

Einfluss verschiedener Parameter bei der Ernte und Verarbeitung von Obstmaischen auf den Methanolgehalt sowie auf sensorische Parameter von Obstdestillaten

GOTTFRIED KRAPPENBAUER, HEINZ SÄMANN, MARIO KARNER und MANFRED GÖSSINGER

Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau Klosterneuburg
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
E-mail: Manfred.Gössinger@hblawo.bmlfuw.gv.at

Die Veränderungen des Gehaltes von Alkohol und Methanol von Marillen-, Quitten- und Birnenmaischen wurden in Abhängigkeit vom Erntezeitpunkt (reif - vollreif - überreif) erhoben und mit Fruchtfarbe, Fruchtfleischfestigkeit und der Erziehungsart der Bäume korreliert. Von Interesse war auch der Einfluss der Verarbeitungs- (Schälen und Entkernen der Früchte) und der Vergärungsbedingungen (pH-Wert 2,4 bzw. 3,0) auf den Methanolgehalt und auf die sensorischen Parameter. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Destillaten aus Birne und Marille der Erntezeitpunkt mit Fruchtfleischfestigkeit, Farbe und Methanolgehalt korrelierte und der niedrigste Methanolgehalt mit überreifen Früchten erzielt wurde. Der Alkoholgehalt der Maische stieg bei Marille mit zunehmender Reife an, während bei Quitte und Birne kein Zusammenhang erkennbar war. Bei Marille korrelierte vor allem der Rot-Grün-Wert (a^ -Wert) der Früchte auf der Schattenseite mit dem Methanolgehalt. Der Methanolgehalt lag in allen Quittenmaischen deutlich über dem gesetzlichen Grenzwert von 1000 mg/100 ml r.A., den geringsten Methanolgehalt wiesen Destillate aus vollreifen Früchten auf. Durch Schälen und Entkernen der Birnen konnte eine Reduktion des Methanolgehalts von bis zu 42 % im Vergleich zur maximal möglichen Menge erreicht werden. Eine Verbesserung des sensorischen Profils wurde bei Marille tendenziell durch Vergärung bei pH 3,0 und bei der Birne 'Williams Christ' bei pH 2,4 erzielt.*

Schlagwörter: Obstdestillate, Erntezeitpunkt, Fruchtfarbe, Verarbeitung, Methanolgehalt, Qualität

Effect of several parameters of harvesting and processing of fruit mashes on the methanol content and the sensory profile of distillates. The present study was undertaken to characterize the effect of variety, point of harvesting, colour, firmness of texture and training system on the content of alcohol and methanol in fruit mashes. For the tests, several varieties of apricot, quince and pear were used. Harvesting was classified as „ripe“, „fully ripe“ and „overripe“. Another point of interest was to determine the effect of peeling and coring of the fruits on methanol content and the fermentation at different pH-values (pH 2.4 and 3.0) on sensory parameters. The results show a correlation between the point of harvesting of pear/apricot and textural parameters, colour and methanol. Lowest content of methanol was achieved when fruits were overripe. With apricots, the content of alcohol increased with the degree of ripeness and the a^ -value (shady side) was closely associated with the content of methanol p.A.. All quince-mashes showed lowest methanol-content when fully ripe and exceeded 1000 mg/100 ml p.A.. A reduction of at least 42 % compared to the maximum release-potential was achieved by peeling and coring the pears. Mashing at pH-value 2.4 and 3.0 improved the sensory parameters of 'Williams Christ' (pear) and apricots, respectively.*

Key words: Fruit spirits, harvesting date, fruit colour, processing, methanol, quality

L'influence des différents paramètres lors de la récolte et de la transformation de mashes de fruits sur la teneur en méthanol et sur les paramètres sensoriels des distillats de fruits. Les modifications de la teneur en alcool et en méthanol de mashes d'abricots, de coings et de poires ont été relevées en fonction du moment de la récolte (mûr -

bien mûr - trop mûr) et corrélées avec la couleur du fruit, la fermeté de la pulpe et la méthode de conduite des arbres. L'influence des conditions de transformation (épluchage et dénoyautage/épépinage des fruits) et de fermentation (pH de 2,4 et de 3,0 respectivement) sur la teneur en méthanol et sur les paramètres sensoriels a également retenu l'intérêt. Les résultats montrent que, pour les distillats de poire et d'abricot, le moment de la récolte corrélait avec la fermeté de la pulpe, la couleur et la teneur en méthanol, et que la teneur en méthanol la plus basse a été obtenue avec des fruits trop mûrs. La teneur en alcool de la maische a augmenté avec la maturité des abricots, tandis qu'aucune relation n'a pu être constatée pour les coings et les poires. Pour les abricots, c'est surtout la valeur rougevert (valeur a^) des fruits dans la zone d'ombre qui corrélait avec la teneur en méthanol. La teneur en méthanol de l'ensemble des maisches de coings était nettement supérieure à la valeur limite légale de 1000 mg/100 ml d'alcool pur, les distillats de fruits bien mûrs présentaient la teneur en méthanol la plus faible. L'épluchage et l'épépinage des poires a permis d'obtenir une réduction de la teneur en méthanol de jusqu'à 42 % par rapport à la quantité maximale possible. Une tendance à amélioration du profil sensoriel a été obtenue par la fermentation au pH de 3,0 pour l'abricot et pour la poire 'Williams Christ' au pH de 2,4.*

Mots clés : distillats de fruits, moment de récolte, couleur des fruits, transformation, teneur en méthanol, qualité

Bei der Vergärung von Obstmaischen wird aus den in allen Früchten enthaltenen Pektinen durch fruchteigene Enzyme oder zugesetzte Enzympräparate durch die Pektinesterase-Aktivität Methanol freigesetzt, das in das Destillat übergeht. Methanol ist eine wasserklare, giftige Flüssigkeit mit einem alkoholähnlichen Geruch. Methanol ist ein in allen Fraktionen einer Destillation von Obstmaischen vorkommender Bestandteil und stellt somit auch einen typischen Inhaltsstoff von Obstmaischen und Obstbränden dar (PIEPER et al., 1993).

Höchstwerte für Methanol bezogen auf reinen Alkohol (r.A.) sind nach geltender Gesetzgebung für Williams Christ-Birne 1350 mg/100 ml und für Marille und Quitte 1000 mg/100 ml (LUKAS, 1998). Mit den im Abfindungsbereich eingesetzten Brennapparaten ist es durch Änderung der Dephlegmatortemperatur, der Anzahl zugeschalteter Böden und des Zeitpunktes der Nachlaufabtrennung zwar möglich, Methanol im Vor- oder Nachlauf abzutrennen (GÖSSINGER, 2000), dennoch kommt dem Methanolgehalt in der Frucht bzw. Maische eine entscheidende Bedeutung zu (ADAM, 1995).

Die Höhe des resultierenden Methanolgehalts wird durch die natürliche Pektinaseaktivität der Früchte selbst, durch das genetisch festgelegte Pektinasebildungsvermögen der Hefe und durch die Wirkung der eingesetzten Verflüssigungsenzyme stark beeinflusst (JUNG, 2000). Die gebildete Methanolvmenge ist unter anderem auch vom Pektinengehalt des Obstes und seinem Veresterungsgrad abhängig (PIEPER et al., 1993). Daneben führen auch der pH-Wert, die Temperatur während der Maischegärung und die Lagerdauer der vergorenen Maischen zu unterschiedlichen Methanolgehalten (GÖSSINGER et al., 2006). Von großer Bedeutung ist jedoch auch der Erntezeitpunkt, der in diesem Zusammenhang

das wichtigste Qualitätskriterium darstellt (JUNG, 2000). Methanol wird bereits zum Teil während der Reifung der Früchte freigesetzt. Die Methanolfreisetzung in der Frucht ist von der Obstart und der Reife abhängig. Wasserunlösliches, natives Pektin (Protopektin) wird während der Reifung enzymatisch hydrolysiert und dadurch wasserlöslich, was einen höheren Anteil im Presssaft bewirkt (SCHOBINGER, 2001). Bei Williams Christ-Birnen wurden bei der unvergorenen Maische schon 46 % des Gehaltes an Methanol in Bezug auf die vergorene Maische nachgewiesen (BELITZ und GROSCH, 1987; BINDLER et al., 1988). Vor allem in den ersten 72 Stunden der Gärung werden ca. 80 % des am Ende der Gärung vorliegenden Methanols gebildet (PIEPER et al., 1993).

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, welchen Beitrag der Erntezeitpunkt als wichtiges Qualitätskriterium bei Marille, Quitte und Birne zur Einhaltung des gesetzlichen Maximalwertes von Methanol leisten kann. Fruchtfarbe und -fleischfestigkeit wurden als Kennzeichen des Reifefortschritts und als weitere mögliche Einflussfaktoren geprüft und mit dem resultierenden Methanolgehalt in Beziehung gesetzt.

Ein weiterer Aspekt waren die sensorische Beurteilung und die Erfassung der Methanolgehalte von Destillaten aus Williams Christ-Birnen und den Marillensorten 'Bergeron' und 'Ungarische Beste', die bei unterschiedlichen pH-Werten eingemischt wurden.

ADAM (1995) zeigte in diesem Zusammenhang vor allem Unterschiede in Bezug auf den Gehalt an flüchtiger Säure, Acetoin und Milchsäureethylester, konnte aber keine signifikanten Auswirkungen bezüglich Methanolgehalt feststellen. GÖSSINGER et al. (2006) fanden hingegen, dass insbesondere eine Absenkung des pH-Werts

auf 2,4 vor allem in Kombination mit einer Vergärungstemperatur von 12 °C den Methanolgehalt deutlich verringerte. Auch die weitgehend noch ungeklärte Frage, inwieweit die Sensorik der Destillate vom pH-Wert der Maische beeinflusst wird, sollte beantwortet werden.

Material und Methoden

Für die Versuche wurden Marillen (M) der Sorten 'Bergeron' (MB), 'Goldrich' (MG), 'Hargrand' (MH), 'Rouge de Fournes' (MR), 'Ungarische Beste' (Erziehungsform Hohlkrone - MUH) und 'Ungarische Beste' (Erziehungsform Spindel - MUS) der Ernten 2004 und 2005 verarbeitet. Bei der Birne (B) standen die Sorte 'Williams Christ' (WC) und bei 'Quitte' (Q) die Sorten 'Angers' (QA), 'Leskovac' (QL), 'Mammut' (QM), 'Portugiesische Quitte' (QP) und 'Ronge' (QR) jeweils aus dem Jahr 2005 zur Verfügung. Das Obst stammte vom obstbaulichen Versuchsgut Haschhof der Höheren Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau Klosterneuburg.

Das Obst wurde jeweils reif, vollreif und überreif geerntet. Die Beurteilung des Reifezustandes erfolgte optisch und haptisch und war je nach Obstart und -sorte unterschiedlich.

Bestimmung der Farbwerte

Die Ermittlung der Farbwerte erfolgte mittels Farbmessgerät (Typ CR 200, Fa. Minolta) bei jeweils zehn Früchten pro Variante auf Sonnen- und Schattenseite (beim größten Durchmesser). Bei Williams Christ-Birnen lagen bereits Erfahrungen mit der Farbmessung vor (GÖSSINGER et al., 2003), bei Quitte konnten keine Messungen von Farbe und Fruchtfleischfestigkeit durchgeführt werden.

Bestimmung der Fruchtfleischfestigkeit

Die Fruchtfleischfestigkeit wurde bei jeweils zehn Früchten pro Variante mit einem Penetrometer (Setop Fa. Durofel, Stempel 10) nach Entfernen der Schale beim größten Durchmesser gemessen.

Bestimmung des maximalen Freisetzungspotenzials für Methanol

Zur Bestimmung des maximalen Methanolfreisetzungspotenzials wurden 500 Gramm Früchte eingemaischt, wobei bei Quitte zu 400 Gramm je 100 Gramm Wasser zugesetzt wurden. Die Früchte wurden zerkleinert und gemeinsam mit einer Pektinmethylesterase (10 ml/hl

Novoshape, Fa. Begerow GmbH & Co) und einem Brennerenzym (10 g/hl Shiazym Supra Mash, Fa. Begerow GmbH & Co) versetzt.

Zur Vergärung wurde eine Reinzuchthefer (20 g/hl Oenoferm Klosterneuburg, Fa. Erbslöh Geisenheim AG) verwendet. Es wurde keine Säure zugesetzt. Nach Gärrende wurden 100 Gramm der Maische überdestilliert und der Methanolgehalt mit HPLC bestimmt. Die Gärtemperatur lag zwischen 20 °C und 22 °C. Alle Versuche wurden in dreifacher Wiederholung durchgeführt.

Methanolgehalt in Destillaten aus geschälten und entkernten Williams Christ-Birnen

Das Obst (je 40 kg) wurde geschält und entkernt und bei einem pH-Wert von 3,0 ohne Einsatz von Enzymen vergoren. Parallel dazu wurden auch das maximale Freisetzungspotenzial (s.o.) der Birnen im 40 kg-Ansatz erhoben und die Ergebnisse auf die Standardvariante (nicht geschält/entkernt, vergoren bei pH 3/ohne Enzym) bezogen. Ein Teil der Maische wurde dabei nicht nach Gärrende, sondern erst nach vier Wochen (überlange Maischelagerung) destilliert. Alle Versuche wurden in zweifacher Wiederholung durchgeführt.

Methanolgehalt von bei pH-Wert 2,4 beziehungsweise pH-Wert 3,0 vergorenen Marillen- und Birnenmaischen

Das Obst (je 40 kg) wurde bei pH-Wert 2,4 bzw. pH-Wert 3,0 ohne Einsatz von Enzymen vergoren. Alle Versuche wurden in zweifacher Wiederholung durchgeführt.

Sensorische Vergleiche der Destillate nach Vergärung bei pH-Wert 2,4 und pH-Wert 3,0

Alle sensorischen Untersuchungen wurden von einem geschulten Kosterpanel (Alter: 20 bis 50 Jahre) durchgeführt.

Unterschiedsprüfung mittels Dreieckstest. Beim Dreieckstest wird der Unterschied zwischen zwei Proben abgefragt, indem jeweils drei Kostproben von zwei verschiedenen Proben vorgegeben werden und die beiden passenden gefunden werden sollen. Über die Anzahl der richtigen Urteile kann bestimmt werden, ob sich eine Probe sensorisch signifikant von der anderen unterscheidet. Die zweite Frage, welche Probe bevorzugt wird, bekommt erst bei richtiger Beurteilung der ersten Frage Relevanz. Sie soll aufzeigen, welches Destillat in Geruch und Geschmack typischer und intensiver ist.

Zur Unterscheidung des Einflusses des pH-Werts wurden je zwei Destillate der Marillensorten 'Bergeron' beziehungsweise 'Ungarischer Beste' und der Birnensorte 'Williams Christ' verkostet.

Bewertende Prüfung mit strukturierter Skala. Anhand der strukturierten Skala kann beurteilt werden, ob die Intensität der zuvor definierten sensorischen Eindrücke als signifikant gleichwertig erlebt wird. Es wurden folgende sechs Deskriptoren verwendet:

1. Intensität Geruch
2. Intensität Geschmack
3. Typizität Geruch
4. Typizität Geschmack
5. Harmonie
6. Gesamturteil

Diese Mehrfachfragestellung soll es dem Koster erleichtern, den Saft sensorisch differenziert zu betrachten. Zur Minimierung der Varianzen der Prüfungsergebnisse wurde die Differenz der beiden Urteile zwischen pH-Wert 3,0 und pH-Wert 2,4 berechnet und grafisch im Boxplot dargestellt.

Statistische Analysen

Die statistische Auswertung erfolgte jeweils mit dem Programm SPSS Version 11.5.1.

Ergebnisse

Maximales Freisetzungspotenzial von Methanol

Williams Christ-Birne. Die Birnen zeigten bei allen Reifestadien zu Beginn der Vergärung einen Gehalt an löslicher Trockensubstanz von 46 °Oechsle und am Ende der Vergärung von 21 °Oechsle. Der Methanolgehalt in der Maische nahm mit zunehmender Reife von durchschnittlich 560 mg/l auf 520 mg/l ab (Abb. 1). ADAM (1995) listete mehrere hundert vergorene Williams-Maischen aus den Jahren 1977 bis 1994 mit ähnlich hohem Methanolgehalt auf. Wenn man von einem in der Praxis üblichen Alkoholgehalt von 5 %vol in der vergorenen Maische ausgeht (PIEPER et al., 1993; ADAM, 1995), würde das in der vergorenen Maische 1120 bzw. 1040 mg/100 ml r.A. entsprechen.

GÖSSINGER et al. (2003) stellten eine Reduktion des Methanolgehalts mit zunehmender Reife fest. Davon abweichend zeigte sich aber bei ADAM (1995) eine deutliche Zunahme von Methanol durch voranschreitende Reife: Der Methanolgehalt in der Maische aus unreifen Früchten lag mit 575 mg/l um mehr als 20 % unter

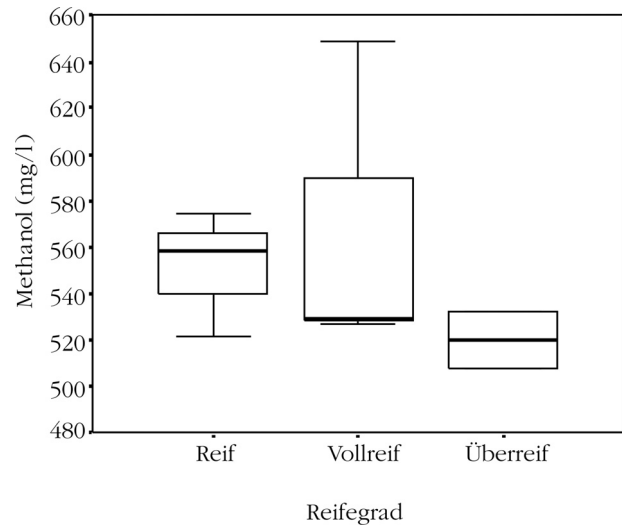


Abb. 1: Methanolgehalt (mg/l) der Williams Christ-Maischen in Abhängigkeit vom Reifegrad

dem der „reifen“ Maische (753 mg/l). Abgesehen davon enthielt die „unreife“ Maische aber nur etwa ein Fünftel des Gehalts an charakteristischen Williams-Birnenestern (ADAM, 1995).

Die Fruchtfleischfestigkeit der Birnen nahm mit zunehmender Reife deutlich ab, wobei bei den vollreifen Varianten auch Unterschiede zwischen Sonnen- und Schattenseite erkennbar waren (Abb. 2).

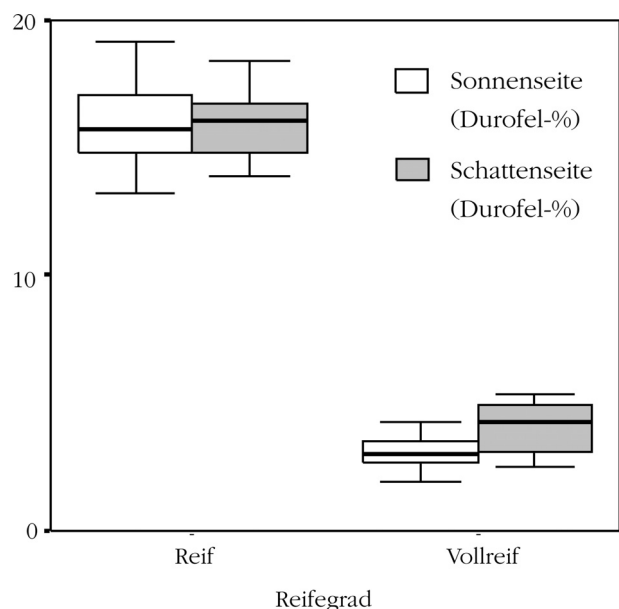


Abb. 2: Fruchtfleischfestigkeit (Durofel-%) der Williams Christ-Maischen in Abhängigkeit vom Reifegrad

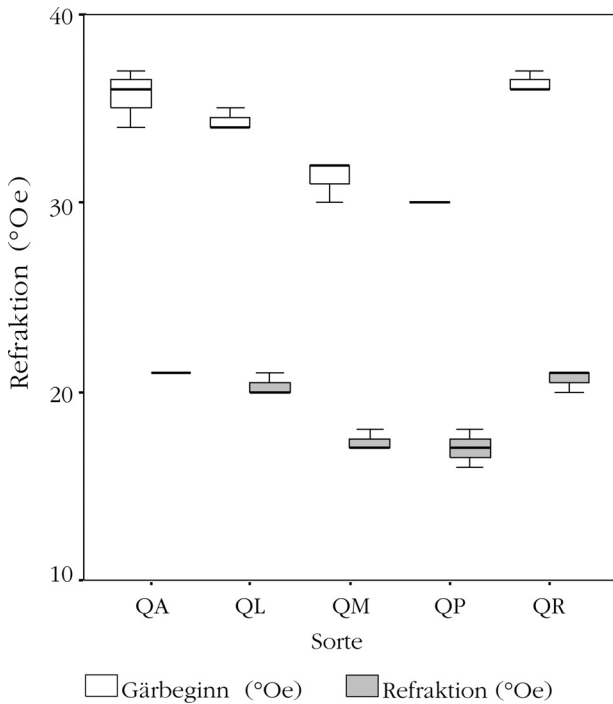


Abb. 3: Refraktion (°Oe) der Quittenmaischnen vor und nach der Gärung

Dass die Fruchtfleischfestigkeit mit der Farbe der Birnen zusammenhängt, konnten bereits GÖSSINGER et al. (2003) anhand der signifikanten Korrelation zwischen der Texturveränderung und dem Farbtafelwert ($R^2 = 0,9696$), L^* -Wert ($R^2 = 0,9507$) und Sättigung ($R^2 > 0,8056$) feststellen. In weiterer Folge kann aus diesen farbbezogenen Werten auf den resultierenden Metha-

nolgehalt (bezogen auf reinen Alkohol) geschlossen werden.

Quitte. Der Gehalt an löslicher Trockensubstanz (Refraktion) war zu Gärbeginn bei allen Reifegraden gleich hoch, wies aber Unterschiede in Bezug auf die Sorte auf (30 bis 37 °Oe) (Abb. 3). Alle Sorten waren vollständig durchgegoren.

Beim Großteil aller Quittensorten wies die vollreife Variante den geringsten Methanolgehalt auf, die Wasserzugabe vor der Vergärung wurde beim Ergebnis korrigiert (Abb. 4). Vor allem die 'Portugiesische' Quitte (QP) hatte mit ca. 700 mg/l den deutlich geringsten Methanolgehalt, was unter Annahme eines Alkoholgehalts von 3 %vol ca. 2330 mg/100 ml r.A. bedeuten würde. Den höchsten Gehalt hatten die reifen Früchte der Sorte 'Angers' (QA) mit ca. 960 mg/l Methanol in der Maische beziehungsweise ca. 3200 mg/100 ml r.A. Die vollreifen Varianten zeigten bei den Quitten durchschnittlich 790 mg/l Methanol bzw. 2630 mg/100 ml r.A. (Abb. 4).

Marille. Bei Marille stieg mit zunehmender Reife der Gehalt an löslicher Trockensubstanz (Refraktion) bei allen Sorten deutlich an. Aber die Werte der beiden Versuchsjahre wiesen, insbesondere bei der Sorte 'Hargrand' (MH), eine geringe Übereinstimmung auf.

Nach der alkoholischen Gärung waren alle Varianten mit unterschiedlichem Reifegrad vollständig und größtenteils gleichmäßig vergoren, sodass die Varianten mit höherem Anfangswert auch eine größere Abnahme der gelösten Trockensubstanz aufwiesen (Abb. 5).

Bei den Marillen war es auf Grund des gemessenen absoluten Methanolgehalts (mg/l) sowohl zwischen den

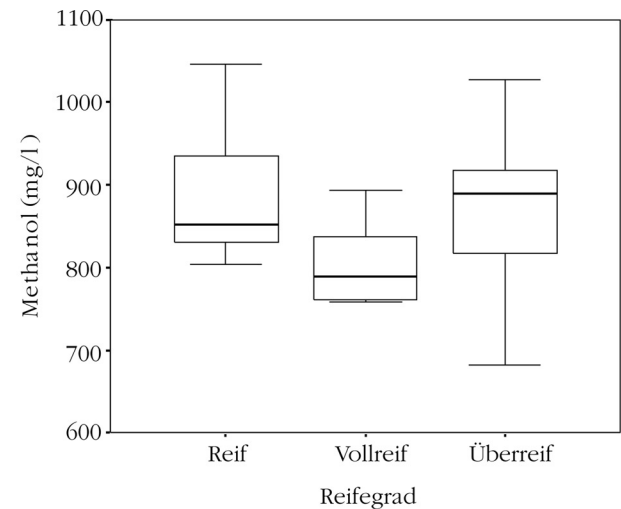
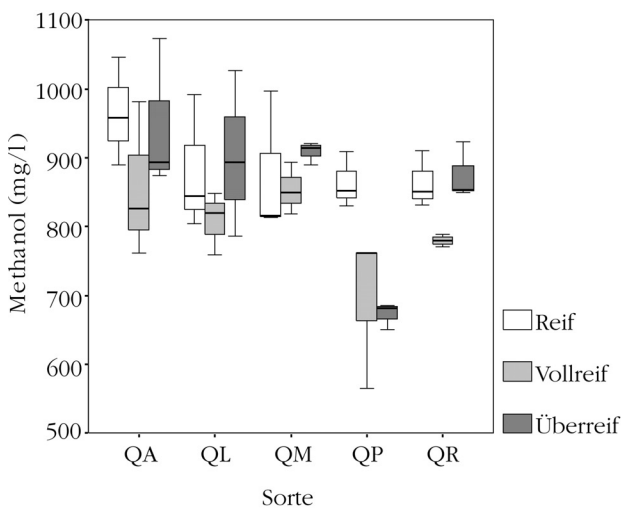


Abb. 4: Methanolgehalte (mg/l) der Quittenmaischnen in Abhängigkeit von Sorte und Reifegrad

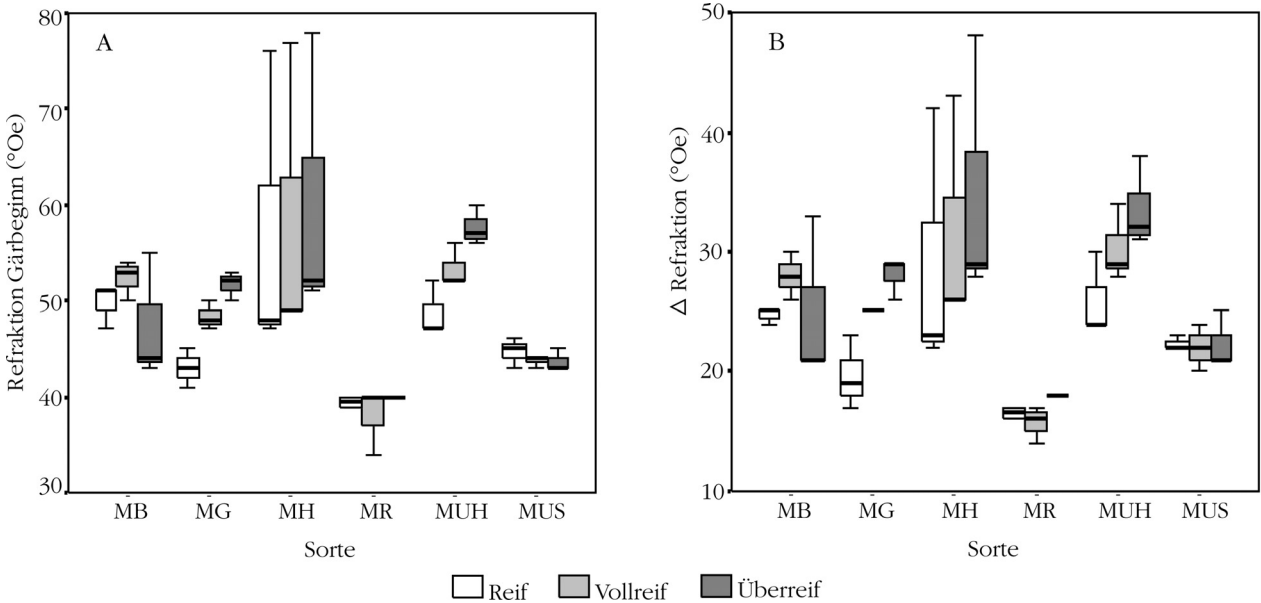


Abb. 5: Refraktion (°Oe) der Marillenmaischen vor der Gärung (A) und Abnahme der Refraktion durch die Gärung (B)

Sorten als auch innerhalb einer Sorte in Abhängigkeit vom Versuchsjahr nicht möglich, eine eindeutige Aussage in Bezug auf den für den Methanolgehalt (bezogen auf reinen Alkohol) optimalen Erntezeitpunkt zu treffen. Es zeigte sich aber, dass sich mit Ausnahme der im Reifungsverlauf schwierig einzuschätzenden Sorten 'Harg-

rand' (MH) und 'Rouge de Fournese' (MR) mit zunehmender Reife der Alkoholgehalt in der Maische und die Differenz der Refraktion (vor/nach der Gärung) erhöhten und miteinander korrelierten ($\alpha = 0,01$). Aufgrund der Regelmäßigkeit des resultierenden Alkoholgehaltes wurde bei der Auswertung der auf 100 ml

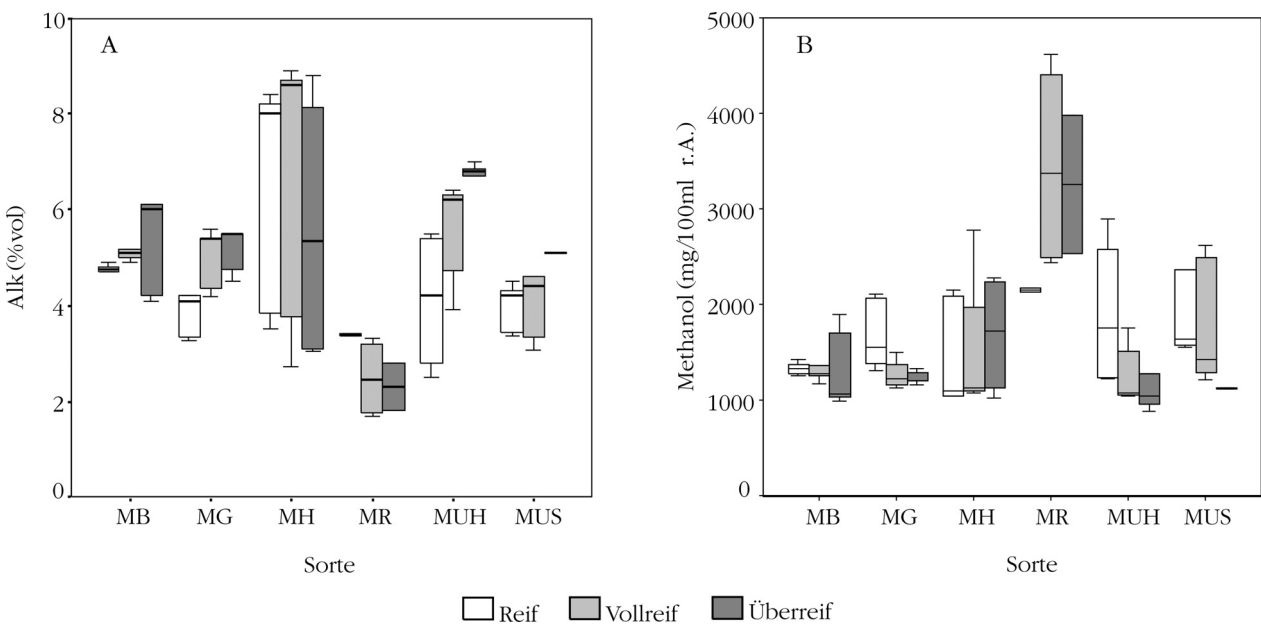


Abb. 6: Alkoholgehalt (A) und Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol (B) der Marillenmaischen in Abhängigkeit vom Reifegrad

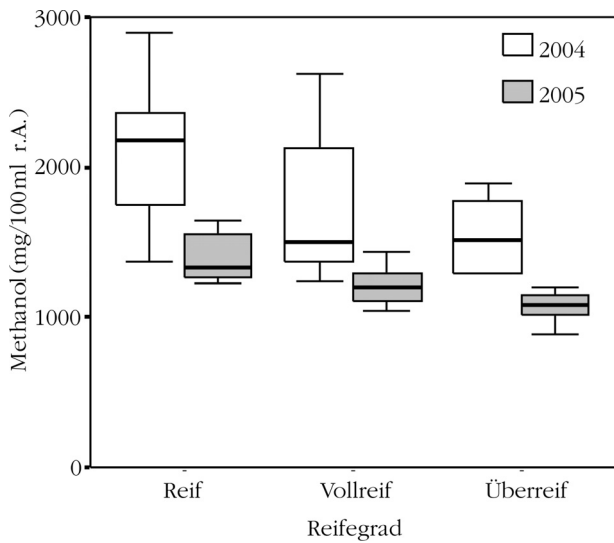


Abb. 7: Methanolgehalt der Marillenmaischen (ohne 'Hargrand' und 'Rouge de Fournese') in Abhängigkeit vom Erntejahr

Reinalkohol berechnete Methanolgehalt herangezogen (Abb. 6). Mit Ausnahme der Sorten 'Hargrand' und 'Rouge de Fournese', die ohnehin für Brennzwecke nicht empfehlenswert sind, konnte durch einen höheren Reifegrad eine Verringerung des Methanolgehalts bezogen auf reinen Alkohol erzielt werden.

Abbildung 7 gibt den Trend sinkender Methanolgehalte in beiden Beobachtungsjahren wieder (ohne 'Hargrand'

und 'Rouge de Fournese'). Der Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol reduzierte sich durch die höhere Reife durchschnittlich um 27 % (2004) bzw. um 19 % (2005).

Fruchtfleischfestigkeit und Farbmessungen: Die Fruchtfleischfestigkeit sank mit zunehmender Reife, wodurch auch die Richtigkeit der Probenahme Bestätigung fand (Abb. 8). Die Werte für die Sonnenseite korrelierten signifikant mit der Schattenseite und dem Reifegrad ($\alpha = 0,01$).

Den Zusammenhang zwischen Fruchtfleischfestigkeit (hellgrau unterlegt) und Reifegrad (dunkelgrau unterlegt) mit Alkohol und Methanol (bezogen auf reinen Alkohol) im Jahr 2004 zeigt Tabelle 1. Im Jahr 2005 war diese Korrelation jedoch bei der Fruchtfleischfestigkeit nicht nachweisbar. Es zeigte sich allerdings ein deutlicher Zusammenhang zwischen Reifegrad und Alkohol- bzw. Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol. Der Methanolgehalt, dessen Höhe nicht mit dem Reifegrad korrelierte, wies auch mit der Fruchtfleischfestigkeit keine signifikanten Zusammenhänge auf.

Das heißt, dass mit zunehmender Reife und geringer werdender Fruchtfleischfestigkeit der Alkoholgehalt anstieg und der Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol abnahm.

Farbmessungen: Die verschiedenen Marillensorten zeigten nicht immer die gleichen Entwicklungen (Abb.9), es

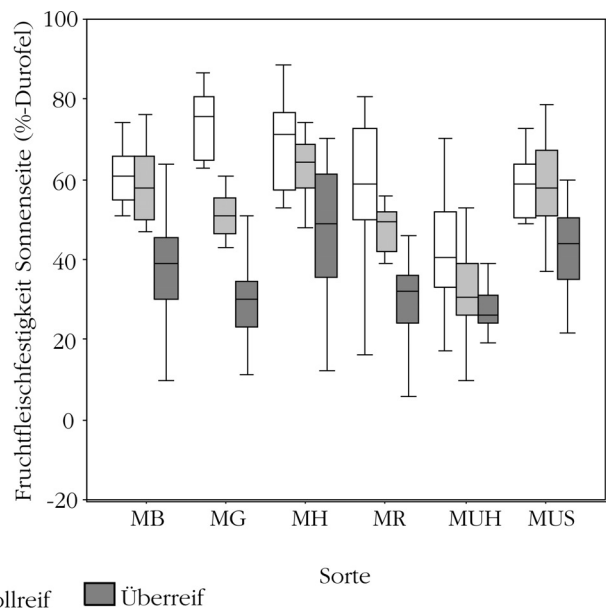
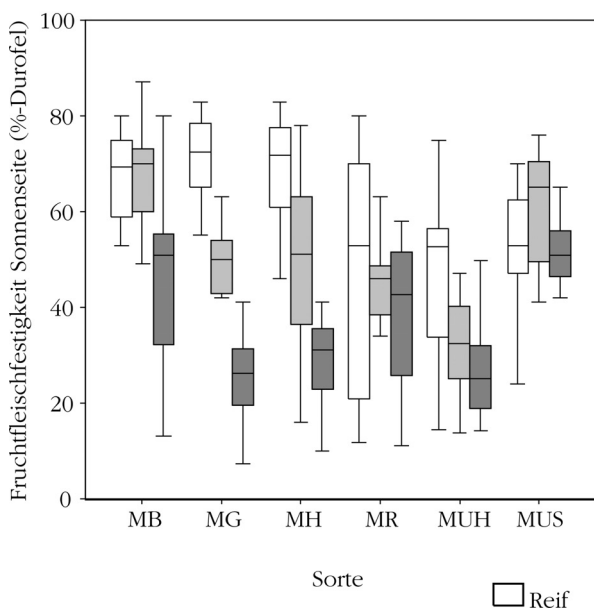


Abb. 8: Fruchtfleischfestigkeit bei Marille in Abhängigkeit von Sorte und Reifegrad

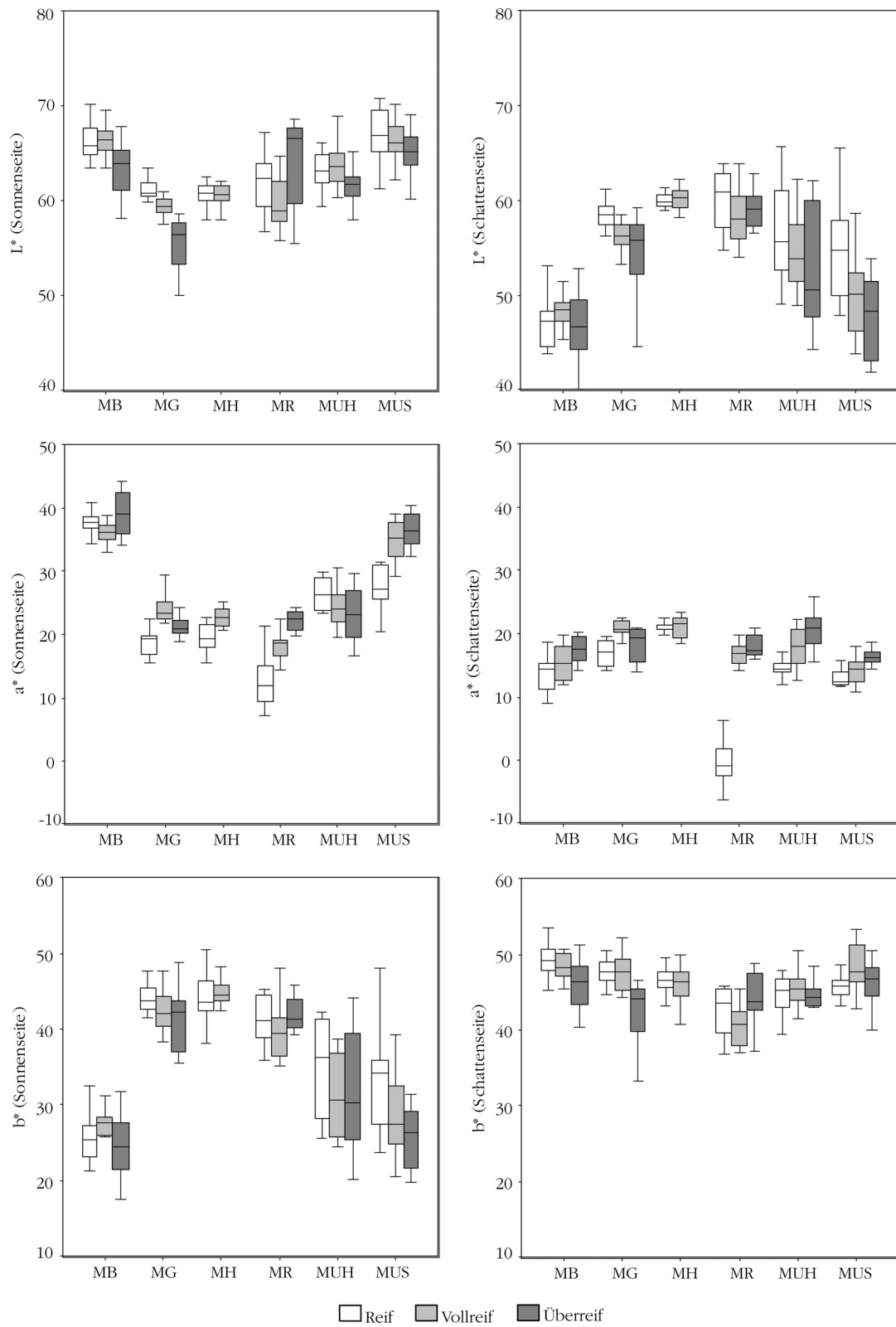


Abb. 9: Farbwerte der Marillensorten in Abhängigkeit vom Reifegrad

Tab. 1: Korrelation von Alkohol und Methanol mit Fruchtfleischfestigkeit und Reifegrad bei Marille (nach Pearson): * ($\alpha = 0,05$); ** ($\alpha = 0,01$); - (negative Korrelation)

	Alkohol	Methanol	Methanol (bez. r.A.)
2004 Methanol	-0,054		
Methanol (bez. r.A.)	-0,853**	0,531*	
Fruchtfleischfestigkeit			0,407
Sonnenseite	-0,458*	0,088	
Fruchtfleischfestigkeit			0,540**
Schattenseite	-0,529*	0,154	
Reifegrad	0,475*	-0,063	-0,460*
2005 Methanol	0,281		
Methanol (bez. r.A.)	-0,863**	0,221	
Fruchtfleischfestigkeit			-0,011
Sonnenseite	0,032	-0,027	
Fruchtfleischfestigkeit			0,157
Schattenseite	-0,156	-0,034	
Reifegrad	0,654**	-0,111	-0,728**

konnte aber beobachtet werden, dass tendenziell mit zunehmender Reife der Wert für L* auf der Sonnenseite leicht abnahm, L* auf der Schattenseite etwas stärker abnahm, a* auf der Sonnenseite meist anstieg, a* auf der Schattenseite bei allen Sorten anstieg, b* auf der Sonnenseite meist abnahm, b* auf der Schattenseite meist abnahm.

Auf der Schattenseite waren die Werte für L* und a* generell geringer und für b* höher als auf der Sonnenseite. Mit zunehmendem Reifegrad wurde die Frucht etwas dunkler und zeigte mehr Rot- und weniger Gelbanteile.

Um den Einfluss des absoluten Wertes der jeweiligen Farbkomponente zu reduzieren, wurden die Farbwerte von „vollreif“ und „überreif“ prozentuell auf „reif“ bezogen (Abb. 10).

Im Vergleich zum reifen Zustand nahm im vollreifen Zustand besonders „L* Schattenseite“ und „b* Sonnenseite“ ab und a* zu, was mit einer Abnahme der Helligkeit auf der Schattenseite bzw. des Gelbanteils auf der Sonnenseite und einer Erhöhung des Rotanteils gleichzusetzen war.

Im überreifen Zustand nahmen diese Veränderungen zu, wobei auch „L* Sonnenseite“ und „b* Schattenseite“ sich negativ entwickelten. Beim Rotanteil wurden die größten Veränderungen gemessen. Die voranschreitende Reife bedeutete daher sowohl auf der Sonnen- als auch auf der Schattenseite eine dunklere, weniger gelb und stärker rot gefärbte Frucht. Bei Marille

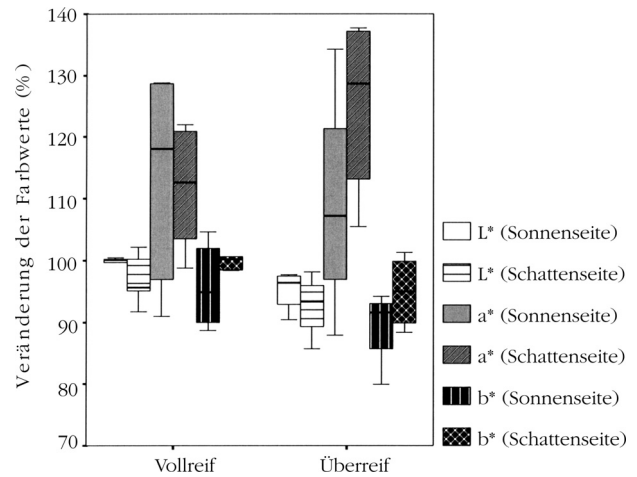


Abb. 10: Veränderung der Farbwerte der Marillensorten in Abhängigkeit vom Reifegrad

scheint der Rotanteil (a*) am ehesten geeignet, Unterschiede in Bezug auf den Reifegrad feststellen zu können.

Tabelle 2 gibt den signifikanten Zusammenhang (fett gedruckt) zwischen Farbe mit Alkohol und Methanol bzw. Methanol bezogen auf reinen Alkohol wieder. Auch L* (Sonnen- und Schattenseite) und b* (Sonnenseite) wiesen jeweils einen hochsignifikanten Zusammenhang ($\alpha = 0,01$) auf, „a* Schattenseite“ zeigte aber jedes Mal eine Korrelation mit Alkohol bzw. Methanol (grau hinterlegt).

Vergleich der Erziehungsarten „Hohlkrone“ und „Spindel“ bei Marille: Der Vergleich von Marillenfrüchten von den beiden Erziehungsarten Hohlkrone beziehungsweise Spindel brachte zum Vorschein, dass bei der Spindel (MUS) die Früchte auf der Sonnenseite deutlich heller und rötlicher waren und mit voranschreitender Reife an roter Farbe zunahm (Abb. 11). Der Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol

Tab. 2: Korrelation der Farbkomponenten bei Marille mit Alkohol und Methanol (nach Pearson): ** ($\alpha = 0,01$); - (negative Korrelation)

	Alkohol	Methanol	Methanol (bez. r.A.)
L* Sonnenseite	-0,436**	-0,307	0,382
L* Schattenseite	0,172	0,504**	-0,076
a* Sonnenseite	-0,205	-0,442**	0,098
a* Schattenseite	0,590**	0,414**	-0,532**
b* Sonnenseite	0,167	0,517**	-0,024
b* Schattenseite	-0,143	-0,140	0,218

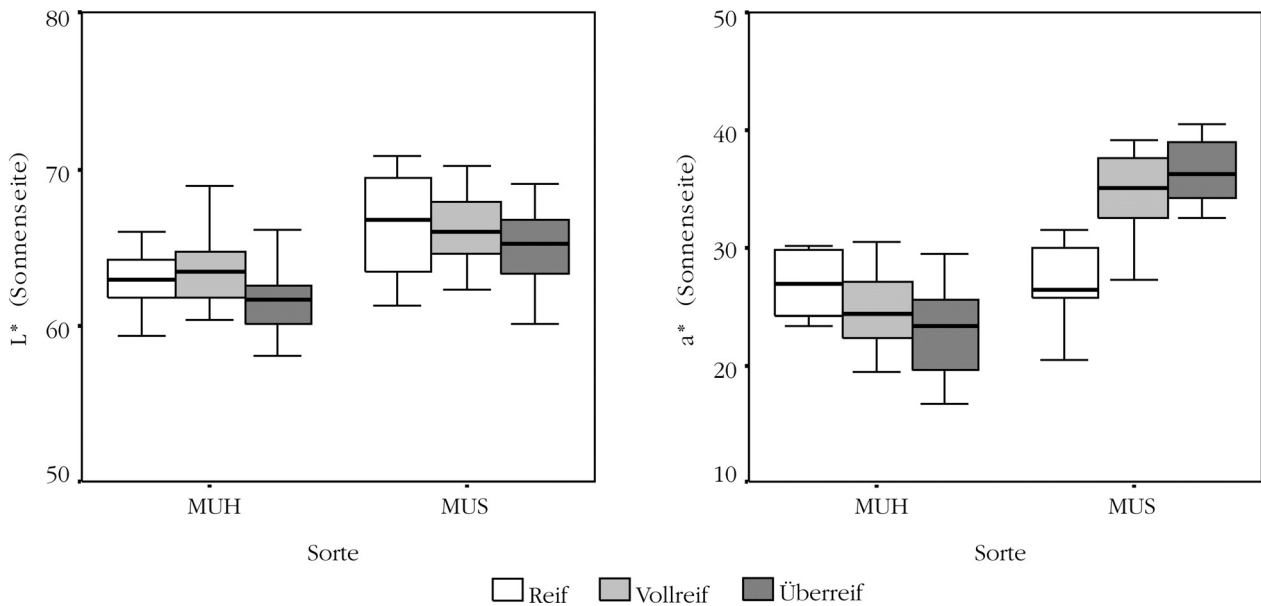


Abb. 11: Farbwerte der Marille 'Ungarische Beste' mit unterschiedlicher Erziehungsart in Abhängigkeit vom Reifegrad

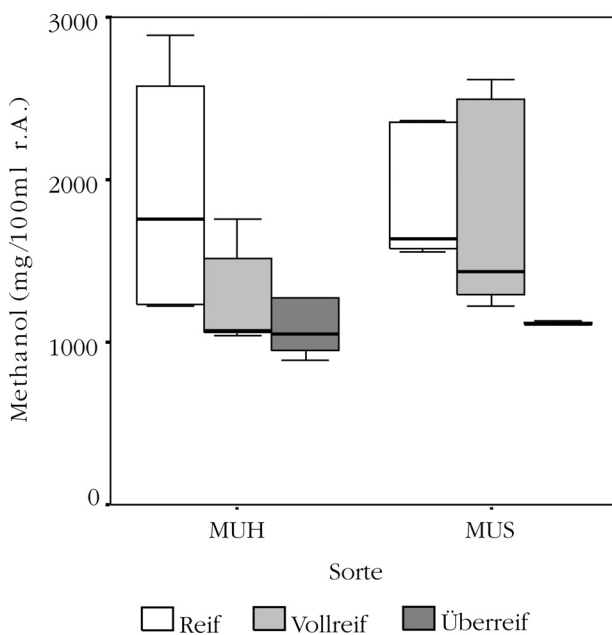


Abb. 12: Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol der Marille 'Ungarische Beste' unterschiedlicher Erziehungsart in Abhängigkeit vom Reifegrad

schwankte jedoch nicht signifikant zwischen den beiden Erziehungsarten (Abb. 12).

Nicht eindeutig erklärbar ist die bei der Hohlkrone beobachtete Abnahme von a* mit zunehmender Reife. Da bei dieser Erziehungsart das Kroneninnere frei von starken Ästen ist, sodass Licht und Sonne bis in das In-

nere der Krone durchdringen können, sollte dadurch eigentlich auch eine bessere Fruchtausfärbung gewährleistet sein (KEPPEL et al., 1998).

Vergleich des Methanolgehalts aller Obstarten

Die Gegenüberstellung in Abb. 13 zeigt, dass es unabhängig vom Reifegrad deutliche Unterschiede im Methanolgehalt zwischen den Obstarten gab.

Berechnet auf reinen Alkohol würden die Mittelwerte bei Marille ca. 1300 mg/100 ml r.A. (650 mg/l), bei Quitte ca. 2700 mg/100 ml r.A. (810 mg/l) und bei 'Williams Christ' ca. 1040 mg/100 ml r.A. (520 mg/l) betragen.

Bei Marille und Birne ergab sich im Reifeverlauf generell ein geringerer Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol, was aber bei Marille bei den im Reifeverlauf schwierig einzuschätzenden Sorten ('Hargrand', 'Rouge de Fournese') auch abweichen kann. Bei Quitte sind die überwiegend vollreifen Varianten zu bevorzugen.

Einfluss von Schälen und Entkernen bei Williams Christ-Birnen

Die Methanolgehalte bezogen auf reinen Alkohol reichten bei den geschälten/entkernten Varianten von 1030 mg/100 ml r.A. bis 1180 mg/100 ml r.A. (bei überlanger Maischelagerung). Die maximale Freisetzung von Methanol betrug 1500 mg/100 ml r.A..

Da ein wesentlicher Anteil des Pektins sich in der

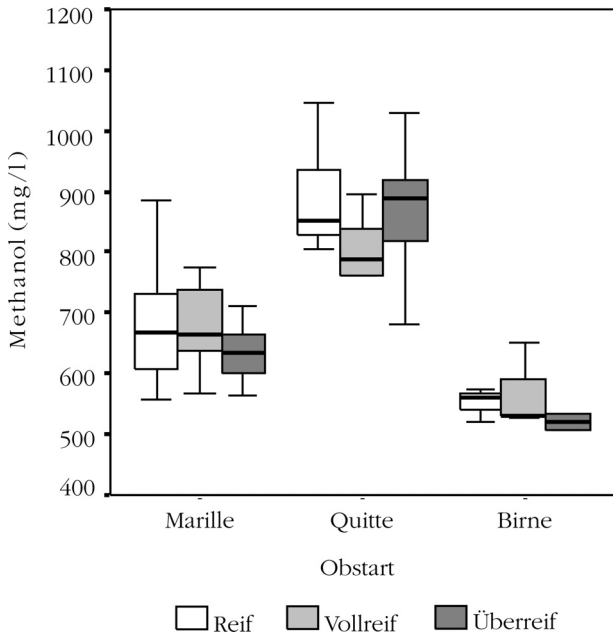


Abb. 13: Gegenüberstellung des Methanolgehalts der Obstarten (Marille, Quitte, Birne) in Abhängigkeit vom Reifegrad

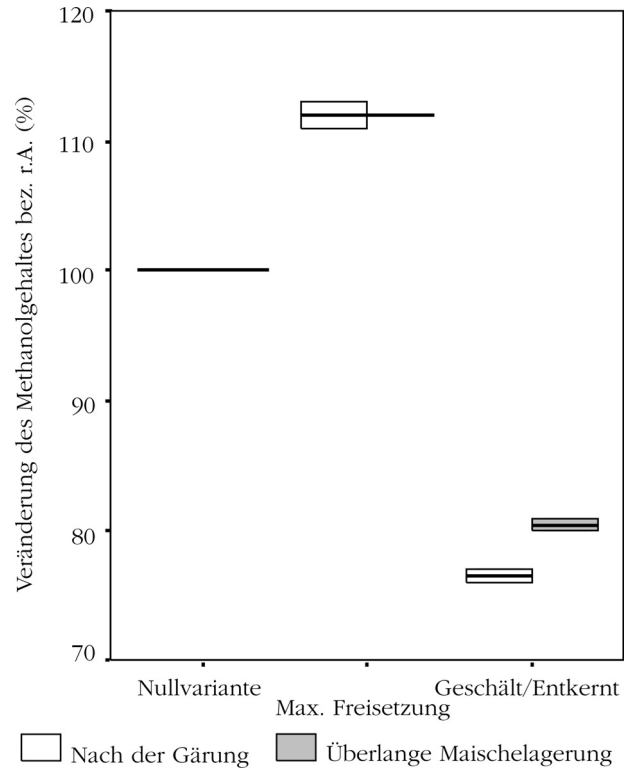


Abb. 14: Gegenüberstellung des Methanolgehalts bezogen auf reinen Alkohol von Williams Christ-Maischen unterschiedlicher Verarbeitung (pH 2,4 und pH 3) und Dauer der Maischelagerung (sofortige Verarbeitung bzw. Verarbeitung nach 4 Wochen)

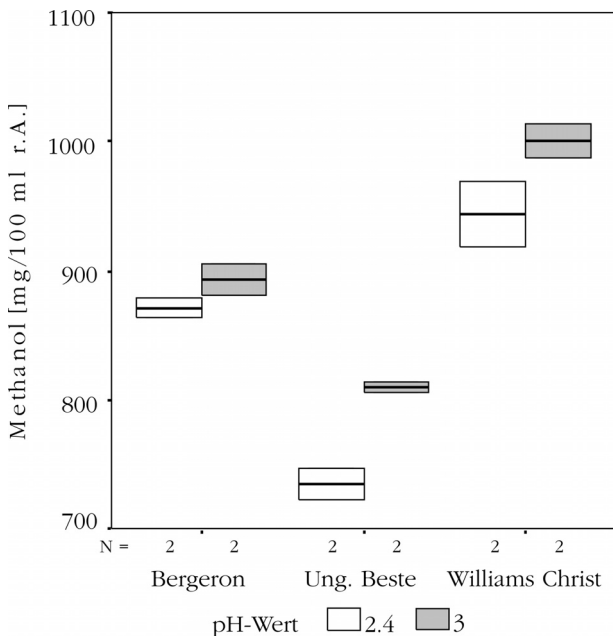


Abb. 15: Gegenüberstellung des Methanolgehalts der Destillate aus 'Bergeron', 'Ungarische Beste' und Williams Christ-Birnen nach Vergärung bei unterschiedlichem pH-Wert

Schale von Früchten befindet (SOMOGYI et al., 1996), reduzierte sich durch Schälen und Entkernen der Früchte der Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol um 24 % (1029 mg/100 ml r.A.), in Bezug auf die Standardvariante (Vergärung bei pH-Wert 3,0; kein Enzymeinsatz) um 42 % im Vergleich zum maximalen Freisetzungspotenzial.

Wie schon zuvor von GÖSSINGER et al. (2006) beschrieben, kam es aber auch bei diesen Varianten durch überlange Maischelagerung (4 Wochen) zu einer Erhöhung des Methanolgehalts um ca. 6 % auf 1183 mg/100 ml r.A..

Einfluss des pH-Werts auf den Methanolgehalt und sensorische Parameter

Abb. 15 zeigt die Methanolgehalte bezogen auf reinen Alkohol von Destillaten aus Marillen der Sorte 'Bergeron' und 'Ungarische Beste' sowie Williams Christ-Birnen, die auch sensorisch bewertet wurden. Alle Destil-

late waren auf 40 %vol eingestellt worden. Sowohl die Sorten als auch der pH-Wert beim Einmaischen hatten signifikante Unterschiede im Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol zur Folge. Erwartungsgemäß zeigte 'Williams Christ' die höchsten Werte, beide Varianten lagen aber deutlich unter der erlaubten Obergrenze von 1350 mg/100 ml r.A..

Sensorische Unterschiedsprüfung mittels Dreieckstest

Im Dreieckstest wurden die auf 40 %vol eingestellten Destillate aus 'Bergeron', 'Ungarische Beste' und Williams Christ-Birnen von zehn geschulten Personen in dreifacher Wiederholung verglichen. Bei 30 Urteilen ist die Mindestanzahl richtiger Urteile 15 (Fehlerwahrscheinlichkeit von 5 %) bzw. 17 (1 %) und 19 (0,1 %) (O'MAHONY, 1985).

Das Ergebnis war bei 'Bergeron' 16 (< 5%), bei 'Ungarische Beste' 16 (< 5%) und bei 'Williams Christ' 20 (< 0,1%) richtige Urteile, sodass bei allen Destillaten ein signifikanter Unterschied zwischen den bei pH 2,4 und pH 3,0 eingemaischten Destillaten erkannt wurde.

Von den richtigen Urteilen bevorzugten bei 'Bergeron' 10 von 16, bei 'Ungarische Beste' 11 von 16 und bei 'Williams Christ' 16 von 20 die Maischevariante mit pH-Wert 3,0. Das Williams Christ-Destillat, dessen Maische bei pH 3,0 vergoren war, wurde somit signifikant bevorzugt (Mindestanzahl ist 13 von 16 bzw. 15 von 20).

Die bei pH-Wert 2,4 eingemaischten Marillendestillate wurden als „derber“, „breiter“ und „intensiver“ beschrieben, die Destillate mit einem Maische-pH-Wert von 3,0 zeigten eine weniger aromatische, jedoch elegantere Charakteristik. Die Williams Christ-Destillate zeigten den gegenläufigen Trend.

Diese Anmerkungen zur Charakteristik der Destillate stehen auf den ersten Blick im Gegensatz zu den Ergebnissen des erweiterten Dreieckstests bezüglich Bevorzugung der Destillate mit Vergärung bei pH 3,0.

Bei näherer Betrachtung dürfte der Grund für die Bevorzugung der Varianten mit einem Maische-pH-Wert von 3,0 die Erwartungshaltungen an die jeweilige Obstart gewesen sein. Bei Marille wurde der eleganten und feinen Frucht der Vorzug gegeben. Bei 'Williams Christ' dürfte vor allem die intensive Birnennote im Vergleich zu einer zarten, oft schwach ausgeprägten Fruchtaromatik von Bedeutung gewesen sein.

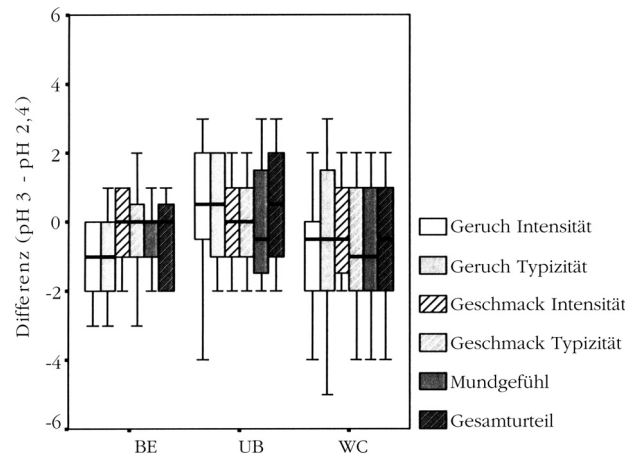


Abb. 16: Ergebnisse der strukturierten Skala, aufgegliedert in die einzelnen Deskriptoren und dargestellt als Differenzen zwischen pH 3,0 und pH 2,4 für die Destillate aus 'Bergeron' (BE), 'Ungarische Beste' (UB) und Williams Christ-Birnen (WC)

Sensorische Bewertung mittels strukturierter Skala

Durch die bewertende Prüfung sollten diese Überlegungen kontrolliert werden. Die strukturierte Skala bestand aus neun Abstufungen, und alle Destillate wurden in dreifacher Wiederholung von sechs geschulten Verkostern bewertet. Da sich je nach Verkoster die Ergebnismittelwerte je Variante auf einem anderen Niveau der Skala befanden, wurde jeweils die Differenz der beiden Urteile zwischen pH 3,0 und pH 2,4 berechnet, um die Streuung der Ergebnisse zu reduzieren und Tendenzen deutlicher sichtbar zu machen.

Wie aus Abbildung 16 ersichtlich ist, wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Maische-pH-Wert-Varianten erkannt. Unter Berücksichtigung der Lage der Differenzen (pH 3,0 - pH 2,4) zeigte sich aber deutlich, dass bei 'Williams Christ' alle Werte negativ waren, was einer besseren Bewertung der Variante pH 2,4 gleichkam. Ein ähnliches Bild ergab sich bei den Marillenvarianten der Sorte 'Bergeron' im Geruch, den anderen Eigenschaften konnte bei 'Bergeron' aber keine eindeutige Tendenz zugemessen werden. Bei der Marillensorte 'Ungarische Beste' brachte das Einmaischen bei pH 3,0 Vorteile besonders in Geruch und Gesamturteil.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte die aus der Auswertung des Dreieckstests stammende Vermutung nur bedingt Bestätigung finden. Die bei pH-Wert 2,4 einge-

maischte Williams Christ-Variante wurde deutlich weniger stark in geruchs- als in geschmacksassoziierten Deskriptoren vorgereicht. Da im Dreieckstest die Unterscheidung überwiegend durch Riechen erfolgte, lässt sich eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse aus Dreieckstest und strukturierter Skala aufzeigen. Die Marillenvariante mit Maische-pH-Wert 3,0 wurde im Schnitt aller Deskriptoren etwas bevorzugt. Es wurde aber abermals deutlich, dass die Ergebnisse der Deskriptoren untereinander deutlich voneinander abwichen (z.B. bei 'Bergeron').

Somit kann gesagt werden, dass der pH-Wert beim Einmischen einen Einfluss hat, jedoch mehrere Parameter bei der Verkostung (Geruch vs. Geschmack) und sortenspezifische Faktoren eine nicht unbedeutende Rolle spielen.

Diskussion

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Erntezeitpunkt und die Bedingungen bei der Vergärung großen Einfluss auf Methanolgehalt und sensorische Parameter ausüben und die Parameter Farbe und Fruchtfleischfestigkeit Rückschlüsse auf den Methanolgehalt in der Maische ermöglichen. Bei Williams Christ-Birnen kam es aufgrund des höheren Reifegrads zu einer Verringerung des Methanolgehalts von 1120 auf 1040 mg/100 ml r.A., der wiederum mit der Veränderung der Farbe und Textur zusammenhing.

Bei den untersuchten Quittensorten wurde mit Ausnahme der Sorte 'Polonaise' im vollreifen Zustand mit 2630 mg/100 ml r.A. der geringste Methanolgehalt gemessen. Aufgrund des schwierig einzuschätzenden Reifeverlaufs wird bei Quitte allerdings der für den vollreifen Zustand passende Erntetermin aufgrund von Erfahrungswerten zu wählen sein müssen.

Sowohl Birne als auch Quitte zeigten keine Unterschiede im Gehalt an löslicher Trockensubstanz (Refraktion) in Abhängigkeit vom Reifegrad.

Die Marille wies deutliche jahrgangsbedingte Unterschiede zwischen 2004 und 2005 auf, weshalb Absolutwerte mit Vorbehalt zu interpretieren sind. Es zeigte sich aber mit Ausnahme der schwierig einzuschätzenden Sorten 'Hargrand' und 'Rouge de Fournese' eine Korrelation zwischen höherem Reifegrad und zunehmender Refraktion, Alkoholausbeute und abnehmenden Methanolgehalten und Fruchtfleischfestigkeit. Damit zusammenhängend wurden die Früchte in der Farbe dunkler, weniger gelb und stärker rot. Die Veränderung des Werts für a^* korrelierte auf der Schatten-

seite am besten mit der Veränderung von Alkohol- und Methanolgehalt.

Zwischen den Erziehungsarten „Hohlkrone“ und „Spindel“ konnte bei Marille kein signifikanter Einfluss auf den Methanolgehalt nachgewiesen werden.

Die Gegenüberstellung der Obstarten Marille, Quitte und Birne zeigte im Rahmen der Analysen, dass bei Birnendestillaten der Sorte 'Williams Christ' auch ohne Berücksichtigung eines Rektifikationseffekts von 25 % (SÄMANN et al., 2002) die gesetzlichen Anforderungen erfüllt würden, während bei Quitte alle Sorten über diesem Wert liegen würden. Bei Marille wäre ein Großteil der Sorten vor allem im voll- und überreifen Zustand in Bezug auf den Methanolgehalt verkehrsfähig.

Eine eindeutige Aussage war auch über den positiven Effekt von Schälen und Entkernen bei 'Williams Christ' durch Reduktion um 24 % im Bezug auf die Standardvariante bzw. 42 % im Vergleich mit dem maximalen Freisetzungspotenzial möglich.

Die Vergärung der Maische bei pH-Wert 2,4, die bei 'Bergeron' und 'Williams Christ' zu besseren sensorischen Ergebnissen führte, hatte ebenfalls auch deutlich geringere Methanolgehalte zur Folge. Es zeigte sich aber auch, dass an die Obstarten unterschiedliche Erwartungshaltungen gebunden sein dürften, die bei Marille eine aromatische und elegante, bei Birne eine breitere und intensive Aromatik erwarten lässt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte darüber hinaus die für den Methanolgehalt bezogen auf reinen Alkohol große Bedeutung des Alkoholgehalts der Maische gezeigt werden. Daraus ergeben sich bei nur geringfügig weniger Alkohol in der Maische bereits deutlich höhere Methanolgehalte bezogen auf reinen Alkohol. Nicht zuletzt aufgrund der Tatsache, dass für einen Erwachsenen die letale Dosis 30 bis 100 ml Methanol beträgt (WUCHERPFENNIG und BITSCH, 2004), was im Mittel einer Tagesaufnahme von ca. 12 Liter Destillat (40 %vol) entsprechen würde, sind die gesetzlich erlaubten Höchstwerte (insbesondere bei Quitte) auf deren Sinnhaftigkeit und Praxisrelevanz zu hinterfragen. Es stellt sich auch die Frage, wie viel Arbeitsaufwand von wissenschaftlicher und praktischer Seite notwendig ist, dass diese Grenzwerte mit den einem Abfindungsbrenner bzw. Verschlussbrenner zur Verfügung stehenden Möglichkeiten erfüllt werden können.

Literatur

- ADAM, L. 1995: Methanolreduzierung in Obstbränden (I). Kleinbrennerei (4): 76-81

- BELITZ H.-D. und GROSCH, W. (1987): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. - Berlin: Springer, 1987
- BINDLER, F., VOGES, E. and LAUGEL, P. 1988: The problem of methanol concentration admissible in distilled fruit spirits. *Food Addit. Contam.* 5(3): 343-51
- GÖSSINGER, M. (2000): Technologische Möglichkeiten zur Herstellung von Obstdestillaten mit reduziertem Methanolgehalt. GDL-Kongress Lebensmitteltechnologie. - Dresden, 2005
- GÖSSINGER, M., KRAPFENBAUER, G., SÄMANN, H., HICK, S. und KARNER, M. 2006: Einfluss verschiedener Parameter im Zuge der Einmischung und Gärung auf resultierende Methanolgehalte in Obstmaischen. *Mitt. Klosterneuburg* 56: 46-53
- GÖSSINGER, M., SÄMANN, H., BAUMANN, R., PATZL, W. und VOGL, K. 2003: Untersuchungen zur Bestimmung des optimalen Erntezeitpunktes von 'Williams Christ'-Birnen für die Destillatherstellung. *Mitt. Klosterneuburg* 53: 184-194
- JUNG, O. 2000: Williams - der Klassiker (6. Pfälzer Brennertag). *Kleinbrennerei* 52(5): 4-7
- KEPPEL, H., PIEBER K., WEISS, J. und HIEBLER, A. (1998): Obstbau. - Graz: Stocker, 1998
- LUKAS, W. 1998: Methanolgehalt bei Obstbränden : Erfolg durch die österreichischen Vertreter in Brüssel. *Bess. Obst* 43(3): 19.
- PIEPER, H.J., BRUCHMANN, E.-E. und KOLB, E. (1993): Technologie der Obstbrennerei, 2. Aufl. - Stuttgart: Ulmer, 1993
- O'MAHONY, M. (1985): Sensory evaluation of food, statistical methods and procedures. - New York: Dekker, 1985
- SÄMANN, H., BAUMANN, R. und VOGL, K. 2002: Methanolgehalte in Maischen und Destillaten im Blickpunkt. *Bess. Obst* 47(8): 18.
- SCHOBINGER, U. (2001): Frucht- und Gemüsesäfte, 3. Aufl. - Stuttgart: Ulmer, 2001
- SOMOGYI, L.P., BARRETT, D.M., HUI, Y.H. (1996): Processing fruits : Science and technology, 2. Major processed products. - Lancaster: Technomic Publ. Comp., 1996
- WUCHERPENNIG, W. und BITSCH, I.: 2004. Bewertung von Methylalkohol in klaren und naturtrüben Apfelsäften unter Berücksichtigung moderner Entsaftungstechnologie. *Flüss. Obst* 71(8): 456-460

Manuskript eingelangt am 26. Jänner 2007