

Bestimmung von sortentypischen Aromastoffen in 'Williams Christ'-Bränden und deren Destillationsverhalten

WALTER BRANDES, MARIO KARNER und REINHARD EDER

Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
e-mail: walter.brandes@hblawo.bmlfuw.gv.at

Die Bestimmung des Sortenaromas von Obstdestillaten ist eine wichtige Ergänzung zur sensorischen Beurteilung und erlaubt mit gewissen Einschränkungen auch Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der verwendeten Rohstoffe. Die Möglichkeit der Bestimmung hängt dabei maßgeblich von der dafür notwendigen Ausstattung ab. Unter diesem Gesichtspunkt wurde von uns eine modifizierte Aussalzmethode für die Anreicherung von Decadiensäureestern, welche wichtige Aromastoffe von 'Williams Christ'-Bränden sind, entwickelt. Die aus Zwischen- und Endprodukten erhaltenen Konzentrate können direkt für die gaschromatographische Analyse verwendet werden. Von den oben genannten Aromen ist lediglich der Ethylester der trans-2,cis-4-Decadiensäure kommerziell erhältlich. Der entsprechende Methyl ester wurde von uns durch Umesterung des entsprechenden Ethylesters hergestellt, gereinigt und auf seinen Gehalt untersucht. Sowohl vom Methyl- als auch vom Ethylester wurden durch UV-Bestrahlung in einer Gleichgewichtsreaktion die entsprechenden cis-2,cis-4-1; cis-2,trans,4- und trans-2,trans-4-Isomere hergestellt und ihr Anteil in der Mischung bestimmt. Zur näheren Beleuchtung des für die Herstellung bedeutenden Destillationsverhaltens dieser Ester wurde von uns ein Raubrand fraktioniert destilliert und der Aromaanteil der einzelnen Fraktionen im Vergleich zum entsprechenden Alkoholgehalt untersucht. Dabei zeigte sich der überwiegende Vorlaufcharakter aller Ester mit wenigstens einer cis-Stellung während die all-trans-Verbindungen Nachlaufcharakter besitzen.

Schlagwörter: Birnenbrand, Williams-Brand, Destillation, Raubrand, Aroma, Bestimmung, GC-FID

Determination of variety typical aroma substances in 'Williams Christ'-distillates and their distilling behaviour. Determination of variety aroma of fruit distillates is an important supplement for the sensory evaluation and allows - with certain restrictions - drawing conclusions about the condition of their raw materials. Possibilities for determination considerably depend on the essential equipment. With respect to that we developed a modified salting-out method for the enrichment of decadienoic acid esters, which are important aroma substances for 'Williams Christ'-distillates. Concentrates of intermediate and final products can be directly used for GC-analysis. From the aromas mentioned above only trans-2,-cis-4-decadienoic acid is commercially available. The corresponding methyl ester was produced by means of transesterification of the corresponding ethyl ester, then it was purified and investigated for its contents. From the methyl and ethyl ester as well the cis-2,cis-4-1, cis-2,trans,4- and trans-2,trans-4-isomeres were produced by UV-radiation in an equilibrium reaction and their ratios in the mixture were determined. For a closer look at the distilling behaviour of these esters a low wine was distilled in fractions and the aroma contents of the single fractions were investigated in comparison with the corresponding alcohol content. All esters with at least one cis-position showed mainly a first runnings character, whereas all-trans-compounds have a last runnings character.

Key words: Pear distillate, Williams distillate (Bartlett distillate), low wine, aroma analysis, GC-FID

Détermination des arômes typiques pour les différentes variétés dans les eaux-de-vie de poire 'Williams' et leur comportement de distillation. La détermination de l'arôme typique des distillats de fruits est un complément important de l'évaluation sensorielle et, avec certaines restrictions, permet également de conclure à la nature des matières

premières utilisées. Dans ce contexte, la possibilité de détermination dépend dans une large mesure de l'équipement qui y est nécessaire. Sous cet angle, nous avons développé une méthode de relargage modifiée pour l'enrichissement d'esters de l'acide decadiénoïque qui sont des arômes importants des eaux-de-vie de poire Williams. Les concentrés obtenus des produits intermédiaires et finaux peuvent être utilisés directement pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Parmi les arômes susmentionnés, seul l'ester éthylique de l'acide trans-2, cis-4, decadiénoïque est en vente sur le marché. Nous avons produit l'ester méthylique correspondant par transestérification de l'ester éthylique correspondant, nous l'avons nettoyé et analysé sa teneur. Les isomères correspondants cis-2, cis-4-1; cis-2, trans-4- et trans-2, trans-4 ont été produits tant à partir de l'ester méthylique qu'éthylique par irradiation U. V. dans le cadre d'une réaction d'équilibre, et leur part dans le mélange a été déterminé. Afin de mieux éclaircir le comportement de distillation de ces esters, important pour la production, nous avons distillé une première chauffe de manière fractionnée et examinée la part des arômes des différentes fractions par comparaison à la teneur correspondante en alcool. Il s'est avéré ici que tous les esters présentaient un caractère d'avant-coulant, lorsqu'ils avaient au moins une position cis, tandis que les composés all-trans présentent un caractère d'après-coulant.

Mots-clés : eau-de-vie de poire Williams, eau-de-vie rectifié, arôme, détermination, GC-FID

Die Herstellung von Obstbränden besitzt auf Grund ihrer hohen Wertschöpfung in Österreich große Bedeutung, und reinsortige Brände stellen hierbei einen hohen Anteil. Unter den Birnenbränden dominieren auf Grund ihrer Aromafülle Destillate aus 'Williams Christ'-Birnen, obwohl auch aus anderen Sorten hochwertige Brände hergestellt werden können (JUNG, 2002). Bei der Herstellung und Beurteilung dieser Produkte kommt der Sensorik ein besonderer Stellenwert zu. Wesentliche Produktionsentscheidungen, wie etwa die Abtrennung von Vor- und Nachlauf beim Feinbrennen, werden nahezu ausschließlich durch Verkostung der entsprechenden Fraktionen getroffen. Die Endprodukte müssen dagegen zusätzlich den im Codex festgelegten analytischen Kennwerten genügen. Die Zielsetzung bei der Festlegung dieser Grenzwerte ist einerseits die Minimierung von gesundheitlichen Risiken, andererseits aber auch die Überprüfung auf mögliche Verfälschungen. Gerade der letztgenannte Punkt ist in heutiger Zeit kritisch zu bewerten. Alle dort genannten Verbindungen sind zu relativ bescheidenen Preisen kommerziell erhältlich, so dass die künstliche Herstellung eines analytisch einwandfreien Produktes problemlos möglich ist. Eine Reihe von Autoren hat deshalb versucht, exaktere analytische Kenngrößen für die Authentizitätsprüfung zu ermitteln. NOSKO (1974a und b) versuchte mit Hilfe statistischer Methoden die Grenzen wichtiger im Codex geregelter Gärungsnebenprodukte zu präzisieren. REINHARD (1978) erweiterte diese Kenndaten um weitere, vor allem aromatische Verbindungen und wies außerdem auf die Möglichkeit eines Screenings im IR-Bereich hin. Höhere Fettsäureester und Terpene untersuchten BINDLER und LAUGEL (1985), POSTEL und ADAM (1982) und MISSELHORN (1992). Spezifische Aromastoffe sind attraktive Kandidaten für eine

Beurteilung der Sortenauthentizität. Als solche bieten sich bei 'Williams Christ'-Destillaten die bereits länger bekannten Methyl- und Ethylester der 2,4-Decadiensäure an (BRICOUT, 1977; JENNINGS et al., 1964). Trotz guter Korrelation mit dem Degustationseindruck sind die Gehalte an diesen Estern auf Grund ihrer starken Abhängigkeit von den Produktionsbedingungen als Echtheitskriterien nur schlecht geeignet (BATTAGLIA, 1986; ADAM et al., 1995). Andererseits eröffnet die oben erwähnte gute Korrelation die Möglichkeit, sensorische Eindrücke durch analytische Daten zu stützen. Die Bestimmung von Fruchtaromastoffen erfordert auf Grund der geringen Konzentrationen in den meisten Fällen eine hohe Anreicherung gekoppelt mit einer entsprechenden Trennleistung. Während mit der Gaschromatographie seit langem ein hervorragendes Instrumentarium für die Auftrennung und Bestimmung komplexer flüchtiger Stoffgemische existiert, sind für die Anreicherung mehrere Wege möglich. Neben den ursprünglichen Methoden der Extraktion mit organischen Flüssigkeiten (z.B. WÖIDICH et al., 1978a und b; HOLZER, 1985) existiert heute eine Reihe von Anreicherungstechniken, wie Headspace Sampling, Solid Phase Microextraction, oder Stir Bar Sorptive Extraction, bei deren Einsatz auf Lösungsmittel gänzlich verzichtet werden kann (WAMPLER, 1997; HARMON, 1997; PILLONEL et al., 2002). Trotz dieses Vorteils ist die Anwendung dieser Techniken auf Grund der hohen Anschaffungskosten auf größere Untersuchungslabors beschränkt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache war es das Ziel dieser Arbeit, eine Methode zur routinemäßigen Bestimmung der oben beschriebenen Decadiensäureester mit möglichst geringem Zeit- und Chemikalieneinsatz zu entwickeln.

Material und Methoden

Reagenzien

Hexan purum (z.B. Fluka Nr. 52770)
 Chloroform puriss. (z.B. Fluka Nr. 25690)
 Undecansäuremethylester (Merck Nr. 9796)
 Methanol Chromasolv (z.B. Fa. Riedel de Haën Nr. 3486)
 Ethanol absolut p.A. (z.B. Fa. Riedel de Haën Nr. 32221)
 Natriumhydrogencarbonat p.A. (z.B. Merck Nr.6329)
 Kaliumcarbonat p.A. (z.B. Merck Nr.104928)
 Salzsäure p.A. min. 37 % (z.B. Fa. Riedel de Haën Nr. 30721)
 Lewatit K-2629 (Fluka Nr. 62084), zweimal gewaschen mit dem zehnfachen Volumen 0,5 N Salzsäure, deionisiertem Wasser und Methanol
 Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat (Aldrich Nr.W31,480-3)
 Methyl-trans-2,cis-4-decadienoat (Eigensynthese)
 Interner Standard: ca. 200 mg Undecansäuremethylester werden in 100 ml Methanol gelöst

Für die Kalibration werden 3 ml einer Lösung mit je ca. 500 mg/l Methyl- und Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat in n-Hexan in einer verschlossenen Quarzküvette bei 254 nm vier Stunden lang bestrahlt. Von dieser Stammlösung werden vier Verdünnungen (1:20, 1:10, 1:5, 1:2) in Ethanol hergestellt. Je 5 ml Verdünnung werden mit 0,1 ml Internem Standard versetzt und anschließend direkt für die GC-Analyse verwendet. Die Menge an entsprechendem Isomer ergibt sich aus dem Gesamtgehalt multipliziert mit dem prozentuellen Anteil der entsprechenden Peakfläche an der Gesamtfläche.

Probenvorbereitung

5 ml Destillat werden in einem verschließbaren Zentrifugenröhrchen mit 0,1 ml Internem Standard, 1 ml Chloroform und 4,5 g Kaliumcarbonat versetzt und nach Verschließen des Röhrchens am Eprovettenschüttler bis zur Sättigung der Lösung gemischt. Die Emulsion wird anschließend zur Phasentrennung zentrifugiert (3 min/4000 rpm). Die organische Phase wird abgehoben, durch Aufblasen von Stickstoff auf ca. 0,5 ml eingengt und anschließend direkt für die GC-Analyse verwendet.

Der für die Versuche verwendete Raubrand wurde von der Abteilung Obstverarbeitung der HBLA und BA

für Wein- und Obstbau Klosterneuburg zur Verfügung gestellt.

Synthese von Methyl-trans-2,cis-4-decadienoat

2 ml Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat werden in einer Mischung aus 10 ml n-Hexan und 10 ml Methanol gelöst und nach Zusatz von 2 g Lewatit unter ständigem Rühren sechs Stunden am Rückfluss bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird nach Abtrennung des Ionenauschers im Scheidetrichter einmal mit 20 ml 1 %-iger NaHCO₃-Lösung und viermal mit je 20 ml deionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdekantieren vom Na₂SO₄ werden neuerlich 10 ml Methanol und 2 g Lewatit zugegeben und weitere sechs Stunden am Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird wie oben aufgearbeitet und abschließend am Rotavapor das Lösungsmittel entfernt.

GC-Parameter

Gerät: Gaschromatograph 5890 mit FID und Autosampler 6890 (alle Teile Fa. Hewlett-Packard, Wien)
 Trägergas: Helium 5.6
 Trennsäule: BP-20, Länge 30 m, 0,32 mm ID, Filmdicke 0,25 µm (Fa. SGE, Deutschland)
 Säulenkopfdruck: 5 psi, konstant
 Injektor-Temperatur: 225 °C
 Detektor-Temperatur: 250 °C
 Injektionsvolumen: 1 µl splitless

Temperaturprogramm

Initial Temperature: 45 °C
 Initial Time: 0,5 min

	Rate (°C/min)	Final Temp (°C)	Final Time
Level 1	30	170	3,0
Level 2	13	230	7,0

Gesamtlaufzeit: 19,25 min

Ergebnisse und Diskussion

Auf Grund der strukturellen Besonderheit (zwei Doppelbindungen mit jeweils unterschiedlichen Substituen-

ten an den Doppelbindungen) existieren von beiden Decadiensäureestern jeweils vier cis-trans-Isomere. Das Gaschromatogramm des käuflichen Ethylesters weist vier Peaks auf, von denen die Hauptkomponente (trans-2,cis-4) etwa 85 % der Gesamtfläche ausmacht. Die Zuordnung der weiteren Peaks erfolgte unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die cis-Verbindungen in aller Regel energiereicher sind und den tieferen Siedepunkt besitzen (Beyer und Walter, 1984). Unter diesem Gesichtspunkt eluieren die Isomere in folgender Reihenfolge: a) cis-2,cis-4-, b) trans-2,cis-4-, c) cis-2,trans-4- und d) trans-2,trans-4-Decadienoat. In Bestätigung dieser Annahme erfolgte bei Bestrahlung einer nicht zu konzentrierten Lösung (maximal etwa 1000 mg/l) des Esters in Hexan mit UV-Licht in der Nähe des Absorptionsmaximums bei 260 nm eine zunehmende Verschiebung der Peakflächen des Gaschromatogramms, entsprechend einer Umlagerung der Isomere. Diese Umlagerung führte nach ca. vier Stunden zu einem Gleichgewicht, bei dem alle vier Peakflächen etwa gleich groß waren. Die Massenspektrogramme

Tabelle 1:

Gehalte an Decadiensäureestern in mg/l unmittelbar nach der Extraktion (1. Tag) sowie nach Lagerung des Extraktes bei Raumtemperatur nach 4 bzw. 11 Tagen

Substanz	Gehalt am 1. Tag	Gehalt am 4. Tag	Gehalt am 11. Tag
Probe 1			
Methyl-cis-2,cis-4-decadienoat	0,9	1,0	1,0
Methyl-trans-2,cis-4-decadienoat	18,3	19,0	19,9
Methyl-cis-2,trans-4-decadienoat	0,4	0,4	0,5
Methyl-trans-2,trans-4-decadienoat	2,9	3,1	3,5
Ethyl-cis-2,cis-4-decadienoat	3,3	3,6	4,4
Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat	73,2	80,2	90,9
Ethyl-cis-2,trans-4-decadienoat	1,6	1,8	2,1
Ethyl-trans-2,trans-4-decadienoat	12,5	13,5	15,3
Probe 2			
Methyl-cis-2,cis-4-decadienoat	1,7	1,8	1,9
Methyl-trans-2,cis-4-decadienoat	17,3	17,7	17,8
Methyl-cis-2,trans-4-decadienoat	0,7	0,7	0,7
Methyl-trans-2,trans-4-decadienoat	4,7	4,9	5,3
Ethyl-cis-2,cis-4-decadienoat	3,7	3,8	4,2
Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat	63,3	68,0	73,5
Ethyl-cis-2,trans-4-decadienoat	1,7	1,8	2,2
Ethyl-trans-2,trans-4-decadienoat	15,4	16,7	17,7

wiesen in Übereinstimmung mit WÖIDICH et al. (1978b) alle Verbindungen als Ethyldecadienoate aus. Das Responseverhalten aller dieser Verbindungen wurde auf Grund ihrer großen, strukturellen Übereinstimmung und der Tatsache, dass der FID auf die Zahl der reduzierten Kohlenstoffatome pro Zeit anspricht (OTTO, 1995; SKOOG et al., 1992), als gleich vorausgesetzt.

Die Synthese der entsprechenden Methylester war trotz doppelter Alkohololyse nicht quantitativ und führte unter den beschriebenen Bedingungen zu einem ca. 92 %-igen Produkt neben ca. 8 % Ausgangsverbindung. Auf Grund der oben erwähnten Isomeren besteht ein Standardchromatogramm des synthetisierten Methylesters aus acht Peaks (je vier Isomere des Methyl- und Ethylesters), deren Elutionsreihenfolge mittels GC-MS an Hand bekannter Massenfragmente (PFANNHAUSER et al., 1978) bestimmt wurde. Bei der Bestimmung des exakten Gehaltes wurde nach entsprechender Kalibration der Ethylesteranteil bestimmt und von 100 % abgezogen. Das Responseverhalten der Me-

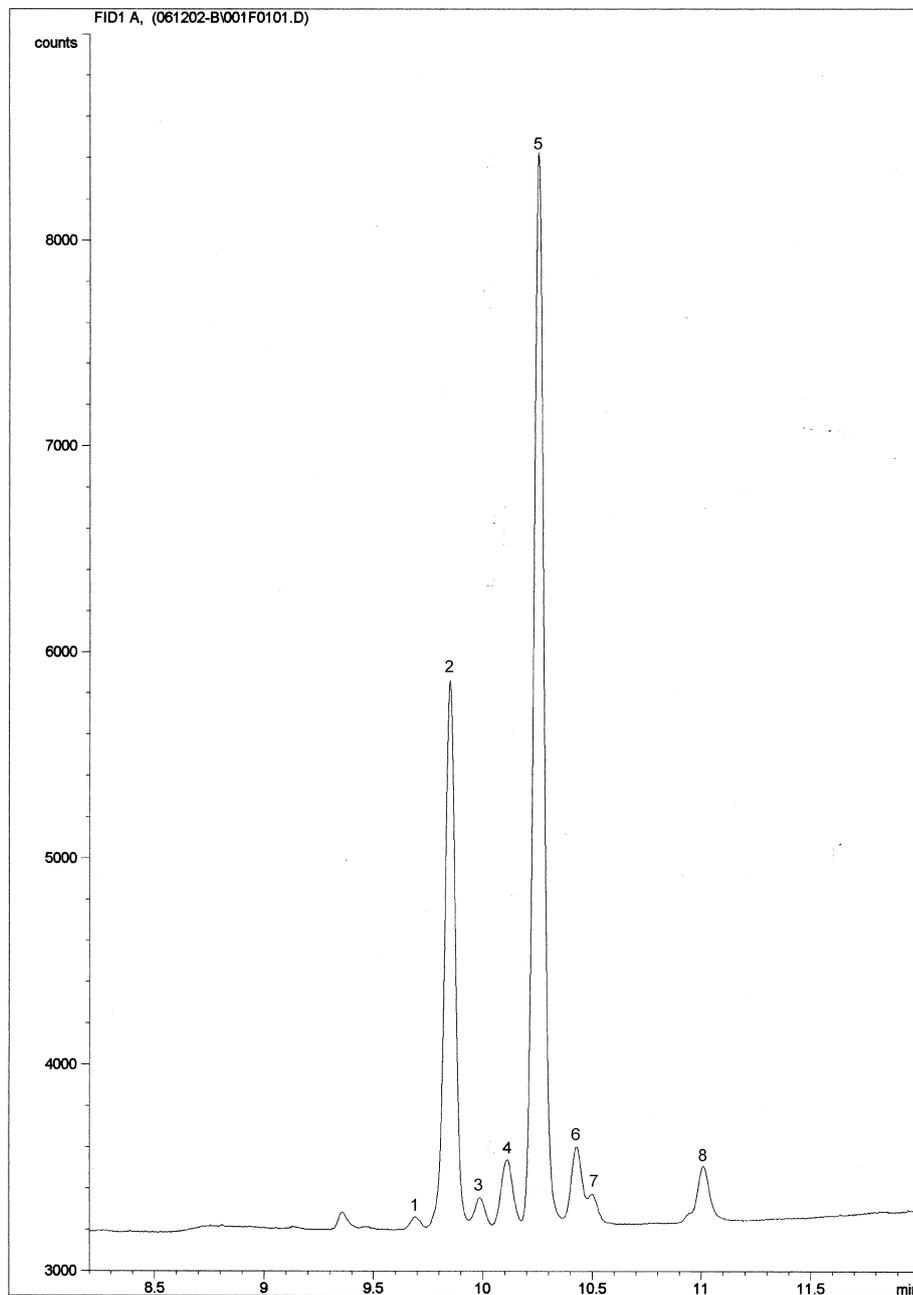


Abb. 1: Chromatogramm einer Mischung aus ca. 300 mg/l 2,4-Decadiensäuremethylester und ca. 500 mg/l 2,4-Decadiensäureethylester in Hexan

1 = Methyl-cis-2,cis-4-decadienoat	2 = Methyl-trans-2,cis-4-decadienoat
3 = Methyl-cis-2,trans-4-decadienoat	4 = Ethyl-cis-2,cis-4-decadienoat
5 = Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat	6 = Ethyl-cis-2,trans-4-decadienoat
7 = Methyl-trans-2,trans-4-decadienoat	8 = Ethyl-trans-2,trans-4-decadienoat

thylester sollte auf Grund der oben erwähnten Überlegungen dem der Ethylester gleichen. Für diese Überprüfung wurde von dem synthetisierten Produkt der Methylestergehalt aus dem prozentuellen Anteil der entsprechenden Peaks an der Gesamtfläche berechnet. Das Ergebnis stimmte auf 0,1 % mit dem bestimmten Gehalt überein. Bestrahlung eines Gemisches aus Methyl- und Ethylester unter den oben genannten Bedingungen führte zu einer analogen Isomerisierung (Abb. 1 und 2).

Die Probenaufarbeitung erfolgte in Anlehnung an BEBIOLKA und DUNKEL (1987). Bei Produkten mit einem Alkoholgehalt < 20 %vol ist eine Zugabe von 0,5 ml Ethanol je 5 ml Probe vor der Aufarbeitung nötig, um beim Eindampfen der organischen Phase Trübungen zu vermeiden.

Wegen des hohen pH-Wertes der Kaliumcarbonatlösung und der damit verbundenen Gefahr einer Verseifung der Ester wurden die Extrakte zweier Brände unmittelbar nach der Aufbereitung bzw. nach vier und acht Tagen Lagerung bei Raumtemperatur analysiert. Der Vergleich der Ergebnisse (Tab. 1) zeigte eine langsame Zunahme der Konzentration aller Isomere, für die offensichtlich die schnellere Hydrolyse des Internen Standards im Vergleich zu den Decadiensäureestern verantwortlich war. Unter Berücksichti-

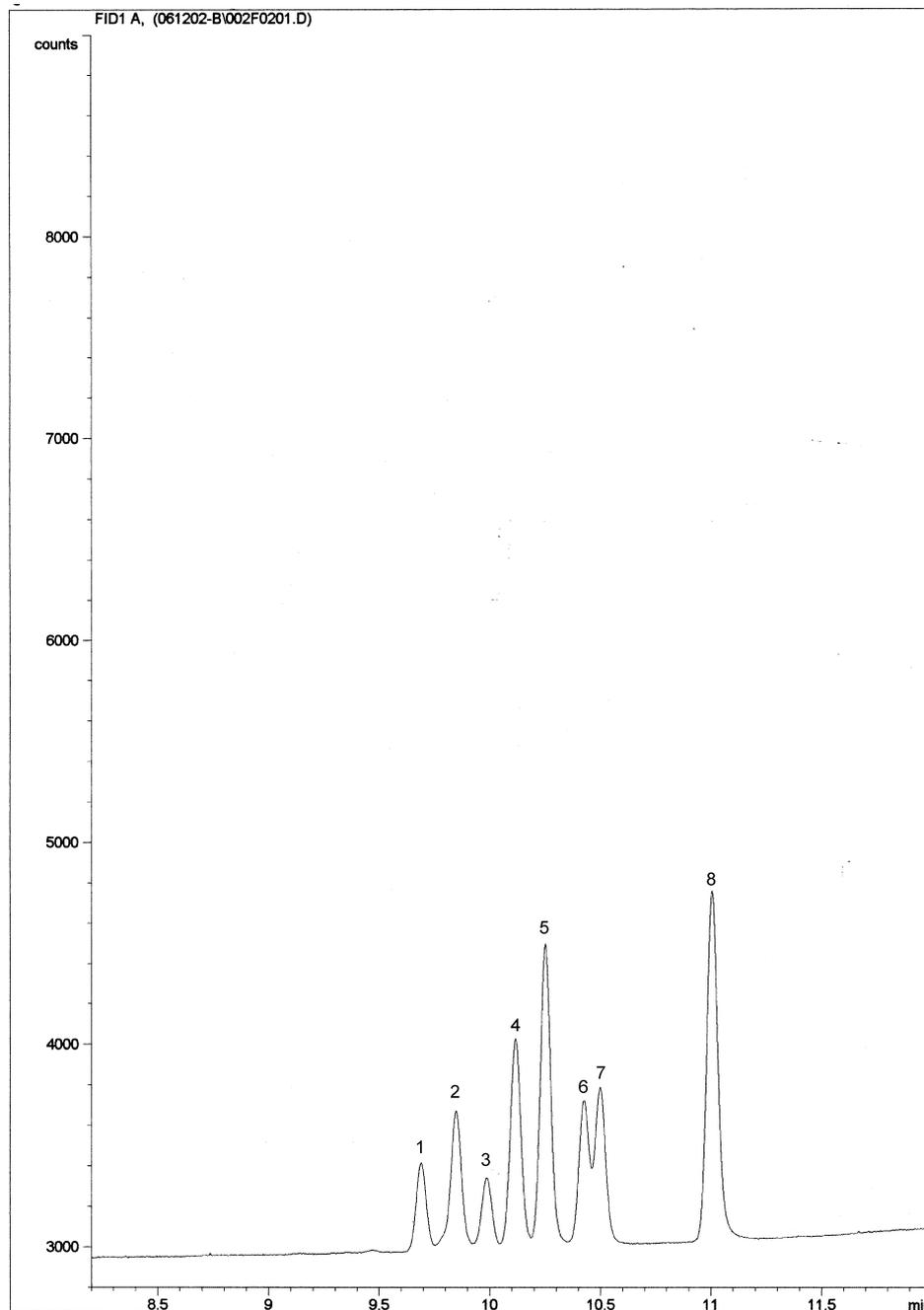


Abb. 2: Chromatogramm einer Mischung aus ca. 300 mg/l 2,4-Decadiensäuremethylester und ca. 500 mg/l 2,4-Decadiensäureethylester in Hexan nach dreistündiger Bestrahlung bei 254 nm

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1 = Methyl-cis-2,cis-4-decadienoat | 2 = Methyl-trans-2,cis-4-decadienoat |
| 3 = Methyl-cis-2,trans-4-decadienoat | 4 = Ethyl-cis-2,cis-4-decadienoat |
| 5 = Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat | 6 = Ethyl-cis-2,trans-4-decadienoat |
| 7 = Methyl-trans-2,trans-4-decadienoat | 8 = Ethyl-trans-2,trans-4-decadienoat |

gung dieser Tatsache sollten die Extrakte so bald wie möglich analysiert werden.

Die Wiederfindungsraten nach Zusätzen unterschiedlicher Mengen Decadiensäureester zu mehreren 'Williams Christ'-Bränden lagen bei 93 bis 106 %.

Die Abweichung von Ergebnissen einiger Mehrfachbestimmungen betrug maximal 7 %.

Die Bestimmungsgrenze liegt bei ca. 0,5 mg/l.

Die Bestimmung aller acht Isomere der Decadiensäureester mit den beschriebenen GC-Parametern wurde bei einer Vielzahl von 'Williams Christ'-Destillaten erprobt und ist auf Grund der ausreichenden Auflösung der einzelnen Peaks unproblematisch (Abb. 3).

Ein wichtiger Parameter bei der Destillatherstellung ist das Destillationsverhalten wichtiger Inhaltsstoffe. Auf dessen Basis sind Möglichkeiten und Grenzen innovativer Techniken bei der Rau- und Feinbrandgewinnung abschätzbar.

Theoretisch sind bei den Decadiensäureestern drei Fälle möglich.

1. Völlige Mischbarkeit mit den Phasen Ethanol und Wasser unter idealen Verhältnissen.

In diesem Fall destillieren die einzelnen Bestandteile entspre-

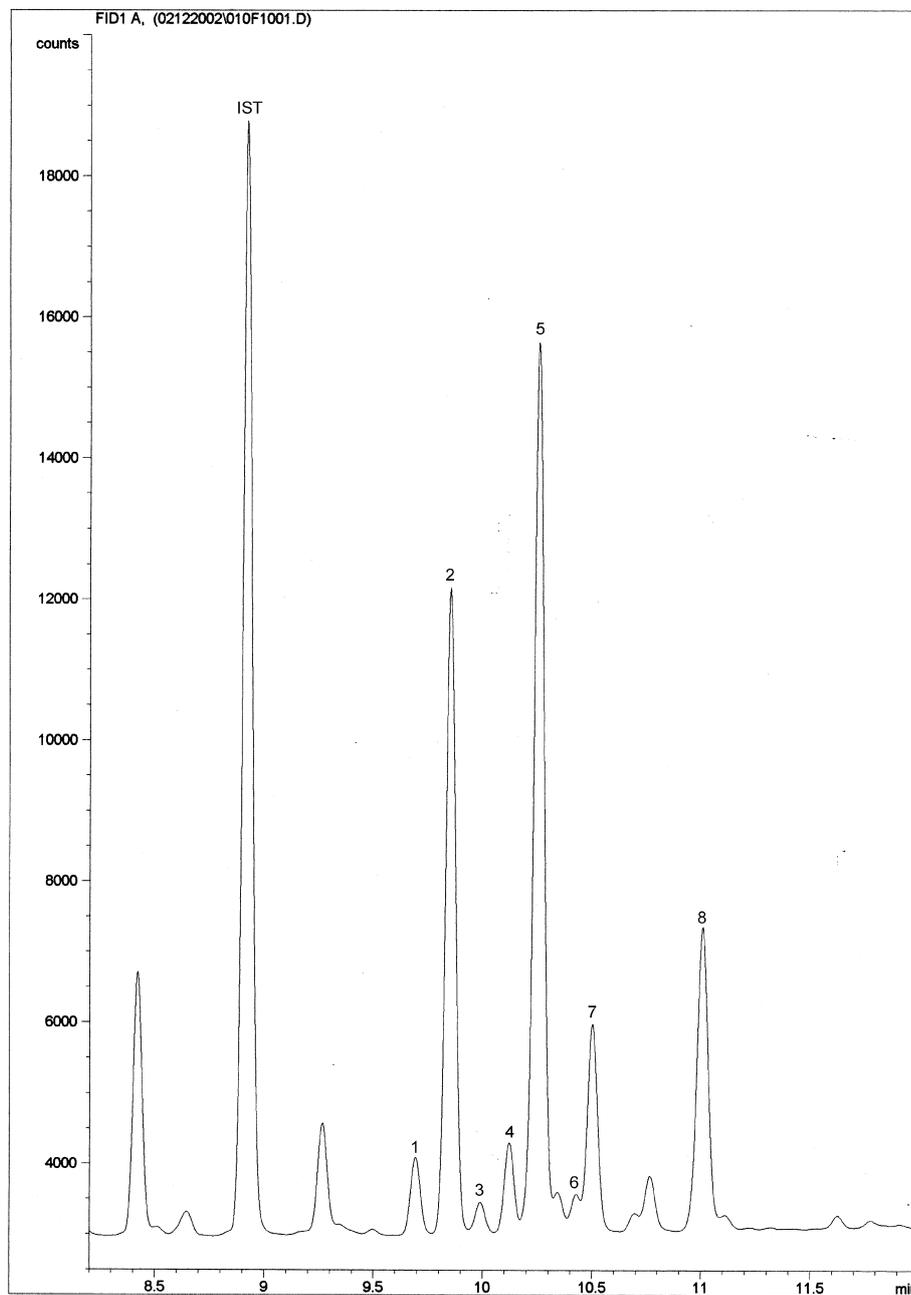


Abb. 3: Chromatogramm eines 'Williams Christ'-Birnenbrand-Extraktes
 1 = Methyl-cis-2,cis-4-decadienoat 2 = Methyl-trans-2,cis-4-decadienoat
 3 = Methyl-cis-2,trans-4-decadienoat 4 = Ethyl-cis-2,cis-4-decadienoat
 5 = Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat 6 = Ethyl-cis-2,trans-4-decadienoat
 7 = Methyl-trans-2,trans-4-decadienoat 8 = Ethyl-trans-2,trans-4-decadienoat

IST=Undecansäuremethylester

- chend dem Raoult'schen Gesetz im Verhältnis ihrer Dampfdrücke, und der Rückstand reichert sich mit schwerer flüchtigen Komponenten an.
2. Völlige Mischbarkeit mit den Phasen Ethanol und Wasser unter nichtidealen Verhältnissen.
Dieser Fall führt sehr häufig zur Bildung von Azeotropen und damit je nach Ausgangskonzentration der Komponenten nach einer Phase der Anoder Abreicherung zu einem Destillat konstanter Zusammensetzung, solange alle Bestandteile in ausreichender Menge vorhanden sind.
 3. Völlige Unmischbarkeit mit Wasser und Ethanol. Dies entspricht den praktischen Bedingungen einer Wasserdampfdestillation, d.h., bei Koexistenz der Phasen und entsprechender Wasserdampf- flüchtigkeit weist das Destillat eine konstante Zusammensetzung auf.

Grundsätzlich sind alle drei Möglichkeiten Grenzfälle, bei denen eine vollständige Erfüllung der dafür notwendigen Ausgangsbedingungen in der Praxis selten gegeben ist. Bei der Destillation von wässrig-ethanolischen Lösungen wird die Situation zusätzlich durch das Verarmen der Ausgangslösung an Ethanol im Laufe des Prozesses kompliziert. Zur näheren Beleuchtung dieser Fragestellung wurden von einem in der Abteilung

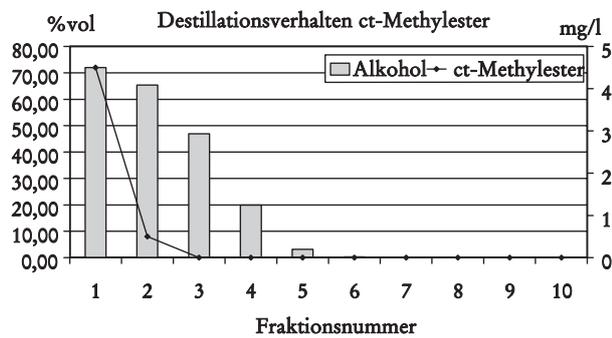


Abb. 4: Gehalt an Alkohol und Methyl-trans-2,cis-4-decadienoat in den Fraktionen der Destillation

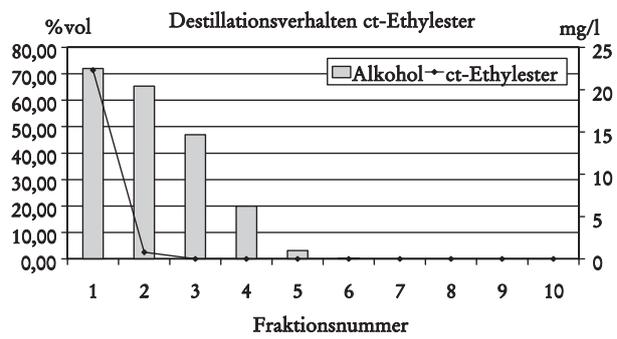


Abb. 5: Gehalt an Alkohol und Ethyl-trans-2,cis-4-decadienoat in den Fraktionen der Destillation

Obstverarbeitung gewonnenen 'Williams Christ'-Rau- brand 1000 ml ohne Rektifikationskolonne destilliert und das Destillat jeweils getrennt in 100 ml-Messkolben aufgefangen. Die Destillation wurde nach der neunten Fraktion abgebrochen. In jeder Fraktion und im Destillationsrückstand wurden der Alkoholgehalt mittels Dichtemessung und die Gehalte an Decadiensäureester bestimmt und gemeinsam in einem Diagramm aufgetragen. Wie aus den Abbildungen 4 bis 7 hervorgeht, können grundsätzlich zwei Gruppen unterschieden werden. Alle Verbindungen mit wenigstens einer cis-Stellung zeigten eine kontinuierliche Abnahme und gingen praktisch vollständig in den Feinbrand über. Dagegen zeigte der trans-trans-Ethylester einen deutlichen Anstieg bzw. Abfall mit einem Maximum bei ca. 5 %vol Ethanolgehalt. Das von SCHOLTEN (2002) beschriebene Destillationsverhalten von Frucht- estern entsprechend einer Verteilung über Vor-, Haupt- und Nachlauf ergibt sich bei den Decadiensäureestern

aus der Summe aller Isomere. Während der Anstieg problemlos mit einer Anreicherung in Übereinstimmung mit einem der ersten beiden skizzierten Fälle erklärbar ist, bleibt die nahezu lineare Abnahme nach dem Abdestillieren des Ethanols erklärungsbedürftig. Möglicherweise ist hierbei neben Wasser eine weitere hochsiedende Komponente am Flüchtigkeitsverhalten des trans-trans-Ethylester beteiligt. Da die Untersuchungen nur an einem Raubrand durchgeführt wurden, ist die Schlüssigkeit der Ergebnisse allerdings mit Einschränkungen zu bewerten.

Unabhängig von der Ursache finden sich bei der untersuchten Probe unter den üblichen Bedingungen einer Umschaltung von Haupt- auf Nachlauf bei ca. 50 %vol Alkoholgehalt (TANNER und BRUNNER, 1995) insgesamt weniger als 50 % des Gesamtgehaltes an Decadiensäureestern im Feinbrand wieder (Abb. 8). Diese Tatsache belegt eindrucksvoll die Notwendigkeit, als Ausgangsprodukt möglichst reife Früchte für die Ein-

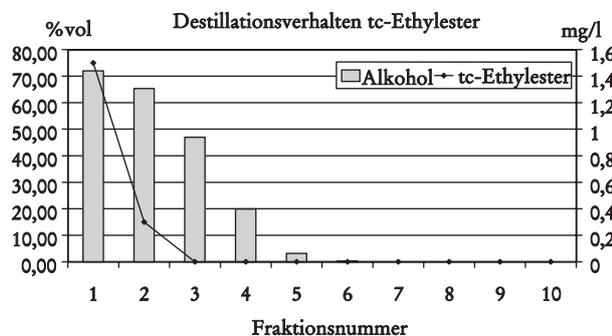


Abb. 6: Gehalt an Alkohol und Ethyl-cis-2,trans-4-decadienoat in den Fraktionen der Destillation

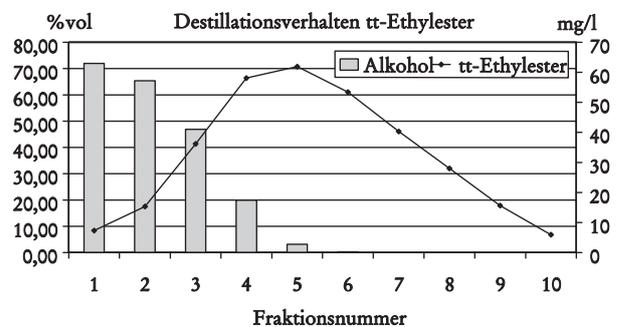


Abb. 7: Gehalt an Alkohol und Ethyl-trans-2,trans-4-decadienoat in den Fraktionen der Destillation

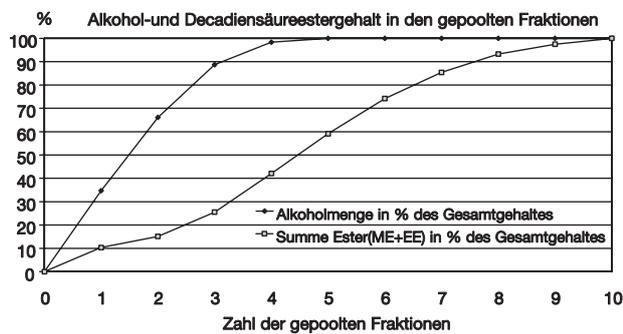


Abb. 8: Überdestillierte Menge an Alkohol und Decadiensäureester (Summe aller Isomere von Methyl- und Ethylester) in % des Gesamtgehaltes

maischung zu verwenden, da bei der Destillation große Verluste an diesen birnentypischen Aromastoffen auftreten können. Der Gehalt an Decadiensäureester in 'Williams Christ'-Birnen korreliert mit dem Reifegrad. Eine weitere Reduktion ist bei der (nach Einstellen des Feinbrandes auf Trinkstärke) häufig praktizierten Kühlung und nachfolgenden Klärfiltration zu erwarten, da die Löslichkeit der Decadiensäureester in ca. 40 % Ethanol relativ gering ist (LEMPART, 2001; GUAN, 1999; GLAUB et al., 1998).

In gutem Einklang mit dem Destillationsverhalten standen auch die Ergebnisse von durchgeführten Untersuchungen in Maischen und fertigen Destillaten. Während in vergorenen Maischen Ethyl-trans-2,trans-4-decadienoat das Isomer mit der höchsten Konzentration war, überwog in den fertigen Destillaten die entsprechende trans-2,cis-4-Verbindung. Die Möglichkeit einer unterschiedlichen Geruchsqualität oder -quantität der verschiedenen Isomere sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Die hier vorgestellte Methode erlaubt es mit vergleichsweise einfachen Mitteln wesentliche Bestandteile des Sortenaromas von 'Williams Christ'-Destillaten zu quantifizieren. Ihre Praxistauglichkeit wurde unter anderem im Rahmen eines Projekts über Reifestadium und Destillatqualität von 'Williams Christ'-Destillaten mit zufrieden stellenden Ergebnissen erprobt. Eine diesbezügliche Publikation ist in Vorbereitung.

Literatur

- ADAM, L., CHRISTOPH, N. und VERSINI, G. 1995: Beitrag zur Beurteilung von Williamsbirnenbränden und Zwetschgengewässern. *Kleimbrennerei* 47(9): 188-199
- BATTAGLIA, R. 1986: Analytik und Beurteilung von Williamsbirnenbranntwein mit Hilfe chemometrischer Methoden. *Mitt. Geb. Lebensm. Hyg.* 77: 14-22
- BEYER, H. und WALTER, W. (1984): *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 20. Aufl. - Stuttgart: Hirzel, 1984
- BEBIOLKA, H. und DUNKEL, K. 1987: Bestimmung von Ethylcarbamat in alkoholischen Getränken mittels Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie. *Dt. Lebensmittel-Rundschau* 83(3): 75-76
- BINDLER, F. und LAUGEL, P. 1985: Neue Versuche zur Identifizierung von Obstbranntwein. *Dt. Lebensmittel-Rundschau* 81(1): 350-356
- BRICOUT, J. 1977: Sur les constituants aromatiques de l'eau-de-vie de poires. *Ind. Alim. Agric.* 94: 277-281
- GLAUB, R., PIEPER, H.J. und SENN, T. 1998: Einfluss verschiedener Filtersysteme auf die sensorische Qualität von Obstbränden. *Kleimbrennerei* 50(1): 6-12
- GUAN, S. 1999: Einflüsse auf die flüchtigen Inhaltsstoffe von Obstdestillaten. *Kleimbrennerei* 51(11): 5-9
- HARMON, A.D. (1997): Solid-phase microextractions for the analysis of flavors. In: Marsili, R. (Ed.): *Techniques for analyzing food aroma*. - New York: Dekker, 1997
- HOLZER, H. 1985: Zur analytischen Beurteilung von Spirituosen. *Ernährung/Nutrition* 9: 521-523
- JENNINGS, W.G., CREVELING, R.K. and HEINZ, D.E. 1964: Volatile esters of 'Bartlett' pear, IV. Esters of trans-2-cis-4-decadienoic acid. *J. Food Science* 29: 730-734
- JUNG, O. 2002: Raritäten aus dem Streuobstbau. *Kleimbrennerei* 54(3): 6-9
- LEMPART, H. 2001: Filtrationsmethoden in der Obst- und Kleimbrennerei. *Kleimbrennerei* 53(3): 4-7
- MISSELHORN, K. 1992: Zum Rohstoffnachweis bei Obstbränden auf Grund gaschromatographischer Messwerte. *Branntweinwirtschaft* 132(3): 74-78
- NOSKO, S. 1974a: Zur Beurteilung von Williams-Christ-Branntweinen, 1. Mitt. *Dt. Lebensmittel-Rundschau* 70(11): 397-400
- NOSKO, S. 1974b: Zur Beurteilung von Williams-Christ-Branntweinen, 2. Mitt. *Dt. Lebensmittel-Rundschau* 70(12): 442-447
- OTTO, M. (1995): *Analytische Chemie*. - Weinheim: Wiley-VCH, 1995
- PILLONEL, L., BOSSET, J.O. and TABACCHI, R. 2002: Rapid pre-concentration and enrichment techniques for the analyses of food volatile: a review. *Lebensm. Wiss. Technol.* 35: 1-14
- POSTEL, W. und ADAM, L. 1982: Gaschromatographische Charakterisierung und Beurteilung von Spirituosen, Teil 1. *Alkohol-Industrie* 13: 287-289
- REINHARD, C. 1978: Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Obstbranntweinen. *Dt. Lebensmittel-Rundschau* 74(8): 299-301
- SCHOLTEN, G. 2002: Inhaltsstoffe von Obstbränden. *Destillat-Magazin* (3): 26-28
- SKOOG, D.A., WEST, D.M. and HOLLER, F.J. (1992): *Fundamentals of analytical chemistry*, 6th Ed. - Fort Worth: Saunders College Publ., 1992
- TANNER, H. und BRUNNER, R. (1995): *Obstbrennerei heute*. Schwäbisch Hall: Heller-Chemie, 1995

WAMPLER, T.P. (1997): Analysis of food volatiles using head-space-gas chromatographic techniques. In: Marsili, R. (Ed.): Techniques for analyzing food aroma. - New York: Dekker, 1997

WOIDICH, H., PFANNHAUSER, W. und EBERHARDT, R. 1978a: Ergebnisse von gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen der flüchtigen Inhaltsstoffe von Apfelbränden. Mitt. Klosterneuburg 28: 56-63

WOIDICH, H., PFANNHAUSER, W. und EBERHARDT, R. 1978b: Untersuchung von Aromastoffen aus Williamsbirnen-Branntwein mittels Kapillarchromatographie und Massenspektrometrie. Mitt. Klosterneuburg 28: 112-118

Manuskript eingelangt am 31. Jänner 2003