

# Studiengang Life Technologies

## Vertiefungsrichtung Lebensmitteltechnologie

# Diplom 2010

*Sophie Roth*

*Elementscreening während der  
Verarbeitung fruchthaltiger  
Produkte*

Dozent                      Wilfried Andlauer  
Experte                      Claus-Dieter Patz

SI	TV
X	X

<input type="checkbox"/> FSI <input checked="" type="checkbox"/> FTV	Année académique / Studienjahr <b>2009/2010</b>	No TD / Nr. DA <b>ta/2010/47</b>
Mandant / Auftraggeber <input type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input checked="" type="checkbox"/> Etablissement partenaire <b>Hochschule Rhein-Main</b>	Etudiant / Student <b>Sophie Roth</b>	Lieu d'exécution / Ausführungsort <input type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input checked="" type="checkbox"/> Etablissement partenaire
Professeur / Dozent <b>Wilfried Andlauer</b>	Expert / Experte (données complètes) Dr. Claus-Dieter Patz Forschungsanstalt Geisenheim von-Lade-Strasse 1   ZIG   D—65366 Geisenheim,	
Travail confidentiel / vertrauliche Arbeit <input type="checkbox"/> oui / ja <sup>1</sup> <input type="checkbox"/> non / nein		

Titre / Titel <p style="text-align: center;"><b>Elementscreening während der Verarbeitung fruchthaltiger Produkte.</b></p>
Description et Objectifs / Beschreibung und Ziele <p>Mineralstoffe und Spurenelemente spielen eine bedeutende und wertgebende Rolle bei dem Verzehr von Früchten und fruchthaltiger Produkte. Über die Mengen, die von der Ganzfrucht in Produkte wie Smoothies oder Fruchtsäfte übergehen ist bisher wenig bekannt. Während der Verarbeitung von Früchten gehen viele Mineralstoffe und Spurenelemente verloren oder bleiben im Trester zurück. Im Rahmen dieser Bachelor-Arbeit wird Frau Roth die Methode zur Elementbestimmung in Früchten und den Verarbeitungsprodukten optimieren um anschließend den Gehalt an diesen Stoffen während der Verarbeitung zu bilanzieren.</p> <p>Ziel der Arbeit wird es sein, die Früchte und die Prozessschritte zu identifizieren die den Gehalt an Mineralstoffen und Spurenelementen besonders stark beeinflussen. Es soll eine Bilanz erstellt werden, die auch den Trester und die Verarbeitungsabfälle berücksichtigt.</p> <p>Die Studentin soll dazu:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>— die vorhandene Literatur studieren</li> <li>— sich mit den analytischen Methoden und den technologischen Verfahren vertraut machen</li> <li>— einen Versuchsplan/Arbeitsplan für die Bachelor-Arbeit aufstellen</li> <li>— in enger Zusammenarbeit mit dem Betreuer die oben genannten Aufgaben bearbeiten.</li> </ul>

Délais / Termine	
Attribution du thème / Ausgabe des Auftrags: 03.05.2010	Exposition publique / Ausstellung Diplomarbeiten: —
Fin des travaux en laboratoires / Ende Laborarbeiten: nicht zutreffend	Défense orale / Mündliche Verteidigung: dès la semaine 44 / ab Woche 44
Remise du rapport / Abgabe des Schlussberichts: fin de la semaine 43 / Ende 43. Woche	
Signature ou visa / Unterschrift oder Visum	
Responsable de la filière Leiter des Studiengangs: .....	Etudiant/Student: .....

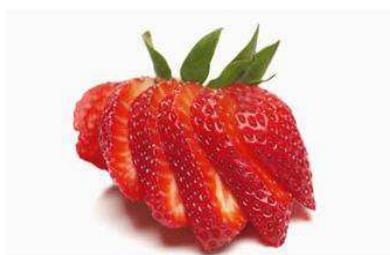
<sup>1</sup> Par sa signature, l'étudiant s'engage à respecter strictement le caractère confidentiel du travail de diplôme qui lui est confié et des informations mises à sa disposition; il s'engage également à appliquer formellement la directive y relative.  
Durch seine Unterschrift verpflichtet sich der Student, die Richtlinie einzuhalten sowie die Vertraulichkeit der Diplomarbeit und der dafür zur Verfügung gestellten Informationen zu wahren.



# Elementscreening während der Verarbeitung fruchthaltiger Produkte



Diplomandin Sophie Roth



## Ziel des Projekts

Methodenoptimierung für Saftanalyse und Methodenentwicklung für feste Proben. Bestimmung des Mineralstoffgehalts während der Verarbeitung von schwarzer Johannisbeere und Erdbeere, Identifizierung der entscheidenden Verarbeitungsschritte.

## Methoden / Experimente / Resultate

Die folgenden Parameter wurden im Rahmen der Methodenoptimierung für den schwarzen Johannisbeersaft überprüft: Interne Standardelemente (Selen/Gallium), deren Konzentration in der Probe und der Verdünnungsfaktor der Probe. Die Ergebnisse zeigen, dass es eine Interaktion zwischen dem Standardtyp und dessen optimaler Konzentration und zwischen dem Standardtyp und der optimalen Verdünnung der Probe gibt. Eine Konzentration an Selen von 3 mg/l und 1:2 verdünnte Proben ist die geeignete Kombination.

Ein Aufschluss mit Salpetersäure wurde als Methode für die Probenvorbereitung von festen Proben etabliert. Der Vergleich ohne Aufschluss hat gezeigt, dass es während des Aufschlusses zur Kontamination mit Zink kommt. Der Vergleich der Saftergebnisse mit einer Referenzmethode (ICP-OES) hat gezeigt, dass Kalium, Calcium, Mangan, Eisen und Kupfer mittels TRFA zuverlässig messbar sind. In einer zukünftigen Arbeit könnte eine Validierung durchgeführt werden.

Das Dekantieren (fest-flüssig-Trennung) ist der Prozessschritt bei dem die meisten Mineralstoffe verloren gehen. Viele Elemente bleiben also folglich im Sediment zurück. Bei dem Dekantieren werden auch Trester und Saft mit Eisen kontaminiert.

Diplomarbeit  
| 2010 |



Studiengang  
*Life Technologies*

Anwendungsbereich  
*Lebensmitteltechnologie*

Verantwortliche Dozenten  
*Dr. W. Andlauer*  
[Wilfried.Andlauer@hevs.ch](mailto:Wilfried.Andlauer@hevs.ch)

*Dr. C.D. Patz*  
[patz@fa-gm.de](mailto:patz@fa-gm.de)

Partner



Hochschule RheinMain  
University of Applied Sciences  
Wiesbaden Rüsselsheim Geisenheim



TRFA Gerät



Saftprobe auf  
Quarzmesssträger

## **Vorwort**

Die Arbeit entstand im Fachgebiet Weinanalytik und Getränkeforschung der Forschungsanstalt Geisenheim.

## **Danksagung**

Mein Dank gilt allen, die mich bei dieser Diplomarbeit in jeglicher Form unterstützt haben.

Herrn Dr. Wilfried Andlauer danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit in Deutschland zu machen und für die Überlassung dieses interessanten Themas.

Herrn Dr. Claus Dieter Patz möchte ich für die Überlassung des Themas, der guten Betreuung und der Ermöglichung verschiedener Seminare, an denen ich teilgenommen habe danken.

Herrn Dr. Riccardo Leardi für die spannende Einführung in die Chemometrie in Geisenheim und das „School of experimental design“-Seminar in Genua. Er war immer bereit, Fragen per E-Mail zu beantworten.

Der Firma „HESSENWASSER GMBH & CO. KG“ und Herrn Dr. Karl-Heinz Bauer für die Analyse mittels ICP-OES.

Dem gesamten Labor-Team, insbesondere den Anjas, Jan und Vera für die herzliche Aufnahme und Jeanette und Anja Rheinberger für die freundliche Hilfe bei der Darstellung der Ergebnisse.

Den Doktoranden Dirk und Bettina, der Diplomandin Alina und der Mitarbeiterin Isabel für die guten Tipps und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

## Inhaltsverzeichnis

I Abkürzungsverzeichnis

II Tabellenverzeichnis

III Abbildungsverzeichnis

<b>1</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHER HINTERGRUND .....</b>	<b>2</b>
2.1	MINERALSTOFFE .....	2
2.1.1	Beschreibung .....	2
2.1.2	Mineralstoffzufuhr und Ernährungsphysiologie .....	2
2.2	FRÜCHTE .....	4
2.2.1	Schwarze Johannisbeere.....	4
2.2.1.1	Beschreibung .....	4
2.2.1.2	Verbrauch .....	4
2.2.2	Erdbeere .....	5
2.2.2.1	Beschreibung .....	5
2.2.2.2	Verbrauch .....	5
2.3	TOTALREFLEXIONS-RÖNTGENFLUORESZENZANALYTIK (TRFA).....	5
2.3.1	Röntgenfluoreszenz .....	5
2.3.2	TRFA.....	6
2.3.3	S2 PICOFOX.....	7
2.4	ICP-OES .....	8
2.5	FTIR .....	8
2.6	CHEMOMETRIE .....	9
2.6.1	Definition .....	9
2.6.2	Experimentelles Design.....	10
<b>3</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>12</b>
3.1	HERSTELLUNG VON FRUCHTSAFT UND FRUCHTPÜREE.....	12
3.1.1	Schwarzes Johannisbeerkonzentrat.....	12
3.1.1.1	Herstellung .....	12
3.1.1.2	Proben .....	13
3.1.2	Erdbeere .....	14
3.1.2.1	Herstellung .....	14
3.1.2.2	Proben .....	15
3.2	MINERALSTOFFANALYSE .....	15
3.2.1	TRFA Gerät.....	16
3.2.2	ICP-OES Gerät .....	17
3.2.3	Optimierung der Methode für Saft.....	17
3.2.4	Mineralstoffgehalt während des Verarbeitung.....	19
3.2.4.1	Probenvorbereitung .....	19

3.2.4.2	Vergleich mit und ohne Aufschluss .....	20
3.2.4.3	Analyse der Rückstände .....	20
3.3	STATISTISCHE VERARBEITUNG DER ERGEBNISSE .....	21
3.3.1	<i>Optimierung der Methode für Saft</i> .....	21
3.3.2	<i>Mineralstoffgehalt während der Verarbeitung</i> .....	21
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>22</b>
4.1	OPTIMIERUNG DER METHODE FÜR SAFT .....	22
4.2	VERGLEICH DER SAFTMESSUNG OHNE UND MIT AUFSCHLUSS.....	25
4.2.1	<i>Schwarzer Johannisbeersaft</i> .....	25
4.2.2	<i>Erdbeersaft</i> .....	28
4.3	MINERALSTOFFGEHALT WÄHREND DER VERARBEITUNG .....	30
4.3.1	<i>Schwarze Johannisbeere</i> .....	30
4.3.2	<i>Erdbeere</i> .....	38
4.3.3	<i>Methodenvergleich</i> .....	41
4.3.4	<i>Bilanz</i> .....	45
4.3.4.1	<i>Schwarze Johannisbeere</i> .....	45
4.3.4.2	<i>Erdbeere</i> .....	46
4.3.5	<i>Ernährung</i> .....	47
4.3.5.1	<i>Schwarze Johannisbeere</i> .....	47
4.3.5.2	<i>Erdbeere</i> .....	48
4.3.6	<i>Versuch über Rückständen</i> .....	48
<b>5</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>51</b>

Literaturverzeichnis

Anhang

## I Abkürzungsverzeichnis

Folgende Abkürzungen wurden in dieser Arbeit verwendet:

OES	Optical Emission Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
ICP	Inductively Coupled Plasma (Induktiv gekoppeltes Plasma)
IST	Interner Standard
PCA	Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PVA	Polyvinyl alcohol
TRFA	Total Röntgenfluoreszenz Analyse

## II Tabellenverzeichnis

TABELLE 1: EMPFOHLE TAGESDOSEN UND KARENZEFFEKTE DER MENGENELEMENTE .....	2
TABELLE 2: EMPFOHLEN TAGESDOSEN UND KARENZEFFEKTE DER SPURENELEMENTE .....	3
TABELLE 3: MAXIMALE WERTE UND EFFEKTE BEI ÜBERDOSIS VON EINIGEN ELEMENTE .....	3
TABELLE 4: GEMESSENE PROBEN VON VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEEREN.....	14
TABELLE 5: GEMESSENE PROBEN VON VERARBEITUNG VON ERDBEEREN .....	16
TABELLE 6: PARAMETER DES ICP-OES GERÄTES .....	17
TABELLE 7: FAKTOREN UND BEREICH .....	18
TABELLE 8: EXPERIMENTELLES DESIGN .....	18
TABELLE 9: PIPETTIERTE MENGEN VERDÜNNTER PROBEN UND IST .....	18
TABELLE 10: STANDARDABWEICHUNGEN DER VERSCHIEDENEN PARAMETER DES DESIGNS PRO ELEMENT (MG/KG) .....	22
TABELLE 11: MITTELWERTE DER MINERALSTOFFGEHALTE IN SCHWARZEM JOHANNISBEERSAFT MIT UND OHNE AUFSCHLUSS (MG/KG) .....	27
TABELLE 12: MITTELWERTE DES MINERALSTOFFGEHALTES IN ERDBEERSAFT PRO VERARBEITUNG (MG/KG) .....	29
TABELLE 13: MITTELWERTE VON MINERALSTOFFGEHALT IN SCHWARZE JOHANNISBEERE PRO HERSTELLUNGSTAG UND PROBENTYP (MG/KG) .....	33
TABELLE 14: MITTELWERTE VON MINERALSTOFFGEHALT IN ERDBEEREN PRO HERSTELLUNGSTAG UND PROBENTYP (MG/KG).....	39
TABELLE 15: PROZENT FEHLER IN DER SAFTPROBE VON DIE LEERPROBEN AN MIT TRFA UND ICP-OES.....	41
TABELLE 16: MITTELWERTE, MITTLEREN STANDARDABWEICHUNGEN UND BIAS FÜR SAFT MIT TRFA UND ICP .....	43
TABELLE 17: RELATIV STANDARDABWEICHUNGEN VON SAFT MIT TRFA UND ICP-OES .....	44
TABELLE 18: VERGLEICH LITERATUR UND GEMESSEN MINERALSTOFFWERTE FÜR SCHWARZE JOHANNISBEERE (MG/KG).....	47
TABELLE 19: VERGLEICH LITERATUR UND GEMESSENE MINERALSTOFFWERTE FÜR SCHWARZEN JOHANNISBEERSAFT UND NEKTAR (MG/KG) .....	47
TABELLE 20: VERGLEICH LITERATUR UND GEMESSEN MINERALSTOFFWERTE FÜR ERDBEERE (MG/KG).....	48
TABELLE 21: FRUCHT- UND FRUCHTSAFTVERBRAUCH IN DEUTSCHLAND.....	48

### III Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 3: ENTSTEHUNG DER RÖNTGENEMISSION .....	5
ABBILDUNG 5: ANORDNUNG DER BAUGRUPPEN BEI DER TRFA.....	7
ABBILDUNG 7: ICP-OES SCHEMA .....	9
ABBILDUNG 8: FTIR SCHEMA.....	10
ABBILDUNG 9: EXPERIMENTELLE MATRIX, FAKTOREN UND BEREICH .....	11
ABBILDUNG 12: HERSTELLUNG VON SCHWARZEM JOHANNISBEERSAFTKONZENTRAT.....	13
ABBILDUNG 13: HERSTELLUNG VON ERDBEERSAFT UND ERDBEERPÜREE .....	15
ABBILDUNG 16: BILD VOM THERMOBLOCK .....	20
ABBILDUNG 17: DARSTELLUNG DER KOEFFIZIENTEN DER VARIABLEN MIT ALLEN KOMBINATIONEN VERKNÜPFTER VARIABLEN.....	23
ABBILDUNG 18: ISO-RESPONSE PLOTS FÜR "VERDÜNNUNGSFAKTOR" (2-10) UND "KONZ. IST" (1-3 MG/L) FÜR IST SELEN UND GALLIUM .....	23
ABBILDUNG 19: ISO-RESPONSE PLOTS FÜR "VERDÜNNUNGSFAKTOR" (2-10) AND "IST" (SE-GA) IN DER MITTE DER VARIABLE KONZ. IST (1-3 MG/L) .....	24
ABBILDUNG 20: ISO-RESPONSE PLOTS FÜR "KONZ. IST" (1-3 MG/L) UND "IST" (SE-GA) IN DER MITTE DER VARIABLE VERDÜNNUNGSFAKTOR (2-10) .....	24
ABBILDUNG 21: OBJEKTE DER EINGENVEKTOREN 1-2 (62% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DEN VERGLEICH MIT UND OHNE AUFSCHLUSS VON SCHWARZEN JOHANNISBEERSAFT .....	25
ABBILDUNG 22: VARIABLEN LOADINGS DER EINGENVEKTOREN 1-2 (62% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DEN VERGLEICH MIT UND OHNE AUFSCHLUSS VON SCHWARZEN JOHANNISBEERSAFT .....	26
ABBILDUNG 23: BOXPLOT VON ZINK GEHALT WÄHREND DER VERGLEICH MIT UND OHNE AUFSCHLUSS VON SCHWARZEN JOHANNISBEERSAFT (S1-3=SAFT) .....	26
ABBILDUNG 24: OBJEKTE DER EIGENVEKTOREN 1-2 (87% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DEN VERGLEICH MIT UND OHNE AUFSCHLUSS VON ERDBEERSAFT.....	28
ABBILDUNG 25: VARIABLEN LOADINGS DER EIGENVEKTOREN 1-2 (87% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DEN VERGLEICH MIT UND OHNE AUFSCHLUSS VON ERDBEERSAFT.....	29
ABBILDUNG 26: OBJEKTE DER EIGENVEKTOREN 1-2 (83% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEERE .....	30
ABBILDUNG 27: VARIABLEN LOADINGS DER EIGENVEKTOREN 1-2 (83% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEERE .....	31
ABBILDUNG 28: OBJEKTE DER EIGENVEKTOREN 1-2 (58% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEERE OHNE TRESTER UND SAFT AUS KONZENTRAT.....	31
ABBILDUNG 29: VARIABLEN LOADINGS DER EIGENVEKTOREN 1-2 (58% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEERE OHNE TRESTER UND SAFT AUS KONZENTRAT .....	32
ABBILDUNG 30: CALCIUM GEHALT WÄHREND DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEEREN (F:FRUCHT; M:MAISCHE; S1-3: SAFT; T:TRESTER; K:SAFT AUS KONZENTRAT) .....	34
ABBILDUNG 31: STRONTIUM GEHALT WÄHREND DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEEREN (F:FRUCHT; M:MAISCHE; S1-3: SAFT; T:TRESTER; K:SAFT AUS KONZENTRAT) .....	34
ABBILDUNG 32: EISEN GEHALT WÄHREND DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEEREN (F:FRUCHT; M:MAISCHE; S1-3: SAFT; T:TRESTER; K:SAFT AUS KONZENTRAT) .....	35
ABBILDUNG 33: ZINK GEHALT WÄHREND DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEEREN (F:FRUCHT; M:MAISCHE; S1-3: SAFT; T:TRESTER; K:SAFT AUS KONZENTRAT) .....	36
ABBILDUNG 34: NICKEL GEHALT WÄHREND DER VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEEREN (F:FRUCHT; M:MAISCHE; S1-3: SAFT; T:TRESTER; K:SAFT AUS KONZENTRAT) .....	36
ABBILDUNG 35: OBJEKTE DER EIGENVEKTOREN 1-2 (84% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DER VERARBEITUNG VON ERDBEEREN.....	38
ABBILDUNG 36: VARIABLEN LOADINGS DER EIGENVEKTOREN 1-2 (84% DER GESAMTVARIANZ) FÜR DER VERARBEITUNG VON ERDBEEREN .....	39

ABBILDUNG 37: CALCIUM GEHALT WÄHREND DER VERARBEITUNG VON ERDBEERE (MP: MAISCHE VON PÜREEHERSTELLUNG; P:PÜREE; MS: MAISCHE VON SAFTHERSTELLUNG; MS2: ENZYMIERTE MAISCHE VON SAFTHERSTELLUNG; S1-2: SAFT; T:TRESTER) .....	40
ABBILDUNG 38: EISEN GEHALT WÄHREND DER VERARBEITUNG VON ERDBEERE LOGARITHMISCH AUFGETRAGEN (MP: MAISCHE VON PÜREEHERSTELLUNG; P:PÜREE; MS: MAISCHE VON SAFTHERSTELLUNG; MS2: ENZYMIERTE MAISCHE VON SAFTHERSTELLUNG ; S1-2: SAFT; T:TRESTER) .....	40
ABBILDUNG 39: BILANZ VON VERARBEITUNG VON SCHWARZE JOHANNISBEERE .....	45
ABBILDUNG 40: BILANZ VON VERARBEITUNG VON ERDBEEREN .....	46

## 1 Problemstellung und Zielsetzung

Heutzutage sorgen sich die Leute immer mehr um ihre Gesundheit und was sie konsumieren. Einer der bedeutenden Inhaltsstoffe in der Ernährung, die überwacht werden können, sind die Mineralstoffe. Diese treten in verschiedenen Mengen in allen Lebensmitteln auf, Da der Verzehr von Obst und Gemüse sehr empfohlen wird und da Produkte wie Säfte und Smoothies erfolgreich sind, wird es für den Verbraucher zunehmend wichtiger zu wissen, was in den Produkten enthalten ist [Plessi et al., 2005].

In Bezug auf Fruchtsaft geben die Hersteller manchmal Mineralstoffe zu (zum Beispiel in Österreich [Zeiner et al., 2010]), wenn das Produkt während des Herstellungsprozesses Mineralien verloren hat. Es gibt leider sehr wenig wissenschaftliche Informationen über diesen Verlust von Mineralstoffen und darüber, wie man diesen verhindern oder optimieren könnte. In der Literatur finden sich häufig alte und vielleicht nicht mehr mit der neuen Herstellungstechnik konforme Informationen [Schobinger, 1987; Schroeder, 1971]. Die zur Mineralstoffanalytik verwendeten Analysengeräte sind teuer und die Analysen dauern lang. Trotzdem gibt es ein Gerät (S2 PICOFOX), welches es durch die TRFA Methode ermöglicht, alle Elemente in einer Probe zusammen zu messen. Durch den geringen Preis und die vergleichsweise kurze Analysezeit, erscheint die Methodenentwicklung auf diesen Geräten sehr interessant [Zucchi et al., 2005].

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird das S2 PICOFOX Gerät benutzt um die Mineralstoffgehalte während verschiedener Stufen bei der Verarbeitung von Früchten zu messen.

Der erste Teil der Arbeit zeigt die Methodenoptimierung bei der Saftanalyse. Im darauffolgenden Abschnitt wird eine neue Methode zur Messung fester Proben vorgestellt. Dank dieser neuen Methode können die Mineralstoffgehalte während der Verarbeitung von Früchten genau beobachtet werden. Die vorgestellten Methoden ermöglichen es, jene Prozessschritte, welche den Mineralstoffgehalt und die Zusammensetzung am stärksten beeinflussen zu ermitteln.

Einige Proben werden zu Vergleichszwecken der TRFA Methode noch per ICP-OES untersucht.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Mineralstoffe

#### 2.1.1 Beschreibung

Die Mineralstoffe sind als anorganische Verbindungen in pflanzliche und tierische Lebensmittel enthalten und sind alles was nach einer Verbrennung zu Asche übrig bleibt. Sie können mit anderen chemischen Bauteilen verbunden oder frei sein. Die Mineralstoffe sind in verschiedenen Gruppen eingeteilt:

- Nach quantitativem Aspekt: *Mengenelemente* (Tagesbedarf über 100 mg): Ca, P, K, Cl, Na, Mg, oder *Spurenelemente* (Tagebedarf unter 100 mg): Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, Se, Cr, Co, I, F, usw.
- Nach biologischer Bedeutung: *Essentielle Elemente* (mit bekannter biologischer Funktion) oder *nicht-essentielle Elemente* (für welche die biologische Rolle nicht bekannt ist).

In einem Lebensmittel kann der Mineralstoffgehalt durch verschiedene Faktoren wie Klima, landwirtschaftliche Praktiken, Zusammensetzung der Böden oder Reife des Ernteguts verändert sein. Die Verarbeitung kann auch eine große Rolle in dieser Veränderung spielen, besonders durch thermische Prozesse und Stofftrennungen, zum Beispiel durch Separation. Die Mineralstoffe sind auch sehr wichtig für die charakteristischen Eigenschaften von Produkten, wenn man zum Beispiel um den Geschmack, die Enzymkatalyse oder die Textur verändern möchte [Belitz et al., 2001; Nogueira et al., 2007; Plessi et al., 2005; Rehner und Daniel, 2002; Wüst, 2008].

#### 2.1.2 Mineralstoffzufuhr und Ernährungsphysiologie

Die Mengenelemente sind für Menschen sowieso wichtig weil sie, ähnlich zu Pflanzen oder Tieren, an vielen Stellen zum Körperaufbau beteiligt sind. Sie leisten auch einen Beitrag zum Säure-Base-Haushalt, Wasser-Haushalt, Nervensystem, regulieren Muskelkontraktion und Entspannung.

Die empfohlenen Tagesdosen und die Karezeneffekte sind in der folgenden Tabelle gezeigt [Avula et al., 2010; McArdle et al., 2004]:

**Tabelle 1: Empfohle Tagesdosen und Karezeneffekte der Mengenelemente**

Elemente	Empfohlen Tagesdosen(Erwachsene) [mg/Tage]	Karezeneffekt
Calcium	1000	Osteoporose, Konvulsionen
Phosphor	750	Körperliche Schwäche, Osteoporose

Kalium	4700	Muskelkrämpfe, Herzbeschwerden
Chlor	750 <sup>[1]</sup>	metabolischen Anomalien
Natrium	1500	Muskelkrampf, Mentalapathie, Appetitlosigkeit
Magnesium	360-420	Appetitlosigkeit, Verhaltensstörungen

In Bezug auf die Spurelemente, sind nicht alle so relevant wie Mengenelemente aber tragen zur Enzym- (co-Faktor) und Hormonbildung bei.

Die empfohlen Tagesdosen und die Kareneffekte für die essentiellen Spurelemente werden in der folgenden Tabelle dargestellt [Avula et al., 2010; McArdle et al., 2004]:

**Tabelle 2: Empfohlen Tagesdosen und Kareneffekte der Spurelemente**

<i>Elemente</i>	<i>Empfohlen Tagesdosen (Erwachsene) [mg/Tag]</i>	<i>Kareneffekt</i>
Eisen	8-18	Schwachheit, Anämie
Fluor	2-4	mehr Zahnfäule
Zink	8-12	Anorexie, Wachstumshemmung
Kupfer	1-2	Anämie, Osteoporose
Selen	0.05-0.06	Herzinsuffizienz, Muskelschmerz
Jod	0.15	Kropf
Chrom	0.04-0.065	-
Mangan	2-5	Nicht definiert
Molybdän	0.07-0.2	Geistige Behinderung

Überschüssige Spurelemente können auch toxisch wirken wenn der Organismus sie nicht mehr benutzen kann. Man muss auch bei Schwermetallen (Pb, Al, Hg, Cd) aufpassen. Die maximalen Werte für einige Spurelemente werden in der folgenden Tabelle gezeigt [Avula et al., 2010; Bagdatlioglu et al., 2010; Zeiner et al., 2010]:

**Tabelle 3: Maximale Werte und Effekte bei Überdosis von einigen Elementen**

<i>Elemente</i>	<i>Maximale Wert (für 70 kg Erwachsene)</i>	<i>Überdosis</i>
Eisen	56 mg/Tag	Leberzirrhose
Kupfer	10-35 mg/Tag	Wilson Krankheit (selten), Leber- Nieren- Gehirnerkrankungen

<sup>1</sup> Keine empfohlen Tagesdosis sondern minimal Wert (keine Grenzwerte verfügbar).

Zink	21 mg/Tag	Fieber, Übelkeit Durchfall
Blei	1,75-520 µg/Woche	Anämie, Kolik, Verstopfung, Herzbeschwerden
Cadmium	98-490 µg/Woche	Herzbeschwerden
Nickel	1 mg/Tag	Krebs (chronisch), Kontaktallergien

Ein sehr wichtiger Begriff beim Thema Mineralstoffe ist die Bioverfügbarkeit. Sie gibt Auskunft darüber, ob Elemente oder Spurenelemente vom Menschen genutzt werden können, indem sie aus der Nahrung aufgenommen werden können. Diese Bioverfügbarkeit ist von der Zusammensetzung der Nahrung abhängig, die Resorption ist je nach Quelle sehr variabel. Die anderen Faktoren, welche die Bioverfügbarkeit beeinflussen können sind: Antagonismen zwischen gewissen Mineralstoffen, Oxidationsgrad und physiologischer Zustand des Konsumenten [McArdle et al., 2004; Wüst, 2008].

## 2.2 Früchte

### 2.2.1 Schwarze Johannisbeere

#### 2.2.1.1 Beschreibung

Die schwarze Johannisbeere gehört zur Familie *Saxifragaceae*, genauer gesagt zur Sorte *Ribes nigrum L.* Die Pflanze wächst bevorzugt in einer gemäßigten und kalten Region, bildet Büsche, toleriert keine Trockenheit und benötigt einen calcium- und phosphorreichen Boden. Wenn die Beeren reif werden, verändert sich auch deren chemische Zusammensetzung. Dank ihres hohen Gehaltes an Zucker, organischen Säuren, Spurenelementen, Pektin, flavonolischen Verbindungen und Vitaminen, ist sie für ihren Nährwert, antioxidatives Potential und auch therapeutischen Wert bekannt [Nagy et al., 1992; Plessi et al., 2005].

Abbildung 1: Schwarzen Johannisbeeren



Quelle: [de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/1259971](http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/1259971) (15.09.2010)

#### 2.2.1.2 Verbrauch

Diese Frucht wird vorwiegend in Deutschland, Frankreich, England, Tasmanien und in einigen Osteuropäern Ländern angebaut. Sie wird am meisten zu Saft, Sirup oder Marmelade verarbeitet, in geringen Mengen roh gegessen und manchmal auch in pharmazeutischen Betrieben gegen Anämie benutzt. [Nagy et al., 1992].

## 2.2.2 Erdbeere

### 2.2.2.1 Beschreibung

Die Erdbeere gehört zur Familie *Rosaceae*, genauer zur Sorte *Fragaria*. Es ist eine Frucht die zwei Jahre braucht um zu wachsen, erst dann können Früchte geerntet werden. Die Dauer der Reifung beträgt nur drei oder vier Wochen. Die Pflanze braucht gemäßigtes Klima und einen kieselsäure- und lehmreichen Boden. Wegen ihrer Popularität versuchen viele Forscher, immer bessere Erdbeeren zu züchten und dadurch die Menge an Fruchtmasse, Ascorbinsäure, Konsistenz, Aroma oder Lagerzeit zu vermehren beziehungsweise zu verbessern [Nagy et al., 1992].

### 2.2.2.2 Verbrauch

Diese Frucht ist neben ihres exzellenten Aromas und anziehender Farbe sehr beliebt. Sie wächst in Europa, Asien, Nord- und Südamerika und ihre Verwendung kann sehr unterschiedlich sein: Roh gegessen, als Saft, Sirup, Konzentrat, Nektar oder als Marmelade vorbereitet; als Maische für Babynahrung, Füllung und Dekoration von Gebäck und Speiseeis benutzt. Vor der Verarbeitung sind die Erdbeeren oft eingefroren [Nagy et al., 1992].

Abbildung 2: Erdbeeren



Quelle: [www.gartenpflanzeninfos.de](http://www.gartenpflanzeninfos.de) (15.09.2010)

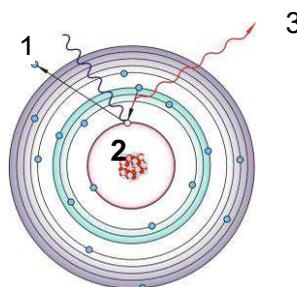
## 2.3 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalytik (TRFA)

### 2.3.1 Röntgenfluoreszenz

Die Röntgenfluoreszenz ist eine Methode zur Bestimmung des Elementgehaltes in festen oder flüssigen Proben. Sie ermöglicht eine Identifizierung und Konzentrationsbestimmung ab der Ordnungszahl 9 (Fluor).

Die Röntgenfluoreszenz basiert auf der Bestrahlung einer Probe von primären Röntgenstrahlen. Dieser Prozess wird in der folgenden Grafik dargestellt:

Abbildung 3: Entstehung der Röntgenemission



Quelle : [Bruker, 2008]

1. Ein inneres Energieniveau wird von einem hochenergetischen Elektron, Proton oder Röntgenphoton ionisiert.
2. Ein Elektron eines höheren Niveaus füllt diese Fehlstelle anschließend auf und fällt somit auf ein niedrigeres Energieniveau zurück.

3. Die Energiedifferenz wird als Röntgenphoton abgestrahlt. Diese Strahlung wird als Röntgenfluoreszenzstrahlung bezeichnet.

Jedes von einem Element emittierte Röntgenfluoreszenzspektrum besteht aus wenigen charakteristischen Linien, die eine qualitative Zuordnung eindeutig möglich machen. Für quantitative Aussagen wird zusätzlich die Intensität der emittierten Strahlung gemessen. Sie ist proportional zu dem Gehalt des betreffenden Elements in der Probe. [Brucker, 2008; Jenkins, 2000; Klockenkämper, 1996].

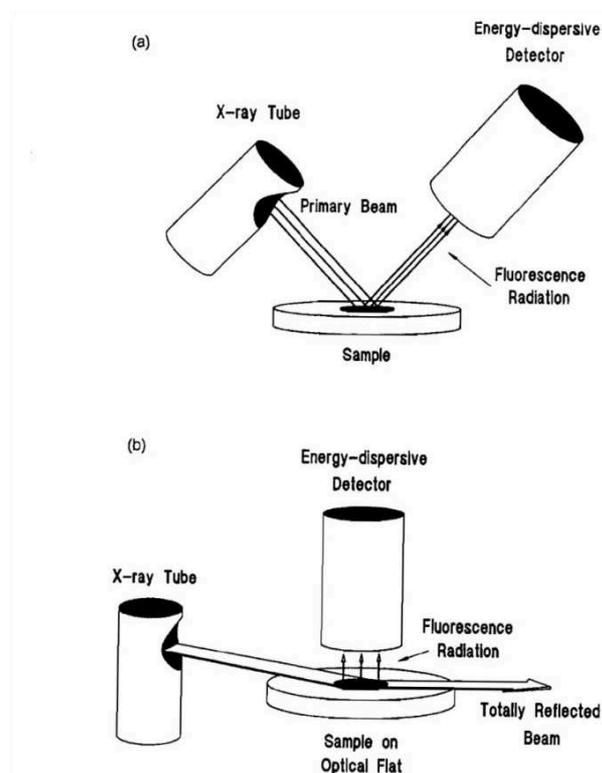
### 2.3.2 TRFA

Die einfache Röntgenfluoreszenz ist für Spurenanalytik nicht geeignet, da zu viele Matrixeffekte auftreten, die systematische Fehler induzieren. Das Prinzip der totalreflektierenden Röntgenspektrometrie wurde 1971 erstmals von den Japanern Yoneda und Horiuchi angewendet [Klockenkämper, 1996].

Das Reflexionsvermögen eines flachen Ziels steigt unterhalb eines Grenzwinkels von lediglich etwa  $0,1^\circ$  stark an. Das hohe Reflexionsvermögen des Probenträgers entfernt den spektralen Untergrund des Trägers nahezu und vermindert die Nachweisgrenze. [Dietrich et al., 1998; Günther et al., 1995].

Bei TRFA ist der Winkel dann von  $40^\circ$  (RFA) auf weniger als  $0,1^\circ$  vermindert und der Strahl wird vollständig reflektiert, wie in dem folgenden Bild ersichtlich ist:

**Abbildung 4: Vergleich von Röntgenfluoreszenz und Totalreflexionsröntgenfluoreszenz**



**Figure 1-1.** Instrumental arrangement for (a) conventional XRF and (b) TXRF. Comparison shows a difference in the geometric grouping of excitation and detection units.

Quelle : [Klockenkämper, 1996]

Die Probe wird als eine dünne Schicht aufgetragen.

Mit der Entdeckung der TRFA-Methode ist die Röntgenspektrometrie stark verbessert worden. Die Methode wird in vielen unterschiedlichen Bereichen, zum Beispiel in der Lebensmittelchemie angewendet. Dort werden beispielsweise Mineralstoffe mit ihrer Verteilung und ihrem Löslichkeitsverhalten in Gemüse, sowie [Günther et al., 1993; Günther et al., 1995; Günther und Bohlen, 1990; Nielson et al., 1990; Nielson et al., 1991], in Zwiebeln [Alvarez et al., 2003], Getränken [Anjos et al., 2003; Capote et al., 1998; Dietrich et al., 1998; Kunha e Silva et al., 2004] und Honig [Enrich et al., 2006] bestimmt.

Bei der Charakterisierung von Biofilmen oder beim Vergleich der Bioakkumulation von Gewässern wird die Methode auch in der Umweltanalytik eingesetzt [Kröpfl et al., 2003; Woelfl et al., 2003b]

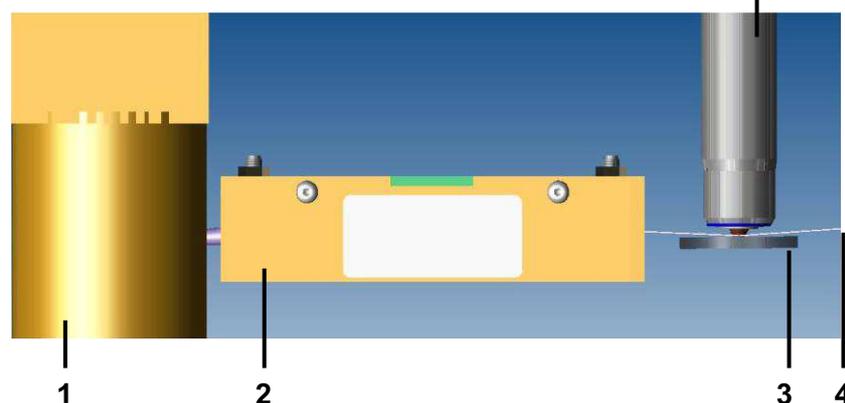
### 2.3.3 S2 PICOFOX

Der S2 PICOFOX ist ein transportables Auftischgerät das quantitative und semi-quantitative Multielement-Mikroanalysen von Flüssigkeiten und Feststoffen erlaubt. Es kann für Spurenanalytik genutzt werden. Die Vorzüge des Geräts machen sich insbesondere bei der Analyse sehr kleiner Probenmengen mit geringer Matrix und oft wechselten Probentypen bemerkbar.

Die Vorteile von diesem Gerät sind zahlreich: Nachweisgrenzen im ppb- bis ppm-Bereich, simultane Multielement-Spurenanalytik, Analyse kleinster Probemengen im ng- bis µg-Bereich, einfache Quantifizierung mit Hilfe eines internen Standards, geeignet für unterschiedliche Probentypen, sowie niedrige Betriebskosten.

Dieses Gerät ist aus folgenden Bauteilen zusammengesetzt:

Abbildung 5: Anordnung der Baugruppen bei der TRFA 5



Quelle : [Bruker, 2008]

1. Röntgenröhre
2. Monochromator
3. Probenträger mit Probe
4. reflektierter Anregungsstrahl
5. Detektor

Nach Erzeugung des Röntgenfluoreszenzspektrums erfolgt dessen Auswertung:

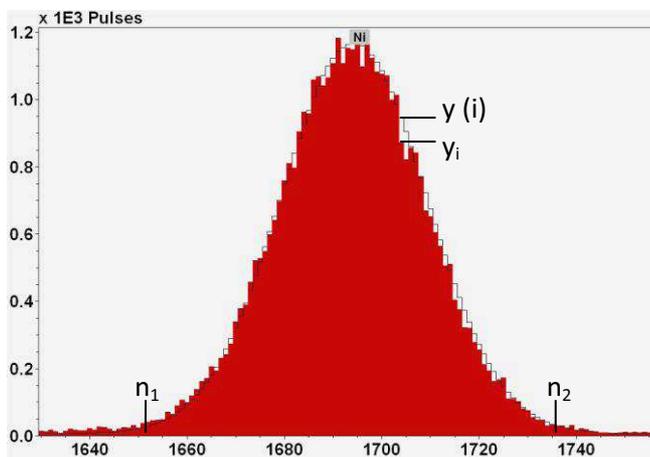
- Spektrenkorrektur: Zum Beispiel Shelfuntergrund und ESC-Peak.
- Identifizierung der Elemente: Interaktiver Vergleich zwischen den individuellen Spektrallinien der Elemente einer Bibliothek und dem gemessenen Spektrum.
- Untergrundkorrektur: Ein mathematischer Algorithmus berechnet den Restuntergrund aus Detektorshelf und gestreuter Anregungsstrahlung, der vom Spektrum subtrahiert wird.
- Entfaltung: Ein aufwändiger mathematischer Prozess zerlegt das Spektrum in seine einzelnen Spektrallinien um deren richtige Intensität zur Quantifizierung der Elemente zuzuordnen.
- Statistischer Fehler Sigma: Wird für jeden entfalteten Fluoreszenzpeak berechnet:

$$\delta_i = \sqrt{N_i + 2N_{BG}} \quad \text{wobei } \delta_i = \text{Standardabweichung für Peakfläche}$$

$N_i$  = Nettopeakfläche des Elementes i  
 $N_{BG}$  = Untergrundfläche

- Fitgüte (Chi): Dieser statistische Parameter erlaubt eine Aussage über die Qualität der Entfaltung.

**Abbildung 6: Formel und Erläuterung der Fitgütenbestimmung**



Quelle :[Bruker, 2008]

$$\chi^2 = \frac{1}{n_2 - n_1} \sum_{i=n_1}^{n_2} \frac{1}{\delta_i^2} (y_i - y(i))^2$$

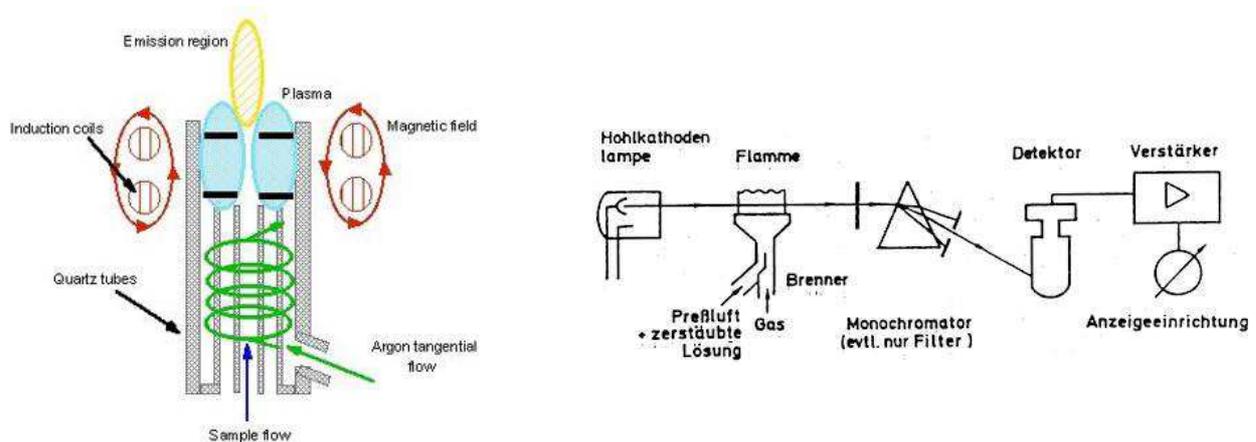
- Ergebnisausgabe: Das Ergebnis der Auswertung beinhaltet unter anderem: Identifizierte Elemente, Nettopeakflächen, statistische Fehler, Parameter für die Fitgüte und Nachweisgrenzen [Bruker, 2008].

## 2.4 ICP-OES

Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectrometry: Diese Technik ist besonders geeignet zur Bestimmung von chemischen Elementen in Flüssigkeiten und für eine schnelle Multi – Element Analyse im Spuren und Ultraspurenbereich.

Das Prinzip beruht auf der Verwendung eines sehr heißen (ca. 10000 °K) Argon Plasmas. Das Plasma ist ein gasförmiges System aus Kationen, Anionen und Elektronen, dieses entströmt zusammen mit der Probe und wird durch einen Teslafunken der Initialzündung ionisiert und in einem oszillierenden magnetischen Feld stabilisiert. Durch die hohe Temperatur wird der Atomisierungsgrad erhöht, und die Verweilzeit wird verlängert. Das Spektrometer detektiert die ermittelten Lichtquanten, die wiederum für die verschiedenen Elemente spezifische Wellenlängen besitzen [Frey und Cicciarelli, 2008; Günzler und Heise, 1996; Skoog und Leary, 1992].

Abbildung 7: ICP-OES Schema



Quelle : [www.b-i-m.de/berichte/A03/A03z0198.htm](http://www.b-i-m.de/berichte/A03/A03z0198.htm) und [www.pa.ingv.it/laboratori/trace/jpg/icp-sche.jpg](http://www.pa.ingv.it/laboratori/trace/jpg/icp-sche.jpg) (20.09.2010)

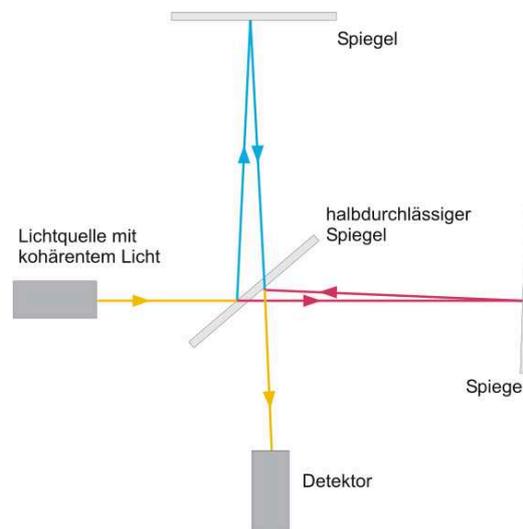
## 2.5 FTIR

Bei der FTIR wird das Spektrum mittels eines Interferometers berechnet. Dabei ist die Methode der Fourier-Transformation von Bedeutung. Die Technik der Infrarot Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung im IR Wellenlängenbereich und den Molekülen. Die Atome innerhalb der Moleküle nehmen Schwingungs - und Rotationsenergie auf. Ein Infrarot Spektrum wird erhalten, wenn Strahlung durch eine Probe geschickt und bestimmt wird, wie viel der eingehenden Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Die Energie, bei der ein Absorptionspeak gemessen wird, entspricht der Schwingungsenergie einer chemischen Bindung in einem Molekül.

Das IR-Spektrometer besitzt ein sogenanntes Michelson-Interferometer, dessen Funktionsweise auf der Überlagerung (Interferenz) von Wellenbergen und Wellentälern der elektromagnetischen Strahlung beruht. Das Resultat einer solchen Wellenüberlagerung wird als Interferogramm bezeichnet: Bei der Fourier-Transformation wird mit Hilfe des Michelson-Interferometers ( [Constantin, 2009; Frey und Cicciarelli, 2008; Günzler und Heise, 1996; Less, 2006; Teuschler, 2001].

Abbildung 8 Infrarotstrahlung in zwei Teilstrahlen zerlegt, und von einem mobilen und einem festen Spiegel reflektiert. Durch die Rekombination der beiden Spiegel kommt es zur Interferenz. Das mit Hilfe des Interferometers aufgezeichnete Interferogramm (Signal-Zeit-Kurve) wird in ein Spektrum (Signal-Frequenz-Kurve) umgewandelt [Constantin, 2009; Frey und Ciccirelli, 2008; Günzler und Heise, 1996; Less, 2006; Teuschler, 2001].

**Abbildung 8: FTIR Schema**



Quelle : <http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Michelson-Morley.svg> (20.09.2010)

## 2.6 Chemometrie

### 2.6.1 Definition

Nach der Gesellschaft für Chemometrie lautet die richtige Definition: „Ein chemisches Wissensgebiet welches mathematische und statistische Methoden benutzt, um optimale Prozeduren und Experimente aufzustellen oder auszuwählen, und maximale chemische Informationen bei der Analyse von chemischen Daten zu erhalten“. Chemometrie ist also eine Messungswissenschaft die auf Daten aufgebaut ist. Das Ziel von vielen chemometrischen Techniken ist die effiziente Produktion eines empirischen oder semi-empirischen Modells aus Daten, das für die Bestimmung von einer oder mehrerer Eigenschaften eines Messsystems benutzt wird.

Dieses Wissensgebiet ist noch nicht weit verbreitet da fälschlicherweise oft gesagt wird, es wäre zu schwer zu verstehen. Es hat trotzdem mehrere Vorteile:

- schnell um Echtzeitdaten zu bekommen
- mehr Qualitätsvoll Daten aus weniger Experimenten
- verbessert die Messungen
- verbessert die Kenntnisse der Prozesse
- ist billig

Am häufigsten finden sich die chemometrischen Methoden der multivariaten Statistik, da die chemischen Systeme multivariat sind (mehrere Messungen in derselben Zeit) [Leardi, 2010; Wise et al., 2002].

### 2.6.2 Experimentelles Design

Dieser Begriff ist schwer zu definieren, die verschiedenen Bücher und Publikationen haben fast keine Definition [Brereton, 2003; Leardi, 2009; Leardi, 2010] und wenn dort, gibt es immer verschiedene Definitionen bei den verschiedenen Autoren. Wahrscheinlich ist die einfachste Art den Begriff zu erklären die folgende: „Ein breiter Bereich von einfachen Aktivitäten um Experimenten auszuführen, das heißt alles von der Hypothesenaufstellung bis zur Schlussfolgerungsabbildung“ oder „um grundlegende statistische Prinzipien von experimentellem Design und seinen Analysen darzustellen und aufzubereiten, sowie Messungen für den optimalen statistischen Nutzungsgrad festzulegen“ [Broota, 1989]. Der Designer muss alles gut planen um das Ziel des Experimentes zu erreichen.

In einer einfachen und praktischen Weise betrachtet ist experimentelles Design den „Eine Variable Auf Einmal“ (EVAE) Methoden entgegengesetzt. Viele der chemischen Systeme sind multivariat. Zu viele Anwender benutzen noch die klassische EVAE Methode um wissenschaftliche Daten zu gewinnen, obwohl man nicht die besten Ergebnisse erreicht wenn eine Variable auf einmal verändert beziehungsweise beobachtet wird.

Bei der Bildung eines Designs ist es schwieriger das Ziel des Experimentes zu definieren, als das Design selbst. Danach muss man alle Faktoren, welche einen Einfluss haben können feststellen, und das Experiment planen (Bereich definieren, Modelle festlegen). Dann muss man die Experimente durchführen. Dies führt zu einem mathematischen Modell. Es ist dann möglich die Antwort für irgendwelche Werte vorherzusagen, auch für Werte zu denen zuvor keine Versuche durchgeführt wurden (siehe Iso-Response Plot von Abbildung 10). Bei der experimentellen Matrix und den Modellen (also noch vor der Durchführung der Experimente), kann man auch einen „leverage plot“ bekommen, mit dem es möglich ist den „leverage“ eines beliebigen Punktes zu kennen und vorherzusagen.

Die wichtigen Besonderheiten von experimentellem Design sind:

- Es berücksichtigt die Interaktionen zwischen den Variablen (EVAE tut das nicht)
- Es zeigt neue Zusammenhänge auf (Punkte die man nicht gemessen hat)
- Man kann weniger Experimente als per EVAE machen und erhält gleichzeitig mehr Informationen

Oft muss man mehr als einmal das Design durchführen um die Lösung zu bekommen [Leardi, 2009; Leardi, 2010].

**Abbildung 9: Experimentelle Matrix, Faktoren und Bereich**

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	
1	-	-	-	
2	+	-	-	
3	-	+	-	
4	+	+	-	
5	-	-	+	
6	+	-	+	
7	-	+	+	
8	+	+	+	

Factors	-	+
Temperature [°C]	160	180
Concentration [%]	20	40
Catalyst	A	B

Quelle : [Leardi, 2010]

Abbildung 10: Iso-Response Plot

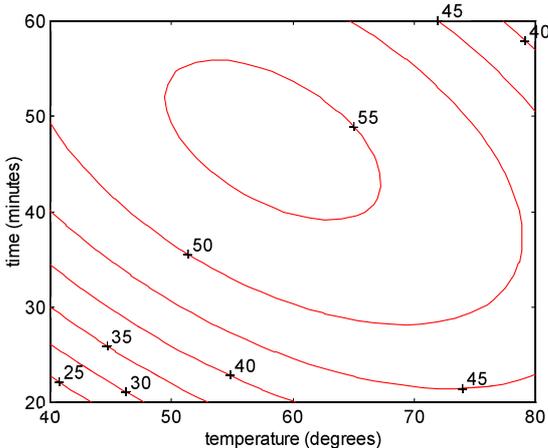
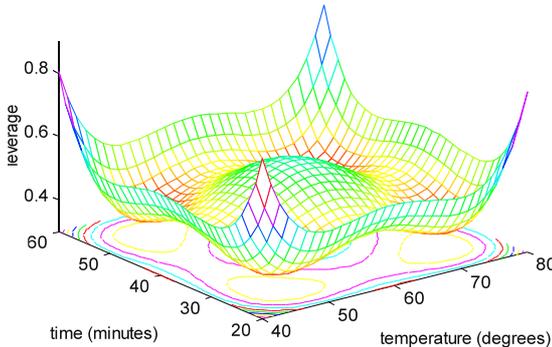


Abbildung 11: Leverage plot



Quelle :[Leardi, 2010]

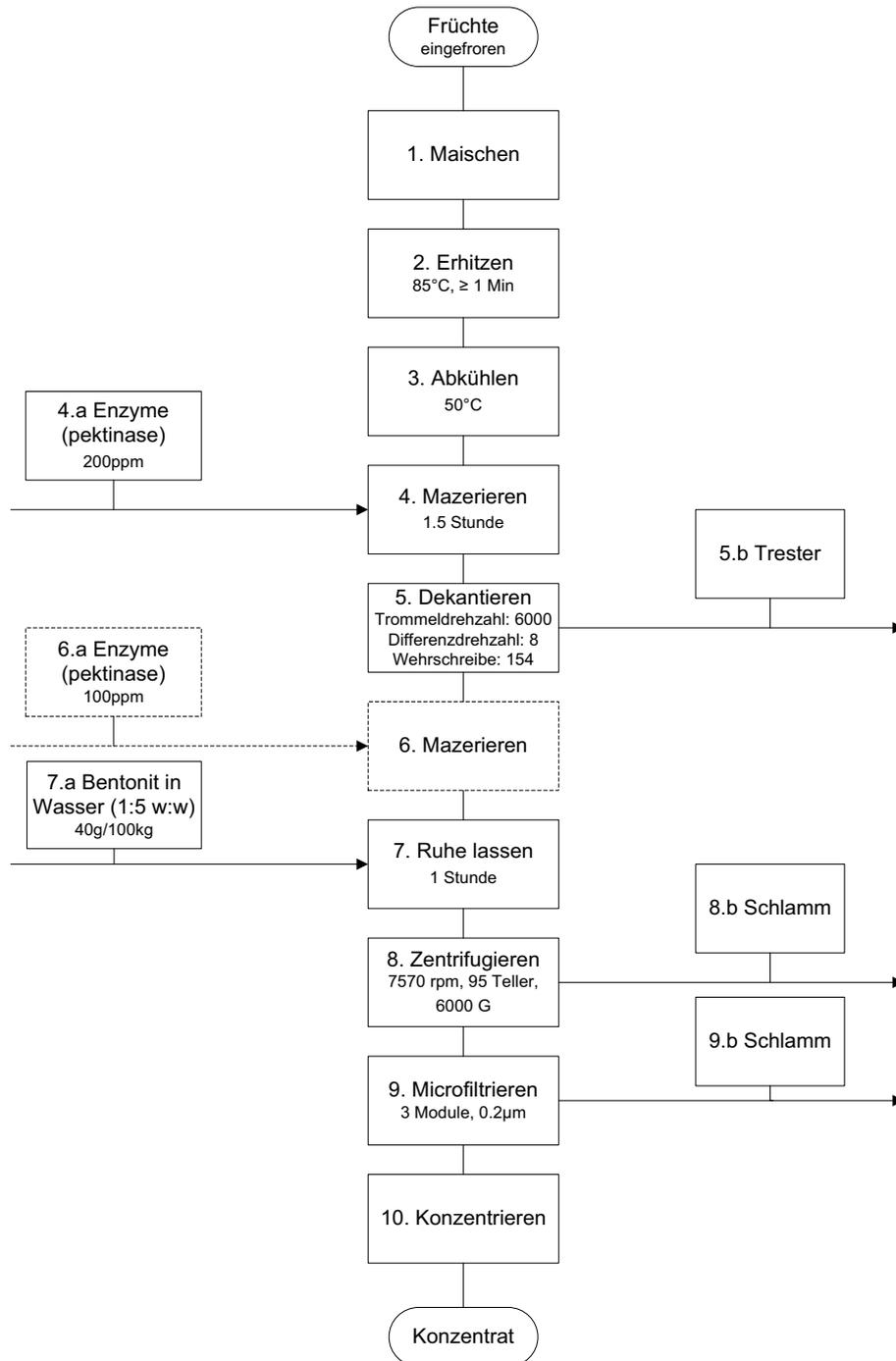
### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Herstellung von Fruchtsaft und Fruchtpüree

##### 3.1.1 Schwarzes Johannisbeerkonzentrat

###### 3.1.1.1 Herstellung

Abbildung 12: Herstellung von schwarzem Johannisbeersaftkonzentrat



Dieses Flussdiagramm zeigt die Herstellung des Konzentrates. Es war ein Projekt für einen Enzymhersteller, der eine ganze Woche diesen Prozess mit täglich einem anderen Enzym durchgeführt hat. Die Stufe Nummer 6 ist nicht obligatorisch und findet nur statt, wenn der zuvor gemachte Pektintest positiv ist, um die Löslichkeit des Pektins noch etwas zu erhöhen. Die Stufe, bei dem die Veränderung des Mineralstoffgehaltes schwer zu bestimmen sein wird, ist jene bei dem Enzyme zugegeben wird. Die Enzyme waren jeden Tag ein bisschen verschieden und es liegen keine Informationen des Herstellers über die genaue Zusammensetzung vor. Es gibt Stufen bei denen die Nebenprodukte nicht quantitativ ermittelt werden konnten: Stufe 8b und 9b. Bei 8b gibt es eine Menge Wasser in der Zentrifugenkammer, die man nicht präzise bestimmen kann. Bei Stufe 9b kann nicht ausgeschlossen werden, dass Reinigungswasser in den Schleudertrub des Separators gelangt. Bei der Messung der Proben war es nicht möglich mehr als sieben Proben in einer Reihe zu messen, die Probe 9b wurde aus diesem Grund nicht berücksichtigt.

### 3.1.1.2 Proben

Die gemessenen Proben waren dann für jeden Tag:

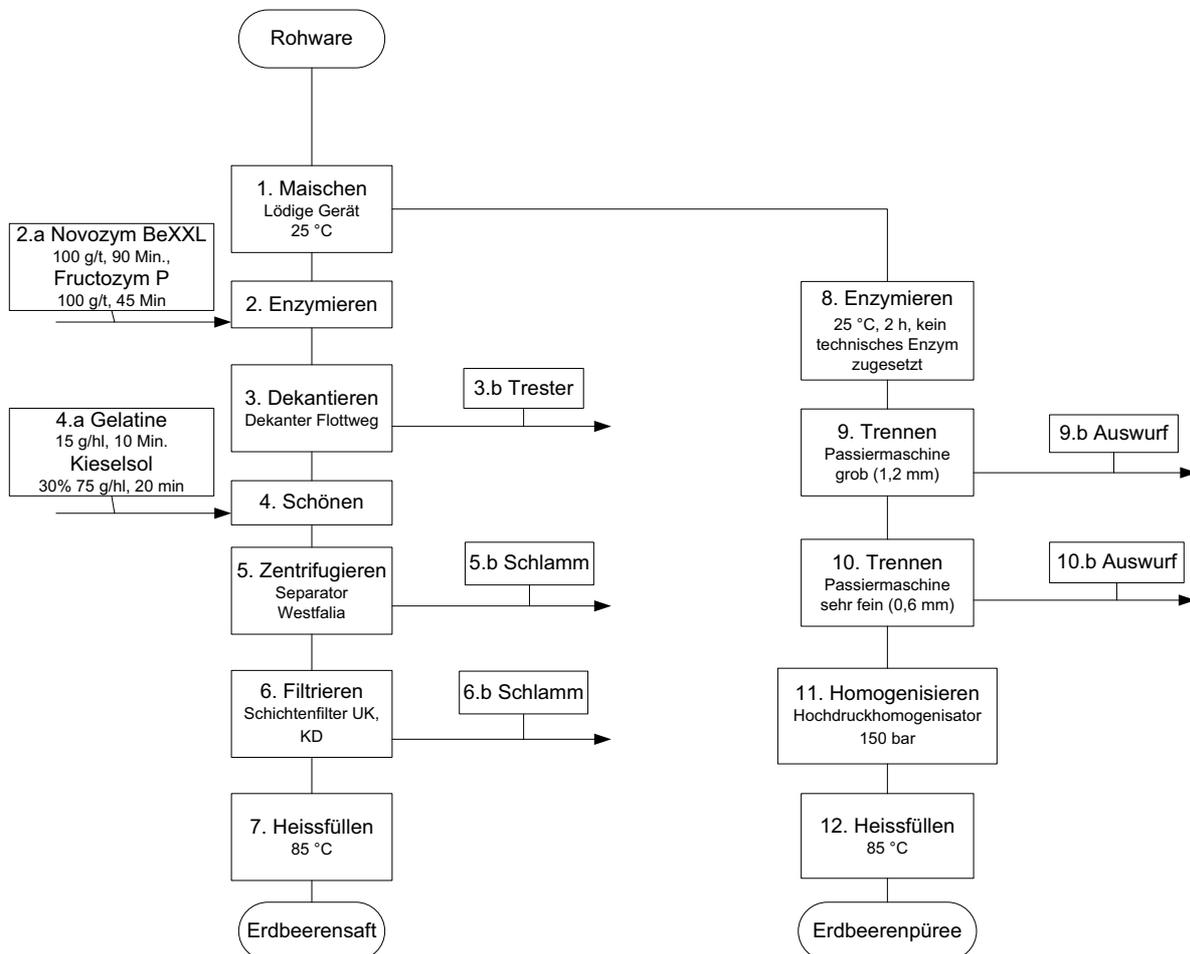
**Tabelle 4: Gemessene Proben von Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren**

<b>Stufe</b>	<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Probentyp Abkürzung</b>
Vor 1	Eingefrorene Frucht	F
Anfang 4	enzymierte Maische	M
Nach 5	Saft nach Dekanter	S1
5b	Trester	T
Nach 8	Saft nach Zentrifugation	S2
Nach 9	Saft nach Mikrofiltration	S3
Nach 10	Konzentrat	K

## 3.1.2 Erdbeere

### 3.1.2.1 Herstellung

Abbildung 13: Herstellung von Erdbeersaft und Erdbeerpüree



Dieses Flussdiagramm zeigt die Herstellung von Saft und Püree. Dieser Versuch wurde im letzten Jahr von einem Doktoranden gemacht und die Proben wurden eingefroren.

### 3.1.2.2 Proben

Die gemessenen Proben waren dann:

Tabelle 5: Gemessene Proben von Verarbeitung von Erdbeeren

<i>Stufe</i>	<i>Probenbezeichnung</i>	<i>Probentyp Abkürzung</i>
Vor 2	Maische	MS
Nach 2	enzymierte Maische	MS2
Nach 3	Saft nach Dekanter	S1
3.b	Trester	T
Nach 7	Saft	S2
Vor 8	Maische	MP
Nach 12	Püree	P

## 3.2 Mineralstoffanalyse

### 3.2.1 TRFA Gerät

Ein Total Röntgenfluoreszenz Gerät (S2 Picofox, Brucker AXS Microanalysis GmbH, Berlin, Nr. 420860909) wurde benutzt. Dieses Gerät war mit einem 10 mm<sup>2</sup> Si-Detektor mit einer Auflösung von 160 eV (bei 10 kcps, Mn-K $\alpha$  Linie) ausgerüstet. Das Mo Rohr wurde mit 50 kV und 1000  $\mu$ A betrieben. Ein Programm zur Schärfung der Spektren per Deconvolution wurde verwendet. Die Zeit für eine Messung betrug 1000 Sekunden. Da Calcium und

Kalium in sehr hoher Konzentration in den Proben vorhanden ist, kommt es zu sogenannten „Pile-Up Peaks“. Durch die hohe Konzentration treffen zwei Photonen (gleicher Energie) gleichzeitig am Detektor ein. Dadurch kommt es zu einem „scheinbaren“ Peak bei der doppelten Energie des Photons. Um dies zu korrigieren werden Standards von Calcium und Kalium in hoher Konzentration gemessen und das Spektrum als Ho, Er, Yb (diese Elemente kommen normalerweise nicht in den Proben vor) abgespeichert. Diese Elemente werden nun scheinbar ausgewertet ohne die Resultat anzuzeigen. Dies ermöglicht eine bessere Entfaltung der Peaks (Elemente), da ansonsten Peaks ohne Referenzspektrum vorhanden wären.

Abbildung 14: S2 Picofox



Die Proben wurden auf Quartzprobenträger gegeben (10µl) und diese wurden auf einer Heizplatte (SI analytics GmbH, Nr. 00999817) mit der Leistung 1 erhitzt um die Proben zu trocknen.

**Abbildung 15: Bild eines Quartzprobenträgers und der Heizplatte**



### 3.2.2 ICP-OES Gerät

Um die TRFA-Methode zu validieren wurden einige Proben per ICP-OES untersucht. ICP-OES wird seit langer in der Mineralstoffanalytik verwendet und ist als Referenz Methode anerkannt.

Zwei verschiedene Herstellungstage (schwarze Johannisbeere) und die Probe von der Erdbeerherstellung wurden an die Firma HESSENWASSER GMBH & CO. KG gesendet. Jede Probe wurde zu diesem Zweck mit bi-distilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Ein ICP-OES Gerät (Perkin-Elmer, Optima 5200 DV), gekoppelt mit einem Autosampler (Perkin-Elmer, AS 90), wurde benutzt. Die verschiedenen verwendeten Geräteparameter sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

**Tabelle 6: Parameter des ICP-OES Gerätes**

<i>Einstellungen</i>	<i>Parameter</i>
Plasma-Gas	15 l/min
Auxillary-Gas	0.4 l/min
Zerstäuber-Gas	0.8 l/min
Power	1300 W
Pumprate	1.3 ml/min
Probenschlauch	gelb/gelb
Zerstäuber	Cross-Flow

Vor der Analyse wurde keine Vorbereitung oder Verdünnung der Proben durchgeführt. Y wurde als interner Standard kontinuierlich zudosiert, so dass die eigentliche Messlösung wiederum 1:1 verdünnt war.

### 3.2.3 Optimierung der Methode für Saft

Das S2 Picofox Gerät wurde schon für Weine und Säfte in diesem Labor benutzt, aber jeder Saft ist verschieden und die optimalen Messparameter können sich auch bei den Produkten verändern. Das Ziel war also jene Faktoren, die den größten Einfluss haben können zu

finden und ein experimentelles Design mit diesen durchzuführen, um die optimale Prozedur zu ermitteln. Um den optimalen Bereich der IST Konzentration zu finden wurde ein kleiner Versuch durchgeführt. Die Faktoren und das Design waren die folgenden:

**Tabelle 7: Faktoren und Bereich**

	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
Verdünnungsfaktor [x]	2	5	10
Konz. IST [mg/l Probe]	1	2	3
IST	Se	-	Ga

**Tabelle 8: Experimentelles Design**

<i>Wiederholung</i>	<i>Verdünnungsfaktor</i>	<i>Konz. IST</i>	<i>IST</i>
3x	-1	-1	-1
3x	1	-1	-1
3x	-0.25	0	-1
3x	-1	1	-1
3x	1	1	-1
3x	-1	-1	1
3x	1	-1	1
3x	-0.25	0	1
3x	-1	1	1
3x	1	1	1

Die verwendete Probe war ein Gemisch von zwei schwarzen Johannisbeersäften vom 17. Mai.

Um dieses experimentelle Design praktisch durchzuführen, wurden drei verschiedene Verdünnungen (2x, 5x, 10x) mit bi-distilliertem Wasser in Messkolben vorbereitet. Der verwendete Saft wurde aus der Vorbereitung von Schwarzen Johannisbeeren (Nummer 3 und 5 gemischt). Dann wurden die verschiedenen Verdünnungen und IST in 15ml Gefäße wie in der folgende Tabelle gezeigt pipettiert:

**Tabelle 9: Pipettierte Mengen verdünnter Proben und IST**

<i>Probenname</i>	<i>Menge [ml]</i>	<i>Verdünnungsfaktor [-]</i>	<i>Menge IST (0.01g/l)</i>
1	2	2	100µl Se
2	10	10	100µl Se
3	5	5	200µl Se
4	2	2	300µl Se
5	10	10	300µl Se
6	2	2	100µl Ga
7	10	10	100µl Ga
8	5	5	200µl Ga
9	2	2	300µl Ga
10	10	10	300µl Ga

Zwei Wiederholungen von dieser Vorbereitung wurden am 04.08.2010 analysiert und die letzte wurde am 05.08.2010 untersucht. Diese Wiederholungen wurden gemacht um eine Standardabweichung für jedes Experiment und die einzelnen Elemente zu berechnen. Die Standardabweichung wurde als Größe zur Bewertung der Güte der Methode verwendet.

Nach Schütteln der Gefäße wurden 10µl auf den Probenträger aufgetragen, an der Heizplatte eine Stunde lang getrocknet und anschließend gemessen.

### **3.2.4 Mineralstoffgehalt während des Verarbeitung**

Um Informationen über die Mineralstoffgehalte in den verschiedenen Schritten des Herstellungsprozesses zu bekommen, müssen verschiedene Arten von Proben gemessen werden. Leider ist die Methode mit TRFA nur für Saft geeignet, die anderen nicht flüssigen Probenarten (Frucht, Maische, Trester) müssen erst zersetzt werden, weil die Matrix (auch bei Verdünnung der Proben) nach unseren Versuchen nicht geeignet ist um ein Trocknen der Probe auf dem Träger zu ermöglichen und somit eine Messung auszuführen. Ein anderer Grund ist auch, dass die Matrix bei Proben ohne Vorbereitung eine gute Verteilung der Mineralstoffe verhindert.

In der Literatur gibt es verschiedene Methoden diesen Aufschluss von Proben zu machen: Mit feuchter Veraschung (oder Säureaufschluss) [Alvarez et al., 2003; Günther et al., 1993; Günther et al., 1995; Günther und Bohlen, 1990; Zucchi et al., 2005], Kalt-Plasma Veraschung [Woelfl et al., 2003a; Woelfl et al., 2003b], Mikrowelle [Enrich et al., 2006; Kröpfl et al., 2003] oder Trockenveraschung [Kunha e Silva et al., 2004]. Die Proben werden manchmal vor dem Homogenisieren und Aufschließen lyophilisiert.

Auf Grund der verfügbaren Geräte und der Zeit wurden die Proben durch Säureaufschluss ohne vorhergehende Lyophilisation zersetzt.

Wegen der Methodenoptimierung für Saft (siehe unten) wurde Selen als Standard für alle anderen Versuche ausgewählt.

#### **3.2.4.1 Probenvorbereitung**

Die eingefroren Proben von drei Produktionstagen (vom 17., 19. und 20. Mai) wurden in einem Wasserbad aufgetaut. Dann wurden circa 2 g von allen Proben in ein spezielles Gefäß für den Aufschluss (DigiTube, SCP Science) drei Mal eingewogen. Vor dem Wiegen wurden die Festproben (Frucht, Maische und Trester) in einem mit bi-destilliertem Wasser gespülten Mörser zerkleinert und die Kämme wurden wenn möglich entfernt. Anschließend wurden 0.2 ml von IST Selen (0.01 g/l) und 10 ml Salpetersäure (≥69 %, Fluka, Nr. 84385, Los 100936105) in jedes Gefäß hinzugefügt. Drei leere Gefäße, die nur Salpetersäure und Standard beinhalteten, wurden auch eingefügt. Die Gefäße wurden unter dem Abzug mit Uhrglas überdeckt circa 45 Minuten liegen gelassen. Nach dieser Zeit wurden die Gefäße in den Thermoblock (DigiPREP Jr., SCP Science, Nr. JRX0309290997) mit Tastenwahlblock (DigiPREP Jr. Keypad, SCP Science, Nr. KPX0510151494) gestellt (siehe Abbildung 16), bis auf 100 °C (circa 30 Minuten) und schließlich bei 120°C für 2.5 Stunden erhitzt. Beim dritten Versuch wurde aufgrund der Rückstände bei den ersten beiden Versuchen nur eine Stunde

bei 120 °C, anschließend 2.5 h bei 115 °C aufgeschlossen. Schließlich wurden die Proben unter dem Abzug bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Danach wurden 100 µl für TRFA entnommen. Davon wurden 2 µl PVA (Muster der Firma Brucker) plus 10 µl am Probenträger abgesetzt (zwei Mal), an der Heizplatte über zwei Stunden getrocknet und gemessen.

Das PVA (synthetisches Polymer) wurde dazugegeben um zu verhindern, dass die Probe sich während des Trocknens bewegt. Dieser Zusatz war nur für aufgeschlossene Proben notwendig.

**Abbildung 16: Bild vom Thermoblock**



#### **3.2.4.2 Vergleich mit und ohne Aufschluss**

Weil der Saft auch ohne Aufschluss gemessen werden kann, schien es interessant den Saft ohne Vorbereitung zu messen, um zu erfahren, welche Unterschiede es gibt.

Um das zu machen wurden 2 g der drei Säfte des zweiten Produktionstages für schwarzes Johannisbeersaftkonzentrat und der Erdbeersaft eingewogen. Wegen der Ergebnisse der Optimierung der Methode für Saft (siehe unten) wurden anschließend 2 ml Wasser und 200 µl IST Selen (0.01 g/l) angefügt. Nach Schütteln der Gefäße wurden 10 µl Saft am Probenträger abgesetzt, an der Heizplatte eine Stunde lang getrocknet und gemessen.

#### **3.2.4.3 Analyse der Rückstände**

Nach dem Aufschluss gab es Rückstände in allen Gefäßen, auch in den leeren. Sie waren klein, leicht und fast durchsichtig weiß. Es könnte ein Fehler in der Messung auftreten wenn diese Rückstände Mineralstoffe beinhalten würden. Darum wurde ein Test mit dem Bunsenbrenner und mit FTIR ausgeführt.

Für den Test mit dem Bunsenbrenner wurde ein Teil der Probe einfach verbrannt, um zu prüfen ob der Stoff organischen Ursprungs war.

Drei Proben wurden auch mit FTIR (FTIR Spektrometer, Tensor 27, Bruker) untersucht: Die Rückstände der Probe die durch den üblichen Aufschluss gewonnen wurden, der Kunststoff aus dem Inneren des benutzten Gefäßes (per Messer abgelöst), sowie der Kunststoff eines neuen, unbenutzten Gefäßes (per Messer abgelöst). Die Proben wurden für die Messung zusammengebracht. Danach wurden die Daten mit der *Foss Integrator* Software behandelt.

### 3.3 Statistische Verarbeitung der Ergebnisse

#### 3.3.1 Optimierung der Methode für Saft

Nicht jedes Element kann erfasst werden wegen schlechter oder falscher Berechnungen aus dem Gerät oder nicht vollständiger Berechnung für alle Probenotypen. Die folgenden Elemente wurden aus diesen Gründen gelöscht: Al, P, S, Cl wegen schlechter Berechnungen (diese Elemente sind zu leicht und der Strahl wird nur absorbiert und nicht reflektiert); Sc, Ti, V, Cr, Co, Y, Ba, W und U wegen nicht vollständiger Berechnungen. Diese nicht vollständige Berechnung resultiert wahrscheinlich aus einer zu geringen Konzentration in allen Proben oder in einem zu großen Verlust während des Prozesses. Blei war auch wegen nicht völligen Werten gelöscht.

Der aussagekräftigste Parameter, um die Methode zu bewerten, war die Standardabweichung. Diese wurde für jedes der zehn Experimente berechnet.

#### 3.3.2 Mineralstoffgehalt während der Verarbeitung

Dieselben Elemente (außer Blei) als für der Optimierung (siehe oben) wurden aus denselben Gründen gelöscht.

Es gab einen Unterschied zwischen den zwei Früchten: Titan wurde immer vollständig für Erdbeerproben berechnet, die Werte zwischen den Probenotypen unterlagen jedoch starken Schwankungen, darum wurden die Werte von Titan aus der Tabelle entfernt. Blei wurde ebenfalls wegen nicht vollständiger Berechnung aus den Ergebnissen der Erdbeeruntersuchungen gelöscht.

Vor der Datenverarbeitung wurden die Ausreißer gesucht und eliminiert. Dafür wurde der Z-Score an den wichtigen Elementen zwischen den Probenotypen bestimmt. Die Ergebnisse, die größer als zwei waren oder kleiner als minus zwei, wurden per Z-Score gelöscht weil sie als Ausreißer angesehen werden. Danach wurde eine Principal Component Analysis (PCA; Hauptkomponentenanalyse) mit der Software MATLAB durchgeführt. Die PCA wurde durchgeführt um eine andere Sicht auf die Verteilung der Daten zu erhalten. Wenn eine Probe in der PCA ein echter Ausreißer war für einen oder mehrere Mineralstoffe, so wurde der Ausreißerwert ebenfalls gelöscht.

Danach wurden die verschiedenen statistischen Werte mit der Software SPSS berechnet. Ein t-Test wurde besonders bei den Vergleichswerten der Verarbeitung (mit oder ohne Aufschluss) durchgeführt. Der t-Test wurde durchgeführt um signifikante Unterschiede der einzelnen Elemente zu ermitteln.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Optimierung der Methode für Saft

Nach der Analyse der Ergebnisse, wurde bemerkt, dass der Zinkgehalt für die zweifach verdünnten Proben zu hoch im Vergleich zu den anderen war. Eine Analyse von einer neuen verdünnten Lösung durch AAS und TRFA hat gezeigt, dass es eine Messkolbenkontamination war. Trotz Spülung in der Spülmaschine und mit Reinstwasser konnte der Zinkrest nicht gut entfernt werden. Deswegen wurde dieses Element in den Ergebnissen nicht berücksichtigt.

Die folgende Tabelle zeigt die Standardabweichung für jedes Element und jedes durchgeführte Experiment:

**Tabelle 10: Standardabweichungen der verschiedenen Parameter des Designs pro Element (mg/kg)**

Verdünnungsfaktor	Konz. IST	IST	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Br	Rb	Sr
2	i1	Se	261.769	23.770	0.050	0.163	0.078	0.041	0.039	0.068
10	i1	Se	325.059	32.996	0.132	0.464	0.159	0.097	0.009	0.196
5	i2	Se	195.281	37.199	0.123	0.420	0.020	0.018	0.022	0.228
2	i3	Se	44.259	1.967	0.029	0.089	0.024	0.027	0.010	0.029
10	i3	Se	85.921	6.231	0.085	0.079	0.021	0.026	0.009	0.050
2	i1	Ga	138.228	11.833	0.013	0.066	0.021	0.014	0.004	0.018
10	i1	Ga	421.854	51.453	0.165	0.694	0.091	0.097	0.041	0.184
5	i2	Ga	347.136	46.881	0.177	0.663	0.008	0.098	0.023	0.168
2	i3	Ga	232.335	17.001	0.027	0.135	0.010	0.020	0.015	0.037
10	i3	Ga	471.855	56.625	0.234	0.826	0.048	0.106	0.054	0.235

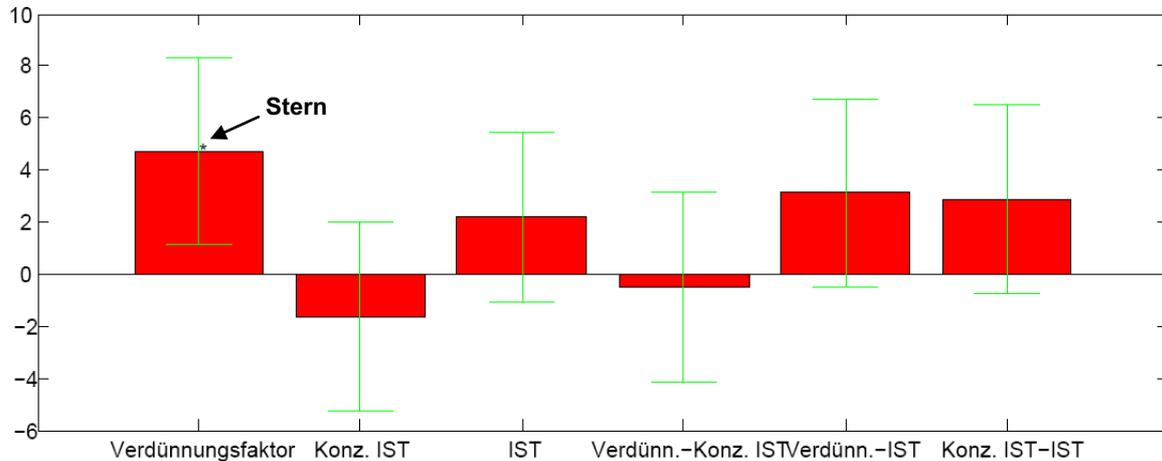
Die hellblauen Zellen stellen die geringeren Werte dar und die dunkleren Zellen die nächst geringeren Werte. Nach dieser Tabelle scheint es, dass die bessere Probenvorbereitung die mit einem Verdünnungsfaktor von 2 und einer Konzentration von 3 mg/l IST Selen sein würde. Diese Feststellung wurde anhand der wichtigsten Elemente (K, Ca, Mn, Fe, Cu und Sr) gemacht. Brom und Rubidium haben eine geringe Relevanz bezüglich der Konzentration in den untersuchten Produkten. Außerdem spielen sie eine untergeordnete Rolle in der Ernährung. Die Kombination des Verdünnungsfaktors 10 mit 3 mg/l IST Selen ist eine weitere Möglichkeit, allerdings ist diese Variante für Mangan und Strontium nicht besonders geeignet. Der Gallium Standard mit einer Konzentration von 1 mg/l, der mit einem Faktor von zehn verdünnt wurde, ist ebenfalls interessant, da man für Kalium und Calcium nur schlechtere Werte erhält.

Bei Betrachtung der Abbildung der verschiedenen Spektren (siehe Anhang 1), ist erkennbar, dass Kupfer eine schlechte Auflösung hat. Als Folge ist die Standardabweichung sehr groß und die Peakfläche kann nicht genau bestimmt werden. Diese Erklärung gilt nur für das Element Kupfer und ist nicht auf andere Elemente übertragbar.

Um eine Übersicht dieser Ergebnisse zu erhalten, haben wir diese Werte autoskaliert und summiert (alle Elemente zusammen), und mit dem „multireg“ Tool in Matlab, welches eine multiple lineare Regression ausführt, analysiert. Es wurde angenommen, dass die Variablen

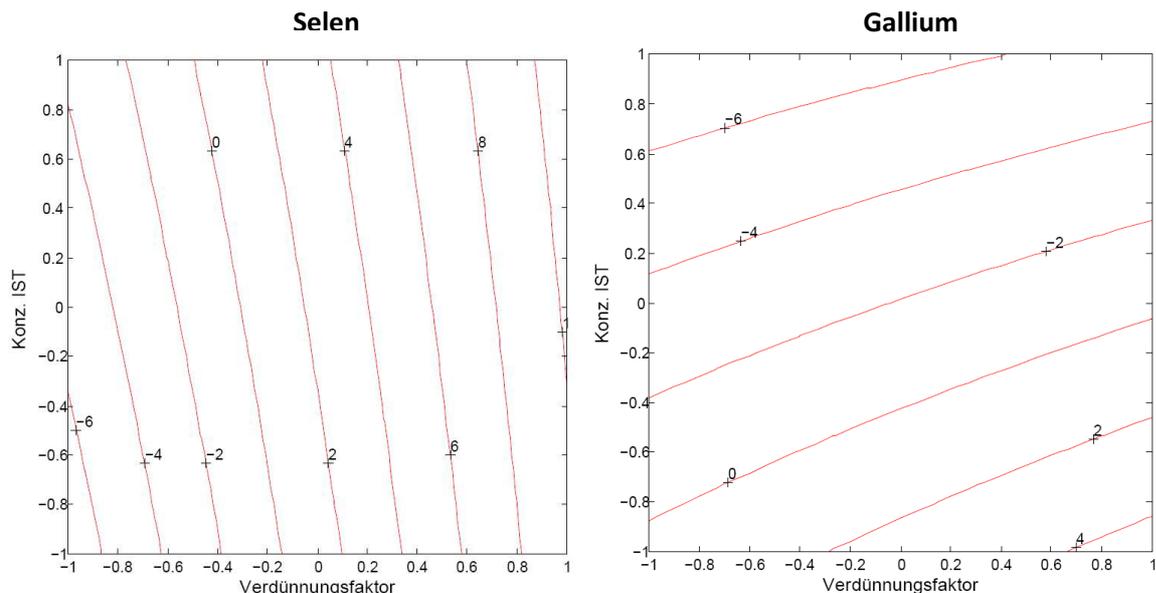
voneinander unabhängig sind. Zur Prüfung von Wechselwirkungen wurden Produktterme in das Regressionsmodell aufgenommen. Quadratische Terme wurden nicht verwendet, aber ein konstanter Term wurde bei der Modellbildung verwendet.

**Abbildung 17: Darstellung der Koeffizienten der Variablen mit allen Kombinationen verknüpfter Variablen**



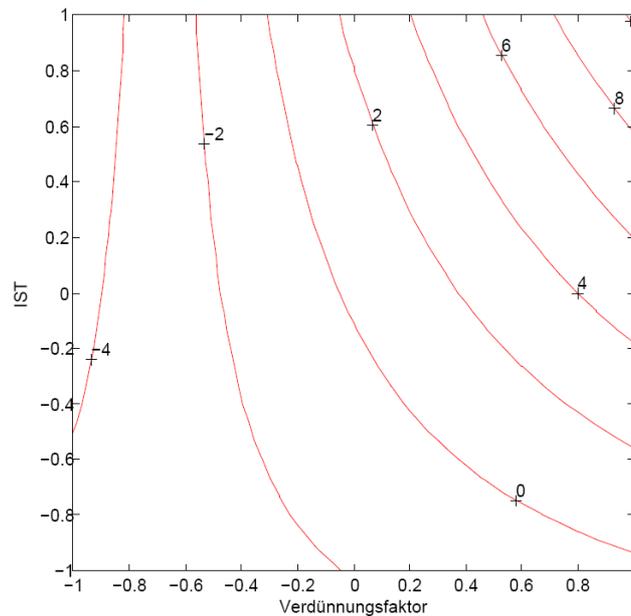
Diese Abbildung zeigt, dass die ersten Parameter einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben (schwarze Sterne). Um eine geringere Standardabweichung für alle Elemente insgesamt zu erzielen, muss folglich der Verdünnungsfaktor ( $VF = 2$ ) auch gering sein. Nach dieser Abbildung haben die anderen Variablen oder Variablenverknüpfungen keinen signifikanten Einfluss oder eine signifikante Interaktion. Es ist aber wichtig auch einen Blick auf den Iso-Response Plot zu werfen um die Interaktionen zu betrachten: Die folgenden Iso-Response Plots zeigen die Parameter Skaliert von -1 (Minimum) bis 1 (Maximum) des jeweils untersuchten Messparameters (Abbildung 9, Seite 17).

**Abbildung 18: Iso-Response Plots für "Verdünnungsfaktor" (2-10) und "Konz. IST" (1-3 mg/l) für IST Selen und Gallium**



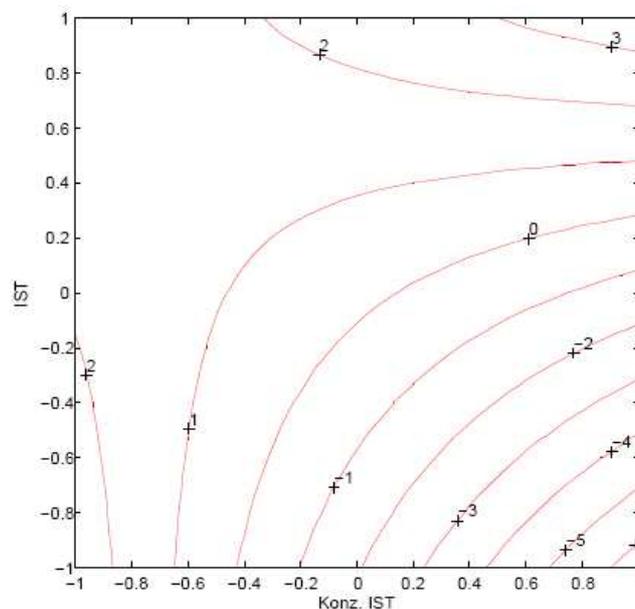
Diese Abbildungen zeigen, dass die minimale gesamte Standardabweichung nicht an dem gleichen Ort für beide IST liegt. Das heißt, es gibt eine kleine Interaktion zwischen „Verdünnungsfaktor“ und „IST“ und zwischen „Konzentration von IST“ und „IST“.

**Abbildung 19: Iso-Response Plots für "Verdünnungsfaktor" (2-10) and "IST" (Se-Ga) in der Mitte der Variable Konz. IST (1-3 mg/l)**



Diese Abbildung offenbart, wie oben gesagt, dass diese zwei Variablen eine Interaktion zeigen, weil die Linien nicht parallel sind. Die kleinste gesamte Standardabweichung liegt bei einem möglichst kleinen Verdünnungsfaktor und mehr in der Richtung von Selen IST (-1). Aber Gallium (+1) kann auch eine kleine gesamte Standardabweichung mit höherem Verdünnungsfaktor haben.

**Abbildung 20: Iso-Response Plots für "Konz. IST" (1-3 mg/l) und "IST" (Se-Ga) in der Mitte der Variable Verdünnungsfaktor (2-10)**



Diese Abbildung zeigt, wie oben gesagt, dass diese zwei Variablen eine Interaktion haben, weil die Linien nicht parallel sind. Die optimale gesamte Standardabweichung liegt mit einer maximalen Konzentration IST für Selen (-1), aber mit einer geringeren Konzentration IST vor, wenn Gallium (+1) verwendet wurde.

Die Analyse mit Matlab wurde noch mal durchgeführt, aber ohne Interaktion zwischen „Verdünnungsfaktor“ und „Konz. IST“, weil die Abbildung 18 doch das gezeigt wurde. Mit diesem neuen und besseren Modell bleiben die anderen Iso-Response Plots gleich, aber die zwei anderen möglichen Interaktionen werden signifikant (siehe Anhang 2).

Es gibt wahrscheinlich eine Interaktion zwischen „Verdünnungsfaktor“ und „IST“ und zwischen „Konz. IST“ und „IST“. Wir können jedoch sagen, dass die beste Art der Probenvorbereitung (Verdünnung, Konzentration) vom IST abhängig ist. Am Anfang schien der Verdünnungsfaktor den größten Einfluss auf die gesamte Standardabweichung zu haben, aber mit seiner Präsenz in einer von zwei Interaktionen, ist er nicht relevanter als einzelne Parameter. Der Iso-Response (Abbildungen 17 und 18) sind nicht so relevant um die geringe Standardabweichung zu finden, weil sie nur den Blick von der Mitte der dritten Variable zeigen.

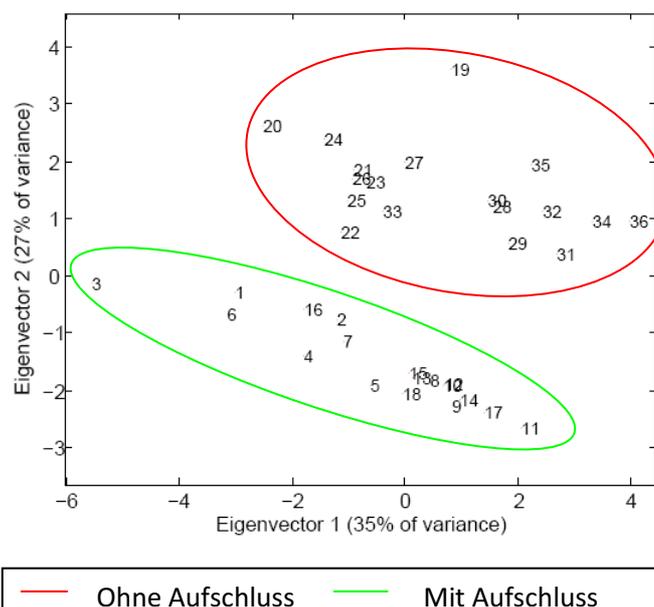
Die besten Parameter sind folgende: Minimaler Verdünnungsfaktor (VF = 2) und höchste IST Konzentration (3 mg/l) für Selen und ein minimaler (kann aber auch ein bisschen höher sein) Verdünnungsfaktor und minimale IST Konzentration (1 mg/l) für Gallium.

## 4.2 Vergleich der Saftmessung ohne und mit Aufschluss

### 4.2.1 Schwarzer Johannisbeersaft

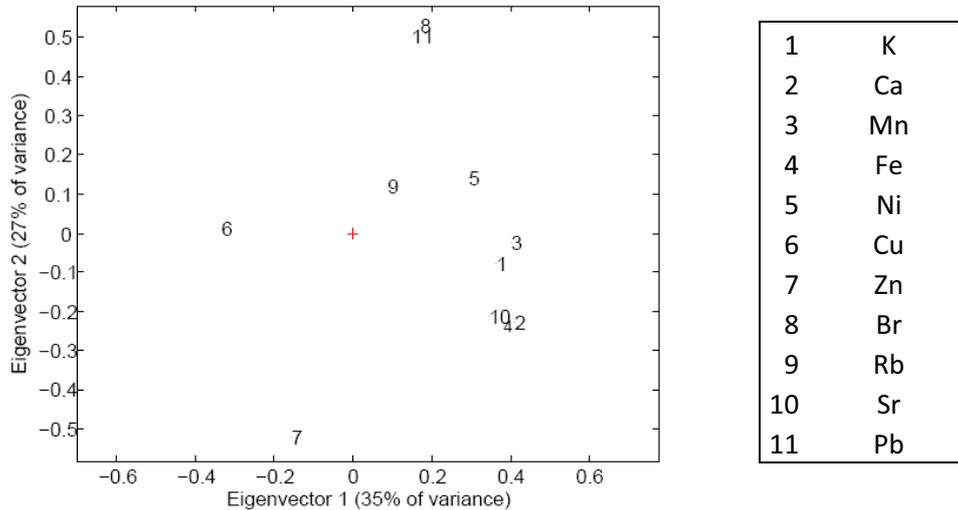
Die mit allen Daten berechnete PCA wird in den folgenden Abbildungen vorgestellt:

**Abbildung 21: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (62% der Gesamtvarianz) für den Vergleich mit und ohne Aufschluss von schwarzen Johannisbeersaft**



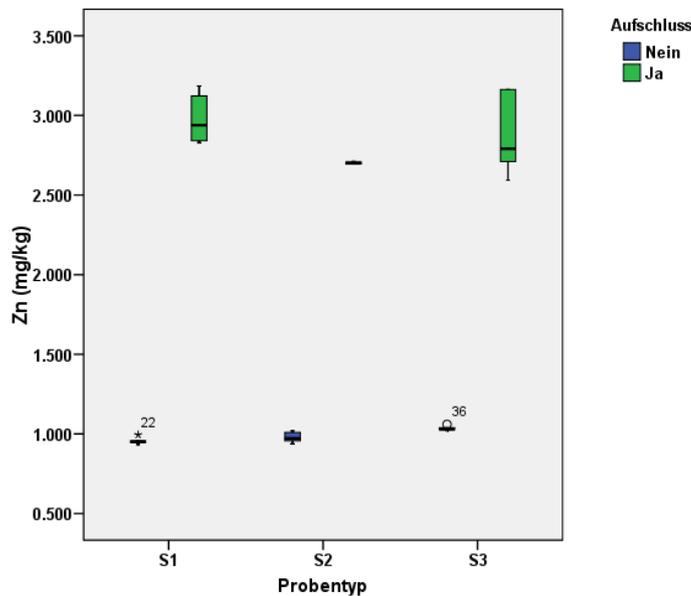
Diese Abbildung zeigt, dass es zwei Hauptgruppen gibt: „Ohne Aufschluss“ und „Mit Aufschluss“. Das bedeutet dass der Unterschied im Mineralstoffgehalt zwischen der Probenvorbereitung grösser als jener zwischen den verschiedenen Säften ist. Der „variable loadings plot“ (siehe unten) lässt keine Interpretation zu.

**Abbildung 22: Variablen Loadings der Eigenvektoren 1-2 (62% der Gesamtvarianz) für den Vergleich mit und ohne Aufschluss von schwarzen Johannisbeersaft**



Das folgende Boxplot zeigt die wichtigsten Informationen aus den Ergebnissen pro Mineralstoff in den verschiedenen Probenotypen und Verarbeitungsstufen:

**Abbildung 23: Boxplot von Zink Gehalt während der Vergleich mit und ohne Aufschluss von schwarzen Johannisbeersaft (S1-3=Saft)**



Im Bereich 25% - 75% Perzentil befinden sich 50% aller Meßwerte. Die Werte innerhalb 1,5fache Boxhöhe werden noch nicht als Ausreißer betrachtet. Werte außerhalb der 1,5fachen Boxhöhe sind Ausreißer und werden als Kreise dargestellt, Werte außerhalb der 3fachen Boxhöhe sind Extremwerte und werden als Stern dargestellt. Dieser Boxplot zeigt,

dass der Zinkgehalt höher ist, wenn ein Aufschluss durchgeführt wurde. Die Boxplots von Brom und Blei (Anhang 4) zeigen dieselben Effekte aber in der anderen Richtung: Es gibt mehr Mineralstoffe wenn keine besondere Vorbereitung durchgeführt wurde.

Es kann kein Unterschied zwischen der Messung der Originalsäfte und dem Säureaufschluß im Boxplot festgestellt werden.

Zwei andere Beobachtungen wurden dagegen in Bezug auf den Mineralstoffverlust gemacht werden: Es gibt mehr Kupfer im ersten Saft als in den anderen beiden, aber mehr Eisen in diesen beiden als im ersten Saft (Anhang 3).

Eine Zusammenfassung der Mittelwerte und signifikanten Unterschiede von jedem Element ist hier pro Probentyp und Verarbeitung dargestellt:

**Tabelle 11: Mittelwerte der Mineralstoffgehalte in schwarzem Johannisbeersaft mit und ohne Aufschluss (mg/kg)**

t-test	Aufschluss	Nein			Ja		
	Probentyp	S1	S2	S3	S1	S2	S3
N=14	K	2445 +/- 42	2347 +/- 47	2535 +/- 32	2256 +/- 143	2552 +/- 12	2463 +/- 34
N=15	Ca	337 +/- 8	341 +/- 6	370 +/- 2	330 +/- 15	381 +/- 4	371 +/- 6
N=15	Mn	1.891 +/- 0.002	1.89 +/- 0.03	1.97 +/- 0.01	1.87 +/- 0.03	1.92 +/- 0.02	1.88 +/- 0.03
N=15 (*) <sup>[2]</sup>	Fe	6.83 +/- 0.02	7.55 +/- 0.10	7.84 +/- 0.06	6.99 +/- 0.06	7.77 +/- 0.06	7.67 +/- 0.02
N=16 (*)	Ni	0.044 +/- 0.002	0.04 +/- 0.01	0.06 +/- 0.01	0.036 +/- 0.001	0.043 +/- 0.004	0.043 +/- 0.002
N=15 (***)	Cu	0.175 +/- 0.002	0.110 +/- 0.003	0.09 +/- 0.01	0.181 +/- 0.003	0.140 +/- 0.003	0.109 +/- 0.004
N=14 (***)	Zn	0.96 +/- 0.01	0.98 +/- 0.01	1.04 +/- 0.01	2.98 +/- 0.06	2.701 +/- 0.003	2.87 +/- 0.10
N=17 (***)	Br	0.81 +/- 0.01	0.79 +/- 0.01	0.81 +/- 0.01	0.047 +/- 0.003	0.045 +/- 0.003	0.045 +/- 0.003
N=16	Rb	0.83 +/- 0.02	0.80 +/- 0.02	0.836 +/- 0.002	0.82 +/- 0.01	0.797 +/- 0.005	0.79 +/- 0.01
N=15	Sr	1.17 +/- 0.01	1.27 +/- 0.03	1.31 +/- 0.06	1.17 +/- 0.02	1.32 +/- 0.01	1.318 +/- 0.002
N=16 (***)	Pb	0.08 +/- 0.01	0.091 +/- 0.003	0.09 +/- 0.01	0.051 +/- 0.005	0.052 +/- 0.004	0.055 +/- 0.005

<sup>2</sup> (\*) ≥ 90%    (\*\*) ≥ 95%    (\*\*\*) ≥ 99%    Signifikanz des Unterschiedes zwischen den beiden Verarbeitungen

Diese Tabelle zeigt, dass es einen sehr signifikanten Unterschied pro Verarbeitung bei den Elementen Kupfer, Zink, Brom und Blei gibt. Die Signifikanz ist für Eisen und Nickel geringer aber trotzdem zu berücksichtigen. Es gibt mehr Kupfer, Zink und Eisen und weniger Brom, Blei und Nickel wenn die Proben mit einem Aufschluss vorbereitet wurden.

Dieser höhere Gehalt an Kupfer, Zink und Eisen kann nur durch eine Kontamination erklärt werden. Die Proben bestehen nur aus Saft und obwohl der Aufschluss für Festproben eingesetzt werden kann um die Elemente freizusetzen, ist es in diesem Fall wahrscheinlicher, dass diese Elemente von außerhalb eingetragen wurden. Diese Elemente könnten von der Luft und dem Staub während der Probenvorbereitung oder dem Aufschluss kommen.

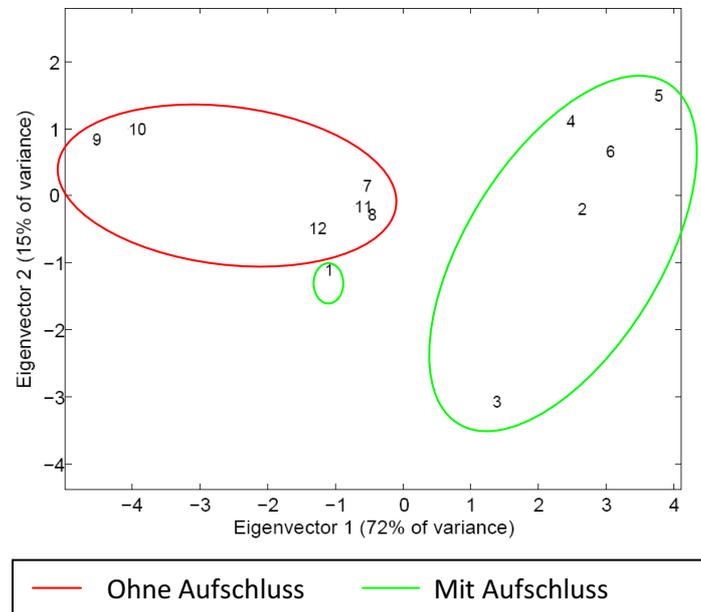
Eine Erklärung für den geringeren Gehalt an Brom ist, dass dieses Element ein Halogen ist und sich deswegen durch den Zusatz an Salpetersäure verflüchtigen kann. Diese Theorie kann hingegen nicht für Blei und Nickel angewendet werden. Also kommen diese Elemente vielleicht von Kontaminationen während der Vorbereitung ohne Aufschluss.

Die durchschnittlichen Standardabweichungen können in (Anhang 9) gefunden werden. Es kann kein großer Unterschied zwischen den beiden Verarbeitungen festgestellt werden. Das heißt, dass der Fehler mit der einen Methode nicht geringer ist als mit der anderen Methode.

### 4.2.2 Erdbeersaft

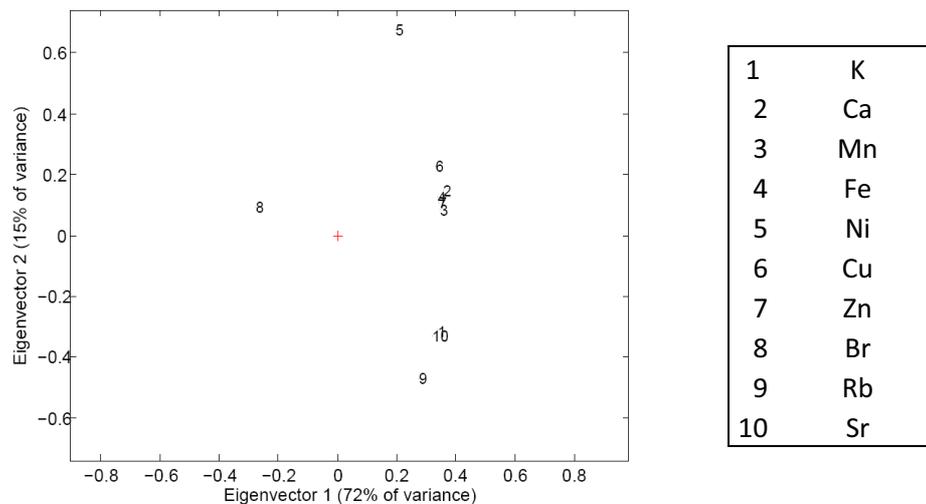
Die mit allen Daten berechnete PCA wird in den folgenden Abbildungen vorgestellt:

**Abbildung 24: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (87% der Gesamtvarianz) für den Vergleich mit und ohne Aufschluss von Erdbeersaft**



Diese Abbildung zeigt, dass es zwei Hauptgruppen gibt: „Ohne Aufschluss“ und „Mit Aufschluss“, wobei die Trennung zwischen diesen Gruppen nicht so eindeutig ist: Es sind mehr verschiedene kleine Gruppen und die Probe Nummer 1 ist nicht in der richtigen Gruppe enthalten. Durch den Haupteigenvektor, der die 72 Prozent der gesamten Varianz abbildet, ist es dennoch ziemlich klar, dass diese zwei Gruppen getrennt sind. Nach der folgenden Abbildung, scheint der Mineralstoffgehalt (im Gegensatz zu Brom) in den aufgeschlossenen Proben höher zu sein als in den anderen Proben. Die erste Hauptkomponente Korreliert mit der Konzentration der Mineralstoffe. Das würde bedeuten, dass nach einem Aufschluss mehr Mineralstoffe nachweisbar sind.

**Abbildung 25: Variablen Loadings der Eigenvektoren 1-2 (87% der Gesamtvarianz) für den Vergleich mit und ohne Aufschluss von Erdbeersaft**



Die anderen Boxplots zeigen (Anhang 3), dass die Gehalte an Kalium, Nickel, Kupfer und Zink höher sind wenn ein Aufschluss gemacht wurde. Für den Bromgehalt ist es genau umgekehrt.

Eine Zusammenfassung der Mittelwerte und der signifikanten Unterschiede von jedem Element ist hier pro Verarbeitung dargestellt:

**Tabelle 12: Mittelwerte des Mineralstoffgehaltes in Erdbeersaft pro Verarbeitung (mg/kg)**

<i>T-Test</i>		<i>Aufschluss</i>	
		<i>Nein</i>	<i>Ja</i>
-	K	1264 +/- 34	1415 +/- 25
N=6 (**)	Ca	116 +/- 3	127 +/- 3
N=6	Mn	3.4 +/- 0.1	3.6 +/- 0.1
N=6	Fe	1.78 +/- 0.05	1.9 +/- 0.1
N=6	Ni	0.081 +/- 0.001	0.094 +/- 0.002
-	Cu	0.1600 +/- 0.0004	0.191 +/- 0.006
N=6 (***)	Zn	0.929 +/- 0.022	1.380 +/- 0.067
N=6	Br	0.242 +/- 0.006	0.028 +/- 0.004
N=6	Rb	0.353 +/- 0.001	0.359 +/- 0.009
N=6 (**)	Sr	0.99 +/- 0.41	1.09 +/- 0.44

Der t-Test wurde für Kalium und Kupfer nicht durchgeführt, weil es Leerwerte (nach Löschung von Ausreißern) gab. Die Anzahl der verbleibenden Werte war jedoch zu gering, um diesen Test durchzuführen.

Diese Tabelle zeigt, dass es einen sehr signifikanten Unterschied zwischen der Probenvorbereitung bei den Elementen Calcium, Zink, und Strontium gibt. Die Konzentrationen dieser drei Elemente sind größer, wenn die Proben mit einem Aufschluss vorbereitet wurden. Diese Elemente können wahrscheinlich nur von einer Kontamination kommen. Für Zink ist es fast sicher, weil diese Kontamination auch bei der schwarzen Johannisbeere bemerkt wurde. Aber für die anderen höheren Elementgehalte sind sie für die beiden Früchte nicht dieselbe. Es müsste nun dieselbe Situation sein, weil die beiden Fruchtaufschlüsse zu denselben Bedingungen durchgeführt wurden. Aber die Kontamination kann sich vielleicht über den Tag verändern; es gibt nicht immer denselben Mineralstoffgehalt in der Luft oder in unseren Händen.

Die durchschnittlichen Standardabweichungen können in (Anhang 9) gefunden werden. Kein großer Unterschied kann zwischen den beiden Probenvorbereitung beobachtet werden, das heißt, dass der Fehler ist mit einer Methode nicht geringer ist als mit der anderen.

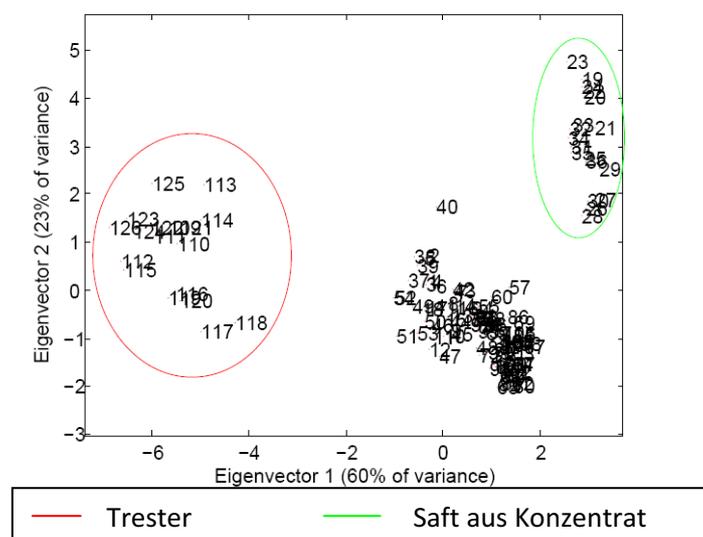
### 4.3 Mineralstoffgehalt während der Verarbeitung

#### 4.3.1 Schwarze Johannisbeere

Um den Mineralstoffverlust zu vergleichen, wurden die Werte des Konzentrats jeweils durch 4.13 (17. Mai), 4.16 (19. Mai.), 4.14 (20. Mai) dividiert. Diese Zahlenwerte wurden aus der spezifischen Dichte von Saft (Brix) und Konzentrat von jedem der drei Tage berechnet. Die Werte entsprechen folglich dem Mineralstoffgehalt von einem Saft, der aus dem Konzentrat mit Wasser ohne Mineralstoffe wieder hergestellt wurde.

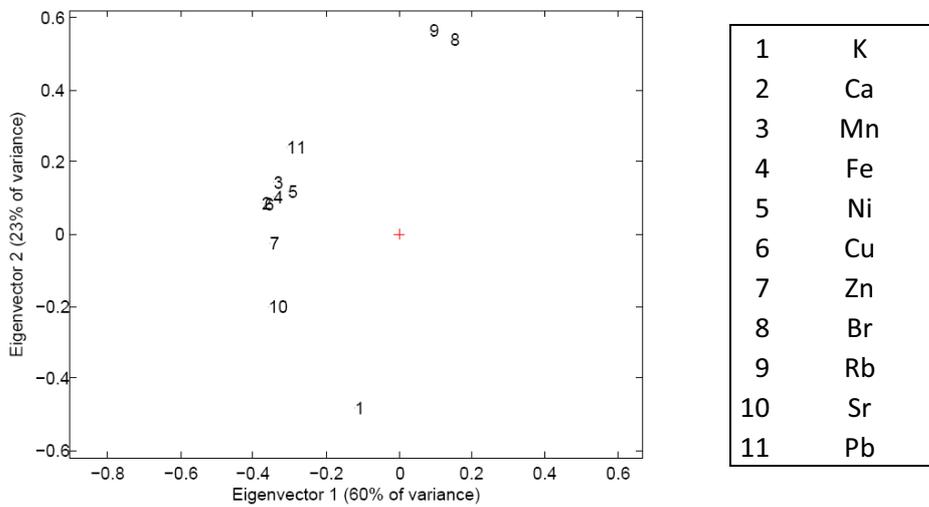
Die PCA der Daten ist in den folgenden Abbildungen dargestellt:

**Abbildung 26: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (83% der Gesamtvarianz) für der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeere**



Diese Abbildung zeigt, dass es drei Gruppen gibt; „Trester“, „Saft aus Konzentrat“ und die dritte Gruppe mit allen anderen Probentypen.

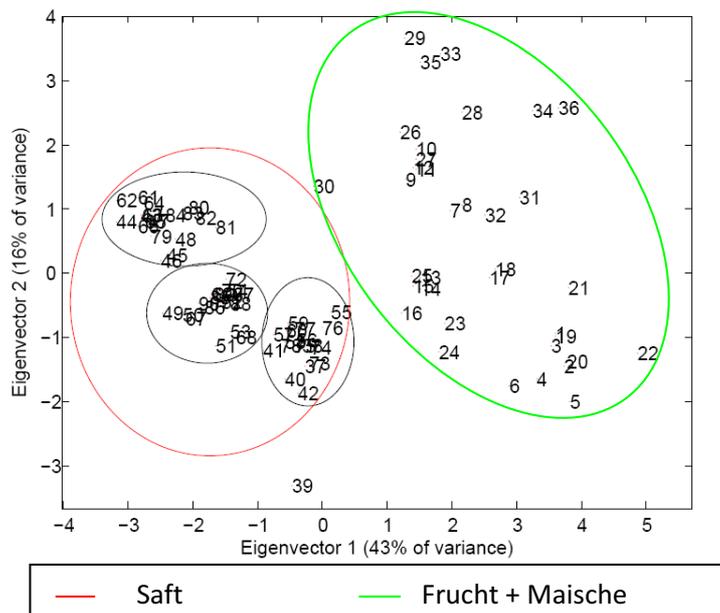
**Abbildung 27: Variablen Loadings der Eigenvektoren 1-2 (83% der Gesamtvarianz) für der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeere**



Diese Abbildung zeigt aus welchem Grund die drei Gruppen existieren. Alle Mineralstoffe außer Brom und Rubidium sind im Trester in größeren Mengen vorhanden, weil die erste Hauptkomponente mit der Konzentration der Mineralstoffe korreliert. Die Gruppe „Saft aus Konzentrat“ enthält seinerseits weniger Mineralstoffe als die zwei anderen Gruppen, da diese von den meisten Mineralstoffen am weitesten entfernt sind (Haupteigenvektor). Die Werte aller anderen Probentypen liegen zu dicht zusammen um einen Unterschied zwischen dem Mineralstoffgehalt im Vergleich zu den anderen zwei Gruppen festzustellen.

Um zu wissen wie die anderen Probentypen sich entsprechend dem Mineralstoffgehalt verteilen, wurden die Werte von „Trester“ und „Saft aus Konzentrat“ entfernt. Die neuen Abbildungen sind die folgenden:

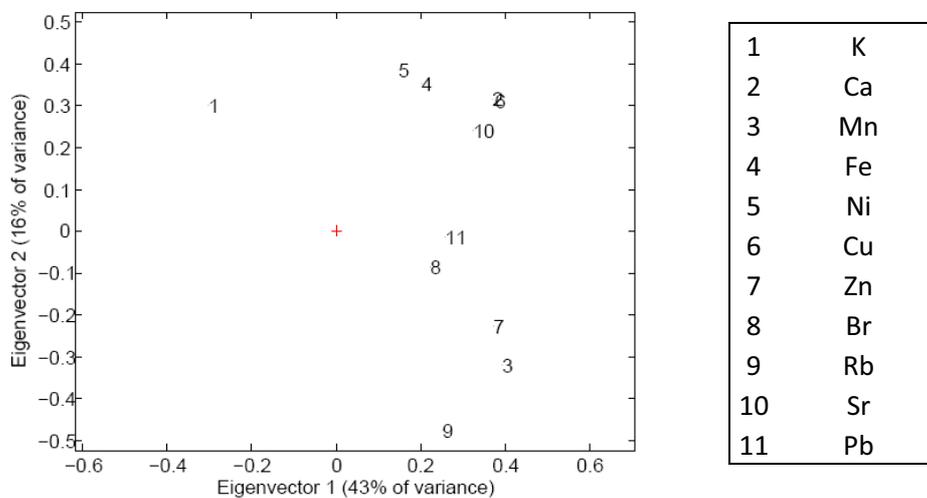
**Abbildung 28: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (58% der Gesamtvarianz) für der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeere ohne Trester und Saft aus Konzentrat**



Diese Abbildung zeigt, dass es zwei Gruppen gibt: „Saft“ und „Frucht + Maische“. Die Frucht- und Maischeproben sind nicht besonders gut getrennt, dies bedeutet wahrscheinlich, dass die Menge der Mineralstoffe in beiden Gruppen mehr oder weniger dieselbe ist. Die Gruppe „Saft“ kann noch in drei weitere Untergruppen unterteilt werden. Bei diesen drei Untergruppen handelt es sich nicht, wie man vermuten könnte, um drei verschiedene Säfte im Verlauf der Herstellung, sondern um drei verschiedene Herstellungstage. Das heißt, dass der Unterschied zwischen den Herstellungstagen größer ist als zwischen den Verarbeitungsschritten der Säfte untereinander.

Die Abbildung 29 zeigt, dass die Gruppe „Frucht + Maische“ den höchsten Mineralstoffgehalt hat und dass weniger Elemente in den Säften enthalten sind, weil die erste Hauptkomponente mit der Konzentration der Mineralstoffe korreliert

**Abbildung 29: Variablen Loadings der Eigenvektoren 1-2 (58% der Gesamtvarianz) für der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeere ohne Trester und Saft aus Konzentrat**



Eine weitere PCA wurde auch auf die Werte von jedem einzelnen Proben typ angewandt. Für jeden Proben typ kann ein Unterschied zwischen den Herstellungstagen festgestellt werden (Anhang 4).

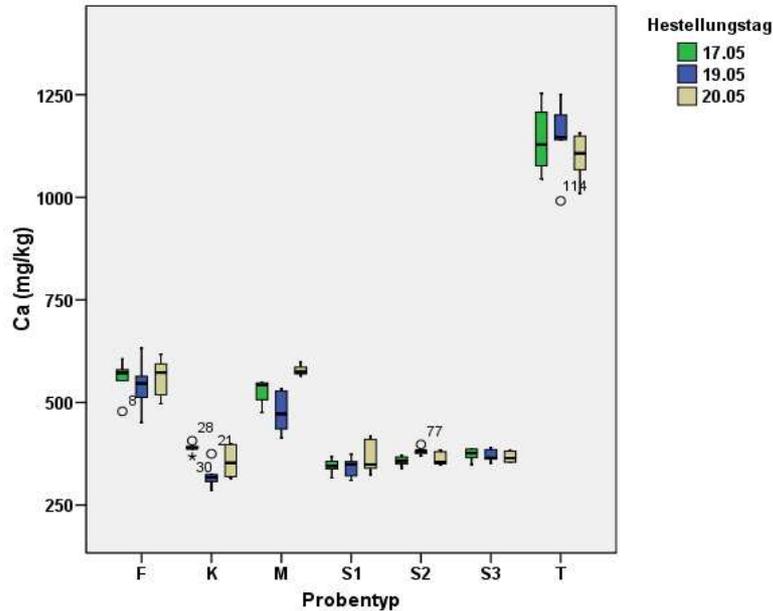
Eine Zusammenfassung der Mittelwerte von jedem Element ist hier dargestellt:

**Tabelle 13: Mittelwerte von Mineralstoffgehalt in Schwarze Johannisbeere pro Herstellungstag und Probenotyp (mg/kg)**

Tag	Probenotyp	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
17. Mai	F	2286 +/- 186	558 +/- 20	1.84 +/- 0.03	9.22 +/- 0.47	0.05 +/- 0.01	1.24 +/- 0.005	2.44 +/- 0.10	0.054 +/- 0.002	0.45 +/- 0.01	1.85 +/- 0.05	0.055 +/- 0.003
	K	1779 +/- 161	389 +/- 6	0.96 +/- 0.01	4.80 +/- 0.09	0.02 +/- 0.01	0.108 +/- 0.004	1.28 +/- 0.03	0.32 +/- 0.01	2.14 +/- 0.02	0.03 +/- 0.01	0.019 +/- 0.002
	M	2197 +/- 139	527 +/- 14	1.48 +/- 0.03	12.50 +/- 3.08	0.07 +/- 0.01	1.03 +/- 0.03	2.57 +/- 0.06	0.058 +/- 0.002	0.33 +/- 0.01	1.74 +/- 0.09	0.05 +/- 0.01
	S1	2858 +/- 87	345 +/- 7	1.17 +/- 0.01	4.80 +/- 0.04	0.062 +/- 0.003	0.30 +/- 0.02	2.04 +/- 0.12	0.04 +/- 0.01	0.305 +/- 0.005	1.30 +/- 0.01	0.040 +/- 0.004
	S2	3017 +/- 41	357 +/- 5	1.16 +/- 0.01	5.23 +/- 0.04	0.061 +/- 0.003	0.138 +/- 0.003	1.56 +/- 0.10	0.043 +/- 0.004	0.333 +/- 0.005	1.46 +/- 0.01	0.046 +/- 0.002
	S3	2735 +/- 54	373 +/- 6	1.10 +/- 0.02	5.28 +/- 0.06	0.061 +/- 0.003	0.17 +/- 0.04	1.86 +/- 0.06	0.043 +/- 0.002	0.311 +/- 0.004	1.51 +/- 0.02	0.057 +/- 0.004
	T	2830 +/- 65	1140 +/- 33	2.86 +/- 0.05	49.12 +/- 4.68	0.51 +/- 0.06	3.74 +/- 0.07	4.50 +/- 0.15	0.068 +/- 0.001	0.575 +/- 0.003	3.42 +/- 0.11	0.106 +/- 0.002
	F	2103 +/- 82	542 +/- 25	2.67 +/- 0.03	5.60 +/- 0.48	0.028 +/- 0.004	0.70 +/- 0.03	3.33 +/- 0.11	0.081 +/- 0.001	1.24 +/- 0.02	2.03 +/- 0.02	0.06 +/- 0.01
	K	1294 +/- 26	321 +/- 12	1.49 +/- 0.01	6.65 +/- 0.02	0.030 +/- 0.001	0.108 +/- 0.001	1.07 +/- 0.01	0.801 +/- 0.001	2.28 +/- 0.02	0.03 +/- 0.01	0.07 +/- 0.01
	M	2049 +/- 128	476 +/- 21	2.49 +/- 0.09	8.85 +/- 1.14	0.14 +/- 0.04	0.86 +/- 0.04	3.56 +/- 0.11	0.061 +/- 0.005	0.917 +/- 0.004	1.59 +/- 0.05	0.08 +/- 0.01
	S1	2367 +/- 101	342 +/- 11	1.89 +/- 0.02	6.99 +/- 0.06	0.036 +/- 0.001	0.181 +/- 0.003	2.98 +/- 0.06	0.047 +/- 0.003	0.82 +/- 0.01	1.17 +/- 0.02	0.051 +/- 0.005
	S2	2552 +/- 12	381 +/- 4	1.92 +/- 0.02	7.77 +/- 0.06	0.043 +/- 0.004	0.140 +/- 0.003	2.701 +/- 0.003	0.045 +/- 0.003	0.797 +/- 0.005	1.32 +/- 0.01	0.052 +/- 0.004
S3	2463 +/- 34	371 +/- 6	1.88 +/- 0.03	7.67 +/- 0.02	0.043 +/- 0.002	0.109 +/- 0.004	2.87 +/- 0.10	0.045 +/- 0.003	0.79 +/- 0.01	1.318 +/- 0.002	0.055 +/- 0.005	
19. Mai	T	2383 +/- 286	1146 +/- 40	4.51 +/- 0.04	27.92 +/- 3.52	0.86 +/- 0.16	2.87 +/- 0.05	5.83 +/- 0.06	0.07 +/- 0.01	1.26 +/- 0.03	3.14 +/- 0.02	0.12 +/- 0.01
	F	2505 +/- 47	562 +/- 19	1.95 +/- 0.07	4.70 +/- 0.32	0.11 +/- 0.03	1.11 +/- 0.01	3.16 +/- 0.14	0.056 +/- 0.003	1.01 +/- 0.01	1.70 +/- 0.06	0.048 +/- 0.001
	K	1938 +/- 98	356 +/- 15	1.41 +/- 0.03	5.30 +/- 0.08	0.04 +/- 0.01	0.068 +/- 0.002	1.00 +/- 0.02	0.78 +/- 0.01	1.87 +/- 0.03	0.02 +/- 0.01	0.07 +/- 0.01
	M	2502 +/- 15	578 +/- 6	2.14 +/- 0.02	11.78 +/- 1.42	0.72 +/- 0.18	1.00 +/- 0.04	3.03 +/- 0.21	0.065 +/- 0.004	0.85 +/- 0.02	1.70 +/- 0.05	0.06 +/- 0.01
	S1	2688 +/- 120	365 +/- 16	1.62 +/- 0.05	5.13 +/- 0.14	0.081 +/- 0.004	0.17 +/- 0.01	2.10 +/- 0.10	0.044 +/- 0.005	0.81 +/- 0.02	1.30 +/- 0.01	0.03 +/- 0.01
	S2	2682 +/- 27	362 +/- 7	1.60 +/- 0.02	5.72 +/- 0.06	0.071 +/- 0.004	0.132 +/- 0.003	1.87 +/- 0.03	0.048 +/- 0.001	0.813 +/- 0.004	1.524 +/- 0.002	0.037 +/- 0.003
	S3	2714 +/- 53	367 +/- 6	1.60 +/- 0.02	5.66 +/- 0.06	0.069 +/- 0.001	0.10 +/- 0.01	1.88 +/- 0.04	0.050 +/- 0.004	0.82 +/- 0.01	1.50 +/- 0.04	0.031 +/- 0.003
	T	2643 +/- 65	1100 +/- 24	3.45 +/- 0.09	59.66 +/- 4.24	1.86 +/- 0.18	3.11 +/- 0.02	4.47 +/- 0.03	0.082 +/- 0.001	1.16 +/- 0.03	2.96 +/- 0.09	0.13 +/- 0.01
	F	2298 +/- 132	554 +/- 20	2.15 +/- 0.16	6.50 +/- 0.91	0.07 +/- 0.02	0.95 +/- 0.09	2.97 +/- 0.19	0.06 +/- 0.01	0.90 +/- 0.14	1.86 +/- 0.07	0.053 +/- 0.004
	K	1671 +/- 155	353 +/- 16	1.29 +/- 0.10	5.52 +/- 0.33	0.03 +/- 0.01	0.09 +/- 0.01	1.12 +/- 0.05	0.62 +/- 0.10	2.10 +/- 0.08	0.03 +/- 0.01	0.05 +/- 0.01
	M	2218 +/- 132	520 +/- 23	2.06 +/- 0.19	11.04 +/- 2.05	0.31 +/- 0.16	0.96 +/- 0.05	2.99 +/- 0.21	0.061 +/- 0.003	0.69 +/- 0.11	1.67 +/- 0.07	0.06 +/- 0.01
	S1	2654 +/- 128	351 +/- 12	1.54 +/- 0.13	5.64 +/- 0.41	0.06 +/- 0.01	0.22 +/- 0.03	2.37 +/- 0.20	0.045 +/- 0.004	0.66 +/- 0.10	1.25 +/- 0.03	0.04 +/- 0.01
S2	2762 +/- 87	366 +/- 7	1.56 +/- 0.13	6.24 +/- 0.46	0.06 +/- 0.01	0.137 +/- 0.003	1.96 +/- 0.20	0.045 +/- 0.003	0.64 +/- 0.09	1.43 +/- 0.04	0.045 +/- 0.004	
S3	2647 +/- 68	370 +/- 6	1.53 +/- 0.14	6.12 +/- 0.43	0.058 +/- 0.005	0.12 +/- 0.02	2.20 +/- 0.21	0.046 +/- 0.003	0.64 +/- 0.10	1.45 +/- 0.04	0.05 +/- 0.01	
T	2619 +/- 180	1127 +/- 31	3.60 +/- 0.29	45.79 +/- 6.68	1.08 +/- 0.28	3.24 +/- 0.16	4.96 +/- 0.28	0.073 +/- 0.004	1.05 +/- 0.12	3.18 +/- 0.12	0.12 +/- 0.01	

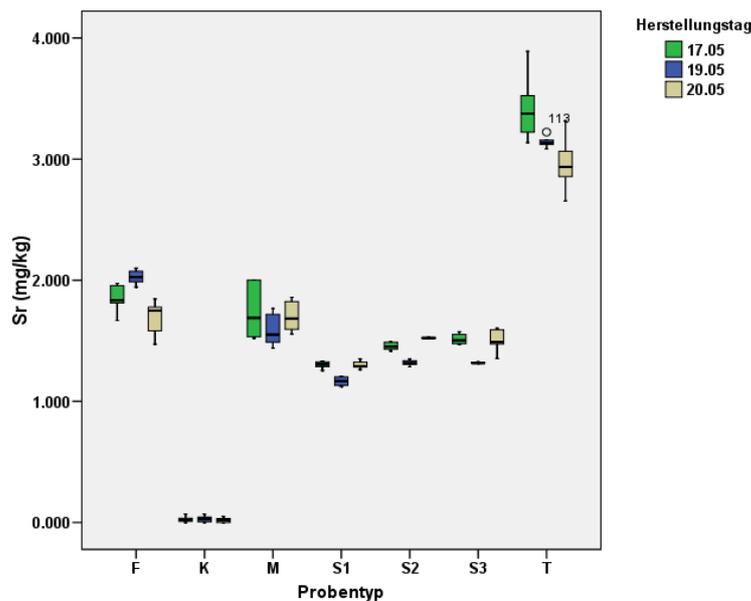
Die folgenden Boxplots zeigen deutlich die wichtigsten Informationen aus dieser Tabelle je Mineralstoff in den verschiedenen Probentypen und dem Herstellungstag:

**Abbildung 30: Calcium Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren (F:Frucht; M:Maische; S1-3: Saft; T:Trester; K:Saft aus Konzentrat)**



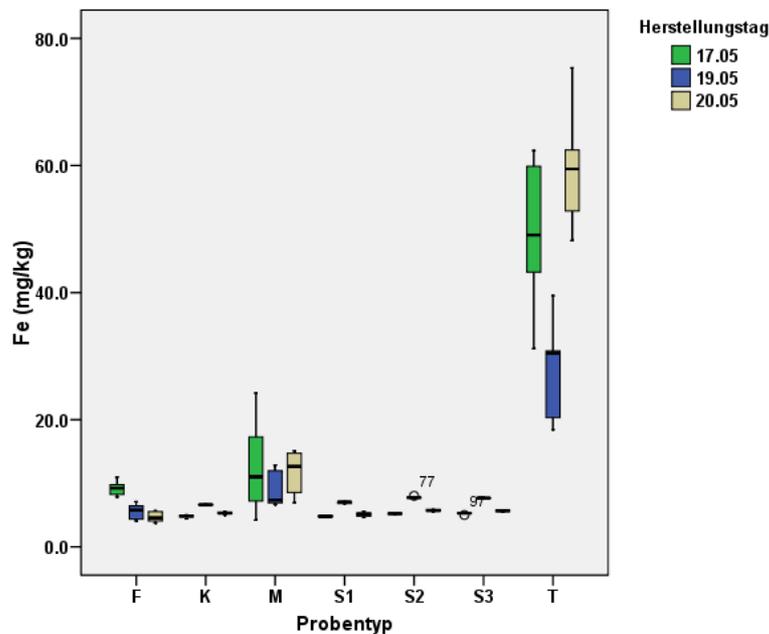
Dieser Boxplot zeigt, dass im Trester mehr Calcium vorhanden ist. In der Frucht und in der Maische ist dagegen weniger enthalten und am geringsten ist der Gehalt an Calcium in den Säften sowie im „Saft aus Konzentrat“. Kein Unterschied zwischen den Herstellungstagen ist für diese Elemente sichtbar.

**Abbildung 31: Strontium Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren (F:Frucht; M:Maische; S1-3: Saft; T:Trester; K:Saft aus Konzentrat)**



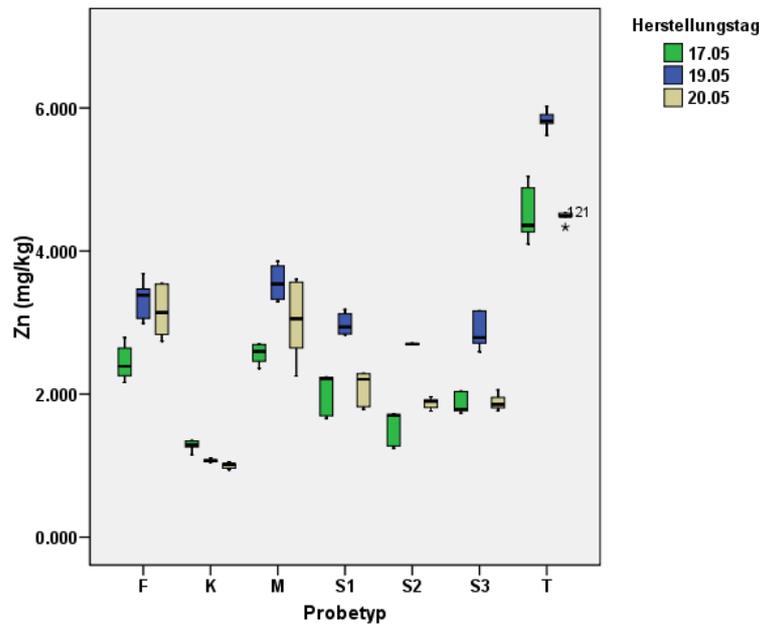
Dieser Boxplot zeigt, dass es mehr Strontium im Trester gibt. In der Frucht und in der Maische ist weniger Strontium enthalten und in den Säften ist der Gehalt noch geringer. Der „Saft aus Konzentrat“ ist der Probenotyp mit dem geringsten Gehalt an Strontium, das heißt, dass während dem Konzentrierungsschritt des Produkts dieses Element verloren geht. Ein Unterschied zwischen den Herstellungstagen ist hier etwas sichtbar (für Säfte) aber nicht in jedem Probenotypen gleichbleibend.

**Abbildung 32: Eisen Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren (F:Frucht; M:Maische; S1-3: Saft; T:Trester; K:Saft aus Konzentrat)**



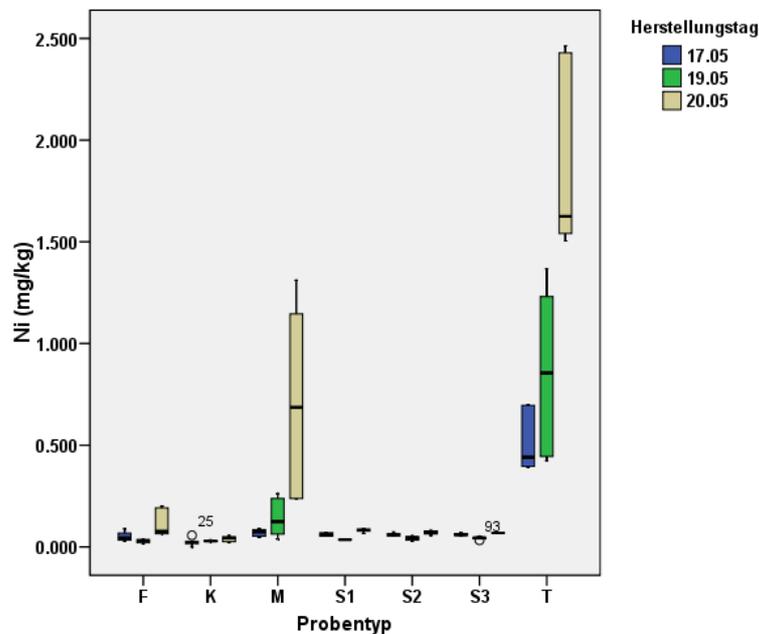
Dieser Boxplot zeigt, dass in dem Trester mehr Eisen vorhanden ist, dagegen ist in anderen Probenotypen weniger enthalten. Die Maischeproben enthalten etwas mehr Eisen als die Fruchtproben, das bedeutet, dass diese Proben in dem ersten Schritt vermutlich mit Eisen kontaminiert wurden. Da die Säfte ungefähr denselben Eisen-Gehalt wie die Früchte enthalten, kann es sein, dass der hohe Gehalt im Trester auch durch eine Kontamination zustande kommt. Ein Unterschied zwischen den Herstellungstagen ist für diese Elemente sichtbarer, aber noch nicht in der ganzen Herstellung gleichbleibend.

**Abbildung 33: Zink Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren (F:Frucht; M:Maische; S1-3: Saft; T:Trester; K:Saft aus Konzentrat)**



Dieser Boxplot zeigt, dass es mehr Zink in dem Trester gibt. In der Frucht und in den Maischeproben ist der Zinkgehalt gering und in den Säften ist noch weniger enthalten. Die Proben von Saft aus Konzentrat haben dagegen den geringsten Gehalt. Ein Unterschied zwischen den Herstellungstagen ist hier sichtbar. Der zweite Herstellungstag enthält mehr Zink als der erste und dritte Tag.

**Abbildung 34: Nickel Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren (F:Frucht; M:Maische; S1-3: Saft; T:Trester; K:Saft aus Konzentrat)**



Dieser Boxplot zeigt, dass im Trester mehr Nickel enthalten ist. Alle anderen Probetypen, außer der Maische (am dritten Herstellungstag), haben einen geringeren Gehalt. In Anbetracht der hohen Nickelwerte im Trester, handelt es sich hierbei vermutlich um eine

Kontamination aus dem Dekatieren. Hier ist kein Unterschied zwischen den Herstellungstagen in der gesamten Herstellung sichtbar.

In Bezug auf Kupfer, ist der Boxplot mit dem von Calcium zu vergleichen, das heißt der Gehalt im Trester ist höher, in der Frucht und in der Maische geringer und am geringsten in den Säften und im Saft aus Konzentrat.

Der Kalium Boxplot zeigt nichts besonderes, weil die Standardabweichungen zu hoch sind um einen Unterschied zwischen dem Probenotyp oder dem Herstellungstag zu sehen. Mit Mangan ist der Plot auch nicht ganz betrachtet, es ist nur ein sehr großer Unterschied zwischen den Herstellungstagen zu sehen.

Die Werte von Brom sind zu gering um einen Unterschied zwischen dem Probenotyp zu erkennen. Nur der Saft aus Konzentrat scheint mehr Brom zu enthalten, vermutlich weil Brom hier konzentrierter vorliegt.

Der Plot von Rubidium ist auch nicht ganz betrachtet sowie der von Blei; der erste zeigt nur eine höhere Menge im Konzentrat und der zweite im Trester.

Alle genannten Bemerkungen stimmen mit den Ergebnissen der Tabelle überein. Die Ergebnisse bestätigen die erste Übersicht von PCA: Trester und Saft aus Konzentrat sind Probenotypen, die sich am deutlichsten von den anderen unterscheiden (Tresterproben haben den höchsten Gehalt und Saft aus Konzentrat den geringsten), außerdem unterscheiden sich die Maische- und Frucht-Proben von den Säften (Säfte haben eine geringere Konzentration). Es gibt einen Unterschied zwischen den Herstellungstagen der einzelnen Saftproben. Der Unterschied zwischen den Herstellungstagen ist in der Darstellung der Säfte deutlicher, da dieser Probenotyp homogener ist als die anderen und deshalb die Standardabweichung geringer ist. Vielleicht entstehen durch die Aufschlüsse an verschiedenen Tagen unterschiedliche Messergebnisse für bestimmte Elemente.

Im Boxplot ist der Unterschied der einzelnen Proben zu sehen. Der Unterschied zwischen die Elemente kommt aus den unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Produkte. Ein Teil der Elemente verbleibt im Trester und ist in den dadurch in den Verarbeitungsprodukten in verminderter Konzentration zu finden. Ein weiterer Unterschied kann durch Kontaminationen kommen; zum Beispiel für Eisen und Nickel. Der erhöhte Gehalt im Trester könnte durch die Verarbeitung (Dekanter) verursacht werden. Dieser ist wie fast alle anderen Geräte aus Edelstahl gebaut (Liegerung von Eisen mit Chrom, Kohlenstoff und Nickel). Der höhere Gehalt an Nickel in der Maische im Vergleich zur Frucht kommt vielleicht aus dem Edelstahl.

Zusammenfassend könnte man sagen, dass das Gehalt an Calcium, Kupfer, Strontium und Blei im Trester höher ist als im Saft. Das heißt, dass ein Teil dieser diese Stufe im Trester verbleibt. Der geringe Gehalt von Strontium im „Saft aus Konzentrat“ kann vielleicht durch die Bildung schwerlöslicher Salze erklärt werden. Der höhere Gehalt von Rubidium im „Saft aus Konzentrat“ ist durch die bessere Nachempfindlichkeit im Konzentrat gedingt. Die Schwankungen der Ergebnisse im Saft sind höher als im Konzentrat.

Aufgrund der Kontamination mit Zink (siehe 4.2.1). sind die Werte nicht zuverlässig. Das ist auch eine Erklärung warum der Zink Gehalt zwischen den Herstellungstagen sehr unterschiedlich ist. Wahrscheinlich führen unterschiedliche Aufschlüsse an verschiedenen Tagen zu unterschiedlichen Kontaminationen.

Die Ergebnisse von Kalium und Calcium sind auch nicht besonders zuverlässig, weil der hohe Gehalt an diesen Elementen im Vergleich zu den anderen keine optimale Berechnung zulässt. Der Standard wurde in einer Konzentration hinzugegeben, so dass Selen in der gleichen Größenordnung liegt wie die Minorelemente (1 mg/kg). Dadurch ist eine Quantifizierung von diesen Elementen optimal. D.h., dass Kalium und Calcium mit einer geringeren Präzision berechnet wurden.

In den Säften wird der Kupfergehalt durch Zentrifugation und Mikrofiltration leicht vermindert, während die Eisenkonzentration leicht zunimmt (Kap. 4.2.1).

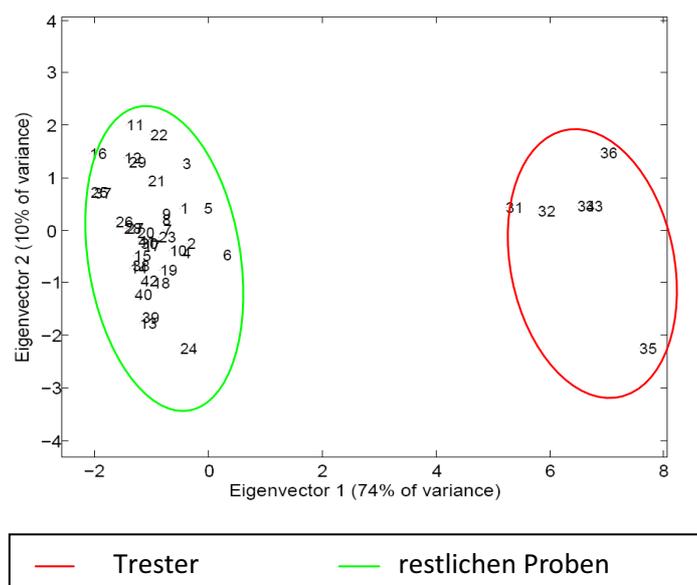
Die durchschnittlichen Standardabweichungen von den Wiederholungen der Messungen und der Wiederholungen der Einwaagen (siehe Anhang 9) sind vergleichbar. Das heißt, dass beide den gleichen Einfluss auf die Endergebnisse haben. Im Gegensatz zu dem was man hinsichtlich der Kontaminations- und Fehlermöglichkeiten in der Einwaage und Standardzugabe vermuten könnte. Das Trocknen, das problematisch war und die Tatsache, dass nicht alle Messungen am selben Tag durchgeführt werden konnten, da mit dem Gerät nur 24 Proben gemessen werden können, spielen für den Wiederholungsfehler sicherlich eine große Rolle.

Man kann auch nicht mit Sicherheit sagen, ob der Probentyp einen Einfluss auf die Standardabweichung hat. Für manche Elemente hat der Probentyp (z.B. Trester) einen großen Einfluss. Auch gibt es Elemente die keinen Einfluss vom Probentyp zeigen.

#### 4.3.2 Erdbeere

Die PCA Analyse der Gesamtdaten ist in die folgende Abbildungen zu sehen:

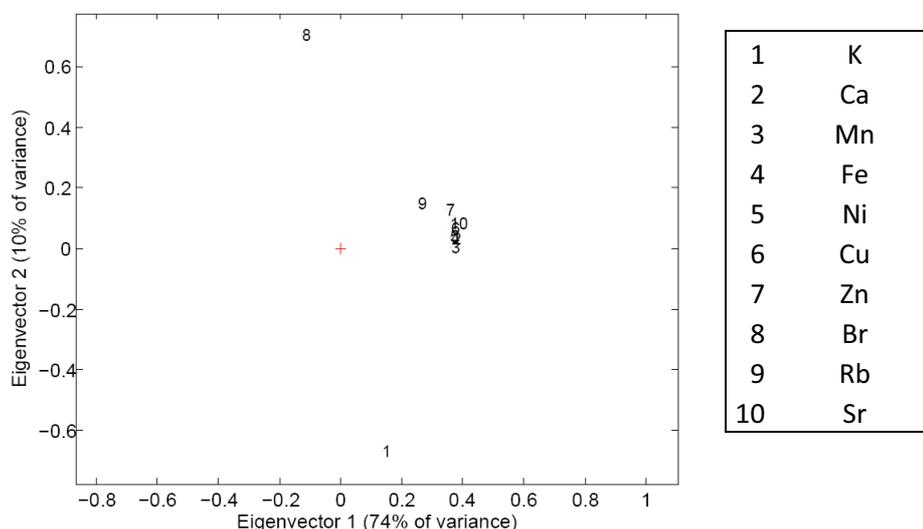
**Abbildung 35: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (84% der Gesamtvarianz) für der Verarbeitung von Erdbeeren**



Diese Abbildung zeigt dass es zwei Gruppen gibt: „Trester“ und „die restlichen Proben“. Das bedeutet, dass die Tresterprobe sehr verschiedene von die anderen sind. Dies ist in

Abbildung 36 dargestellt: Die erste Hauptkomponente Korreliert mit der Konzentration der Mineralstoffe (negativ Korreliert mit dem Trester).

**Abbildung 36: Variablen Loadings der Eigenvektoren 1-2 (84% der Gesamtvarianz) für der Verarbeitung von Erdbeeren**



Um die Mineralstoffverteilung in die anderen Probentypen besser zu sehen wurde eine andere PCA ohne die Tresterproben durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass kein Probentyp von den anderen getrennt ist. Das heißt, dass kein Probentyp (außer dem Trester) eine andere Mineralstoffzusammensetzung hat (siehe Anhang 6).

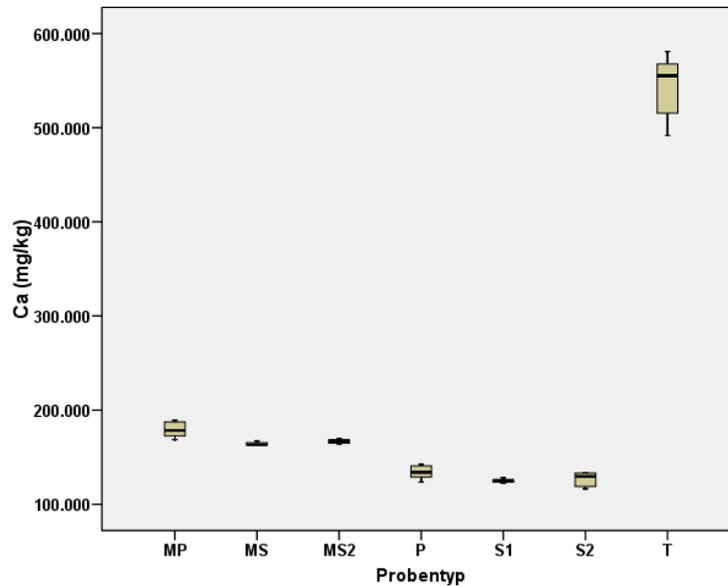
Eine Zusammenfassung von den Mittelwerten den einzelnen Elementen ist in der folgenden Tabelle zu sehen:

**Tabelle 14: Mittelwerte von Mineralstoffgehalt in Erdbeeren pro Herstellungstag und Probentyp (mg/kg)**

Probentyp	MP	P	MS	MS2	S1	S2	T
K	1461 +/- 18	1451 +/- 5	1467 +/- 25	1407 +/- 27	1403 +/- 18	1415 +/- 25	1477 +/- 21
Ca	179 +/- 4	134 +/- 3	164 +/- 1	167 +/- 1	125 +/- 1	127 +/- 3	544 +/- 14
Mn	4.08 +/- 0.02	3.49 +/- 0.06	3.97 +/- 0.04	3.89 +/- 0.08	3.50 +/- 0.05	3.60 +/- 0.08	8.23 +/- 0.13
Fe	2.75 +/- 0.05	3.19 +/- 0.08	2.49 +/- 0.07	3.22 +/- 0.13	2.50 +/- 0.04	1.90 +/- 0.05	67.83 +/- 5.71
Ni	0.09 +/- 0.01	0.083 +/- 0.004	0.098 +/- 0.001	0.09 +/- 0.01	0.073 +/- 0.004	0.094 +/- 0.002	0.39 +/- 0.03
Cu	0.41 +/- 0.01	0.30 +/- 0.01	0.40 +/- 0.01	0.40 +/- 0.01	0.51 +/- 0.01	0.19 +/- 0.01	6.07 +/- 0.16
Zn	2.36 +/- 0.15	1.91 +/- 0.12	1.92 +/- 0.17	1.86 +/- 0.15	1.64 +/- 0.19	1.38 +/- 0.07	4.35 +/- 0.06
Br	0.05 +/- 0.01	0.050 +/- 0.004	0.05 +/- 0.01	0.040 +/- 0.001	0.048 +/- 0.002	0.028 +/- 0.004	0.040 +/- 0.005
Rb	0.41 +/- 0.01	0.41 +/- 0.01	0.23 +/- 0.01	0.38 +/- 0.01	0.35 +/- 0.01	0.36 +/- 0.01	0.48 +/- 0.01
Sr	1.75 +/- 0.06	1.442 +/- 0.004	1.24 +/- 0.02	1.24 +/- 0.06	1.05 +/- 0.01	1.09 +/- 0.02	3.00 +/- 0.05

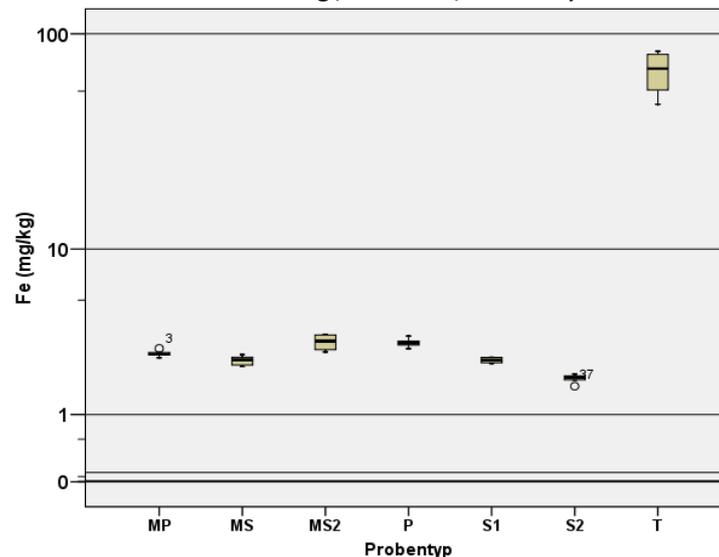
Die folgenden Boxplots zeigen die wichtigsten Informationen aus der Tabelle nach den verschiedenen Probentypen geordnet:

**Abbildung 37: Calcium Gehalt während der Verarbeitung von Erdbeere (MP: Maische von Püreeherstellung; P:Püree; MS: Maische von Safterstellung; MS2: Enzymierte Maische von Safterstellung; S1-2: Saft; T:Trester)**



Diese Abbildung zeigt, dass beide Erdbeerpüree und Erdbeersaft Calcium verloren haben. Der höchste Gehalt ist im Trester zu finden.

**Abbildung 38: Eisen Gehalt während der Verarbeitung von Erdbeere logarithmisch aufgetragen (MP: Maische von Püreeherstellung; P:Püree; MS: Maische von Safterstellung; MS2: Enzymierte Maische von Safterstellung ; S1-2: Saft; T:Trester)**



Diese Abbildung zeigt, dass Trester mehr Eisen enthält als alle anderen Probe.

Mangan ist wie Kupfer in geringer Konzentration als im Püree enthalten. Aber die unstimigen Werte von Kupfer in Erdbeersaft (höhere Konzentration in Saft 1 als in der Maische und dann in sehr geringer Konzentration im Saft 2) lassen eine Interpretation im

Moment nicht zu. Es kann nicht sicher gesagt werden ob die Ursache in der Probenvorbereitung oder in der Verarbeitung liegt.

Rubidium wird von der Maische bis zum Saft angereichert. Die andere Elemente (Strontium, Zink und Nickel) sind vorwiegend im Trester enthalten.

Die Boxplots von Kalium und Brom lassen keine sinnvolle Interpretation zu.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Trester den größten Unterschied zu den anderen Verarbeitungsprodukten aufzeigt.

Deswegen gibt es mehr Calcium, Eisen, Strontium, Zink und Nickel im Trester. Eisen und Nickel kommen wahrscheinlich auch aus der Verarbeitung, weil es zum Beispiel nicht weniger Eisen im Saft als in Maische enthalten ist. Die Werte von Zink sind aber wegen vermutlicher Kontamination nicht zuverlässig (siehe 4.2.2). Es gibt auch einen Verlust von Mangan und Kupfer während der Püreeherstellung. Eine bessere Ansicht von Mineralstoffverlusten ist in der Bilanz im Kapitel 4.3.4.2 dargestellt.

Wie bei den schwarzen Johannisbeeren, kann auch bei den Erdbeeren kein Unterschied zwischen der Standardabweichung der Wiederholmessungen und dem Aufschluß gemacht werden.

### 4.3.3 Methodenvergleich

Die tabellarische Zusammenfassung aller ICP-OES Ergebnisse befindet sich im Anhang 6. Vor der Validierung wurde die Berechnung des Fehlers durch mögliche Kontamination in der Leerprobe während des Aufschlusses durchgeführt. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 15: Prozent Fehler in der Saftprobe von die Leerproben an mit TRFA und ICP-OES**

Gerät	Aufschluss		K	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
TRFA	Schwarzen Johan. 17.05	Mittel. Saft [mg/kg]	2413	359	7.47	0.139	2.87	0.053
		Mittel. Leer [mg/kg]	0.167	21.1	0.068	0.017	3.28	0.019
		Fehler [%]	0.01	5.9	0.9	12.0	114.3	35.4
	Schwarzen Johan. 20.05	Mittel. Saft [mg/kg]	2870	358	5.10	0.203	1.82	0.048
		Mittel. Leer [mg/kg]	0.463	13.3	0.038	0.048	1.91	0.013
		Fehler [%]	0.02	3.7	0.7	23.4	104.7	27.8
ICP	Schwarzen Johan. 17.05	Mittel. Fehler [%]	0.01	4.8	0.8	17.7	109.5	31.6
		Mittel. Saft [mg/kg]	3057	376	4.99	0.19	2.63	
		Mittel. Leer [mg/kg]	9.3	22.6	0.036	0.037	3.374	
	Schwarzen Johan. 20.05	Fehler [%]	0.3	6.0	0.7	19.3	128.3	
		Mittel. Saft [mg/kg]	2789	359	5.34	0.09	2.65	
		Mittel. Leer [mg/kg]	12.7	13.5	0.026	0.017	2.109	
TRFA	Erdbeere	Fehler [%]	0.3	5.1	0.7	5.5	96.5	
		Mittel. Fehler [%]	0.3	5.6	0.7	12.4	112.4	
		Mittel. Saft [mg/kg]	1476	125	2.20	0.35	1.51	0.029
	ICP	Mittel. Leer [mg/kg]	0.714	13.3	0.062	0.032	1.78	0.016
		Fehler [%]	0.05	10.7	2.8	9.0	117.7	54.6
		Mittel. Saft [mg/kg]	1303	129	2.20	0.33	2.15	
Erdbeere	Mittel. Leer [mg/kg]	8.1	18.5	0.04	0.004	2.56		
	Fehler [%]	0.6	14.3	1.7	1.4	119.4		
	Mittlere Fehler für schwarze Johannisbeere							
Mittlere Fehler für Erdbeere								

Blei wurde in dieser Tabelle für ICP-OES Proben nicht dargestellt, weil oftmals nichts detektiert wurde. Es ist erkennbar, dass eine Kontamination von Zink während des Aufschlusses stattfindet, weil es nicht möglich ist, dass das Zink in so großen Mengen in der Salpetersäure enthalten ist. Die Ergebnisse sind mit den zwei Geräten und den zwei Früchten identisch. Die Ergebnisse des Vergleichs mit und ohne Aufschluss stimmen für beide Früchte überein.

Es scheint auch eine Kontamination mit Blei zu geben, aber wegen der so geringen Menge und das Fehlen der Ergebnisse der ICP-OES (Werte unter Nachweisgrenze), ist dies nicht definitiv nachweisbar.

Kupfer scheint auch durch eine Kontamination in zu großen Mengen enthalten zu sein, jedoch ist diese Kontamination geringer als diese von Zink. Die Werte von Erdbeere mit ICP-OES bestätigen diese Beobachtung nicht da sich die Leerwerte im Bereich der Standardabweichung (siehe Tabelle in Anhang 6) bewegen. Die Calcium-Fehlerwerte der schwarzen Johannisbeere sind zu gering um sicher zu sein, dass es wirklich eine Kontamination ist. Für Erdbeere ist dies eher zutreffend und würde mit den Ergebnissen des Vergleichs mit und ohne Aufschluss übereinstimmen.

Es ist auch bei der ICP-OES aufgefallen, dass eine große Aluminiummenge in den Leerwerten enthalten ist (siehe Anhang 7). Leider kann diese Kontamination nicht mit TRFA bestimmt werden, da diese Elemente in einem Bereich emittieren in dem viel Hintergrundrauschen vorhanden ist und viele Elemente emittieren. Diese Kontamination könnte aus dem speziellen Aufschluss-Gefäß kommen, weil z.B. während der Polymerisation von Polypropylen Katalysatoren benutzt werden. Unter anderen kommt hier auch Aluminium zum Einsatz. Dazu wurden die Proben in den Gefäßen einige Wochen vor der ICP-OES-Analyse gelagert. Aber diese Kontamination könnte auch aus einer anderen Quelle wie Luft herrühren.

Für die TRFA-Methodenvalidierung wurden lediglich die Saftwerte herangezogen. Die anderen Probenarten sind zu inhomogen und somit die Abweichungen zu groß um die Methoden zu vergleichen.

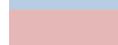
Die Elemente Brom und Rubidium wurden nicht verglichen, weil diese nicht mittels ICP-OES analysiert werden können. Blei und Nickel wurden nicht berücksichtigt, weil bei der ICP-OES meistens nichts erfasst wurde.

Bei der Probenvorbereitung für die ICP wurden versehentlich 100µl aus jedem Gefäß für die TRFA-Analyse entnommen. Dieser Fehler macht sich mit 1.5 - 2.4 % für schwarze Johannisbeere und 1.0 - 1.3 % für Erdbeeren bemerkbar. Der Fehler ist in den folgenden Ergebnisdarstellungen nicht enthalten, man sollte es jedoch im Hinterkopf behalten und versuchen, diesen Fehler in zukünftigen Versuchen zu vermeiden.

In die folgende Tabelle wurden der Mittelwert des Gehalts und die Standardabweichung von jedem Element in Saft bei TRFA und ICP-OES berechnet. Der Bias (Durchschnittswert der Abweichung, oder systematischer Fehler) bei der TRFA im Vergleich zu der Referenzmethode ICP-OES wurde dann von beiden Mittelwerten berechnet.

Tabelle 16: Mittelwerte, mittleren Standardabweichungen und Bias für Saft mit TRFA und ICP

Element		
Ca	Mittelwert mit TRFA [mg/kg]	302.6
	Mittlere Standardabweichung mit TRFA [mg/kg]	15.4
	Mittelwert ICP-OES [mg/kg]	307.9
	Mittlere Standardabweichung ICP [mg/kg]	12.0
	Bias [mg/kg]	5.3
Cu	Mittelwert mit TRFA [mg/kg]	0.213
	Mittlere Standardabweichung mit TRFA [mg/kg]	0.027
	Mittelwert ICP-OES [mg/kg]	0.187
	Mittlere Standardabweichung ICP [mg/kg]	0.049
	Bias [mg/kg]	-0.026
Fe	Mittelwert mit TRFA [mg/kg]	4.53
	Mittlere Standardabweichung mit TRFA [mg/kg]	0.15
	Mittelwert ICP-OES [mg/kg]	4.42
	Mittlere Standardabweichung ICP [mg/kg]	0.13
	Bias [mg/kg]	-0.11
K	Mittelwert mit TRFA [mg/kg]	2438
	Mittlere Standardabweichung mit TRFA [mg/kg]	130
	Mittelwert ICP-OES [mg/kg]	2518
	Mittlere Standardabweichung ICP [mg/kg]	100
	Bias [mg/kg]	79
Mn	Mittelwert mit TRFA [mg/kg]	1.918
	Mittlere Standardabweichung mit TRFA [mg/kg]	0.080
	Mittelwert ICP-OES [mg/kg]	1.850
	Mittlere Standardabweichung ICP [mg/kg]	0.069
	Bias [mg/kg]	-0.068
Sr	Mittelwert mit TRFA [mg/kg]	1.341
	Mittlere Standardabweichung mit TRFA [mg/kg]	0.035
	Mittelwert ICP-OES [mg/kg]	1.179
	Mittlere Standardabweichung ICP [mg/kg]	0.033
	Bias [mg/kg]	-0.162
Zn	Mittelwert mit TRFA [mg/kg]	1.79
	Mittlere Standardabweichung mit TRFA [mg/kg]	0.21
	Mittelwert ICP-OES [mg/kg]	2.52
	Mittlere Standardabweichung ICP [mg/kg]	0.22
	Bias [mg/kg]	0.73

 geringer als Standardabweichungen  
 grösser als Standardabweichungen

Diese Tabelle zeigt, dass für Calcium, Kupfer, Eisen, Kalium und Mangan sehr ähnliche Werte mit beiden Geräten erzielt werden, weil der Bias geringer als die Standardabweichungen ist. Für Strontium und Zink gibt es einen signifikanten Unterschied zwischen den Werten beider Geräte.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die relative Standardabweichung. Diese ermöglicht die Wiederholbarkeit von zwei verschiedenen Datengruppen zu vergleichen. Die verschiedenen relativen Standardabweichungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 17: Relativ Standardabweichungen von Saft mit TRFA und ICP-OES**

	<i>relativ Standardabweichung TRFA [%]</i>	<i>relativ Standardabweichung ICP [%]</i>
K	5.16	4.89
Ca	4.87	3.71
Mn	3.97	3.86
Fe	3.60	2.69
Cu	14.42	58.96
Zn	12.12	8.96
Sr	2.65	2.75

Die Streuung bei Kalium, Mangan und Strontium ist bei beiden Geräten gleich groß. Bei Calcium, Eisen und Zink, ist die Streuung ein bisschen geringer wenn mit ICP gemessen wird. Bei Kupfer ist dies umgekehrt: Die Streuung bei der ICP ist viel höher als bei der TRFA.

Am auffälligsten sind die unterschiedlichen Werte der Elemente Strontium und Zink, da dort mit den Geräten nicht die gleichen Werte erzeugt werden. Die genaueren Zinkwerte scheinen diese von ICP-OES zu sein, weil die relative Standardabweichung geringer als bei der TRFA ist. Für Strontium sind die relativen Standardabweichungen für beide Geräte die gleichen, aber die Spektren zeigen (zum Beispiel in Anhang 1), dass die Berechnung von Strontium mit TRFA aufgrund des Hintergrundrauschens nicht optimal ist. Deswegen sind die Werte mit ICP-OES wahrscheinlich besser.

Für die anderen Elemente sind die Werte (Tabelle 16 und Tabelle 17) mit beiden Geräten fast die gleichen. Die relativen Standardabweichungen unterscheiden sich auch wenig, aber bei der ICP-OES liegt insgesamt eine kleinere Streuung der Werte vor. Nur bei Kupfer ist die Streuung mit der TRFA geringer.

Diese Ergebnisse sind von der Konzentration der Mineralstoffe abhängig, und somit sind die gezogenen Schlussfolgerungen ausschließlich auf den Konzentrationsbereich dieser Versuche und der vorhandenen Matrix anwendbar. Um eine korrekte Validierung durchzuführen, müssten mehrere bekannte Konzentrationen von jedem Element mit beiden Geräten gemessen werden.

Der Vorteil von TRFA liegt in seine Schnelligkeit (fast keiner Vorbereitung für flüssige oder pulverige Proben), seine Fähigkeit alle Elemente (und Spurelemente) in dieselbe Zeit zu messen, das große Probespektrum möglich zu messen, seine Kost (billig), der Fakt er kann tragbar sein und eine einfache genau Messung beim Zusatz interne Standard. Die Nachteile sind, dass nicht alle Elemente gut berechnet sein können (Groß Menge neben IST, leichte Elemente) und dass für feste und inhomogene Proben ein Aufschluss notwendig ist.

Der ICP-OES ist andererseits eine verlässige Methode, mit hoher Empfindlichkeit (aber jetzt hat TRFA dieselbe) [Pyle et al., 1996]. Nachteile sind, dass er nur ein Elemente auf einmal messen kann und deswegen langsamer ist, dass er teurer ist und dass viel Proben eine Vorbereitung brauchen. Der ICP-OES kann mehrere Elemente mit Sicherheit messen, aber es fehlt zum Beispiel Rubidium und Brom, also beide Methoden sind nicht ganz effiziente.

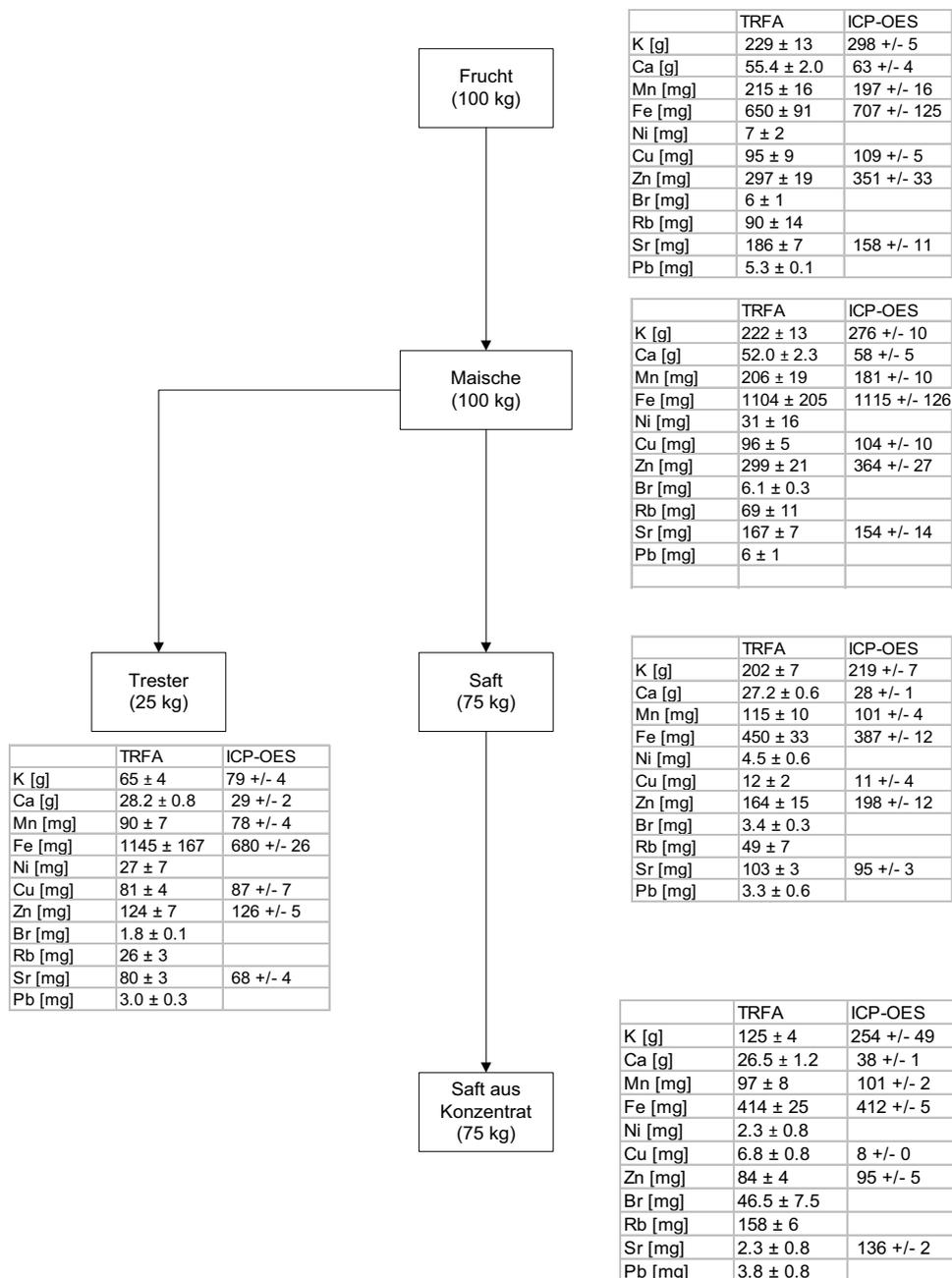
Eine Publikation hat gezeigt, dass für Blei und Cadmium die Messung mit TRFA etwas geringere Werte als ICP-OES gibt, aber dass die meisten Unterschiede zwischen allen Messungen nicht durch die Geräte bedingt sind, sondern durch die Konzentration der Analyten und die Probenvorbereitung [Varga, 2006].

### 4.3.4 Bilanz

Eine Bilanzierung des Mineralstoffgehaltes wurde für jeden wichtigen Schritt während der Herstellung von schwarzem Johannisbeersaft aus Konzentrat und von Erdbeersaft und Erdbeerpüree erstellt.

#### 4.3.4.1 Schwarze Johannisbeere

Abbildung 39: Bilanz von Verarbeitung von schwarze Johannisbeere



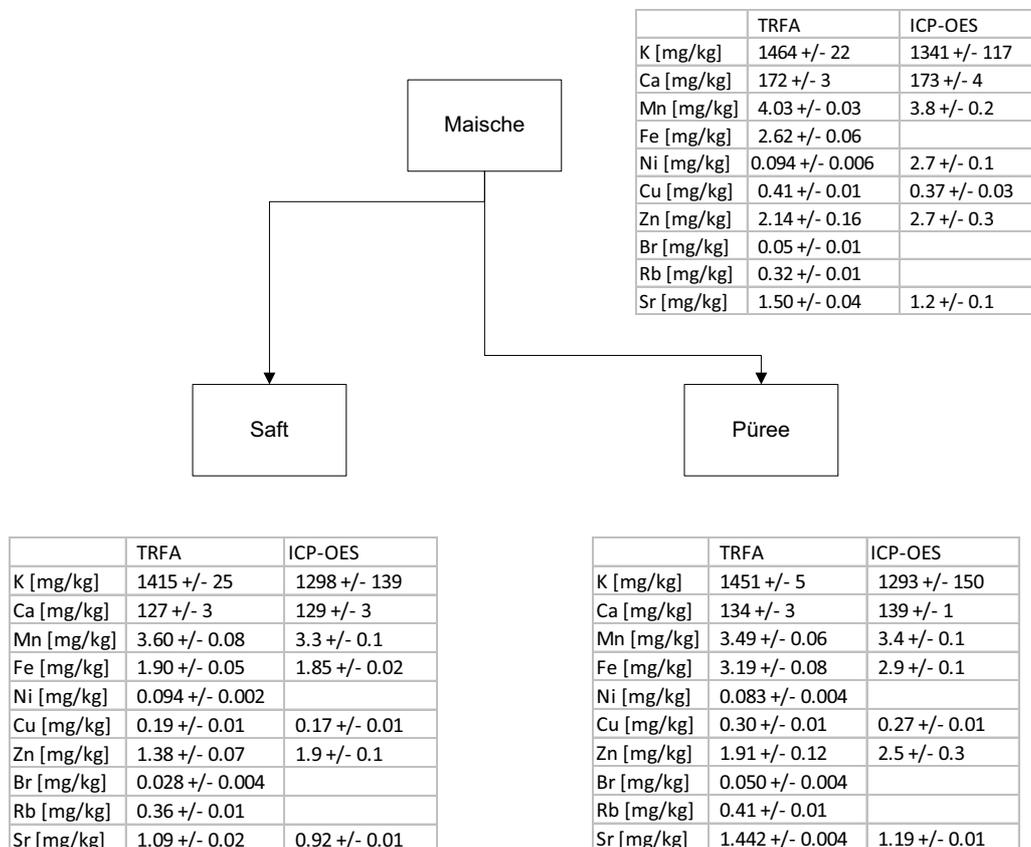
In dieser Abbildung sind die drei Herstellungstage als Mittelwert mit Standardabweichung dargestellt. Die an drei Tagen hergestellten Johannisbeersäfte wurden in der Tabelle zusammengefasst. Die Abbildung zeigt, dass die Werte von Kalium (Konzentration) und Eisen (Kontamination) nicht optimal mit der TRFA bestimmt wurden. Die Summe der Trester- und Saftwerte stimmen nicht mit der Maische überein. Die ICP-OES Werte sind dagegen sinnvoll. Aber die Werte für Nickel zeigen keine mögliche Kontamination, wie zuvor vermutet.

Der Einfluss der Enzyme während der Verarbeitung kann nicht berücksichtigt werden, da hierüber keine Informationen verfügbar waren. Ein Eintrag von Elementen durch die Enzyme kann aufgrund der geringen Menge vernachlässigt werden. Ein anderer Einfluss der Verarbeitung sind Zusätze wie z.B. Bentonit. Für die Bentonitanwendung wurde eine Vorquellung mit Wasser durchgeführt, um die Oberfläche des Montmorillonits zu aktivieren um Eiweiße/Proteine besser binden zu können. Eine Probe Bentonit und Betriebswasser wurden gemessen, und der Mineralstoffgehalt von der „Zusatzmischung“ berechnet. Die Ergebnisse sind in Anhang 9 dargestellt. Der Zusatz zeigt keinen Einfluss auf die bestimmten Mineralstoffe, weil die Mengen zu gering sind.

#### 4.3.4.2 Erdbeere

Weil Herstellung Teil eines anderen Projektes war sind keine Daten über die Ausbeute verfügbar um eine mögliche Bilanz zu erstellen. Die folgende Abbildung zeigt nur die Unterschiede der Konzentration zwischen Maische, Saft und Püree.

Abbildung 40: Bilanz von Verarbeitung von Erdbeeren



Man sieht, dass Eisen, Kupfer, Zink, Brom und Strontium im Saft mehr als im Vergleich zum Püree verloren gehen. Das heißt, dass diese Elemente mehr in den Feststoffen konzentriert sind. Deswegen ist die Konzentration im Saft geringer. Die Ergebnisse mit ICP-OES sind mit dieser Beobachtung vergleichbar. Calcium und Mangan wurden in beide Produkt etwas verringert, während Kalium, Nickel und Rubidium gleich geblieben sind.

#### 4.3.5 Ernährung

Die verschiedenen Konzentrationen werden hier mit Literaturwerten verglichen und deren Wichtigkeit für die Ernährung bewertet.

##### 4.3.5.1 Schwarze Johannisbeere

Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich zwischen den Literatur- und gemessenen Mineralstoffwerte in der Frucht von schwarzen Johannisbeeren.

**Tabelle 18: Vergleich Literatur und gemessenen Mineralstoffwerte für schwarze Johannisbeere (mg/kg)**

	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Br</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Pb</i>
Referenz <sup>[3]</sup>	2900	300-650	2.5-3-5	9-20.2	0.8-1.8	2.3-3.5	0.16	-	-	-	-
TRFA	2298	554	2.2	6.5	1.0	3.0	0.07	0.06	0.9	1.9	0.05

<sup>3</sup> [Souci et al., 2008]

Alle gemessenen Werte sind in dem Bereich der Literaturdaten. Die gemessenen Werte von Kalium, Eisen und Nickel sind ein wenig geringer. Das kommt wahrscheinlich vom Boden (Wasser, Nährstoffgehalt) oder der Fruchtsorte.

Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich zwischen den Literatur- und den gemessenen Mineralstoffwerte im Nektar (Literatur) und Saft aus Konzentrat (gemessen) von schwarze Johannisbeere:

**Tabelle 19: Vergleich Literatur und gemessene Mineralstoffwerte für schwarzen Johannisbeersaft und Nektar (mg/kg)**

	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Br</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Pb</i>
Referenz <sup>3</sup>	860-1110	140-150	-	2.7-3-4	0.2	-	-	-	-	-	-
TRFA	1671	353	1.30	5.5	0.1	1.1	0.03	0.6	2.1	0.03	0.05

Keiner der gemessenen Werte ist im Bereich der Literaturwerte. Dies ist aber normal, weil der Mineralstoffgehalt sehr Unterschiedlich variieren kann. Außerdem stellt sich die Frage ob sich die Konzentration von Handelssäften immer auf die „unverdünnten Muttersäfte“ beziehen.

Für die Ernährung wichtig ist der Eisen- und Mangangehalt: angesichts der empfohlen Werte (siehe 2.1.2), kann der Konsum dieser Produkte schon einen großen Teil des Tagesbedarfes decken. Die Kalium Werte sind nicht so hoch, jedoch ist Obst und Gemüse einer der Hauptkaliumquellen in der Ernährung [McArdle et al., 2004]. Die Werte für Calcium sind hingegen ziemlich wichtig. Die Frucht ist auch wegen des Kupfergehaltes interessant, der Saft hat jedoch zu viel verloren um von Bedeutung zu sein. Die anderen Elemente spielen für die Ernährung eine untergeordnete Rolle.

#### 4.3.5.2 Erdbeere

Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich zwischen den Literatur- und gemessenen Mineralstoffwerte in der Erdbeere:

**Tabelle 20: Vergleich Literatur und gemessenen Mineralstoffwerte für Erdbeere (mg/kg)**

	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ni</i>	<i>Br</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>
Referenz <sup>3</sup>	1610-1800	180-190	2.4-4.9	5.6-13.1	0.3-0.7	0.9-2.7	0.05-0.09	-	-	-
TRFA	1464	172	4	2.6	0.4	2.1	0.9	0.05	0.32	1.5

Alle gemessenen Werte sind in dem Bereich der Literaturwerte außer Kalium, Calcium und Eisen, die ein bisschen geringer sind.

Wie bei der schwarzen Johannisbeere ist der Mangangehalt (und mit geringer Wichtigkeit Calciumgehalt) von Erdbeere, Erdbeersaft oder Püree (siehe Tabelle 14) für Ernährung interessant. Die anderen Mineralstoffe sind zu gering oder weniger wichtig um bei einer normalen Ernährung einen großen Einfluss zu haben.

Unter Berücksichtigung des Frucht- und Fruchtsaftverbrauch in Deutschland (siehe Tabelle 21) wird klar, dass die Mineralstoffe von schwarze Johannisbeere und Erdbeere nicht so viel zur Ernährung beitragen, weil sie in zu geringe Menge konsumiert werden. Die bevorzugten Säfte in Deutschland sind Apfel-, Orangen-, Multivitamin- und Traubensaft [WPR COMMUNICATION, 2010]. Da diese Produkte meist als Nektare oder in Mischungen konsumiert werden spielen sie für die Ernährung eine untergeordnete Rolle. Bei Erdbeeren spielt der Rohfruchtverbrauch eine wesentlich größere Rolle.

**Tabelle 21: Frucht- und Fruchtsaftverbrauch in Deutschland**

	<i>Männer [mg/Tag]</i>	<i>Frauen [mg/Tag]</i>
Frucht	222	270
Fruchtsaft, Nektar	270	232

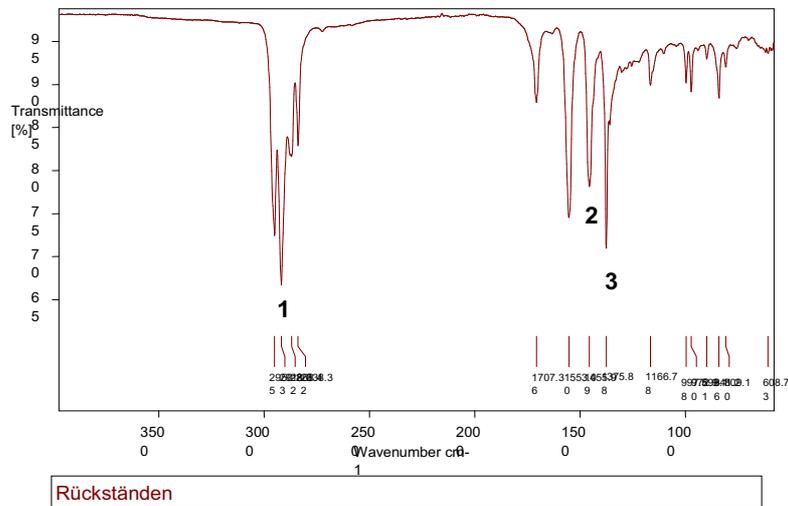
Quelle : Nationale Verzehrsstudie II (NVS II)

#### 4.3.6 Versuch über Rückständen

Der Test mit dem Bunsenbrenner hat gezeigt, dass die Substanz nicht mineralisch sondern organisch war, weil der gebrannte Stoff schwarz war und folglich Kohlenstoff enthält. Eine gravimetrische Analyse hat gezeigt, dass der Mineralstoffgehalt im Rückstand ca. 0.19% betrug, also nur sehr gering war.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der FTIR-Analysen:

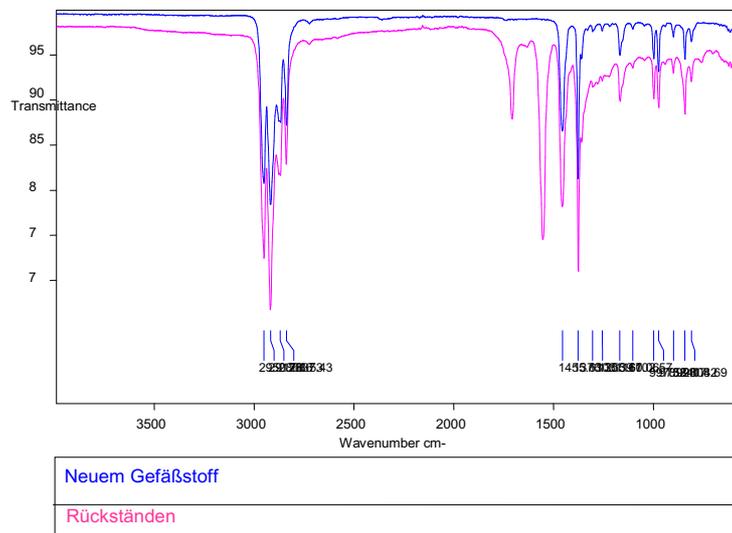
**Abbildung 41: Analyse mit FTIR von Rückständen**



In dieser Abbildung kann man das charakteristische Spektrum der Rückstände sehen. Die ersten großen Peaks stehen für  $\text{CH}_3$  - und  $\text{CH}_2$  - Bindungen (1) und es gibt zwei andere Peaks die die Deformationsschwingungen dieser Bindungen sind (2 und 3).

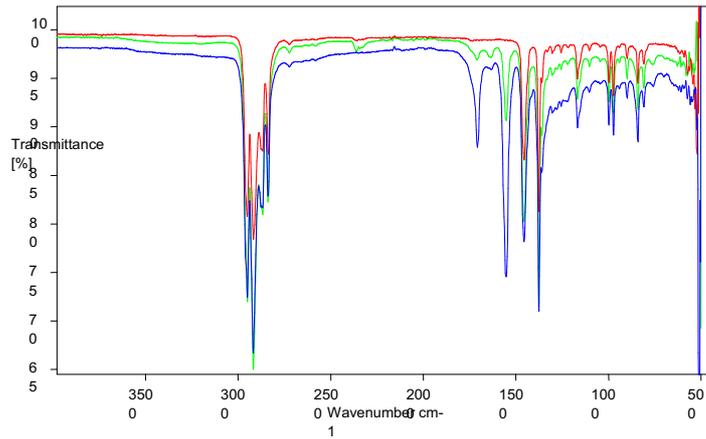
Da die Rückstände auch in den leeren Gefäßen (ohne Probe) auftraten, war die Vermutung, dass diese vom Gefäßmaterial kommen. Hier der Vergleich zwischen den zwei Messungen:

**Abbildung 42: Vergleich von die Analyse mit FTIR von Rückständen und neue Gefäß**



Man kann sehen, dass die Peaks sich sehr ähneln, aber nicht genau übereinstimmen. Es kommt zu einer Interaktion zwischen dem Gefäßmaterial und der Salpetersäure. Die Peaks eines benutzten Gefäßes müssen also mit den denen der Rückstände übereinstimmen.

**Abbildung 43: Vergleich von Rückständen, neues Gefäß und benutztes Gefäß mit FTIR**



Rückständen
Neuem Gefäßstoff
Benutzt Gefäßstoff

Die Theorie nach der die Rückstände von einer Interaktion zwischen Gefäßmaterial (Polypropylen) und Salpetersäure hervorgehen scheint richtig zu sein: Die Spektren stimmen überein. Es ist auch die einzige Erklärung für die Rückstände in den leeren Gefäßen. Diese Tatsache beeinflusst jedoch nicht die Mineralstoffanalysen.

## 5 Schlussfolgerung und Ausblick

Dank des Experimental Designs haben wir wichtige Informationen über die optimalen Meßparameter wie Verdünnung, Art und Menge des internen Standards (IST) im Zuge der direkte Saftmessung erhalten: Selen ist ein besserer Standard als Gallium. Die besten Ergebnisse sind mit geringer Verdünnung und größerer Menge IST zu bekommen. Wichtig ist auch, dass die optimalen Parametern abhängig von der Art von IST (Selen oder Gallium) sind. Es wäre interessant den Bereich der Meßparametern zu vergrößern, um die Effekte zu verstärken. Es wäre auch sehr wichtig, andere Säfte zu messen, um wissen ob diese Festlegungen für alle Säfte gelten.

Bezüglich des Vergleiches mit und ohne Aufschluss von Saft scheint es zu einer Kontamination von Zink und Kupfer während Aufschluss zu kommen: Dies gilt sowohl für schwarze Johannisbeeren als auch für Erdbeeren. Die Analyse der Leerproben (siehe 4.3.3) bestätigen diese Annahme. Aber andere Elemente können als Kontamination in Erdbeeren und schwarze Johannisbeeren nach dem Aufschluss nachgewiesen werden. Systematische Untersuchungen müssten hierzu durchgeführt werden.

Insgesamt ist die Methode ohne Aufschluss die Beste, weil sie Kontamination verhindert. Die Ergebnisse zeigen trotzdem, dass es vielseitige Kontaminationquellen geben kann. Vielleicht beeinflusst aber auch die Art der aufgetragenen Matrix (Saft, Aufschluß) das Ergebnisse der Messung. Hierzu müssen noch weitere Experiment durchgeführt werden.

Der Dekanter (Trennung von Fest- und Flüssigstoff) zeigt den deutlichsten Einfluß bei der Herstellung von schwarzem Johannisbeersaft bezüglich der Mineralstoffverluste. Er ist aber auch eine mögliche Kontaminationsquelle von Eisen. Aus diesem Grund ist diese Element in höherer Konzentration im Trester obwohl der Gehalt im Saft nicht erniedrigt ist. Damit ist die Summe größer als die Menge in der Originalfrucht. Dieselbe Beobachtung wurde auch für Erdbeersaft gemacht. Erdbeerpüree wurde aber nur als Endprodukt und nicht bei der Herstellung berücksichtigt und die Ergebnisse zeigen, dass insgesamt weniger Mineralstoffe als in Erdbeersaft verloren gingen. Leider sind diese Ergebnisse nur für ein paar Elemente zuverlässig, weil einigen Mineralstoffe aufgrund ihres Meßfehlers nicht gut bilanziert werden können. Das hier verwendete Aufschlussverfahren ist eine gute Methode um feste und inhomogene Proben mit TRFA zu messen. Durch Inhomogenitäten der Probe spielt hier Probenmenge und das Sampling eine große Rolle.

Ein Vergleich mit ICP-OES Werte war wegen der Inhomogenitäten der festen Proben nur mit den Säften möglich. Daraus ergibt sich, dass die TRFA Methode ungefähr ebenso zuverlässig wie der ICP-OES Methode für Kalium, Calcium, Mangan, Eisen und Kupfer ist. Hingegen sind die Mineralstoffe Strontium und Zink zuverlässiger mit ICP-OES zu messen. Die TRFA scheint jedoch eine gute Alternative zur ICP-OES zu sein: geringer Verbrauchskosten, Multi- und Spurelementanalyse, keine oder geringe Probenvorbereitung. Allerdings sollte noch eine Validierung (mehrere Konzentrationbereiche, Referenzelemente, verschiedene Matrix) durchgeführt werden um die Zuverlässigkeit von TRFA für die Frucht- und Fruchtsaftmessung zu bestimmen.

## Literaturverzeichnis

Alvarez, J; Marcó, LM; Arroyo, J; Greaves, ED; Rivas, R. Determination of calcium, potassium, manganese, iron, copper and zinc levels in representative samples of two onion cultivars using total reflection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure. *Spectrochimica Acta Part B* 58 , 2183-2189. 2003.

Anjos, MJ; Lopes, RT; de Jesus, EFO; Moreira, S; Barroso, RC; Castro, CRF. Trace elements determination in red and white wines using total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* 58 , 2227-2232. 2003.

Avula, B; Wang, Y-H; Smillie, TJ; Duzgoren-Aydin, NS; Khan, IA; 2010, Quantitative Determination of multiple elements in botanicals and dietary supplements using ICP-MS: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, S. 8887-8894.

Bagdatlioglu, N; Nergiz, C; Ergonul, PG. Heavy metal levels in leafy vegetables and some selected fruits. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit Online* (DOI 10.1007\_s00003\_010-0594\_y). 2010.

Belitz, HD; Grosch, W; Schieberle, P, 2001, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Berlin, Springer-Verlag.

Brereton, RG, 2003, *Chemometrics - Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, West Sussex, England, John Wiley & Sons Ltd..

Broota, KD, 1989, *Experimental Design in Behavioural Research*, New age international P (Ltd).

Brucker. S2 Picofox, User Manual. 1-121. 2008. Berlin, Brucker AXS Microanalysis GmbH.

Capote, T; Marcó, LM; Alvarado, J; Graves, ED. Determination of copper, iron and zinc in spirituous beverages by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* 54 , 1463-1468. 1998.

Constantin, C. *Stabilisierung von Wein und fruchthaltigen Getränken*. 2009.

Dietrich, H; Nissen, C; Schmidt, O; Patz, C-D; 1998, *Dem Inhalt auf der Spur: Das Deutsche Weinmagazin*, S. 12-17. SD 5/1998

Enrich, C; Boeykens, S; Caracciolo, N; Custo, G; Vásquez, C. Honey characterization by total reflection x-ray-fluorescence: evaluation of environmental quality and risk for the human health. *X-Ray Spectrometry* 36 , 215-220. 2006.

Frey, U; Cicciarelli, R. *Analyse Instrumentale - Cours Hes-so Valais*. 2008.

Günther, K; Bohlen, vA; 1990, Simultaneous multielement determination in vegetable foodstuffs and their respective cell fractions by total-reflection X-ray fluorescence: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 190, S. 331-335.

Günther, K; Bohlen, vA; Strompen, C. Element determination by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry at the initial step of element speciation in biological matrices. *Analytica Chimica Acta* 309 , 327-332. 1995.

Günther, K; Bohlen, vA; Waldner, H; 1993, Solubility behaviour of metals in ordinary vegetables after cell breakdown: *Fresenius J.Anal.Chem.*, 345, S. 533-536.

Günzler, H; Heise, HM, 1996, IR-Spektroskopie eine Einführung, VCH.

Jenkins, R, 2000, X-ray Techniques: Overview, in R.A.Meyers (ed), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*: Chichester, John Wiley & Sons Ltd.

Klockenkämper, R, 1996, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*, New York, Wiley-Verlag.

Kröpfl, K; Zárny, G; Vlárny, P; Mages, M; Ács, É. Study of biofilm formation by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Microchemical Journal* 75 , 133-137. 2003.

Kunha e Silva, RM; Almeida, E; Valencia, EPE; Nascimento Filho, VF. Determination of Fe, Cu and Zn in sugar-cane spirits commercialized in Southeastern Brazil by TXRF. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 260 (1), 3-7. 2004.

Leardi, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica Chimica Acta* 652 , 161-172. 2009.

Leardi, R. *Introduction to chemometrics*. 2010.

Less, WR, 2006, *Die handlungsorientierte Ausbildung für Laborberufe*.

McArdle, WD; Katch, FI; Katch, VL; Rieth, N; Dehaye, JP, 2004, *Nutrition et performances sportives*.

Nagy, S; Chen, CS; Shaw, PE, 1992, *Fruit Juice Processing Technology*, Florida, Agscience, Inc.

Nielson, KK; Mahoney, AW; Williams, LS; Rogers, VC. X-Ray Fluorescence Measurements of Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, and Zn in Fruits, Vegetables, and Grain Products. *Journal of Food Composition and Analysis* 4 , 39-51. 1990.

Nielson, KK; Mahoney, AW; Williams, LS; Rogers, VC. Screening for Elevated Lead and Tin in Fruits and Vegetables by Nondestructive X-Ray Fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis* (4), 206-215. 1991.

Nogueira, A; Teixeira, SH; Demiate, IM; Wosiacki, G. Influence of the processing of apple juice in mineral content. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 27 (2), 259-264. 2007.

Plessi, M; Bertelli, D; Albasini, A. Distribution of metals and phenolic compounds as a criterion to evaluate variety of berries and related jams. *Food Chemistry* 100 , 419-427. 2005.

Pyle, SM; Nocerino, JM; Demming, SN; Palasota, JA; Palasota, JM; Miller, EL; Hillman, DC; Kuharic, CA; Cole, WH; Fitzpatrick, PM; Watson, MA; Nichols, KD. Comparison of AAS, ICP-AES, PSA, and XRF in Determining Lead and Cadmium in Soil. *Environmental Science and Technology* . 1996.

Rehner, G; Daniel, H, 2002, Biochemie der Ernährung, Heidelberg, Berlin.

Schobinger, U, 1987, Handbuch der Lebensmitteltechnologie Frucht- und Gemüsesäfte, Ulmer.

Schroeder, HA. Losses of vitamins and trace minerals resulting from processing and preservation of foods. American Journal of Clinical Nutrition 24 , 562-573. 1971.

Skoog, DA; Leary, JJ, 1992, Instrumentelle Analytik, Grundlagen, Geräte, Anwendungen, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.

Souci, S; Fachmann; Kraut, 2008, Die Zusammensetzung der Lebensmittel Nährwert-Tabellen, Stuttgart, Medpharm.

Teuschler, S, 2001, Prinzip und Anwendungsmöglichkeiten der FTIR in der Weinanalytik, Wolfpassing.

Varga, I. Iodine determination in dietary supplement products by TXRF and ICP-AES spectrometry. Microchemical Journal 85 , 127-131. 2006.

Wise, BM, N B Gallagher, R Bro, J M Shaver, 2002, PLS\_Toolbox Version 3.0.

Woelfl, S; Mages, M; Encina, F. Cold plasma ashing improves the trace element detection of single Daphnia specimens by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy 58 , 2157-2168. 2003a.

Woelfl, S; Mages, M; Mercado, S; Villalobos, L; Óvári, M; Encina, F. Determination of trace elements in planktonic microcrustaceans using total reflection X-ray fluorescence (TXRF): First results from two Chilean lakes. Anal.Bioanal.Chem. 378 , 1088-1094. 2003b.

WPR COMMUNICATION. Die beliebtesten Fruchtsäfte. 2010.

Wüst, M. Cours de Chimie alimentaire - Hes-so Valais. 2008.

Zeiner, M; Juranovic, I; Kröppl, M; Stinger, G. Determination of Copper in Clarified Apple Juices. Journal of Agricultural and Food Chemistry 58 (6), 3617-3620. 2010.

Zucchi, OLAD; Moreira, S; Salvador, MJ; Santos, LL. Multielement Analysis of Soft Drinks by X-ray Fluorescence Spectrometry. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53 (20), 7863-7869. 2005.

## Anhang

ANHANG 1:SPEKTREN VON DESIGNEXPERIMENTEN.....	1A
ANHANG 2:DARSTELLUNG VON KOEFFICIENT OHNE KOMBINATION „VERDÜNNUNGSFAKTOR“-„KONZ. IST“.....	5A
ANHANG 3:ANDERE BOXPLOTS FÜR VERGLEICH MIT UND OHNE AUFSCHLUSS.....	6A
ANHANG 4:OBJECTS SCORES JEDES PROBENTYP (VERARBEITUNG VON SCHWARZEN JOHANNISBEEREN)....	10A
ANHANG 5:OBJECTS SCORES OHNE TRESTER (VERARBEITUNG VON ERDBEEREN) .....	12A
ANHANG 6:MINERALSTOFFGEHALT MIT ICP-OES FÜR GLEICHE ELEMENTE ALS TRFA.....	13A
ANHANG 7:ALUMINIUM GEHALT IN LEERPROBEN .....	14A
ANHANG 8:MINERALSTOFFE IN BENTONIT+WASSER ZUSATZ.....	15A
ANHANG 9:DURCHSCHNITTILCHE STANDARDABWEICHUNGEN VON MESSUNG- UND EINWAAGWIEDEROLUNG .....	16A

## Anhang 1: Spektren von Designexperimenten

Abbildung 1: Spektrum von Verdünnungsfaktor 2, 1mg/l Se

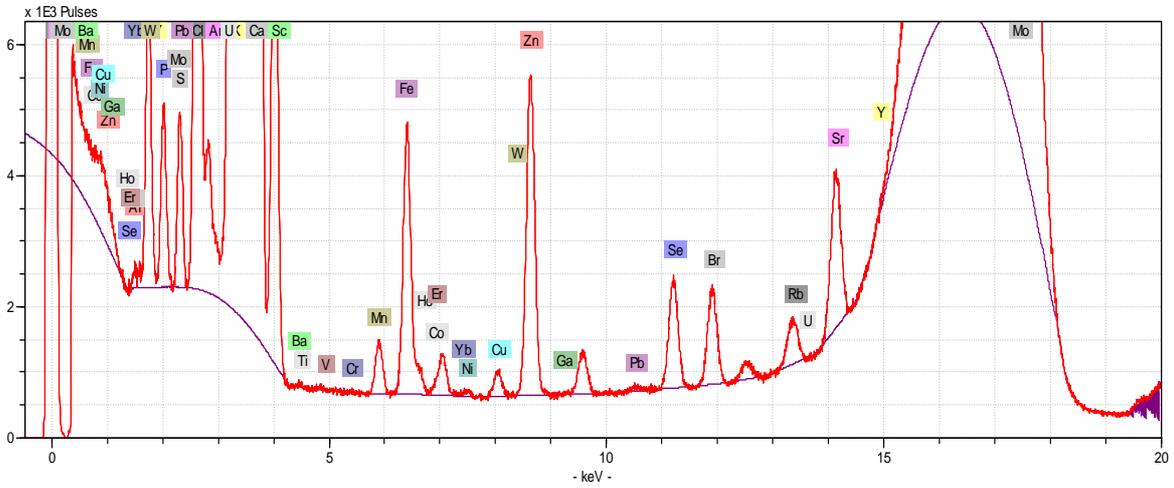


Abbildung 2: Spektrum von Verdünnungsfaktor 10, 1mg/l Se

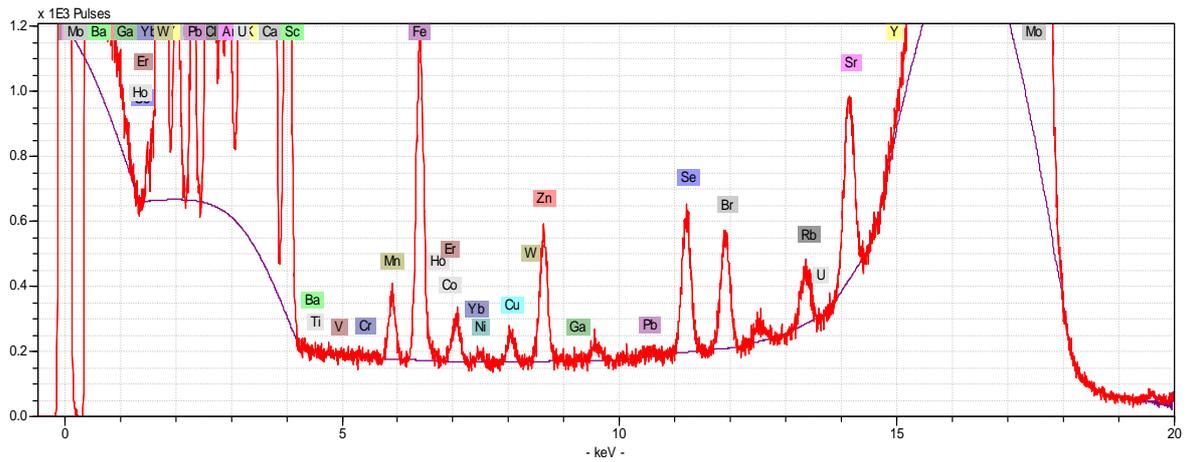


Abbildung 3 : Spektrum von Verdünnungsfaktor 5, 2mg/l Se

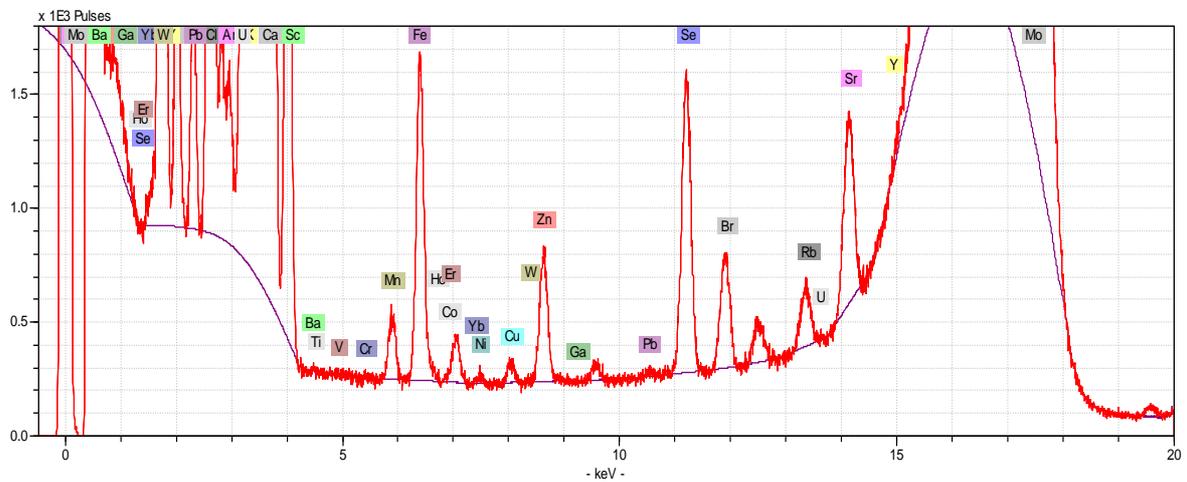


Abbildung 4: Spektrum von Verdünnungsfaktor 2, 3mg/l Se

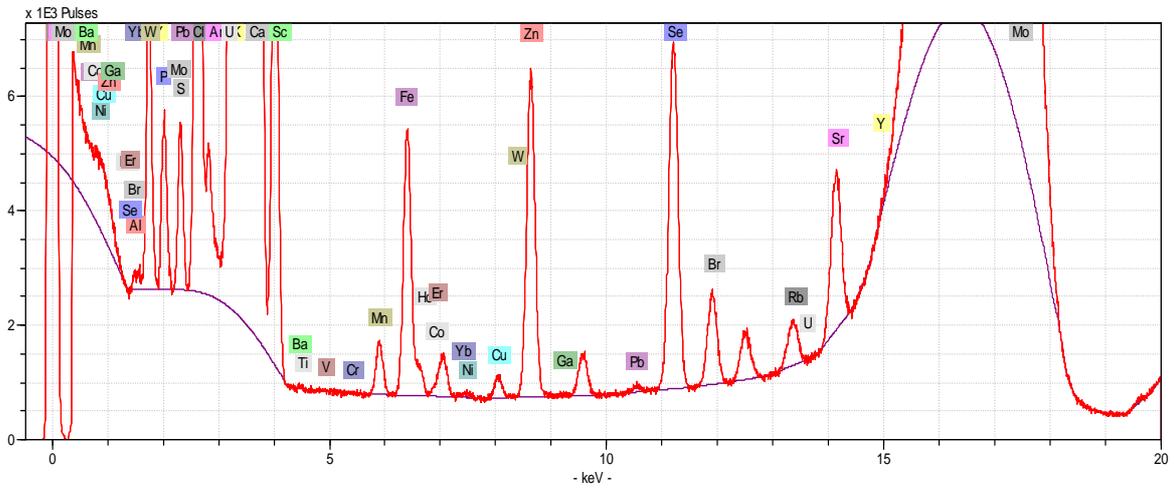


Abbildung 5: Spektrum von Verdünnungsfaktor 10, 3mg/l Se

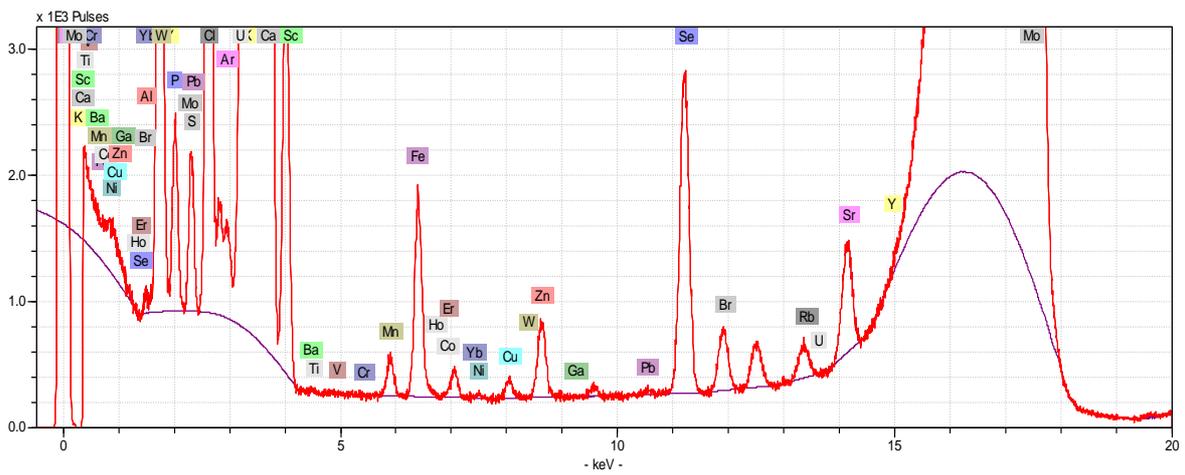


Abbildung 6: Spektrum Verdünnungsfaktor 2, 1mg/l Ga

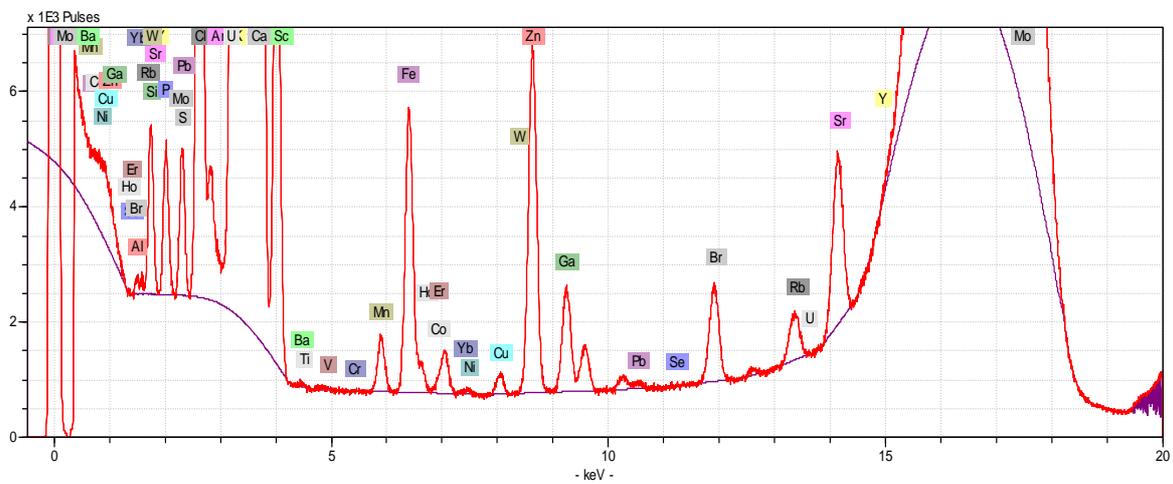


Abbildung 7: Spektrum von Verdünnungsfaktor 10, 1mg/l Ga

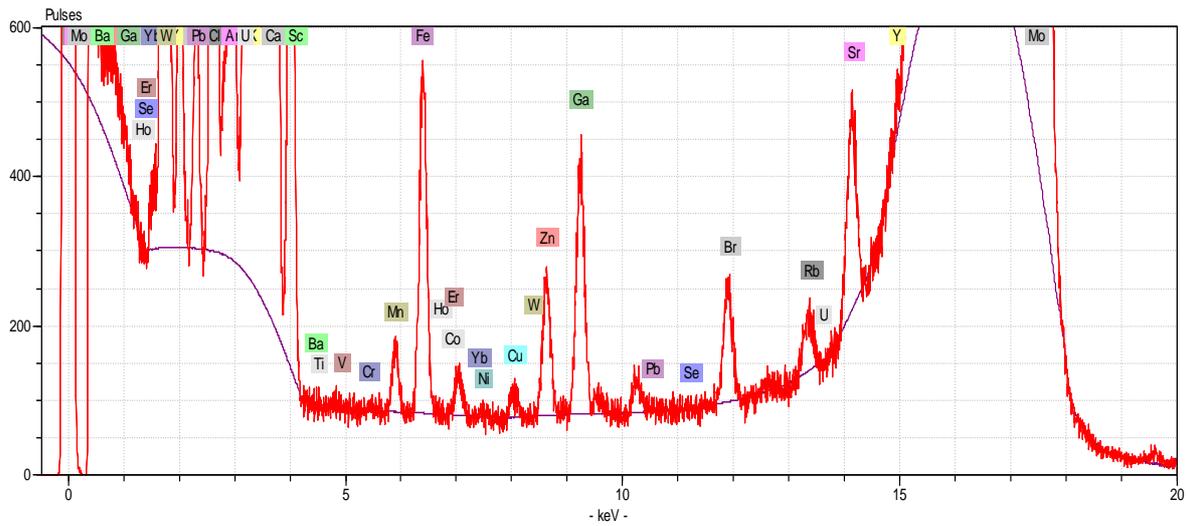


Abbildung 8: Spektrum von Verdünnungsfaktor 5, 2mg/l Ga

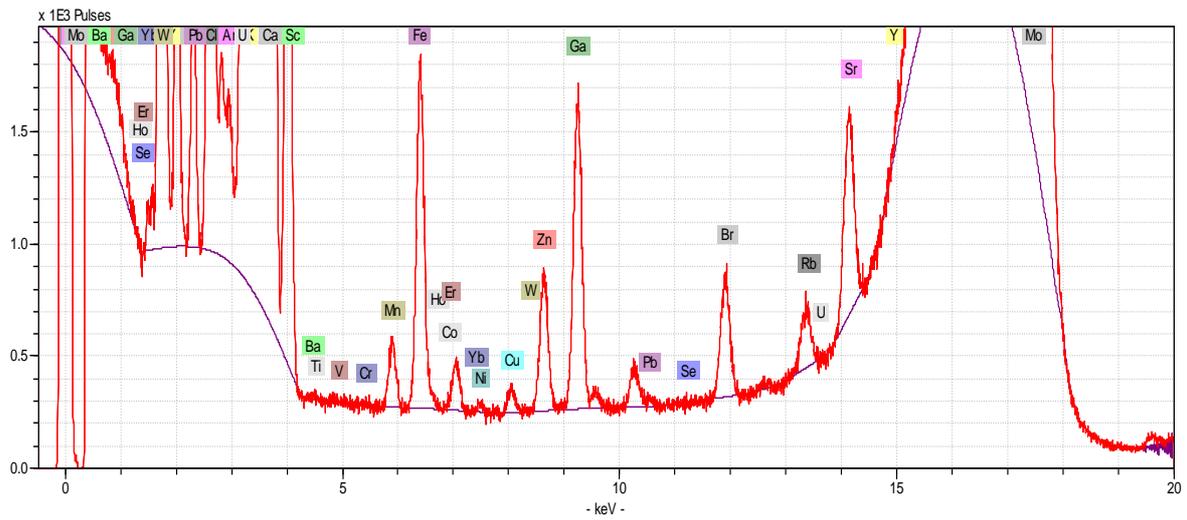


Abbildung 9: Spektrum von Verdünnungsfaktor 2, 3mg/l Ga

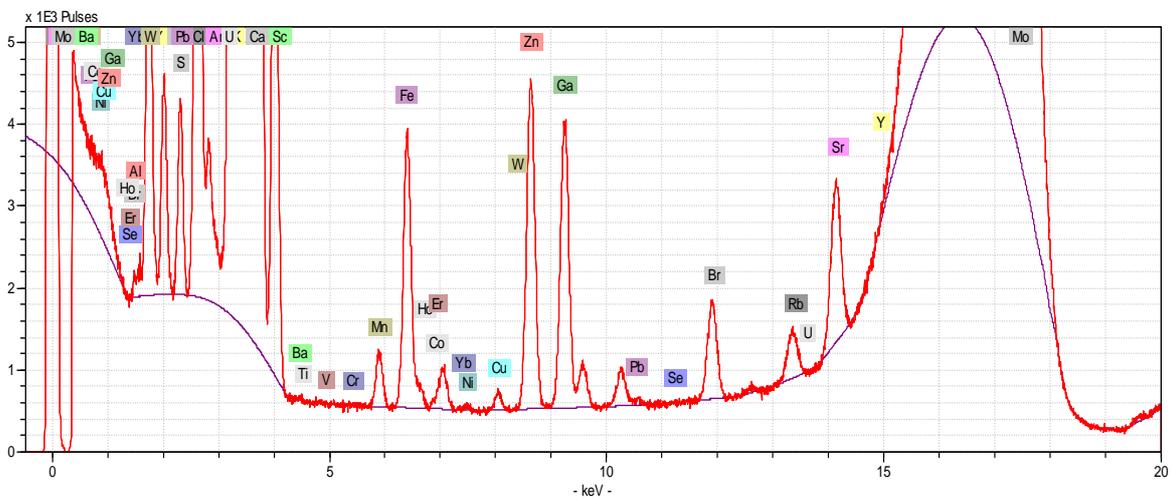
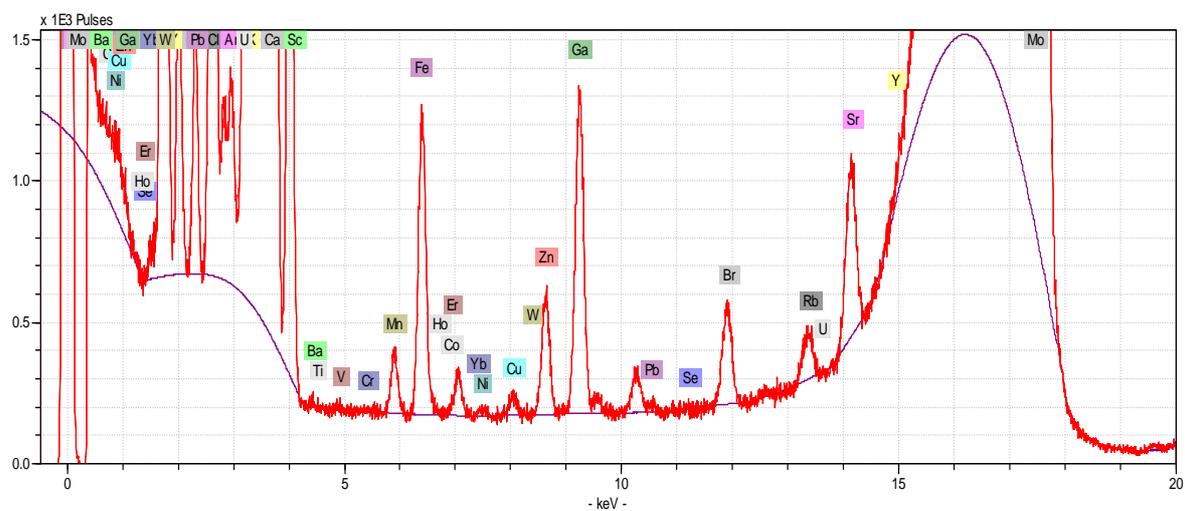
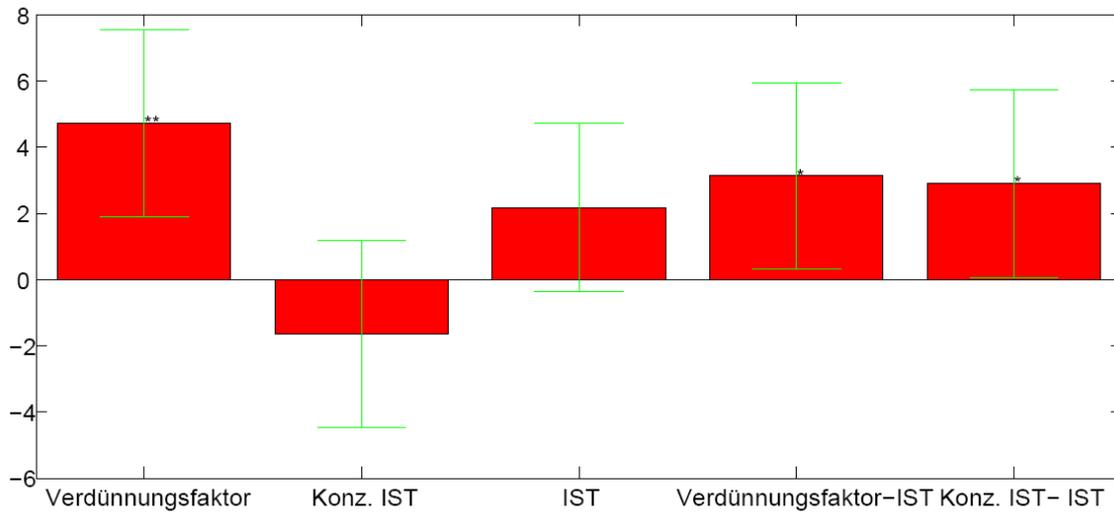


Abbildung 10: Spektrum von Verdünnungsfaktor 10, 3mg/l Ga



## Anhang 2 : Darstellung von Koeffizient ohne Kombination "Verdünnungsfaktor"- "Konz. IST"

Abbildung 11: Darstellung der Koeffizienten der Variablen ohne Kombination "Verdünnungsfaktor"- "Konz. IST"



**Anhang 3: Andere Boxplots für Vergleich mit und ohne Aufschluss**

Schwarze Johannisbeere

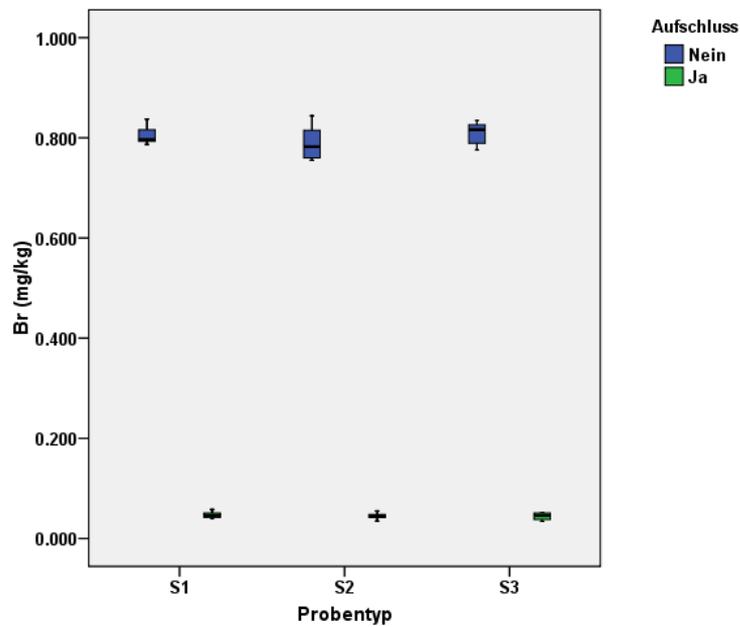
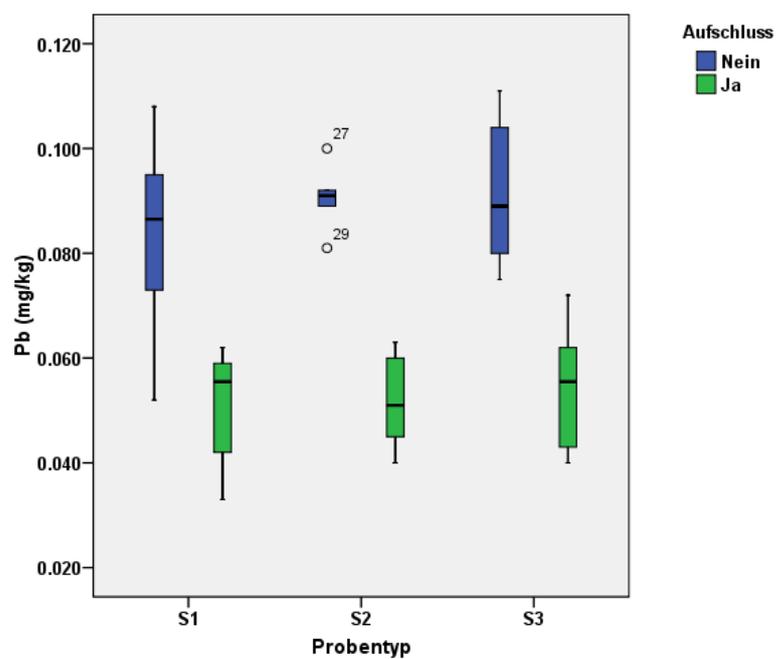
**Abbildung 12 : Brom Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren****Abbildung 13: Blei Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren**

Abbildung 14: Kupfer Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren

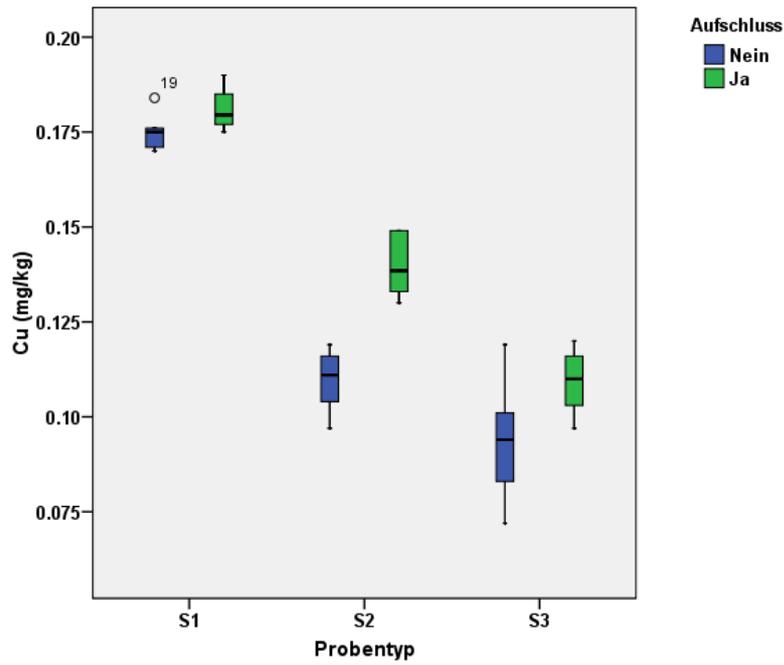


Abbildung 15: Eisen Gehalt während der Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren

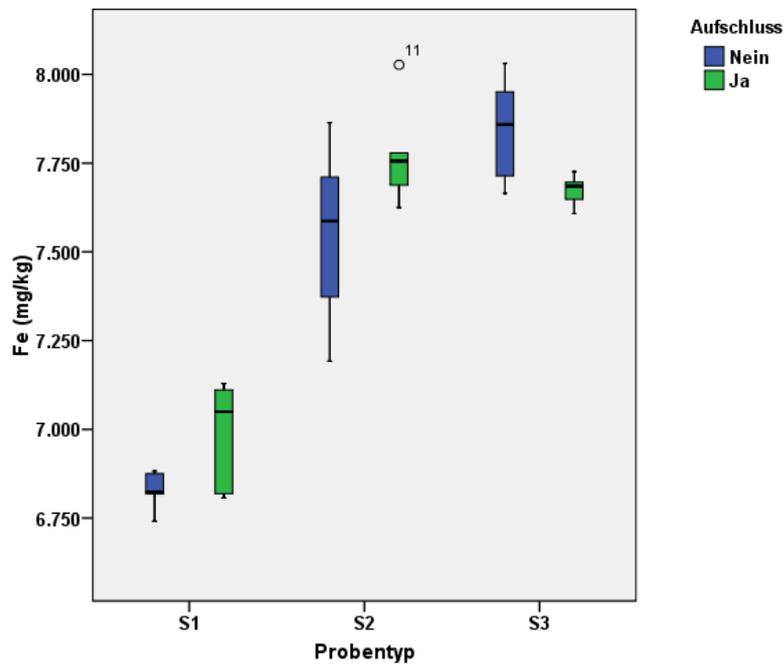


Abbildung 16: Kalium Gehalt während der Verarbeitung von Erdbeeren

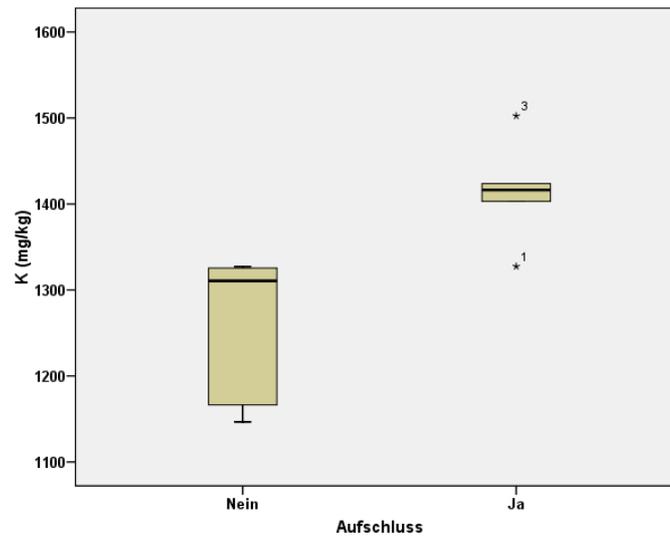
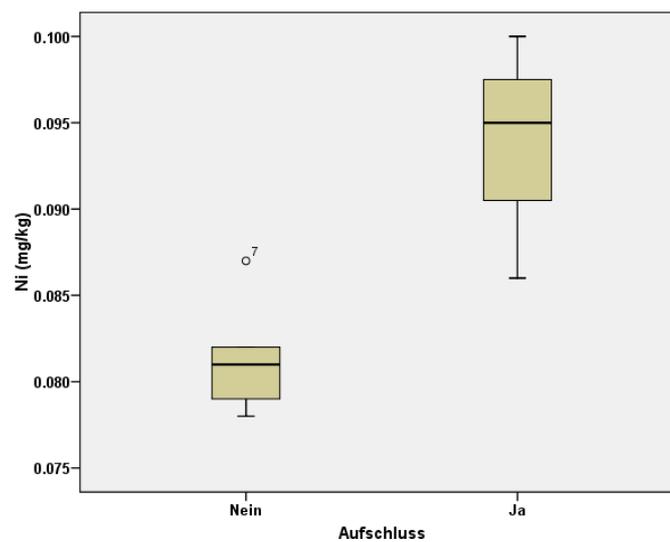
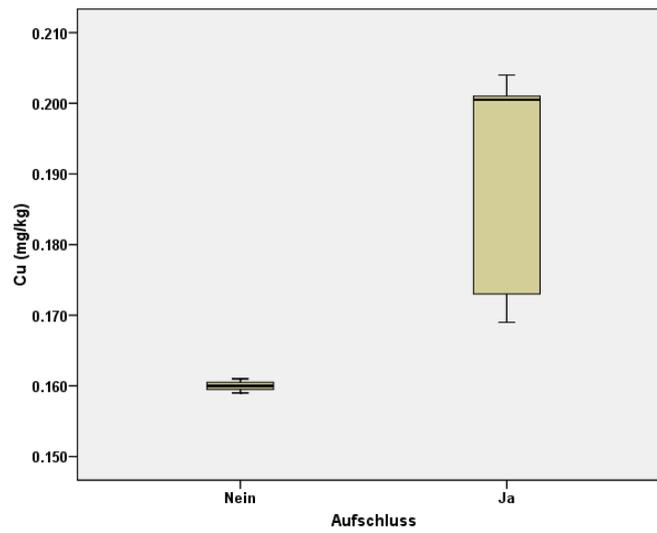


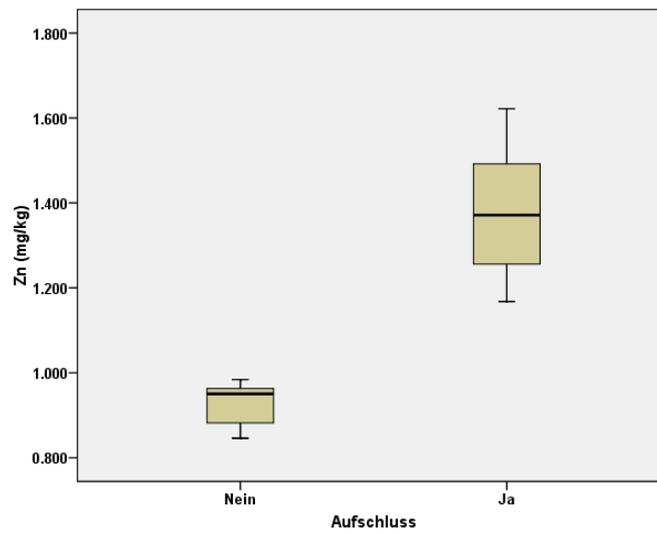
Abbildung 17: Nickel Gehalt während der Verarbeitung von Erdbeeren



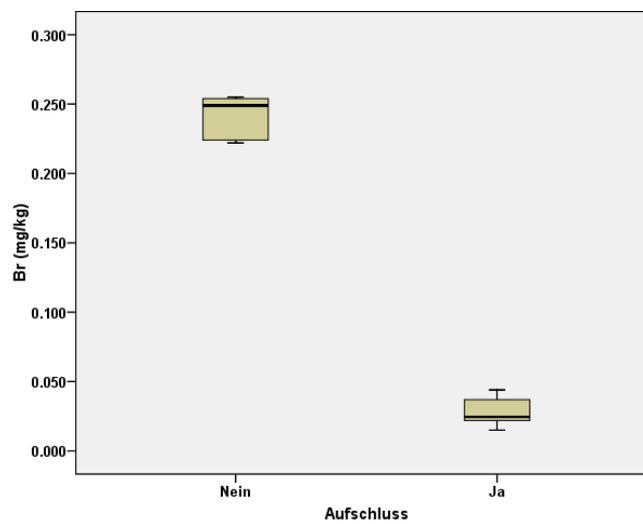
**Abbildung 18: Kupfer Gehalt während der Verarbeitung von Erdbeeren**



**Abbildung 19: Zink Gehalt während der Verarbeitung**



**Abbildung 20: Brom Gehalt während der Verarbeitung von Erdbeeren**



### Anhang 4 : Object scores jedes Probenotyp (Verarbeitung von schwarzen Johannisbeeren)

Abbildung 21 : Objekte der Eigenvektoren 1-2 (72% der Gesamtvarianz) für Frucht

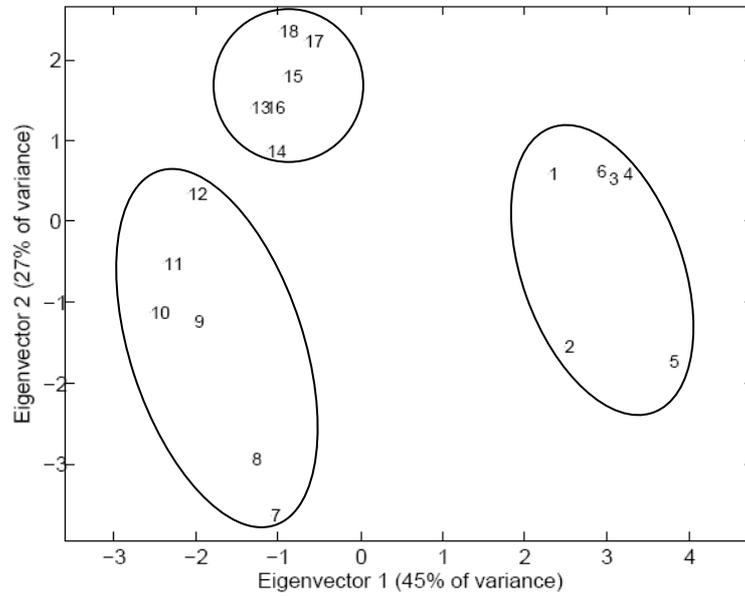


Abbildung 22: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (73% der Gesamtvarianz) für Saft aus Konzentrat

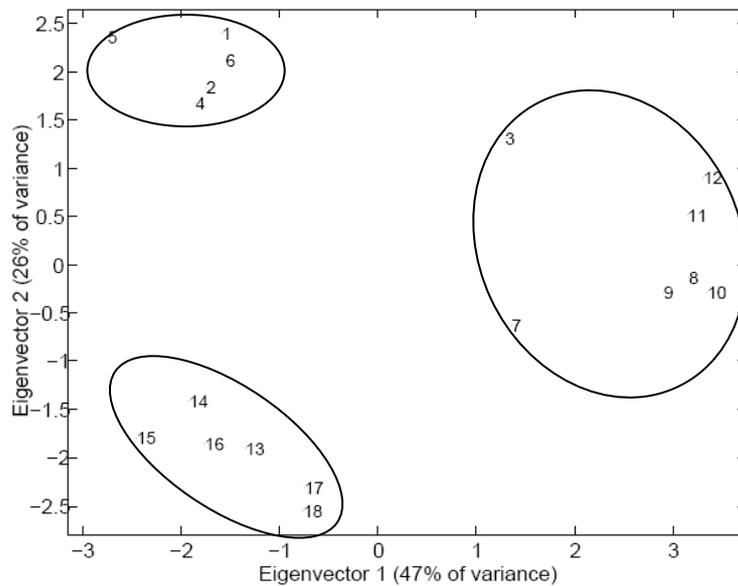


Abbildung 23: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (58% der Gesamtvarianz) für Maische

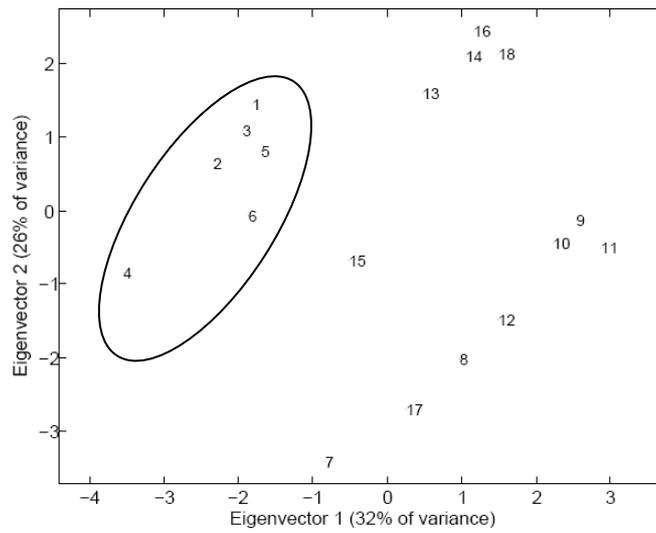


Abbildung 24: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (61% der Gesamtvarianz) für Saft

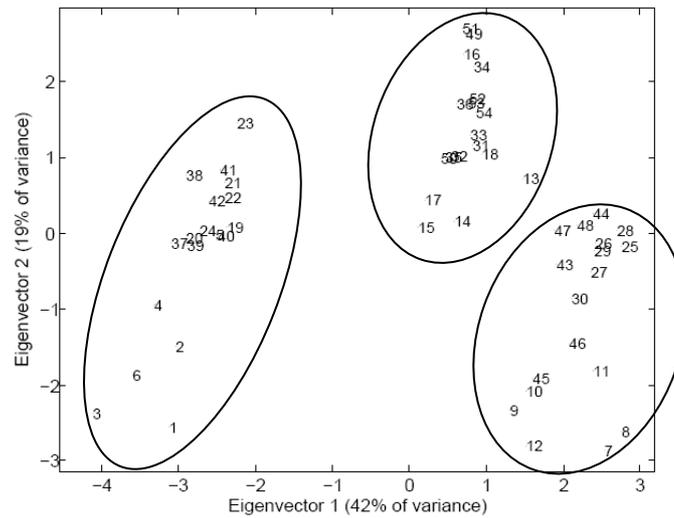
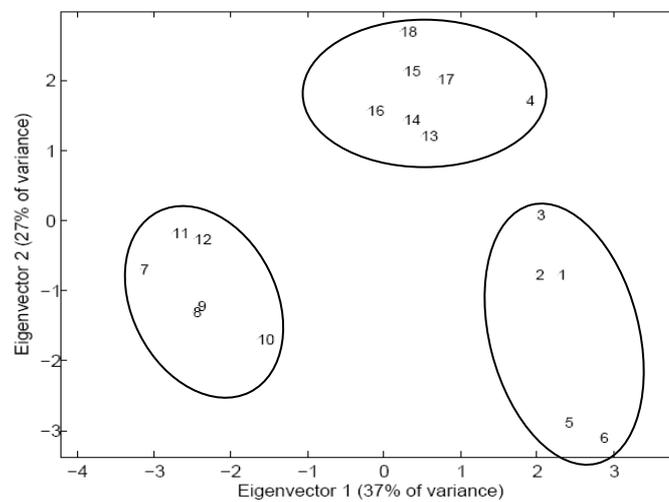
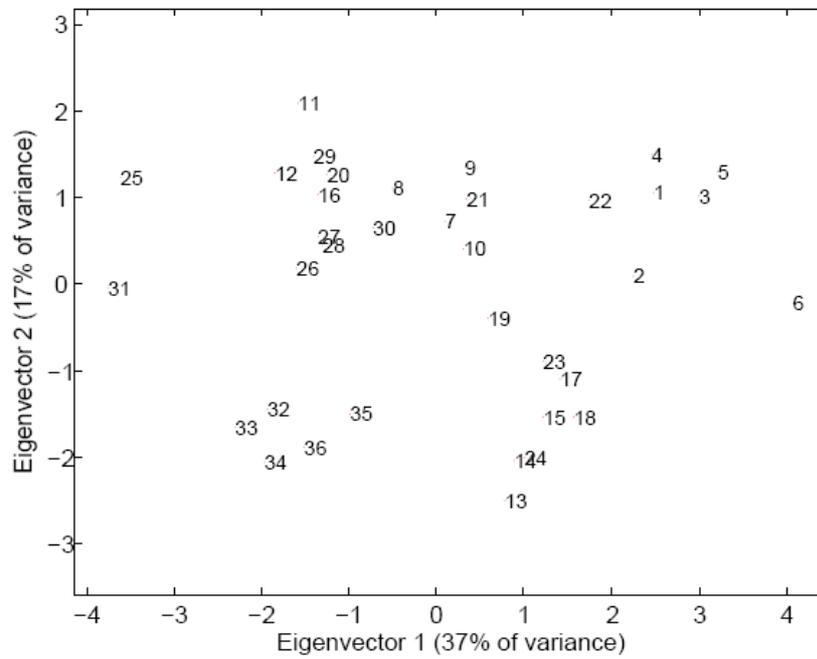


Abbildung 25: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (64% der Gesamtvarianz) für Trester



**Anhang 5: Object scores ohne Trester (Verarbeitung von Erdbeeren)****Abbildung 26: Objekte der Eigenvektoren 1-2 (54% der Gesamtvarianz) für Herstellung von Erdbeersaft und Püree ohne Trester**

## Anhang 6 : Mineralstoffe Gehalt mit ICP-OES für gleiche Elemente als TRFA

Tabelle 1: Mineralstoffe Gehalt mit ICP-OES (mg/kg)

Frucht	Probentyp	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr
Schwarze Johannisbeere (17.05)	F	3206 +/- 17	677 +/- 11	1.99 +/- 0.03	7.45 +/- 0.53	1.12 +/- 0.01	3.05 +/- 0.05	1.67 +/- 0.04
	M	2869 +/- 44	586 +/- 36	1.54 +/- 0.05	9.43 +/- 0.53	1.05 +/- 0.04	3.27 +/- 0.08	1.57 +/- 0.08
	S1	3076 +/- 23	364 +/- 4	1.17 +/- 0.01	4.66 +/- 0.04	0.29 +/- 0.02	2.83 +/- 0.04	1.16 +/- 0.01
	T	3370 +/- 55	1262 +/- 44	2.96 +/- 0.09	24.92 +/- 0.44	3.70 +/- 0.11	4.76 +/- 0.15	2.92 +/- 0.10
	S2	3114 +/- 25	365 +/- 5	1.14 +/- 0.01	5.06 +/- 0.03	0.132 +/- 0.005	2.26 +/- 0.06	1.27 +/- 0.02
	S3	2982 +/- 18	398 +/- 3	1.13 +/- 0.01	5.24 +/- 0.04	0.16 +/- 0.04	2.80 +/- 0.02	1.40 +/- 0.01
	K	3619 +/- 311	548 +/- 6	1.12 +/- 0.01	5.31 +/- 0.02	0.125 +/- 0.004	1.46 +/- 0.04	1.96 +/- 0.02
Schwarze Johannisbeere (20.05)	F	2746 +/- 28	584 +/- 22	1.95 +/- 0.09	6.68 +/- 0.49	1.06 +/- 0.03	3.98 +/- 0.22	1.49 +/- 0.04
	M	2647 +/- 41	581 +/- 7	2.09 +/- 0.03	12.87 +/- 0.51	1.03 +/- 0.03	4.02 +/- 0.14	1.51 +/- 0.03
	S1	2832 +/- 78	365 +/- 11	1.57 +/- 0.05	5.00 +/- 0.15	0.14 +/- 0.03	2.86 +/- 0.13	1.20 +/- 0.03
	T	2929 +/- 70	1084 +/- 15	3.27 +/- 0.04	29.51 +/- 0.40	3.23 +/- 0.13	5.30 +/- 0.02	2.53 +/- 0.05
	S2	2800 +/- 33	351 +/- 7	1.52 +/- 0.02	5.51 +/- 0.04	0.10 +/- 0.03	2.66 +/- 0.03	1.31 +/- 0.01
	S3	2736 +/- 38	361 +/- 7	1.55 +/- 0.04	5.50 +/- 0.08	0.02 +/- 0.02	2.45 +/- 0.12	1.29 +/- 0.01
	K	3153 +/- 226	465 +/- 2	1.56 +/- 0.01	5.68 +/- 0.03	0.080 +/- 0.001	1.06 +/- 0.02	1.67 +/- 0.01
Erdbeere	MP	1315 +/- 52	183 +/- 1	3.85 +/- 0.07	2.86 +/- 0.04	0.39 +/- 0.01	2.87 +/- 0.11	1.43 +/- 0.02
	P	1293 +/- 61	139 +/- 1	3.36 +/- 0.04	2.91 +/- 0.02	0.272 +/- 0.005	2.53 +/- 0.10	1.191 +/- 0.003
	MS	1367 +/- 44	164 +/- 3	3.80 +/- 0.05	2.59 +/- 0.04	0.36 +/- 0.01	2.46 +/- 0.16	1.03 +/- 0.02
	MS2	1303 +/- 53	175 +/- 2	3.90 +/- 0.05	2.86 +/- 0.04	0.38 +/- 0.01	2.58 +/- 0.18	1.09 +/- 0.03
	ES1	1308 +/- 54	130 +/- 2	3.38 +/- 0.04	2.54 +/- 0.02	0.49 +/- 0.01	2.39 +/- 0.25	0.88 +/- 0.01
	T	1333 +/- 46	546 +/- 6	7.80 +/- 0.10	39.40 +/- 0.88	5.95 +/- 0.16	4.83 +/- 0.16	2.51 +/- 0.01
	ES2	1298 +/- 57	129 +/- 1	3.34 +/- 0.04	1.85 +/- 0.01	0.167 +/- 0.004	1.91 +/- 0.06	0.919 +/- 0.005

**Anhang 7 : Aluminium Gehalt in Leerproben****Tabelle 2: Aluminium Gehalt in Leerproben nach Aufschluss (ICP-OES)**

<b>Probe</b>	<b>Frucht</b>	<b>Herstellungsdatum</b>	<b>Al (308.215) [mg/kg]</b>	<b>Al (396.153) [mg/kg]</b>
Leer 1	Schwarze Johannisbeere	17.05	18.9	19.2
Leer 2	Schwarze Johannisbeere	17.05	23.5	29.8
Leer 3	Schwarze Johannisbeere	17.05	19.8	23.4
Leer 1	Schwarze Johannisbeere	20.05	13.4	17.2
Leer 2	Schwarze Johannisbeere	20.05	12.9	20.8
Leer 3	Schwarze Johannisbeere	20.05	0.0	0.1
Leer 1	Erdbeere	-	21.6	22.6
Leer 2	Erdbeere	-	14.8	16.4
Leer 3	Erdbeere	-	12.3	14.0

**Anhang 8 : Mineralstoffe in Betonit + Wasser Zusatz****Tabelle 3: Mineralstoffe Gehalt in Bentonit und Wasser Mischung in schwarze Johannisbeersaft zugesetzt (mg/kg)**

	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr
Zusatz [mg/kg Saft]	0.011950	0.143341	0.000049	0.014794	0.000005	0.000028	0.000206	0.000192	0.000034	0.00079

## Anhang 9 : Durchschnittliche Standardabweichungen von Messung- und Einwaagwiederholung

Tabelle 4: Durchschnittliche Standardabweichungen von Messung- und Einwaagwiederholung für Herstellung von schwarzen Johannisbeeren (mg/kg)

Herstellungstag	Probentyp	K		Ca		Mn	Fe		Ni		Cu			
		A <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>	A	B		A	B	A	B	A	B		
17.05	F	286	471	30.1	58.7	0.091		0.071	1.20	0.65	0.016	0.024	0.012	0.011
	M	288	319	31.6	29.0	0.066		0.078	12.33	2.78	0.007	0.019	0.041	0.081
	S	142	202	19.1	16.2	0.029		0.032	0.08	0.10	0.015	0.003	0.021	0.048
	T	91	169	60.5	80.7	0.084		0.124	6.34	11.95	0.013	0.164	0.169	0.172
	S	63	105	11.4	10.7	0.028		0.012	0.08	0.10	0.013	0.003	0.011	0.003
	S	157	94	12.8	11.4	0.062		0.021	0.19	0.10	0.010	0.003	0.011	0.098
	K	600	194	21.3	8.7	0.037		0.023	0.34	0.11	0.021	0.013	0.012	0.010
19.05	F	287	78	54.7	53.0	0.056		0.069	1.49	0.89	0.005	0.010	0.007	0.078
	M	451	206	90.5	10.3	0.130		0.241	0.67	3.09	0.022	0.101	0.026	0.103
	S	427	69	49.2	5.4	0.078		0.021	0.22	0.06	0.003	0.002	0.008	0.105
	T	579	672	384.9	112.4	0.167		0.044	1.12	10.10	0.072	0.432	0.080	0.129
	S	885	8	134.6	8.0	0.036		0.041	0.17	0.05	0.015	0.004	0.010	0.005
	S	144	22	30.2	4.4	0.082		0.052	0.08	0.02	0.008	0.002	0.015	0.003
	K	97	23	35.5	22.0	0.017		0.018	0.07	0.03	0.004	0.001	0.002	0.001
20.05	F	161	65	19.6	49.8	0.009		0.200	0.23	0.85	0.011	0.073	0.016	0.642
	M	61	26	9.6	14.9	0.030		0.053	2.03	3.61	0.124	0.496	0.113	0.080
	S	411	147	55.4	17.7	0.147		0.091	0.26	0.34	0.013	0.003	0.011	0.017
	T	198	84	51.4	54.6	0.238		0.196	10.43	11.48	0.079	0.504	0.082	0.027
	S	13	73	19.6	10.4	0.084		0.012	0.17	0.10	0.008	0.008	0.009	0.005
	S	147	107	24.1	2.9	0.083		0.011	0.24	0.05	0.001	0.001	0.018	0.010
	K	227	216	24.4	36.9	0.093		0.070	0.30	0.08	0.018	0.009	0.006	0.003

<sup>1</sup> Durchschnittliche Standardabweichung von 2 Messungen [mg/kg]<sup>2</sup> Durchschnittliche Standardabweichung von 3 Einwaagen [mg/kg]

Herstellungstag	Probentyp	Zn		Br			Rb		Sr		Pb	Stdabw.
		A	B	A	B	A	B	A	B	Pb		
17.05	F	0.10	0.26	0.003	0.005	0.033	0.013	0.069	0.112	0.004	0.008	
	M	0.13	0.12	0.008	0.001	0.019	0.012	0.022	0.241	0.016	0.019	
	S	0.02	0.32	0.011	0.011	0.017	0.001	0.033	0.016	0.016	0.002	
	T	0.17	0.41	0.005	0.002	0.005	0.332	0.252	0.251	0.003	0.005	
	S	0.02	0.26	0.010	0.008	0.007	0.012	0.011	0.034	0.004	0.005	
	S	0.03	0.15	0.003	0.004	0.011	0.009	0.079	0.009	0.017	0.004	
	K	0.11	0.03	0.021	0.019	0.047	0.039	0.037	0.014	0.006	0.003	
19.05	F	0.15	0.27	0.004	0.003	0.036	0.062	0.099	0.026	0.020	0.009	
	M	0.10	0.33	0.020	0.004	0.010	0.007	0.049	0.142	0.017	0.025	
	S	0.05	0.16	0.006	0.006	0.013	0.015	0.015	0.040	0.014	0.008	
	T	0.12	0.12	0.005	0.014	0.091	0.041	0.041	0.060	0.015	0.011	
	S	0.00	0.01	0.008	0.002	0.012	0.010	0.016	0.023	0.009	0.008	
	S	0.01	0.26	0.014	0.002	0.012	0.010	0.009	0.003	0.005	0.013	
	K	0.03	0.01	0.004	0.002	0.099	0.019	0.039	0.008	0.029	0.021	
20.05	F	0.06	0.38	0.008	0.006	0.032	0.026	0.074	0.150	0.004	0.001	
	M	0.42	0.50	0.012	0.005	0.064	0.025	0.194	0.014	0.019	0.013	
	S	0.07	0.26	0.016	0.003	0.008	0.047	0.023	0.034	0.014	0.011	
	T	0.12	0.04	0.005	0.002	0.101	0.041	0.204	0.208	0.018	0.004	
	S	0.05	0.08	0.004	0.002	0.018	0.002	0.005	0.003	0.005	0.004	
	S	0.08	0.11	0.010	0.008	0.042	0.015	0.050	0.092	0.012	0.002	
	K	0.06	0.03	0.048	0.007	0.096	0.040	0.027	0.009	0.012	0.032	

Tabelle 5: Durchschnittliche Standardabweichungen von Messung- und Einwaagwiederholung für Vergleich schwarze Johannisbeersaftmessung mit und ohne Aufschluss

Probentyp	Aufschluss	K		Ca		Mn		Fe		Ni		Cu		Zn		Br	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
S1	Nein	427	69	49	5	0.078	0.021	0.22	0.06	0.003	0.002	0.008	0.105	0.053	0.162	0.006	0.006
S2	Nein	885	8	135	8	0.036	0.041	0.17	0.05	0.015	0.004	0.010	0.005	0.004	0.009	0.008	0.002
S3	Nein	144	22	30	4	0.082	0.052	0.08	0.02	0.008	0.002	0.015	0.003	0.008	0.264	0.014	0.002
S1	Ja	120	67	26	7	0.007	0.001	0.06	0.06	0.005	0.003	0.005	0.005	0.022	0.021	0.032	0.015
S2	Ja	171	70	13	13	0.024	0.068	0.14	0.25	0.013	0.011	0.011	0.005	0.011	0.034	0.042	0.026
S3	Ja	55	78	5	5	0.041	0.021	0.17	0.08	0.025	0.007	0.014	0.016	0.024	0.007	0.028	0.018

Probentyp	Aufschluss	Rb		Sr		Pb	
		A	B	A	B	A	B
S1	Nein	0.013	0.015	0.015	0.040	0.014	0.008
S2	Nein	0.012	0.010	0.016	0.023	0.009	0.008
S3	Nein	0.012	0.010	0.009	0.003	0.005	0.013
S1	Ja	0.046	0.031	0.032	0.025	0.022	0.017
S2	Ja	0.039	0.039	0.073	0.063	0.008	0.006
S3	Ja	0.006	0.004	0.248	0.021	0.010	0.014

Tabelle 6: Durchschnittliche Standardabweichungen von Messung- und Einwaagwiederholung für Vergleich Erdbeersaftmessung mit und ohne Aufschluss

Probentyp	Aufschluss	K		Ca		Mn		Fe		Ni		Cu		Zn		Br		Rb		Sr	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
Saft	Nein	54	48	8.1	5.7	0.20	0.17	0.16	0.09	0.005	0.006	0.021	0.009	0.150	0.158	0.014	0.008	0.023	0.012	0.051	0.014
Saft	Ja	17	94	2.7	8.2	0.08	0.24	0.03	0.12	0.004	0.002	0.001	0.001	0.027	0.057	0.004	0.017	0.003	0.003	0.021	0.067