eine nur geringe Verdünnung gegenüber der ursprünglichen Probe bedeutet. Der Wiedererhalt von S, Se, As und J war nur beim Rückflusskochen zufriedenstellend ($> 90\%$).

Die Ergebnisse werden in den Tabellen 1 bis 3 nach dem Phosphorgehalt geordnet dargestellt. Unterschiede bis zu einem Faktor 2 sind möglich, auch bei wichtigen Elementverhältnissen. Unerwünschte Spurenelemente (Cd, Pb, Ni, V) waren mit ICP-OES kaum nachweisbar (Tab. 2). Da die gesetzlichen Auflagen zum Inverkehrbringen bei weitem erfüllt waren und Wechselwirkun-

gen mit dem Flaschenglas auftreten können, wurden die Spuren nicht mit dem nachweisstärkeren ICP-MS bestimmt, sondern nur das Jod.

Im Vergleich mit Daten aus verschiedenen Fruchtsäften liegen die Spurenelementgehalte der Apfelsäfte nicht näher genannter Sorten häufig am tiefsten (Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). Durch Filtration mit Kieselgur oder Bentonit zur Erzeugung der klaren Säfte erhöhte sich der Gehalt an Al, As, Co, Cr, Mn und Pb geringfügig, wie am Beispiel von Schwarzem Ribisel-Saft gezeigt wurde. Schwarzer Ribiselsaft wurde wegen seines hohen Gehalts an Säuren, insbesondere Zitronensäure, gewählt. Beim Pressen der Frucht blieben hingegen Al, Fe und Cu (bei den Schwarzen Ribiseln) teilweise im Pressrückstand (NISSEN, 1998; MEINL, 2014).

Im Vergleich mit Apfelsäften nicht näher bezeichneter Sorten aus vier südöstlichen Provinzen Polens liegen die Klosterneuburger Säfte bei K, Ca, P, S und Mn im gleichen Bereich, bei Mg und Cu etwas höher, und bei Fe, Ni, Na, Sr, Cd und Pb etwas tiefer (GASTOL und DOMAGAŁA-SWIĄTKIEWICZ, 2012).

Im Vergleich mit Angaben über nicht näher bezeichnete Fruchtsäfte in älteren Totaldiätstudien sind sämtliche Elementgehalte geringer (Li, Na, Sr, Ba, Al, Mn, Ni, Zn, Pb, As, Se), andere etwa gleich (Fe, Cr, Co, Mo, Cd), was zum Teil auf den Einfluss der Verarbeitung, aber auch auf verbesserte Analysenverfahren zurückgeführt werden kann (YSART et al., 1999), oder weil Äpfel eben geringer mineralisiert sind (NISSEN, 1998). In unserem Falle wurden keine Filtrierhilfsmittel zugesetzt, somit brauchen daraus lösliche Anteile nicht berücksichtigt zu werden.

Für den Konsumenten stellt sich die Frage, welche Inhaltsstoffe im Vergleich in verschiedenen Getränken enthalten sind. Deshalb lohnt sich ein Vergleich der Daten von Apfelsäften mit Daten von anderen Getränken, wie Wein, Bier oder Trinkwasser. Die in Getränken enthaltenen gelösten Stoffe sind im Gegensatz zu den mit fester Nahrung aufgenommenen wohl unmittelbar verfügbar. Zum Vergleich mit gepresstem Apfelsaft kann man die Salzgehalte von Wein heranziehen (ESCHNAUER, 1974), obwohl beim Wein die Verhältnisse infolge Fällungen von Weinstein oder der Wechselwirkung mit Botrytis

komplexer sind. Infolge der Entsäuerung von Weinen durch Kalkzugabe oder durch Bentonitschönung können erhebliche Mengen an Ca und anderen lithophilen Elementen in den Wein gelangen (POSTEL et al., 1986). Während in ungarischen Rotweinen etwas mehr Ca und Mg als in Weißweinen gelöst sind, wurden bei den anderen untersuchten Elementen keine Unterschiede festgestellt (SIPOS et al., 2009). Die untersuchten Apfelsäfte enthielten etwa gleich viel Cu und Ba, jedoch weniger Mg, Ca, Na, Fe, Mn, Zn, Al und Sr als die in der Literatur beschriebenen Weine.

Weitere Maßstäbe zum Vergleich sind das Grundwasser bzw. das Bier. Tschechisches Bier enthält im Vergleich mit den untersuchten Apfelsäften etwa gleich viel Ca, Fe, Mn, und Zn, weniger K und Cu und mehr Na und Mg (KELLNER et al., 1982). Beim Bierbrauen würden unerwünschte Spuren aus dem Wasser, dem Getreide oder dem Hopfen, wie Cd, Pb, Ni und Cr, großteils mit dem Biertreber filtriert werden, nur Arsen ginge überwiegend ins fertige Bier (ČEJKA et al., 2009) über. Beim unfiltrierten Apfelsaft entfällt dieser Trennschritt, deshalb war eine entsprechende Überprüfung interessant.

Die Angaben über Grundwasser repräsentieren 2700 am Umweltbundesamt untersuchte Einzelproben aus ganz Österreich, enthalten aber nur die Hauptelemente (GEOHINT, 2004).

Die in den naturtrüben Apfelsäften gefundenen Selenkonzentrationen von <1 bis 4,1 µg/l sind etwas geringer als in ungarischen Weinen und entsprechen den Daten in Grundwässern aus Moldavien und dem Karpatenbecken (Bereich von 0,1 bis 1 µg/l (KRAJNOV et al., 1983)).

Typische Gehalte für Gesamtjod im Süßwasser liegen im Bereich von 0,5 bis 20 µg/l (GONG UND ZHANG, 2013). Die Jodgehalte von Trinkwasser sinken mit dem Abstand zum Meer. Während im norddeutschen Tiefland im Bereich bis 60 km von der Küste etwa 9 µg/l gefunden werden, sinkt Jod im Trinkwasser auf < 1 µg/l bei mehr als 400 km Entfernung vom Meer (ANKE et al., 1995). Für Jod in Getränken sind keine Vergleichswerte bekannt, nur von ausgesuchten Mineralwässern. Die untersuchten Apfelsäfte liegen mit 0,43 bis 0,98 µg/l im vermuteten Bereich des lokalen Trinkwassers.

Tab. 1: Konzentrationen (in mg/l), Elemente geordnet nach fallendem Gehalt, Sorten geordnet nach steigendem P-Gehalt

	Kronprinz	Winterbanane	Boskoop	Goldparmäne	Maschanzker	Ananas Renette	Kanada Renette	Elstar	Topaz	Cox	Ribston
K	921 ± 19	795 ± 13	1016 ± 34	980 ± 5	1029 ± 11	925 ± 19	1198 ± 36	1222 ± 82	1073 ± 19	1241 ± 39	1030 ± 18
P	44,6 ± 3,9	54,1 ± 3,4	54,4 ± 3,3	56,4 ± 3,2	59,7 ± 4,4	65,2 ± 4,3	69,1 ± 4,9	72,7 ± 5,4	83,4 ± 6,1	87,0 ± 6,6	94,5 ± 12,9
Mg	33,8 ± 2,0	29,4 ± 1,0	39,7 ± 3,0	35,3 ± 2,0	36,8 ± 1,7	35,9 ± 2,6	42,8 ± 2,4	39,4 ± 0,9	44,2 ± 1,3	46,0 ± 1,8	42,2 ± 1,9
Ca	23,6 ± 2,4	19,4 ± 1,3	33,9 ± 4,1	31,0 ± 3,7	34,4 ± 2,9	30,1 ± 3,5	28,3 ± 3,2	34,7 ± 8,6	30,5 ± 2,9	19,4 ± 1,4	23,8 ± 1,9
S	17,3 ± 1,1	26,6 ± 0,5	22,6 ± 0,6	20,2 ± 0,3	22,4 ± 0,4	18,0 ± 0,6	22,2 ± 0,9	29,8 ± 7,4	32,6 ± 7,5	35,8 ± 7,9	40,3 ± 8,8
Na	1,65 ± 0,34	1,57 ± 0,27	1,78 ± 0,42	2,70 ± 0,75	2,34 ± 0,34	1,86 ± 0,55	2,88 ± 0,29	2,69 ± 0,40	3,56 ± 0,34	2,67 ± 0,49	3,64 ± 0,56
Cu	0,257 ± 0,016	0,330 ± 0,009	0,349 ± 0,009	0,317 ± 0,016	0,466 ± 0,013	0,279 ± 0,010	0,378 ± 0,013	0,450 ± 0,002	0,403 ± 0,009	0,317 ± 0,018	0,422 ± 0,041
Fe	0,226 ± 0,016	0,230 ± 0,019	0,246 ± 0,007	0,243 ± 0,006	0,444 ± 0,002	0,194 ± 0,003	0,319 ± 0,010	0,510 ± 0,006	0,630 ± 0,021	0,388 ± 0,044	0,545 ± 0,051
Mn	0,191 ± 0,009	0,158 ± 0,004	0,207 ± 0,003	0,167 ± 0,005	0,181 ± 0,002	0,176 ± 0,001	0,200 ± 0,008	0,156 ± 0,001	0,211 ± 0,003	0,217 ± 0,008	0,172 ± 0,009
Zn	0,103 ± 0,003	0,071 ± 0,004	0,169 ± 0,013	0,141 ± 0,006	0,113 ± 0,006	0,095 ± 0,004	0,162 ± 0,004	0,175 ± 0,002	0,166 ± 0,006	0,099 ± 0,024	0,100 ± 0,010
Al	0,110 ± 0,019	0,111 ± 0,016	0,116 ± 0,009	0,094 ± 0,026	0,291 ± 0,027	0,094 ± 0,020	0,191 ± 0,035	0,420 ± 0,016	0,568 ± 0,134	0,254 ± 0,175	0,273 ± 0,121
Sr	0,025 ± 0,001	0,024 ± 0,001	0,038 ± 0,001	0,041 ± 0,001	0,048 ± 0,001	0,038 ± 0,001	0,044 ± 0,001	0,047 ± 0,002	0,047 ± 0,001	0,024 ± 0,001	0,037 ± 0,002
Ba	0,017 ± 0,013	0,014 ± 0,012	0,013 ± 0,001	0,022 ± 0,003	0,016 ± 0,001	0,026 ± 0,008	0,021 ± 0,008	0,016 ± 0,001	0,016 ± 0,001	0,010 ± 0,010	0,013 ± 0,003

Tab. 2: Spurenelemente (in µg/l) in Apfelsäften

	Kronprinz	Winterbanane	Boskoop	Goldparmäne	Maschanzker	Ananas Renette	Kanada Renette	Elstar	Topaz	Cox	Ribston
Be	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cd	0,7 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	< 0,1	0,8 ± 0,1	< 0,1	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,3	0,5 ± 0,3	< 0,1	< 0,1
Co	0,1 ± 0,4	< 0,1	1,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,3	1,5 ± 0,5	2,1 ± 0,5	0,8 ± 1,1	0,4 ± 1,1	< 0,1	1,2 ± 0,6
Cr	6,0 ± 4,4	5,1 ± 7,7	< 1	2,3 ± 0,9	10,0 ± 1,9	< 1	2,4 ± 1,0	9,5 ± 1,0	7,7 ± 2,6	6,5 ± 1,5	12,4 ± 6,2
J	0,78 ± 0,41	0,48 ± 0,10	0,81 ± 0,72	0,48 ± 0,07	0,85 ± 0,10	0,85 ± 0,19	0,56 ± 0,03	0,98 ± 0,53	0,73 ± 0,35	0,43 ± 0,16	0,48 ± 0,10
Li	0,30 ± 0,1	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	1,4 ± 0,4	1,2 ± 0,3	2,3 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,7 ± 0,6
Ni	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	11 ± 3	< 10	< 10	< 10	24 ± 19
Pb	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
V	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	3,7 ± 1,7	< 2	< 2	< 2
Se	< 0,6	< 0,6	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,2	< 0,6	< 0,6	1,7 ± 0,2	2,0 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,6 ± 0,2
As	1,6 ± 0,6	1,4 ± 1,2	1,5 ± 0,8	1,9 ± 0,2	1,1 ± 0,4	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,9	1,4 ± 0,3	1,3 ± 0,2	2,5 ± 0,8	0,6 ± 0,2

Tab. 3: Elementverhältnisse

	Kronprinz	Winterbanane	Boskoop	Goldparmäne	Maschanzker	Ananas Renette	Kanada Renette	Elstar	Topaz	Cox	Ribston
Fe/Cu	0,877	0,695	0,704	0,769	0,954	0,693	0,845	1,134	1,563	1,226	1,293
Fe/Al	2,05	2,08	2,12	2,58	1,53	2,06	1,67	1,22	1,11	1,53	2,00
Fe/Mn	1,18	1,45	1,19	1,46	2,45	1,10	1,59	3,27	2,99	1,79	3,17
Ca/Sr	937	799	892	749	712	785	640	736	642	811	646
Ca/Mg	0,700	0,660	0,854	0,876	0,933	0,838	0,662	0,882	0,690	0,422	0,564
Co/Ni	0,021	fehlt	0,832	0,439	0,253	0,251	0,196	0,192	fehlt	0,019	0,049

Tab. 4: Apfelsäfte, andere Getränke und Tagesbedarf; Empfehlungen laut Arbeitsgruppe "Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr" (DGE, 2008)

	Median	Bereich	Naturtrübe Apfelsäfte	Fruchtsäfte GB 1999	Bier 1982/2009	Wein Ungarn 2009	Weißwein Deutsch- land	Grundwasser Österreich Median/Bereich	Empfohlen 7-10 Jahre mg/Tag	Empfohlen 25-51 Jahre mg/Tag
	Diese Arbeit: mg/l		Nissen, 1998	Ysart et al., 1999	Kellner et al., 1982; Cejka et al., 2009	Sipos et al., 2009	Eschnauer, 1974			
K	1029	795 - 1241			349// 200-480			2,34/0,02-170	1600	2000
P	65,2	44,6 - 94,5							800	700
Mg	39,4	29,4 - 46,0			69// 18-149	60-90	72-88	17,8/0,20-167	170	350
Ca	30,1	19,4 - 34,7		18	36// 13-109	79-118	117-144	74/3,6-260	900	1000
S	22,6	17,3 - 40,3								
Na	2,67	1,57 - 3,64			24// 6 -111	39-81		7,5/0,06-280	460	550
Cu	0,349	0,257 - 0,466	0,025 - 0,470	0,10	0,04 // 0-0,14	0,03-0,51			1,0-1,5	1,5-3,0
Fe	0,319	0,194 - 0,630	0,046 - 0,714	0,4	0,13// 0,03-0,30		3,5-4,6		12-15	10-15
Mn	0,181	0,156 - 0,217		2,7	0,12// 0,04-0,30	0,6-1,6	1,5-2,0		2,0-3,0	2,0-5,0
Zn	0,113	0,071 - 0,175	0,039-0,149	0,3	0,05// 0-0,11		1,0-2,0		11	5 / 12
Al	0,191	0,094 - 0,568	<0,009-0,323	1,7			1,6-7,3			
Sr	0,038	0,024 - 0,048		0,10			0,25-0,42			
Ba	0,016	0,010 - 0,026		0,06			0,08-0,20			
Be	<0,0001	<0,0001-0,0001					0,001-0,006			
Cd	0,0003	<0,0001-0,0008	<0,0001-0,0007	0,001	< 0,001					
Co	0,0005	<0,0001-0,0021	<0,001	0,002			0,003-0,006			
Cr	0,0060	<0,0006-0,0124	<0,0015-0,006	< 0,1		0,0085-0,040			0,02-0,10	0,03-0,10
J	0,00073	0,00043-0,00098							0,14	0,20
Li	0,0009	0,0003-0,0023		0,004			0,012-0,016			
Mo	< 0,07	< 0,07		0,003		0,0035-0,025			0,04- 0,08	0,05-0,10
Ni	< 0,006	< 0,006 - 0,024	<0,0002-0,006	0,03			< 0,026			
Pb	< 0,015	< 0,015-0,017	<0,0015-0,003	< 0,01			0,013-0,029			
V	< 0,001	< 0,001-0,0037					0,003-0,006			
As	0,0016	0,0011-0,0027	< - 0,0021							
Se	0,0016	< 0,001-0,0041				0,005-0,023				0,07
Fe/Cu	0,877	0,693 - 1,56								
Fe/Al	2,00	1,11 - 2,58								
Fe/Mn	1,59	1,10 - 3,27					2,15-3,07			
Ca/Sr	749	640 - 937					346-470			
Ca/Mg	0,700	0,422 - 0,933				1,12-1,61	1,56-1,70	3,90/0,19-52		
Co/Ni	0,196	0,019 - 0,832								

ERNÄHRUNGSPHYSIOLOGISCHE ASPEKTE

Apfelsaft zeichnet sich durch vergleichsweise hohen Kaliumgehalt aus (Tab. 4), mit zwei Litern könnte der empfohlene Tagesbedarf (DACH-Wert) gedeckt werden. Diese Menge Apfelsaft liefert auch über 10 % des Tagesbedarfs an Mg, P, Cu und Mn, etwas Ca, jedoch wenig Fe, Zn, Cr, Na, Se und J, was auch auf saubere Verarbeitung zurückzuführen ist. Bei unsauberer Verarbeitung käme es zum Eintrag von Staub (Al) und korrodieren Stahlbestandteilen (Cr, Ni), was unerwünscht ist (AIJN, 2014). Das Ca/Mg-Verhältnis ist < 1, während es bei Weinen, Bier und Wasser zumeist > 1 ist. Mit dem Trinkwasser kann man oft mehr Ca oder Na aufnehmen als mit diesen Säften. Unerwünschte Spuren wie Al, Be, Cd, Pb und V waren sehr gering. Sr, Ba und Li sind in diesen Konzentrationsbereichen physiologisch unbedeutend.

LITERATUR

- AIJN REFERENCE GUIDE 2014: Code of Practice. www. aijn.org (5.1.2015)
- ANKE, M., GROPP, B., ANGELOW, L. UND SCHOLZ, E. 1995: Der Transport des Jods in der Nahrungskette. In: Haas, H.J. (Hrsg.): Mechanismen des Transports von Mineralstoffen und Spurenelementen. 9. Jahrestagung Ges. f. Mineralstoffe u. Spurenelemente, 1993. – Stuttgart: Wiss. Verlagsges., 1995
- ČEJKA, P., DVORÁK, J., ČULIK, J., JURKOVA, M., HORAK, T. AND KELLNER, V. 2009: The behaviour of toxic metals in the brewing process. Kvasny Průmysl 55(4): 100-105
- DGE (2008): Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr, 3.

- korr. Nachdruck. – Neustadt an der Weinstraße: Neuer Umschau Buchverl., 2008
- ELMADFA, I. UND LEITZMANN, C. 2004: Ernährung des Menschen. 4. Aufl. Stuttgart: Ulmer, 2004
- ESCHNAUER, H. 1974: Spurenelemente in Wein und anderen Getränken. – Weinheim: Verlag Chemie, 1974
- EU (2006): Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. Amtsblatt der Europäischen Union L 364/5
- FSVO 2004: Fruchtsaftverordnung (FSVO), BGBl. II Nr. 83/2004 geändert durch BGBl. II Nr. 441/2010 und BGBl. II Nr. 206/2013 zur Umsetzung der Richtlinie 2012/12/EU
- GASTOL, M. AND DOMAGAŁA-SWIĄTKIEWICZ, I. 2012: Comparative study on mineral content of organic and conventional apple, pear and black currant juices. Acta Sci. Pol., Hortorum Cultus 11(3): 3-14
- GEOHINT 2004: Geogene Hintergrundgehalte oberflächennaher Grundwasserkörper. Bericht der Geologischen Bundesanstalt i.A. BM Land- u. Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft Zl. 70.215/08-VII 1/03, 141 Bl., 2 Anh. – Wien: 2004
- GONG, T. AND ZHANG, X. 2013: Determination of iodide, iodate and organo-iodine in waters with a new total organic iodine measurement approach. Water Res. 47: 6660-6669
- HOU, X., FENG, X., QIAN, Q. UND CHAI, C. 1998: A study of iodine loss during the preparation and analysis of samples using ¹³¹I tracer and neutron activation analysis. ANALYST 123, 2209 – 2213
- KELLNER, V., ČEJKA, P. UND FRANTIK, F. 1982: Stanovení kovu v pivu a v pivovarských surovinách. Kvasný Průmysl 28(7): 145-149
- KEPPEL, H., PIEBER, K. UND WEISS, J. 1998: Obstbau, Anbau und Verarbeitung, 2. Aufl. – Graz und Stuttgart: Stocker, 1998
- KIM, H. AND HOUSE, L.A. 2014: Linking consumer health perceptions to consumption of nonalcoholic beverages. Agric. Resource Econ. Rev. 43(1): 1-16
- KNAPP, G., SADJADI, B. UND SPITZY, H. 1975: Verhalten flüchtiger Elemente bei der Veraschung organischer Matrices mit Chlorsäure. Z. Anal. Chem. 274: 275-278
- KRAJNOV, S.R., GUDZ', Z.G., ZAKUTIN, V.P., ENIKEEV, N.I. UND PRIBYTKOVA, S.M. 1983: Geochimija selena v podzemnich vodach (Geochemie von Selen im Grundwasser). Geochimija (3): 359-374
- MEINL, J. 2014: Einfluss der Bentonitbehandlung auf den Schwermetallgehalt in Fruchtsäften. Seminar anlässlich der 50-Jahr-Feier der Firma Erbslöh. – Rodenberg (Deutschland), 2014
- NISSEN, C. 1998: Herkunftsquellen für Blei im Wein sowie Schwermetalle in Fruchtsäften und Möglichkeiten zur Vermeidung bzw. Verminderung von Kontaminationen. – Giessen: Diss. Justus Liebig Univ. 1998 (Geisenheimer Berichte; 36)
- NOUR, V., TRANDAFIR, I. AND IONICA, M.E. 2010: Compositional characteristics of fruits of several apple (*Malus domestica* Borkh.) cultivars. Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj 38(3): 228-233
- POSTEL, W., MEIER, B. UND MARKERT, R. 1986: Einfluß verschiedener Behandlungsmittel auf den Gehalt des Weines an Mengen- und Spurenelementen. I. Bentonit. II. Aktivkohle. Mitt. Klosterneuburg 36: 20-27 und 187-193
- RANDALL, P.J. AND SPENCER, K. 1980: Sulfur content of plant material: a comparison of methods of oxidation prior to determination. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 11(3): 257-266
- RUXTON, C.H.S., GARDNER, E.J. AND WALKER, D. 2006: Can pure fruit and vegetable juices protect against cancer and cardiovascular disease too? A review of the evidence. Int. J. Food Sci.

- Nutr. 57(3/4): 249-272
- SAGER, M. 1993: Selenium. In: Vernet, J.P. (ed.): Environmental contamination, pp. 403-476. – Amsterdam: Elsevier, 1993
- SAGER, M. 1999: Environmental aspects of trace elements in coal combustion. *Tox. Environ. Chem.* 71: 159-183
- SAGER, M. 2005: Multi-Elementbestimmung in Fleisch, Leber und Nieren. *Ernährung/Nutrition* 29(4): 151-156
- SAGER, M. 2014: Element- und Spurenelementgehalte von Äpfeln. *J. Ernährungsmed.* 15(3): 31.
- SCHNÜRER, M., VOGL, K. AND GÖSSINGER, M. 2013: Prevention of conglomerate formation in not-from concentrate single-cultivar cloudy apple juice by using different treatment methods. *Food Sci. Technol. Int.* 19(1): 89-96
- SCHOBINGER, U. 2001: Frucht- und Gemüsesäfte. 3. Aufl., p. 49. – Stuttgart: Ulmer, 2001
- SIPOS, P., UNGAI, D., KOVÁCS, B. UND GYÖRI, Z. 2009: Element composition of wines of different regions. In: Szilágyi, M. and Szentmihályi, K. (eds.): Trace elements in the food chain. – Budapest, 2009
- STRÜBI, P. 1979: Apfelsaft-Klärung durch Ultrafiltration. *Ernährung/Nutrition* 3(5): 228.
- TSCHÖPEL, P. 1980: Aufschlußmethoden. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 5, 4. Aufl., pp. 27-40. – Weinheim: Wiley-VCH, 1980
- YSART, G., MILLER, P., CREWS, H., ROBB, P., BAXTER, M., DE L'ARGY, C., LOFTHOUSE, S., SARGENT, C. AND HARRISON, N. 1999: Dietary exposure estimates of 30 elements from the UK total diet study. *Food Add. Contam.* 16(9): 391-403

Eingelangt am 11. November 2014