

Geschwindigkeitsbestimmende Parameter und sensorischer Einfluss der 1,1-Diethoxyethanbildung während der Lagerung von Destillaten

WALTER BRANDES, MARIO KARNER und REINHARD EDER

Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
Walter.Brandes@hblawo.bmlfuw.gv.at

Anhand von Feinbränden aus Zwetschken und Marillen sowie trinkfertigen Zwetschkendestillaten wurde der Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die Bildungsgeschwindigkeit von 1,1-Diethoxyethan (Ethanaldiethylacetal) während einer viermonatigen Lagerungsdauer untersucht. Die Ergebnisse zeigen die wesentliche Bedeutung der Säurekatalyse, so bewirkt die Senkung des pH-Wertes um eine Einheit eine Verringerung der Halbwertszeit der Reaktion um das etwa Zehnfache. Die Erhöhung der Lagerungstemperatur um 10 °C erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um das Zwei- bis Vierfache. Unabhängig von der Bildungsgeschwindigkeit liegt die Gleichgewichtskonzentration an gebildetem 1,1-Diethoxyethan im trinkfertigen Destillat bei knappen 10 % bezogen auf die vorhandene Ethanalmenge. Eine positive sensorische Wirkung dieser Reaktion durch eine Reduzierung der Ethanalmenge im Destillat ist daher nicht gegeben. Die sorgfältige Abtrennung des Vorlaufs und somit von Ethanal kann daher auch aus diesem Grund nicht durch eine entsprechend lange Lagerung ersetzt werden. Eine Verbesserung der sensorischen Qualität durch die Bildung von 1,1-Diethoxyethan konnte in dieser Studie nicht bestätigt werden.

Schlagwörter: Obstbrand, Destillatlagerung, Diethoxyethan, Acetal, Ethanal

Speed-determining parameters and sensory influence of the formation of 1,1-diethoxyethane during the storage of distillates. The influence of pH value and temperature on the speed of the formation of 1,1-diethoxyethane (ethanal diethylacetal) was investigated with hearts of the distillations from plums and apricots as well as with ready to drink plum spirits over a four months' storage period. The results show the substantial importance of the acid catalysis, lowering of the pH value per one unit causing a reduction of the half-life of the reaction by the tenfold. Increasing the storage temperature by 10 °C increases the speed of the reaction by the two- to fourfold. Independently of the formation speed the equilibrium concentration of formed 1,1-diethoxyethane in the ready to drink distillate is close to 10 % in relation to the present acetaldehyde quantity. So there is no positive sensory effect of this reaction by a reduction of the ethanal quantity in the distillate. The careful separation of the heads of the distillation and thus of ethanal therefore cannot be replaced by an adequately long storage. An improvement of the sensory quality by the formation of 1,1-diethoxyethane could not be proved by this investigation.

Keywords: Fruit spirits, distillate storage, diethoxyethane, acetal, ethanal

Les paramètres déterminant la vitesse et l'influence sensorielle de la formation du 1,1-diéthoxyéthane pendant le stockage des distillats. L'influence du pH et de la température sur la vitesse de formation du 1,1-diéthoxyéthane (éthanale diéthylacétal) pendant une période de stockage de quatre mois a été examinée sur de bonnes chauffes de quetsches et d'abricots ainsi que sur des distillats de quetsches prêts à boire. Les résultats montrent la grande importance de la catalyse acide ; ainsi, la baisse du pH d'une unité a pour conséquence que la diminution de la demi-vie de la réaction se décuple. L'augmentation de la température de stockage de 10 °C redouble ou même quadruple la vitesse de réaction. Indépendamment de la vitesse de formation, la concentration à l'équilibre du 1,1-diéthoxyéthane dans le distillat prêt à boire se situe à presque 10% par rapport à la quantité d'éthanale existant. Il ne se produit donc aucun effet sensoriel positif de cette réaction à la suite de la réduction de la quantité d'éthanale dans le distillat. Par conséquent, la séparation soignée de la tête et donc de l'éthanale ne peut pas être remplacée par un stockage

d'une durée correspondante. Aucune amélioration de la qualité sensorielle par la formation de 1,1-diéthoxyéthane n'a pu être confirmée par cette étude.

Mots clés: eau-de-vie de fruits, stockage du distillat, diéthoxyéthane, acétal, éthanale

Die Herstellung qualitativ hochwertiger Destillate ist an eine Reihe von Voraussetzungen gebunden. Zu den wichtigsten zählen Reifegrad und Beschaffenheit der Rohstoffe, Vergärungsbedingungen, Maischelagerung und Destillation sowie die Schritte bis zum trinkfertigen Destillat (Lagern, Einstellen des Alkoholgehalts, Kühlen und Filtrieren). Der Einfluss jedes dieser Faktoren war und ist Ziel entsprechender Untersuchungen. Die Lagerung kann sowohl als Feinbrand als auch als trinkfertiges Destillat erfolgen, üblich ist aber die Lagerung als Feinbrand. Die Lagerung des Feinbrands hat den Vorteil, dass durch den höheren Alkoholgehalt viele Reifungsprozesse schneller ablaufen. Andererseits wird ein Teil der gebildeten Stoffe bei der nachfolgenden Verdünnung und Filtration abgetrennt (GUAN, 1999; GLAUB et al., 1998; SCHOLTEN et al., 2004).

Während der Lagerung wird das so genannte Lagerungs- oder Alterungsbukett durch chemische Reaktionen der im Destillat vorhandenen Stoffe miteinander gebildet (SCHOLTEN, 2002). Für manche Reaktionen ist zusätzlich die Anwesenheit von Sauerstoff notwendig (JUNG, 2004), allerdings kann das Aroma dadurch auch negativ beeinflusst werden (HAGMANN, 2000). Obwohl die bei der Lagerung ablaufenden Reaktionen sehr komplexer Natur sind, lassen sie sich doch in mehrere Gruppen zusammenfassen, wie etwa die Veresterung von Fettsäuren mit dem vorhandenen Ethylalkohol oder die Kondensation von Aldehyden zu Acetalen. Das Vorkommen einer Reihe von Acetalen in Obstdestillaten wurde schon von WOIDICH et al. (1978) beschrieben. Mengenmäßig dominieren auf Grund der Konzentrationsverhältnisse die Diethylacetale, und hierbei besonders das 1,1-Diethoxyethan (Synonym: Ethanaldiethylacetal). Allgemein wird diesen Kondensationsreaktionen ein positiver Einfluss auf das Aroma des Destillats zugeschrieben, weil hierbei die meist stechend oder erstickend riechenden Aldehyde durch die sensorisch unauffälligeren oder sogar positiv wirksamen Acetale ersetzt werden. Während manche Aldehyde wie Acrolein nur als Folge einer fehlerhaften Maischegärung in größerer Menge gebildet werden (BUTZKE et al., 1990; GRAF, 1990; BUTZKE et al., 1992), ist der Ethanal ein obligatorisches Gärungsnebenprodukt, wenn auch dessen Menge bei unsauberen Gärungen ansteigt (HAGMANN, 2000). Obwohl der Großteil des Ethanals mit dem Vorlauf abgetrennt werden kann

(PIEPER et al., 1987), ist eine vollständige Separierung nicht möglich. Der verbleibende Anteil unterliegt dann während der Lagerung zu einem gewissen Teil der Kondensation zu 1,1-Diethoxyethan, das in fast jedem Destillat zu finden ist (POSTEL et al., 1982). Obwohl eine Beeinflussung dieser Reaktion durch den Säure- und Alkoholgehalt beschrieben wurde (JÄGER, 1982) und die Notwendigkeit von Protonen als Katalysator zur Vollacetalbildung bekannt ist (BEYER et al., 1984), fehlen genauere Angaben über den Reaktionsverlauf und die geschwindigkeitsbestimmenden Parameter. Stattdessen wird, wie auch in anderen Bereichen der Destillatherstellung, mit empirisch oder sensorisch ermittelten Faktoren bzw. Zeiten zur Erreichung einer befriedigenden Qualität gearbeitet. Das Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war es, eine präzisere Beschreibung der Bildungsgeschwindigkeit von 1,1-Diethoxyethan in Feinbrand und trinkfertigen Destillaten während der Lagerung und den Einfluss dieser Kondensation auf die Sensorik zu erlangen.

Material und Methoden

Herstellung der Feinbrand-Varianten

Ein Marillenfeinbrand und ein Zwetschkenfeinbrand wurden direkt aus je ca.150 kg Maische mit einer 150 Liter Gegenstrom-Brennereianlage unter Verwendung einer Rektifikationskolonne mit drei Böden destilliert. Vor- und Nachlauf wurden anhand sensorischer Kriterien separiert.

Von den fertigen Feinbränden wurden je drei Teilmengen von ca.1 Liter Gesamtvolumen entnommen. Eine Teilmenge blieb unverändert, zu den beiden anderen erfolgte durch Zugabe von Eisessig eine Erhöhung der Endkonzentration an titrierbaren Säuren um ca. 200 mg/l bzw. 400 mg/l berechnet als Essigsäure.

Bezeichnung der Feinbrand-Varianten

Marillenfeinbrände

V1 = Marillenfeinbrand ohne Essigsäurezusatz

V2 = Marillenfeinbrand mit ca.200 mg/l Essigsäurezusatz

V3 = Marillenfeinbrand mit ca.400 mg/l Essigsäurezusatz

Zwetschkenfeinbrände

V4 = Zwetschkenfeinbrand ohne Essigsäurezusatz

V5 = Zwetschkenfeinbrand mit ca.200 mg/l Essigsäurezusatz

V6 = Zwetschkenfeinbrand mit ca.400 mg/l Essigsäurezusatz

Herstellung der trinkfertigen Destillat-Varianten

Für die Gewinnung des trinkfertigen Destillats wurden etwa 500 kg Zwetschkenmischung eingemaischt und nach Gärungsabschluss traditionell zweistufig mit einer 150 Liter Gegenstrom-Brennereianlage zuerst rau- und dann feingebrannt. Die Abtrennung von Vor- und Nachlauf erfolgte anhand sensorischer Kriterien.

Der Feinbrand wurde wenige Stunden nach der Destillation mit enthärtetem Wasser auf ca. 40 vol% eingestellt, bei 0 °C über Nacht gelagert und anschließend über ein Schichtenfilter blankfiltriert. Vom trinkfertigen Destillat wurden anschließend fünf gleiche Volumina zu je ca. sechs Liter entnommen und folgende fünf Varianten hergestellt:

V7 = trinkfertiges Zwetschkendestillat mit ca. 100 mg/l Ethanalzusatz

V8 = trinkfertiges Zwetschkendestillat mit ca.100 mg/l Ethanalzusatz und ca. 200 mg/l Essigsäurezusatz

V9 = trinkfertiges Zwetschkendestillat mit ca.100 mg/l Ethanalzusatz und ca. 400 mg/l Essigsäurezusatz

V10 = trinkfertiges Zwetschkendestillat ohne Zusatz

V11 = trinkfertiges Zwetschkendestillat mit ca. 200 mg/l Essigsäurezusatz

Nach Zugabe der Zusätze wurde durch Rühren gemischt und anschließend auf zwei Glasflaschen aufgeteilt. Während für die sensorische Prüfung alle Teilmengen verwendet wurden, gelangten nur die Varianten V7, V8 und V9 zur Analytik und den darauf folgenden Berechnungen.

Wie bereits erwähnt, wurde jede Variante sowohl der Feinbrände wie auch der trinkfertigen Zwetschkendestillate auf zwei Flaschen aufgeteilt, wobei eine bei 4 °C und die andere bei 21 °C im Dunkeln gelagert wurde. Sowohl unmittelbar nach der Abfüllung als auch im Abstand von zwei bis vier Wochen wurden aus allen für die Analytik verwendeten Varianten Proben für die Analyse von 1,1-Diethoxyethan entnommen. Außerdem wurden zu Beginn und nach Beendigung der Lagerung pH-Wert, Alkohol, titrierbare Gesamtsäure, Ethanal und Ethylacetat bestimmt.

Die Bestimmung von Alkohol und titrierbarer Gesamtsäure erfolgte entsprechend den im Codex-Kapitel B 23 (CAA, 1954) beschriebenen Methoden. Der pH-Wert wurde potentiometrisch mit einer Glaselektrode ermittelt. Die Verkostung des trinkfertigen Zwetschkendestillats erfolgte zu zwei Zeitpunkten, und zwar unmittelbar nach der Herstellung der Varianten und unmittelbar nach der letzten Probenahme. Die sensorische Prüfung erfolgte nach der unstrukturierten Skala (WEISS, 1981) mit den Parametern Geruch-Sauberkeit, Frucht-Intensität, Geschmack-Sauberkeit und Harmonie. Jede Variante wurde dabei den jeweils acht Kostern zweimal pro Kostzeitpunkt vorgelegt.

Bestimmung von 1,1-Diethoxyethan

Dichlormethan p.A. (Fluka Nr. 66740)

Diethylketon p.S. (Merck Nr. 803605)

Ethanol p.A. (Merck Nr. 1.00983.2511)

Ethanal-diethylacetal (=1,1-Diethoxyethan, Aldrich Nr. L 28287-039)

Kaliumcarbonat p.A. (Merck Nr. 1.04928.1000)

Probenvorbereitung

5 ml Destillat werden in einem verschließbaren Zentrifugenröhrchen mit 200 µl internem Standard (ca.1650 mg/l Diethylketon in ca. 40 % igem Ethanol) versetzt und gemischt. Nach Zusatz von 1 ml Dichlormethan und 4,5 g Kaliumcarbonat wird am Eprovettenschüttler bis zur Sättigung der Lösung gemixt. Die Röhrchen werden anschließend zur Brechung der Emulsion drei Minuten bei 4500U/min zentrifugiert. Die organische Phase wird vorsichtig mit einer Pipette abgehoben, am Rotavapor auf ca. 1 ml eingedampft und anschließend direkt für die GC-Analyse verwendet.

Für die Kalibration wurden Lösungen von Ethanal-diethylacetal (= 1,1-Diethoxyethan) in 40 % igem Ethanol wie die Proben vorbereitet und analysiert.

Bei Konzentrationen von mehr als 5 mg/l 1,1-Diethoxyethan kann die Anreicherung unterbleiben und die Probe wird nach Zugabe des internen Standards direkt für die GC-Analyse verwendet.

GC-Parameter

Gerät: GC 5890 mit Probengeber 6890 und FID (alles Fa. Hewlett Packard)

Säule: Methyl-Phenyl-silicon HP 50+, Länge 60 m, ID 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm (Fa. Agilent)

Trärgas: Helium 5.6, Kopfdruck 10 psi

Injektionsvolumen: 1 µl

Splitverhältnis: 1:10
 Injektortemperatur: 225 °C
 Detektortemperatur: 235 °C
 Temperaturprogramm:
 Injektionstemperatur: 35 °C, Haltezeit: 1 Minute
 Aufheizen auf 90 °C mit 5 °/min, Haltezeit 0 Minuten
 Aufheizen auf 230 °C mit 45 °/min, Haltezeit 10 Minuten
 Gesamtlaufzeit: 25,11 Minuten
 Retentionszeiten: Ethanal-diethylacetal ca. 9,9 Minuten
 Diethylketon ca. 10,2 Minuten

Bestimmung von Ethanal und Ethylacetat

Reagenzien

Dichlormethan p.A. (Fluka Nr. 66740)
 Ethanol p.A. (Merck Nr. 1.00983.2511)
 Ethanal-ammoniak trimer purum (Fluka Nr. 00090)
 Ethylacetat p.A. (Merck Nr. 109623)
 Tetrahydrofuran p.A. (Merck Nr. 109731)

Probenvorbereitung

10 ml Destillat werden mit 100 µl internem Standard (ca. 1780 mg/l Tetrahydrofuran in ca. 40 % igem Ethanol) versetzt und am Eprovettenschüttler gemischt. Die Lösung wird anschließend direkt für die GC-Analyse verwendet.

Für die Kalibration wurden Lösungen von Ethanal-ammoniak trimer in 40 % igem Ethanol wie die Proben vorbereitet und analysiert.

Gerät: GC 5890 Serie II mit Probengeber 7673 und FID (alles Fa. Hewlett Packard)

Säule: Polyethylenglycol BP-20, Länge 30 m, ID 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm (Fa. SGE, Darmstadt)

Trägergas: Helium 5.6, Kopfdruck 8 psi
 Injektionsvolumen: 1 µl
 Splitverhältnis: 1:20
 Injektortemperatur: 225 °C
 Detektortemperatur: 235 °C
 Temperaturprogramm:
 Injektionstemperatur: 40 °C, Haltezeit: 4,5 Minuten
 Aufheizen auf 230 °C mit 65 °/min, Haltezeit 5 Minuten
 Gesamtlaufzeit: 12,42 Minuten
 Retentionszeiten: Ethanal ca. 2,0 Minuten
 Tetrahydrofuran ca. 2,6 Minuten
 Ethylacetat ca. 2,9 Minuten

Ergebnisse und Diskussion

Analytische Kenndaten der Varianten

Tabelle 1 zeigt die wesentlichen Parameter der für diese Untersuchung verwendeten Ansätze. Da für das Einstellen des Feinbrandes auf Trinkstärke kein vollentsalztes, sondern enthärtetes Wasser verwendet wurde, liegt der pH-Wert der Variante ohne Essigsäurezusatz im schwach alkalischen Bereich. Die pH-Werte, die durch direktes Eintauchen der Glaselektrode in die Destillate gemessen wurden, entsprechen in keinem Fall der normalen pH-Skala, die ja für rein wässrige Systeme definiert ist. Für eine grobe Abschätzung kann davon ausgegangen werden, dass pro Volumsprozent Alkohol der pH-Wert um 0,01 steigt (WÜRDIG et al., 1989). Alle Ergebnisse müssten daher für einen exakten Vergleich umgerechnet werden, wobei der Unterschied

Tabelle 1:

Ausgangszusammensetzung der einzelnen Varianten (MFB = Marillenfeinbrand, ZFB = Zwetschkenfeinbrand, ZTF = Trinkfertiges Zwetschkendestillat):

Varianten	Zusatz (mg/l)		Alkohol (%vol)	pH-Wert	Ethylacetat (mg/l)	Titrierb. Säuren, b.a. Essigsäure (mg/l)	Acetaldehyd (mg/l)
	Essigsäure	Acetaldehyd					
V1 MFB	0	0	79,9	4,9	101	77	60
V2 MFB	ca. 200	0	79,9	4,7	101	293	60
V3 MFB	ca. 400	0	79,9	4,6	101	504	60
V4 ZFB	0	0	84,5	6,1	181	62	190
V5 ZFB	ca. 200	0	84,5	5,2	181	298	190
V6 ZFB	ca. 400	0	84,5	5,1	181	485	190
V7 ZTF	0	ca. 100	40,0	8,6	230	0	124
V8 ZTF	ca. 200	ca. 100	40,0	6,0	230	48	124
V9 ZTF	ca. 400	ca. 100	40,0	5,3	230	240	124
V10 ZTF	0	0	40,0	8,6	230	0	30
V11 ZTF	ca. 200	0	40,0	6,0	230	48	30

zwischen den beiden Feinbränden sehr gering ist. Auch bei den Varianten mit Säurezusatz lag die Endkonzentration an Essigsäure weit unter der nach dem Codex erlaubten Höchstmenge von 350 mg/100ml r.A.

Die pH-Abnahme bei steigenden Säurekonzentrationen flacht auf Grund des sinkenden Dissoziationsgrades stark ab. Daneben hat aber auch die Zusammensetzung des Destillats einen wesentlichen Einfluss auf die Acidität. Vergleicht man nämlich die pH-Werte der verschiedenen Varianten des Marillen- und Zwetschkenfeinbrandes, so ergeben sich bei den Zwetschkenvarianten generell um 0,5 bis zu 1,2 Einheiten höhere Werte.

Der Ethylacetatgehalt aller Ausgangsdestillate lag im unteren Bereich der durchschnittlichen Konzentrationen. Die Destillate können in Hinblick auf diesen Parameter als sauber bezeichnet werden. Dagegen waren die Ethanalgehalte vor allem des trinkfertigen Zwetschkendestillats eher hoch.

Alle hier genannten Parameter des trinkfertigen Destillats veränderten sich während der Lagerung um keinen Betrag der größer war als die entsprechende Analysentoleranz von ca.10 %. Die Veresterung von Essigsäure mit Ethylalkohol war bei den hier vorliegenden Konzentrationen offenbar vernachlässigbar. Ebenso führte die Bildung von 1,1-Diethoxyethan zu keiner merklichen Verringerung des Acetaldehydgehalts der trinkfer-

tigen Varianten. Im Gegensatz dazu nahm der Ethanalgehalt der Feinbrandvarianten deutlich ab, während sich die Ethylacetat- und Säurekonzentrationen nur wenig veränderten. Diese Unterschiede beim Ethanal sind durch die weiter unten erläuterte Bildungskinetik erklärbar.

Bestimmung von 1,1-Diethoxyethan

Die quantitative Bestimmung von 1,1-Diethoxyethan mittels Gaschromatographie erforderte vor allem bei niedrigen Konzentrationen einige Modifikationen. Bei den für die Destillatanalyse häufig verwendeten Kapillarsäulen auf Polyethylenglykolbasis eluiert 1,1-Diethoxyethan zwischen Ethylacetat und Methanol. Auf Grund der kleinen Retentionszeitdifferenzen einerseits, und der großen Konzentrationsunterschiede andererseits (1,1-Diethoxyethan wenige mg/l, Methanol einige 1000 mg/l, Ethylacetat einige 100 mg/l) ist eine exakte Bestimmung nur sehr schwer möglich. Im Gegensatz dazu ist die Auftrennung auf der schwächer polaren Phenyl-Methyl-Siliconsäule unproblematisch (Abb. 1). Die Splitless-Probeninjektion von Destillaten auf diese Säule führte allerdings zu starkem Peak tailing und damit verbundener Verringerung der Auflösung. Das gewählte Splitverhältnis gewährleistete zwar eine fast

symmetrische Peakform, erforderte aber eine Anreicherung des Analyten bei Konzentrationen unter 5 mg/l. Bei Anreicherungen auf Basis von Flüssigextraktionen ist die nachfolgende Konzentrierung durch Eindampfen der organischen Phase am Rotavapor problematisch, weil 1,1-Diethoxyethan auf Grund seines Siedepunktes von 102 °C selbst mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan merklich flüchtig ist. Erst durch die Verwendung eines

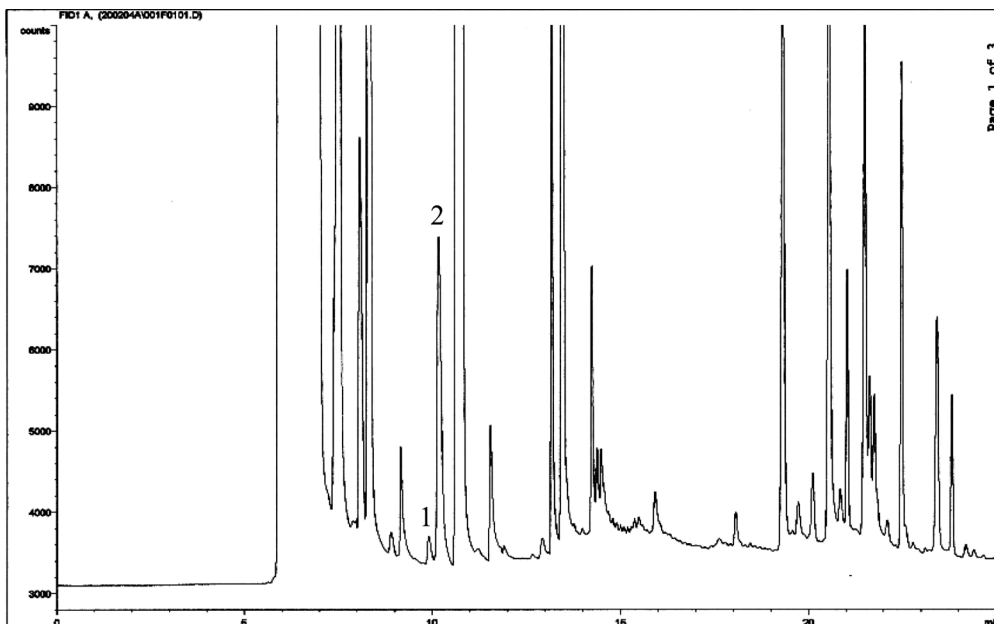


Abb. 1: Chromatogramm eines Zwetschkendestillats mit 4,5 mg/l 1,1-Diethoxyethan
1 = 1,1-Diethoxyethan
2 = Interner Standard (Diethylketon)

internen Standards mit einem dem Analyten sehr ähnlichen Siedepunkt konnte eine lineare Kalibrationsfunktion mit einem Korrelationskoeffizienten von mehr als 0,995 erhalten werden (Abb. 2). Außerdem ist bei Verwendung von ethanolischen Standardlösungen das verwendete Ethanol unbedingt auf einen eventuell vorhandenen Gehalt von 1,1-Diethoxyethan zu prüfen und dieser bei der Kalibration durch entsprechende Standardadditionsversuche zu berücksichtigen.

Zeitlicher Verlauf und geschwindigkeitsbestimmende Parameter der 1,1-Diethoxyethanbildung

Obwohl die Acetalbildung in beiden Stufen (Halbacetal- und Vollacetalbildung) eine bimolekulare Reaktion ist, läuft sie auf Grund des großen Ethanolüberschusses als eine Reaktion pseudoerster Ordnung ab (OTTO, 1995). Zur Beschreibung der 1,1-Diethoxyethanbildung als Funktion der Zeit wurde ein Exponentialansatz der Form

$$C = C_{\max}(1 - \exp(-k \cdot t))$$

gewählt, wobei C die Konzentration an Acetal zur Zeit t, C_{\max} die Gleichgewichtskonzentration an Acetal, k die Geschwindigkeitskonstante und t die Zeit ist. Auf Basis dieser Gleichung wurden für jede Variante nach der Methode der kleinsten Quadrate die entsprechenden Regressionsparameter berechnet. Der Vergleich der jeweiligen Funktion mit den entsprechenden Mess-

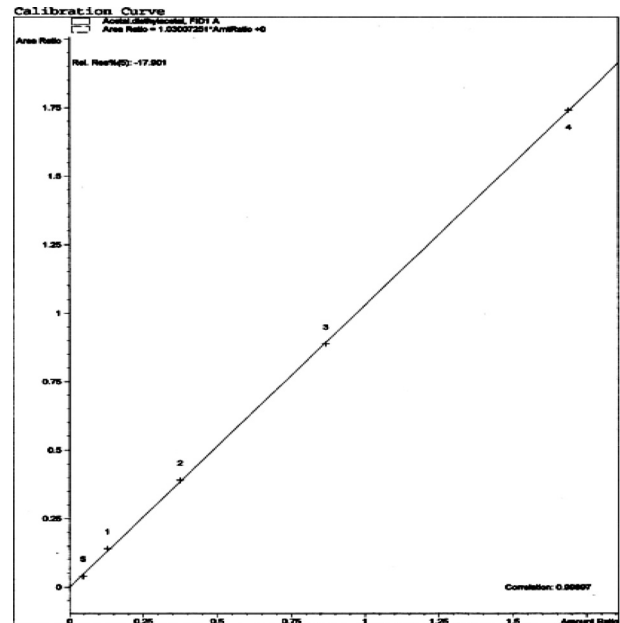


Abb. 2: Kalibrationsgerade für 1,1-Diethoxyethan

punkten ist in den Abbildungen 3 bis 5 beispielhaft dargestellt. Die berechneten reaktionskinetischen und thermodynamischen Kenngrößen sind in Tabelle 2 aufgezählt. Bezugnehmend auf diese Daten lassen sich für die Veränderungen während der Lagerung eine Reihe von Aussagen treffen.

Tabelle 2:

Regressionsparameter der einzelnen Varianten (MFB = Marillenfeinbrand, ZFB = Zwetschkenfeinbrand, ZTF = Trinkfertiges Zwetschkendestillat)

Varianten	Zusatz (mg/l)		Lager- temperatur (°C)	Endkonzentration 1,1-Diethoxyethan (mg/l)	Umgesetzter Aldehyd (%)	Geschwindig- keitskonstante (1/Tag)	Halbwerts- zeit (Tage)
	Essigsäure	Acetaldehyd					
V1/21 MFB	0	0	21	87	54,0	7,78E-02	8,9
V1/4 MFB	0	0	4	87		1,36E-02	51,0
V2/21 MFB	ca. 200	0	21	87		1,04E-01	6,7
V2/4 MFB	ca. 200	0	4	87		1,92E-02	36,1
V3/21 MFB	ca. 400	0	21	87		1,31E-01	5,3
V3/4 MFB	ca. 400	0	4	87		2,25E-02	30,8
V4/21 ZFB	0	0	21	249	48,8	4,16E-03	166,6
V4/4 ZFB	0	0	4	249		6,53E-04	1061,5
V5/21 ZFB	ca. 200	0	21	249		3,65E-02	19,0
V5/4 ZFB	ca. 200	0	4	249		5,22E-03	132,8
V6/21 ZFB	ca. 400	0	21	249		6,33E-02	11,0
V6/4 ZFB	ca. 400	0	4	249		8,40E-03	82,5
V7/21 ZTF	0	ca. 100	21	33	9,9	7,56E-04	916,8
V7/4 ZTF	0	ca. 100	4	33		6,29E-04	1101,5
V8/21 ZTF	ca. 200	ca. 100	21	33		2,09E-02	33,2
V8/4 ZTF	ca. 200	ca. 100	4	33		3,43E-03	202,2
V9/21 ZTF	ca. 400	ca. 100	21	33		8,78E-02	7,9
V9/4 ZTF	ca. 400	ca. 100	4	33		1,90E-02	36,4

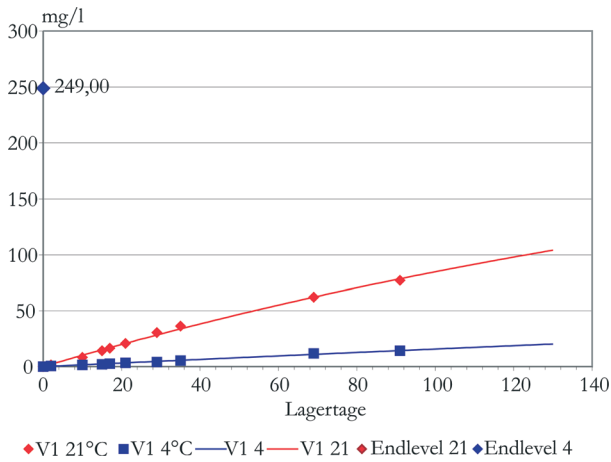


Abb. 3: Bildungskinetik von 1,1-Diethoxyethan der Zwetschkenfeinbrandvarianten ohne Essigsäurezusatz bei 21 bzw. 4 °C Lagerungstemperatur

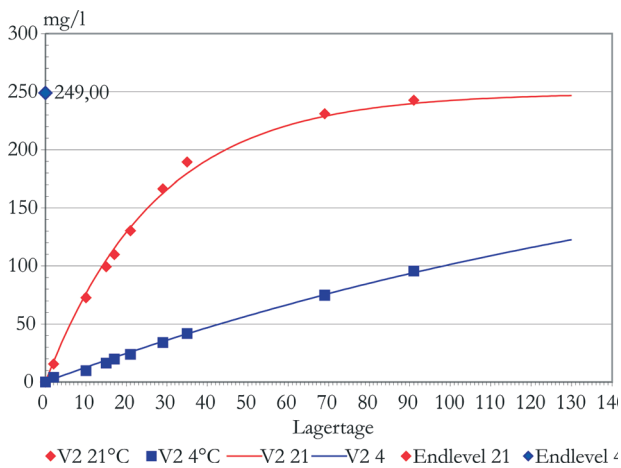


Abb. 4: Bildungskinetik von 1,1-Diethoxyethan der Zwetschkenfeinbrandvarianten mit 200 mg/l Essigsäurezusatz bei 21 bzw. 4 °C Lagerungstemperatur

So werden durch die 1,1-Diethoxyethanbildung im trinkfertigen Destillat selbst bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung nur knappe 10 % des vorhandenen Ethanals umgesetzt. Eine allfällige positive Beeinflussung des Aromas ist daher nicht durch die Konzentrationsverminderung des Aldehyds, sondern nur durch das gebildete Acetal wahrscheinlich. Dagegen steigt der Umsatz im gelagerten Feinbrand auf ca. 50 % an. Diese starke Erhöhung ergibt sich aus der doppelten Beeinflussung des Gleichgewichts, weil mit höherem Alkoholgehalt gleichzeitig auch die vorhandene Wasser-

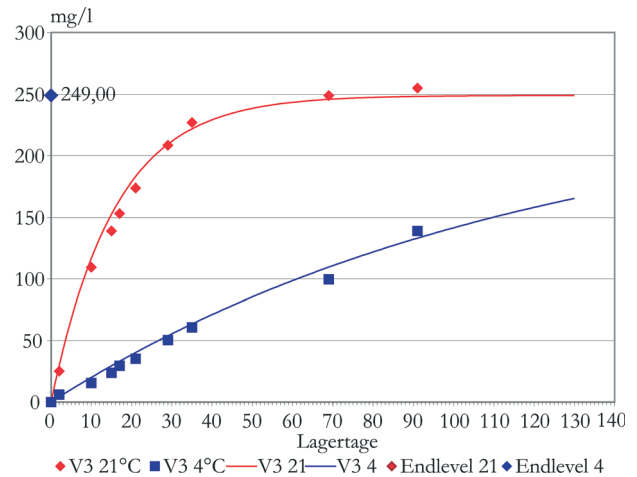


Abb. 5: Bildungskinetik von 1,1-Diethoxyethan der Zwetschkenfeinbrandvarianten mit 400 mg/l Essigsäurezusatz bei 21 bzw. 4 °C Lagerungstemperatur

zentration sinkt. Bei dem im Feinbrand gebildeten 1,1-Diethoxyethan handelt es sich allerdings größtenteils um latent gebundenes Ethanal, weil durch die Reduktion des Alkoholgehalts bei der Fertigstellung des Destillats eine Umkehrung der Reaktion eintritt. Eine Abtrennung des Diethylacetals durch die Filtration ist wegen der guten Löslichkeit dieser Verbindung kaum zu erwarten.

Der große Einfluss der als Katalysator wirksamen Säure bzw. des pH-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist bei allen Varianten erkennbar. Für eine Abschätzung des Zusammenhangs wurde die lineare Regression des pH-Wertes gegen den Logarithmus der Halbwertszeit berechnet. Die trinkfertigen Zwetschkenvarianten ohne Säurezusatz blieben dabei unberücksichtigt, weil hier auf Grund der sehr kleinen 1,1-Diethoxyethangehalte der Analysenfehler die Regression stark verfälschte.

Eine Verringerung des pH-Wertes um eine Einheit verkürzt demnach die Halbwertszeit um etwa den Faktor 10. Im stärker sauren Bereich ist der Einfluss dabei etwas geringer als im schwächer sauren. Möglicherweise handelt es sich dabei um Sättigungseffekte.

Entsprechende Berechnungen für den Temperatureinfluss ergaben eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa den Faktor 3 bei Erhöhung der Temperatur um 10 °C. Dieser Wert steht im guten Einklang mit der van't Hoff'schen Regel, wonach eine Erhöhung

der Temperatur um 10 °C die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Zwei- bis Vierfache steigert.

Der große Vorteil der Feinbrandlagerung im Bezug auf die 1,1-Diethoxyethanbildung ist in Tabelle 3 ersichtlich, in der die Lagerungsdauer der Feinbrände bis zur Gleichgewichtskonzentration im Bezug auf das trinkfertige Destillat berechnet wurde. Mit Ausnahme der beiden Zwetschkenfeinbrandvarianten ohne Essigzusatz wird diese Konzentration schon nach wenigen Tagen oder Wochen erreicht. Eine längere Lagerung führt zwar zu höheren Umsätzen, jedoch zerfällt, wie bereits oben erläutert, ein Teil des gebildeten Acetals nach dem Einstellen auf Trinkstärke entsprechend den geänderten Gleichgewichtsbedingungen bis zu einer Konzentration von ca. 10 % umgesetzten Ethanal. Da der Zerfall im selben Ausmaß vom pH-Wert abhängt wie die Bildung, kann diese Reaktion durch die Verwendung von enthärtetem Wasser zur Rückverdünnung des Feinbrandes und der damit verbundenen Anhebung des pH-Wertes wesentlich verzögert werden. Ob dieses Verfahren generell zu sensorisch besseren Destillaten führt, ist allerdings fraglich, da im Gegenzug zum verzögerten 1,1-Diethoxyethanzerfall die Esterhydrolyse durch höhere pH-Werte wesentlich beschleunigt wird und Ester zu den wichtigsten Aromakomponenten von Obstdestillaten zählen (SCHOLTEN, 2002).

Die Bildung von 1,1-Diethoxyethan findet in geringem Ausmaß schon in der Maische statt. Die dadurch in das Destillat eingebrachte Menge ist allerdings, verstärkt durch den Vorlaufcharakter der Verbindung (Tab.4), sehr klein.

Sensorische Bewertung der einzelnen Varianten

Die sensorische Prüfung der Mittelwertdifferenzen mittels LSD-Test erbrachte für keine der vier geprüften Kategorien einen signifikanten Unterschied ($\alpha = 0,1$) zwischen den einzelnen Varianten. In drei der insgesamt acht Auswertungen war nicht einmal ein signifikanter Unterschied zwischen der schlechtesten und der besten Variante erkennbar. Die Ergebnisse lassen daher nur tendenzielle Schlussfolgerungen zu. Die besten Bewertungen (Rang 1 oder 2) am Beginn der Lagerung hatte in allen Kategorien die Variante mit 200 mg/l Essigsäurezusatz und 100 mg/l Ethanalzusatz. Weiters wurden die Varianten, die bei 4 °C gelagert wurden, durchschnittlich besser bewertet als die entsprechenden Varianten bei 21 °C Lagertemperatur. Eine weitere Interpretation der Ergebnisse war auf Grund des Fehlens

Tabelle 3:

Dauer der Feinbrandlagerung in Tagen bis zu einem Acetaldehydumsatz von 10% (MFB = Marillenfeinbrand, ZFB = Zwetschkenfeinbrand)

Varianten	Essigsäurezusatz (mg/l)	Lagertemperatur (°C)	Tage
V1/21 MFB	0	21	2,9
V1/4 MFB	0	4	16,4
V2/21 MFB	ca. 200	21	2,1
V2/4 MFB	ca. 200	4	11,6
V3/21 MFB	ca. 400	21	1,7
V3/4 MFB	ca. 400	4	9,9
V4/21 ZFB	0	21	53,6
V4/4 ZFB	0	4	341,7
V5/21 ZFB	ca. 200	21	6,1
V5/4 ZFB	ca. 200	4	42,7
V6/21 ZFB	ca. 400	21	3,5
V6/4 ZFB	ca. 400	4	26,6

Tabelle 4:

Vor- und Nachlaufanalyse der verwendeten Destillate (MFB = Marillenfeinbrand, ZFB = Zwetschkenfeinbrand, ZTF = Trinkfertiges Zwetschkendestillat)

Destillat	Alkohol (%vol)	1,1-Diethoxyethan (mg/100ml r.A.)
MFB-Vorlauf	82,9	0,9
MFB-Nachlauf	27,1	0,4
ZFB-Vorlauf	81,4	1,6
ZFB-Nachlauf	65,2	0,1
ZTF-Vorlauf	88,9	2,4
ZTF-Nachlauf	37,7	0,4

eines Trends nicht möglich. Zusammenfassend lassen sich aus den vorliegenden Daten für den sensorischen Einfluss jedoch noch folgende Aussagen treffen:

1. Ein negativer Einfluss von erhöhtem Essigsäuregehalt konnte in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich nicht festgestellt werden.
2. Ein negativer Einfluss von erhöhtem Ethanalgehalt konnte in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich nicht festgestellt werden. Dies deckt sich mit früheren Ergebnissen (PIEPER et al., 1987), wonach Ethanal erst ab etwa 150 mg/l als störend empfunden wird.
3. Auch eine Korrelation zwischen der Bildung von 1,1-Diethoxyethan und einer Verbesserung des sensorischen Eindrucks konnten wir nicht verifizieren.

Gerade die letzte Feststellung deckt sich gut mit einer von uns früher durchgeführten Studie bei einem Williams-Birnenbrand (FLEISCHHACKER, 2004). Möglicher-

weise spielt die 1,1-Diethoxyethanbildung bei der Destillatreifung doch eine geringere Rolle als ursprünglich angenommen. Grundsätzlich handelt es sich bei sensorischen Eindrücken allerdings um sehr komplexe Mechanismen und die Beeinflussung des Ergebnisses durch Synergismen oder Antagonismen ist sehr groß.

Danksagung

Die Autoren möchten sich bei Herrn MANFRED GÖSSINGER und Herrn FRANZ LEHNER für die Bereitstellung der Grunddestillate bedanken.

Literatur

- BEYER, H. und WALTER, W. (1984): Lehrbuch der Organischen Chemie, 20. Auflage. - Stuttgart: Hirzel, 1984
- BUTZKE, C.E., BOSSMEYER, M., SCHEIDE, K. und MISSELHORN, K. 1990: Anmerkungen zur Acrolein-Problematik in der Alkoholindustrie. *Brantweinwirtschaft* 130(9): 286-289
- BUTZKE, C.E., SCHEIDE, K. und MISSELHORN, K. 1992: Zur Acrolein-Bildung in deutschen Brennereien. *Brantweinwirtschaft* 132(1): 27-29
- CAA (1954): Codex alimentarius austriacus (Kapitel B23: Spirituosen vom Juni 1991, Anlage 2: Analysenmethoden), 3. Aufl. - Wien: Hollinek, 1954
- FLEISCHHACKER, A. (2004): Einfluss der Acetaldehyddiethylacetalbildung in Destillaten auf die sensorische Qualität und ihre Eignung als „Lagerindikator“. - Diplomarbeit HBLA-BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg, 2004
- GLAUB, R., PIEPER, H.J. und SENN, T. 1998: Einfluß verschiedener Filtersysteme auf die sensorische Qualität von Obstbränden. *Kleinbrennerei* 50(1): 6-12
- GRAF, H. 1990: Woher kommt Acrolein? *Brantweinwirtschaft* 130(11): 378.
- GUAN, S. 1999: Einflüsse auf die flüchtigen Inhaltsstoffe von Obstdestillaten. *Kleinbrennerei* 51(11): 5-9
- HAGMANN, K. 2000: Edelbrände herstellen. *Obst und Garten* 119(12): 448-450
- JÄGER, K.H. (1982): Der Einfluss technologischer Faktoren auf die flüchtigen Inhaltsstoffe in Obstbranntweinen. - Diss. TU München-Weihenstephen, 1982
- JUNG, O. 2004: Betriebskontrolle (V). *Kleinbrennerei* 56(5): 10-11
- OTTO, M. (1995): Analytische Chemie. - Weinheim: VCH, 1995
- PIEPER, H.J. und RAU, T. 1987: Neuer Vorlaufabtrennungs-Test für die Praxis der Obstbrennerei. *Alkohol-Industrie* 100(3): 53-56
- POSTEL, W. und ADAM, L. 1982: Gaschromatographische Charakterisierung und Beurteilung von Spirituosen, Teil 1. *Alkohol-Industrie* 95(13): 287-289
- SCHOLTEN, G. 2002: Inhaltsstoffe von Obstbränden. *Destillata Magazin* (3): 26-28
- SCHOLTEN, G. und KACPROWSKI, M. 2004: Filtration von Destillaten. *Kleinbrennerei* 56(2): 8-10
- WEISS, J. 1981: Rating scales in the sensory analysis of food stuffs. *Acta Alimentaria* 10: 395-405
- 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-Brantwein mittels Kapillarchromatographie und Massenspektrometrie. *Mitt. Klosterneuburg* 28: 112-118
- WÜRDIG, G. und WOLLER, R. (1989): Chemie des Weines. - Stuttgart: Ulmer, 1989

Manuskript eingelangt am 28. April 2005