

UNTERSUCHUNG UNTERSCHIEDLICHER OBSTBRÄNDE AUF AUSGEWÄHLTE IM CODEX B23 FESTGELEGTE GRENZWERTE MIT SCHWERPUNKT AUF GESAMTESTER UND FURFURAL

WALTER BRANDES und REINHARD BAUMANN

HBLA und BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
E-Mail: Walter.Brandes@weinobst.at

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei einer größeren Anzahl von Obstbränden unterschiedlicher Obstarten die Konzentrationen von Gesamtestern, Furfural, Methanol, Ethylacetat, höheren Alkoholen, Fuselalkoholen und Benzaldehyd ermittelt und ihre Übereinstimmung mit den im Codex B23 festgelegten Grenzwerten bestimmt. Die gleichen analytischen Untersuchungen erfolgten bei verschiedenen Fraktionen einer Reihe von Versuchsbränden mit unterschiedlichen Destillationsbedingungen der Ausgangsmaschen. Bei den Gesamtestern und Furfural erfüllten ein erheblicher Teil der untersuchten Proben nicht die entsprechenden Vorgaben des Codex, während bei den übrigen Analysenparametern in fast allen Fällen die gesetzlichen Vorgaben erfüllt wurden. Die Ergebnisse der Versuchsbrände machen es wahrscheinlich, dass für die geringen Gesamtester- und Furfuralgehalte vor allem die großzügige Abtrennung von Vor- und Nachlauf verantwortlich ist. Daneben kann auch die Destillation unter vermindertem Druck die entsprechenden Gehalte verringern. Die Ergebnisse belegen, dass die im Codex festgelegten Grenzwerte bezüglich dieser beiden Parameter nicht mehr zeitgemäß sind.

Schlagworte: Obstbrand, Estergehalt, Furfural, Destillationstechnik

Analysis of different fruit spirits with respect to selected threshold values as specified in the CODEX B23 with a focus on total esters and furfural. In this investigation the concentrations of total esters, furfural, methanol, ethyl acetate, higher alcohols, fusel alcohols and benzaldehyde were determined for a large number of fruit spirits of different fruit species, and their compliance with the threshold values as specified in the Codex B23 was determined. The same analytical investigations were carried out with different fractions of a series of test spirits with different distillation conditions of the original mashes. In the case of total esters and furfural, a significant part of the samples examined did not meet the relevant requirements of the Codex, whereas the other analysis parameters met the legal requirements in almost all cases. The results render it probable, that the generous separation of the heads and tails is primarily responsible for the low total ester and furfural content. In addition, distillation under reduced pressure can also reduce these contents. The results show that the threshold values as specified in the Codex regarding these two parameters are no longer appropriate.

Keywords: fruit spirits, ester content, furfural, distillation technology

Wie auch viele andere Lebensmittel unterliegen Obstbrände einer Reihe im Codex festgelegter Regulationen, die sowohl ihre Herstellung als auch die Konzentrationen verschiedener Inhaltsstoffe im fertigen Endprodukt betreffen. Die Festlegung dieser Grenzwerte dient einerseits dem Schutz der Konsumenten vor toxischen Inhaltsstoffen, und soll andererseits auch Authentizität und eine hohe Qualität des Produkts gewährleisten (MISSELHORN, 1992). Während einige Grenzwerte, wie etwa Extrakt- oder Zuckergehalt, Zusätze oder Lagerungsmethoden des fertigen Produkts nach der Destillation betreffen, sind die Regulationen bezüglich der Konzentrationen der übrigen Inhaltsstoffe hauptsächlich mit den Kriterien Rohprodukt, Maischevergärung und Destillation verknüpft. Methanol als Folgeprodukt des Pektinabbaus während der Maischegärung (GLATTHAR et al., 2001; SÄMANN et al., 2002) ist sensorisch bedeutungslos, stellt aber einen wichtigen Authentizitätsparameter dar (JUNG, 2005). Die Festlegung von maximal erlaubten Blausäuregehalten trägt vor allem der Toxizität dieser Verbindung und des daraus gebildeten Ethylcarbamats Rechnung (INNERHOFER, 2007). Die Alkohole iso-Butanol sowie 2-Methylbutanol-1 und 3-Methylbutanol-1 sind Produkte des Hefestoffwechsels während der Gärung (HAZELWOOD et al., 2008; EDEN et al., 2001; CHEN, 1978; FAHRSMANNE et al., 1985) und stellen damit ebenfalls wichtige Authentizitätsparameter dar, besitzen aber in einem gewissen Umfang auch sensorische Bedeutung. Der Estergehalt ist ein wichtiger Parameter sowohl in Bezug auf Qualität als auch Authentizität. Ester sind auf Grund ihres meist intensiven Geruchs in den meisten Obstbränden tragende oder zumindest wesentliche Bestandteile des sortentypischen Aromas. Neben den bereits in der Rohware vorhandenen Gehalten werden sowohl Vielfalt als auch Konzentration während der Gärung noch wesentlich beeinflusst (BARDI et al., 1998 und 1999; TORIJA et al., 2003). Da die Zahl dieser Verbindungen sehr hoch ist und darüber hinaus auch zwischen den verschiedenen Obstarten beträchtlich variiert, hat man im Codex hier stellvertretend den Summenparameter Gesamttester definiert, der in Ethylacetatäquivalenten berechnet wird. Ethylacetat, dem mengenmäßig die größte Bedeutung unter den Estern zukommt, hat allerdings ambivalenten Charakter. Während kleinere Konzentrationen in positiver Weise zur Sensorik bei-

tragen, ist es in höheren Mengen neben Acetaldehyd der Hauptverursacher des als Vorlauf- oder UHU-Ton bezeichneten Destillatfehlers (GÖLLES, 1998). Furfural tritt als Reaktionsprodukt von Pentosen während der Maischegärung und -destillation auf (FOLEY et al., 1952) und besitzt sensorisch keine Bedeutung. Dagegen ist es auf Grund seiner Entstehung ein wichtiger Authentizitätsparameter. Welche Menge von den oben genannten Inhaltsstoffen im fertigen Destillat vorhanden ist, hängt neben der Rohwarenbeschaffenheit und Vergärung in entscheidendem Ausmaß von der Destillationstechnik und der genauen Überwachung und Steuerung dieser ab. Erfahrung und sensorisches Können sind Grundvoraussetzung, um eine möglichst gute Trennung der gewünschten und unerwünschten Verbindungen während der Destillation zu erreichen und vornehmlich nur erstere in den Feinbrand übergehen zu lassen. Die Festlegung von Grenzwerten für die oben genannten Verbindungen erfolgte schon vor längerer Zeit dem damaligen Stand der Technik entsprechend und bedarf bei Veränderungen im technischen Bereich oder infolge neuer toxikologischer Erkenntnisse einer Adaption. Wie eingangs erwähnt, ist jede Adaption mit einem entsprechenden Datenmaterial und damit einem teilweise nicht unbeträchtlichen Aufwand verknüpft. Als primäre Grundlage werden daher oft auch die im Zuge der Lebensmittelkontrolle gewonnenen Untersuchungsergebnisse herangezogen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Parametern werden Furfural und Gesamttester auf Grund der aufwendigen und unbequemen Analytik in der Routinekontrolle nur selten erfasst, und das Datenmaterial dazu ist dementsprechend klein. Die von uns in einer früheren Studie ermittelten Ergebnisse (BRANDES et al., 2018) machen es wahrscheinlich, dass offenbar ein erheblicher Teil der im Handel befindlichen Obstbrände nicht den im Codex festgelegten Anforderungen bezüglich dieser Parameter entspricht. Die weitere Absicherung dieser Vermutung und die Ermittlung der dafür möglicherweise verantwortlichen Ursachen war Ziel dieser Untersuchung. Zu diesem Zweck wurden neben der Analyse einer größeren Anzahl Handelsproben auch eine Reihe von Versuchsproben auf die Parameter Gesamttester- und Furfuralgehalt sowie die Konzentrationen an höhere Alkoholen, Fuselalkoholen, Ethylacetat, Methanol und Benzaldehyd untersucht.

MATERIAL UND METHODEN

PROBENMATERIAL

Insgesamt wurden an Handelsware 60 Apfel-, 61 Birnen-, 31 Marillen-, 41 Zwetschken-, 30 Kirschen-, 33 Quitten-, 23 Mirabellen- und 8 Pfirsichbrände auf die Parameter Methanol, Ethylacetat, höhere Alkohole, Fuselalkohole, Gesamttester und Furfural untersucht. Außerdem wurden die oben genannten Untersuchungen bei den folgenden Versuchsbränden durchgeführt:

1. die aus einer Erdbeermaische gewonnenen Feinbrände beim Brennen in einer Gegenstromdestillationsanlage mit Dephlegmator und drei Böden. Die Destillation wurde bei Atmosphärendruck sowie bei 100mBar und 500mBar jeweils bei hoher und niedriger Verstärkung durchgeführt. Die Versuche erfolgten in doppelter Durchführung.

2. der aus einer Apfelmaische durch Gegenstrom in der oben beschriebenen Anlage unter 500mBar und 689mBar Unterdruck gewonnene Vorlauf, in drei Fraktionen unterteilte Mittellauf und der Nachlauf. Die Versuche erfolgten in dreifacher Durchführung.

3. der aus einer Zwetschkenmaische durch Gegenstromdestillation unter Atmosphärendruck in der oben beschriebenen Anlage gewonnene Vor-, Mittel- und Nachlauf. Der Versuch erfolgte in dreifacher Ausführung.

4. der aus einer Marillenmaische durch Gleichstromdestillation unter Atmosphärendruck in der oben beschriebenen Anlage gewonnene Feinbrand. Dabei wurden das erste, zweite und letzte Drittel des Feinbrandes getrennt aufgefangen. Der Versuch wurde aus Mangel an Maische nur einmal durchgeführt.

5. die aus einer Apfelmaische gewonnenen in Gleichstrom- und Gegenstromverfahren gewonnenen Feinbrände in der unter der Erdbeermaische beschriebenen Anlage. Bei der Gleichstromvariante wurden die Böden ausgeschaltet. Beide Versuche wurden sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei 300mBar durchgeführt. Die Versuche erfolgten in dreifacher Durchführung.

Alle aus den Versuchen 1 bis 5 gewonnenen Destillate wurden vor der Analyse auf 40 %vol. Alkohol verdünnt, um für die Furfuralgehalte, die in mg/l angegeben werden, vergleichbare Werte zu erhalten.

CHEMIKALIEN UND LÖSUNGEN

Ethanol ROTIPURAN 99,8 %

(Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland)

Natronlauge 0,1N Maßlösung

(Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland)

Salzsäure 0,1N Maßlösung

(Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland)

Furfural 99 %

(Fa. Sigma Aldrich, St.Louis, USA)

Methanol 99,9 % p.A.

(Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland)

Ethylacetat 99,5 % p.A.

(Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland)

2-Methyl-1-propanol 99,5 % p.A.

(Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland)

Isoamylalkohol 98,5 % p.A.

(Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland)

Benzaldehyd 99 % p.A.

(Fa. Sigma Aldrich, St.Louis, USA)

Tetrahydrofuran 99,5 % p.A.

(Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland)

4-Methyl-2-pentanol 98 %

(Fa. Sigma Aldrich, St.Louis, USA)

Interne Standardlösung: 2 ml Tetrahydrofuran und 2 ml 4-Methyl-2-pentanol (die genauen Mengen werden durch Wägung bestimmt) werden in einem 100 ml-Messkolben mit Ethanol bis zur Marke aufgefüllt und gemischt.

MESSINSTRUMENTE

Alle Bestimmungen mit Ausnahme der Gesamttester erfolgten auf einem Gaschromatographen 7820A mit Probengeber (alles: Fa. Agilent, St.Louis, USA).

PROBENVORBEREITUNG

100 ml Probe wurden in einen 500 ml-Rundkolben pipettiert und 10 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurden ca. 80 ml in einen 100 ml-Messkolben mit 5 ml Deionat Vorlage abdestilliert, auf 100 ml mit Deionat aufgefüllt und gemischt. Furfural destilliert unter diesen Bedingungen zu ca. 95 % über. Für die gaschromatographische Messung wurden 10 ml Destillat mit

100 µl Interner Standardlösung gemischt und anschließend analysiert. Die Kalibration erfolgte mit entsprechenden Konzentrationen der bestimmten Substanzen in 40 %igem Ethanol. Die Bestimmung der Gesamtester erfolgte nach der entsprechenden Analysenvorschrift des CODEX B23. Der Alkoholgehalt wurde mittels Biegeschwinger ermittelt.

Injektionsvolumen: 1 µl

Splitverhältnis: 1:5

Trennsäule: DB-WAX 60 m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke (Fa. Agilent, St.Louis, USA)

Temperaturprogramm: Initialtemperatur 40 °C, Haltezeit 10 min, mit 3,5 °C/min auf 84 °C, Haltezeit 0 min, mit 10 °C/min auf 245 °C, Haltezeit 10 min

Quantifizierung: Die Quantifizierung erfolgte über die Peakflächen mit Tetrahydrofuran als internem Standard für Methanol und Ethylacetat sowie 4-Methyl-2-pentanol als internem Standard für alle übrigen Verbindungen. Bei der Interpretation der Furfuralergebnisse wurde nach BRANDES et.al. (2018) ein Mindestgehalt von 1,5 mg/l als positive Furfuralreaktion entsprechend dem CODEX B23 gewertet.

ERGEBNISSE

HANDELSPROBEN

Bei den Apfelproben überschritten lediglich 18,3 % die gesetzlich vorgeschriebenen Mindestgehalte an Gesamtestern. Der prozentuelle Anteil des um Ethylacetat verminderten Estergehalts am Gesamtestergehalt überschritt aber in allen Fällen der Unterschreitung den Wert von 30, so dass die Proben insgesamt bezüglich der Esterwerte den Anforderungen entsprachen. Nur 18,3 % der Proben wiesen einen Mindestgehalt von 1,5 mg/l Furfural auf. Bei den Methanolgehalten unterschritten 23 Proben den Mindestgehalt, während nur bei einer Probe eine Überschreitung gefunden wurde. Bezüglich dieser Werte ist allerdings zu berücksichtigen, dass es bei Unterschreitungen in gewissen Fällen Ausnahmen gibt, die hier nicht näher berücksichtigt wurden. Zwei Proben erreichten nicht den entsprechenden Mindestgehalt an höheren Alkoholen. In allen anderen unter-

suchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Birnenproben überschritten lediglich 47,5 % die gesetzlich vorgeschriebenen Mindestgehalte an Gesamtestern. Der prozentuelle Anteil des um Ethylacetat verminderten Estergehalts am Gesamtestergehalt überstieg aber in allen Fällen der Unterschreitung den Wert von 30, so dass die Proben insgesamt bezüglich der Esterwerte den Anforderungen entsprachen. 44,3 % der Proben wiesen einen Mindestgehalt von 1,5 mg/l Furfural auf. 7 Proben unterschritten den gesetzlich vorgeschriebenen Mindestgehalt an Methanol. Bezüglich der Ausnahmeregeln gilt das bei den Apfelbränden Gesagte. Eine Probe erreichte nicht den entsprechenden Mindestgehalt an höheren Alkoholen. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Marillenproben erfüllten lediglich 25,8% die gesetzlich vorgeschriebenen Gesamtesterwerte und immerhin 71,0 % die entsprechenden Furfuralwerte. In allen zu beanstandenden Fällen handelte es sich dabei um Unterschreitungen. Lediglich zwei Proben unterschritten den gesetzlich vorgeschriebenen Mindestgehalt an Methanol, und bei einer Probe trat eine Überschreitung ein. Bezüglich der Unterschreitungen gibt es wie bei den Kernobstbränden Ausnahmen. Eine Probe erreichte nicht die entsprechenden Mindestgehalte an höheren Alkoholen und Fuselalkoholen. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Zwetschkenproben erfüllten lediglich 26,8 % die gesetzlich vorgeschriebenen Gesamtesterwerte und immerhin 58,5 % die entsprechenden Furfuralwerte. In allen zu beanstandenden Fällen handelte es sich dabei um Unterschreitungen. Eine Probe erreichte nicht den entsprechenden Mindestgehalt an höheren Alkoholen. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Kirschenproben erfüllten nur 10 % den vorgeschriebenen Gesamtesterwert, aber 53,3 % die entsprechenden Furfuralwerte. In allen zu beanstandenden Fällen handelte es sich dabei um Unterschreitungen. Eine Probe unterschritt den Mindestgehalt an höheren Alkoholen und 7 Proben überschritten den erlaubten Höchstgehalt an Benzaldehyd. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Quittenproben erfüllten nur 27,3 % den vorgeschriebenen Gesamttesterwert, aber 57,6 % die entsprechenden Furfuralwerte. In allen zu beanstandenden Fällen handelte es sich dabei um Unterschreitungen. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Mirabellenproben erfüllten nur 26,1 % den vorgeschriebenen Gesamttesterwert, aber 69,6 % die entsprechenden Furfuralwerte. In allen zu beanstandenden Fällen handelte es sich dabei um Unterschreitungen. Eine Probe unterschritt den vorgeschriebenen Methanolmindestgehalt, vier Proben den Mindestgehalt an höheren Alkoholen und zwei Proben den Mindestgehalt an Fuselalkoholen. Eine Überschreitung des erlaubten Höchstgehalts an Benzaldehyd wurde nur bei einer Probe festgestellt. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Pfirsichproben erfüllte nur eine Probe den vorgeschriebenen Gesamttesterwert, aber 7 Proben die entsprechenden Furfuralwerte. In allen zu beanstandenden

Fällen handelte es sich um Unterschreitungen. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Die Ergebnisse der Handelswarenbrände (Tab. 1) können, trotz teilweise großer Unterschiede zwischen den einzelnen Obstarten, folgendermaßen zusammengefasst werden:

1. Mehr als zwei Drittel und über die Hälfte der untersuchten Obstbrände weisen nicht die laut Codex B23 erforderlichen Mindestgehalte an Gesamttester und Furfural auf.
2. Bei den untersuchten Birnenbränden liegt der den gesetzlichen Vorgaben bezüglich Gesamttestergehalt entsprechende Anteil im Vergleich zu den anderen Obstbränden deutlich höher.
3. Bei den Steinobstbränden liegt der Furfuralgehalt im Allgemeinen höher.
4. In Bezug auf alle übrigen untersuchten Parameter können die Proben als "durchschnittlich" bis "gut" bezeichnet werden, lediglich die 7 Überschreitungen des erlaubten Höchstgehaltes an Benzaldehyd bei den Kirschendestillaten erscheinen etwas auffälliger.

Tab. 1: Ergebnisse der Handelsware in Bezug auf Gesamttester-, Furfural- und Ethylacetatgehalt sowie ihre Beurteilung entsprechend den gesetzlichen Vorgaben

Obstart	Probenzahl	Gesamttestergehalt entsprechend	Gehalt Ester weniger Ethylacetat im Gesamttestergehalt entsprechend	Furfuralgehalt entsprechend	Mittelwert Gesamttester mg/100ml r.A.	Mittelwert Ethylacetat mg/100ml r.A.
Apfel	60	11	60	11	83,2	40,1
Birne	61	29	61	27	106,2	44,2
Marille	31	8	keine Regelung	22	103,3	52,9
Zwetschke	41	11	keine Regelung	24	110,4	58,2
Kirsche	30	3	keine Regelung	16	74,6	23,8
Quitte	33	9	keine Regelung	19	97,4	47,1
Mirabelle	23	6	keine Regelung	16	99,3	49,7
Pfirsich	8	1	keine Regelung	7	67,8	29,2

VERSUCHSPROBEN

Bei den Versuchsbränden wurden zum besseren Verständnis der Ergebnisse der Handelsware einheitlich die Ergebnisse für Gesamttester, Furfural, Methanol, Ethylacetat, höhere Alkohole, Fuselalkohole und Ben-

zaldehyd berücksichtigt. Die Ergebnisse sind (soweit Wiederholungen gemacht wurden) die entsprechenden Mittelwerte.

Bei den Erdbeerbränden (Tab. 2) steigen mit zuneh-

mentem Destillationsdruck die Gehalte an Gesamtestern und Furfural, während der Methanolgehalt sinkt. Dieser Effekt ist bei niedriger Verstärkung deutlicher ausgeprägt als bei hoher. Die übrigen Parameter zeigen wenig Veränderung. Der Benzaldehydgehalt war bei allen Proben unter der Nachweisgrenze.

Noch deutlicher ausgeprägt ist der Einfluss des Destillationsdrucks bei den Fraktionen von Versuch 2 (Tab. 3). Die Ester-, Ethylacetat- und Benzaldehydgehalte sinken mit steigendem Unterdruck, wobei dieser Effekt im Vorlauf und im ersten Teil des Mittellaufes am

ausgeprägtesten ist, während sich die Konzentrationen der beiden Druckvarianten in der letzten Fraktion des Mittellaufes und im Nachlauf annähern. Bei Methanol, höheren Alkoholen und Fuselalkoholen ist der Unterschied prozentuell betrachtet deutlich geringer. Deutlich erkennbar ist der starke Vorlaufcharakter sowohl von Ethylacetat und Gesamtestern sowie, prozentuell betrachtet, der schwächere Vorlaufcharakter der höheren Alkohole und Fuselalkohole. Auch der um Ethylacetat verminderte Gesamtsterngehalt zeigt starken Vorlaufcharakter. Benzaldehyd und Methanol weisen

Tab. 2: Konzentrationen verschiedener Inhaltsstoffe in den Feinbränden der Erdbeermaische bei unterschiedlichen Destillationsdrücken (100 mBar, 500 mBar, atm. Druck) und Verstärkung (H = hoch, N = niedrig)

	Furfural	Gesamtster	Ethylacetat	höhere Alkohole	Fuselalkohole	Methanol
N 100	0	35,7	7,7	794,6	839,5	1294,1
N 500	0,7	41,8	6,4	799,7	846,7	1130,7
N atm.	2,6	50,9	7,7	774,9	821,9	1097,5
H 100	0	35,9	7,0	750,5	794,9	1322,6
H 500	0,6	38,9	5,9	777,0	823,3	1235,5
H atm.	2,6	41,9	6,0	713,3	758,6	1120,7

Tab. 3: Konzentrationen verschiedener Inhaltsstoffe im Vorlauf (VL), in den Mittellauffraktionen (ML1, ML2, ML3) und im Nachlauf (NL) der Apfelmalsche von Versuch 2 bei verschiedenen Drücken (500 mBar, 689 mBar)

	Gesamtster	Ethylacetat	Benzaldehyd	Gesamtster-Ethylacetat	Methanol	höhere Alkohole	Fuselalkohole
VL-500	103,3	51,9	4,4	51,4	523,7	740,3	777,3
ML1-500	48,8	23,2	5,5	25,7	561,0	629,6	664,7
ML2-500	27,2	9,3	6,2	17,9	579,4	525,7	559,3
ML3-500	16,9	3,4	6,9	13,5	601,3	427,9	460,1
NL-500	14,4	1,4	7,5	13,0	637,1	331,8	362,1
VL-689	57,9	24,7	1,1	33,2	528,4	734,7	771,2
ML1-689	27,7	9,2	2,1	18,5	544,9	667,7	703,4
ML2-689	21,7	4,4	3,4	17,3	561,7	627,9	663,4
ML3-689	17,2	1,3	5,3	15,9	604,2	446,3	478,8
NL-689	15,2	1,1	5,8	14,1	599,1	463,3	496,2

dagegen moderaten Nachlaufcharakter auf. Erkennbar ist auch, dass das oben beschriebene Vor- und Nachlaufcharakterverhalten mit steigendem Unterdruck geringer wird. Die Furfuralgehalte waren so klein, dass kein eindeutiges Verhalten ablesbar war.

Auch die Analysen von Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf der Marillenmaische von Versuch 3 zeigen den starken Vorlaufcharakter der Gesamtester, des Ethylacetats und des um Ethylacetat verminderten Gesamtestergehaltes sowie den merklichen Nachlaufcharakter von Furfural (Tab. 4). Neben Ethylacetat nimmt auch die Konzentration einer Reihe weiterer Ester mit fortschreitender

Destillation ab (GUAN et al., 1998). Die höheren Alkohole und Fuselalkohole zeigen hier jedoch ein Maximum im Mittellauf und fallen erst im Nachlauf ab. Methanol besitzt moderaten Nachlaufcharakter. Der Benzaldehydgehalt lag leider bei jeder Fraktion unter der Nachweisgrenze, so dass hier kein Trend erkennbar ist.

Die Ergebnisse der drei Fraktionen des Mittellaufes von Versuch 4 spiegeln das oben beschriebene Destillationsverhalten, wenn auch schwächer ausgeprägt, in analoger Form wider (Tab. 5) Sowohl Gesamtester als auch der prozentuelle Anteil an Ethylacetat in den Gesamtestern

Tab. 4: Konzentrationen verschiedener Inhaltsstoffe in Vorlauf (VL), Mittellauf (ML) und Nachlauf (NL) der Marillenmaische von Versuch 3

	Furfural	Benzaldehyd	Gesamtester	Ethylacetat	Methanol	höhere Alkohole	Fuselalkohole	Gesamtester - Ethylacetat
VL	0,5	0	651,8	384,5	659,1	249,9	459,6	267,3
ML	0,5	0	83,8	26,2	650,2	420,3	686,5	57,6
NL	3,5	0	22,9	2,6	800,5	124,6	313,2	20,2

Tab. 5: Konzentrationen verschiedener Inhaltsstoffe in den drei Fraktionen des Mittellaufes (ML1, ML2, ML3) der Marillenmaische von Versuch 4

	Furfural	Benzaldehyd	Gesamtester	Ethylacetat	Methanol	höhere Alkohole	Fuselalkohole	Gesamtester - Ethylacetat
ML1	3,5	5	21,6	5,7	918,3	465,6	662,1	15,9
ML2	3,7	4,6	15	1,7	955,7	372,9	554,8	13,3
ML3	4	4,3	12,2	0	1007,2	305	480,7	12,2

nehmen mit fortlaufender Destillation ab. Im Gegenzug steigt der Furfuralgehalt an. Die höheren Alkohole zeigen hier von Anfang an eine moderate Abnahme, die beim Benzaldehyd nur schwach sichtbar ist.

Die Unterschiede bei den Varianten von Versuch 5 sind bei den meisten Parametern eher gering (Tab. 6). Die Gleichstromvariante bei Atmosphärendruck enthält, verglichen mit der Unterdruckvariante, etwas mehr Furfural und Benzaldehyd sowie etwas weniger Gesamtster und Ethylacetat. Bei Gegenstromdestillation unter Atmosphärendruck enthält der Feinbrand im Vergleich zur Unterdruckvariante etwas mehr Gesamtster und Ethylacetat, während die Furfural- und Benzaldehydgehalte nahezu unverändert bleiben. Der Methanolgehalt ist bei allen Varianten etwa gleich. Die höheren Alkohole und Fuselalkohole zeigen ein sehr uneinheitliches Verhalten. Während bei beiden Varianten der Gleichstromdestillation die Gehalte annähernd gleich sind, weist bei der Gegenstromdestillation die Unterdruckvariante die höheren Gehalte auf. Allerdings ist auf Grund der generell sehr geringen Gehalte an Gesamtster, Furfural, Ethylacetat und Benzaldehyd die Aussagekraft der Ergebnisse bezüglich dieser Parameter eingeschränkt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Gesamtstergehalt und hier vor allem Ethylacetat von allen hier untersuchten Analysendaten die größten Unterschiede in Bezug auf die hier untersuchten Einflussgrößen aufweist. Weniger deutlich ist diese Abhängigkeit auch bei

den Furfuralgehalten, während die übrigen Parameter vergleichsweise geringer beeinflussbar sind. Weiters hat bei den hier untersuchten Einflussgrößen die Menge an abgetrenntem Vor- und Nachlauf einen größeren Einfluss auf die Endgehalte bei Furfural und Gesamtstern als der bei der Destillation angewandte Druck.

DISKUSSION

Die Analysen der Handelsware stimmen inhaltlich voll mit den von uns bereits früher veröffentlichten Ergebnissen überein. Ein erheblicher Teil davon genügt nicht den im Codex B23 festgelegten Kriterien bezüglich Gesamtster und Furfural, genügt aber überwiegend den übrigen Kriterien. Während aber bei den Kernobstbränden eine Unterschreitung der Gesamtstergehalte zulässig ist, wenn der um Ethylacetat verminderte Estergehalt mehr als 30 % des Gesamtstergehaltes beträgt, fehlt eine entsprechende Regelung bei den Steinobstbränden. Wie aus Tab. 1 hervorgeht überschreitet der Gesamtstermittelwert aller Proben einer Obstart ausschließlich bei den Birnenproben den dafür festgelegten Grenzwert. Auffallend sind auch die extrem geringen Gehalte an Ethylacetat. Da, wie eingangs erwähnt, diese Kriterien unter anderem die Ergebnisse zurückliegender Untersuchungen darstellen, erhebt sich die Frage nach möglichen Ursachen für diese Veränderungen. Als solche kommt, neben sorgfältiger Auswahl und Überprü-

Tab. 6: Konzentrationen verschiedener Inhaltsstoffe im Feinbrand der Apfelmaische von Versuch 5 bei Gleichstromdestillation (GLS), Vakuumgleichstromdestillation (VGLS), Gegenstromdestillation (GGS) und Vakuumgegenstromdestillation (VGGS)

	Methanol	höhere Alkohole	Fuselalkohole	Furfural	Gesamtster	Ethylacetat	Benzaldehyd
GLS	647,7	876,6	1019,6	1,3	15,7	2,0	0,8
VGLS	671,7	893,2	1030,4	0,2	18,1	3,9	0,6
GGS	653,6	566,6	688,6	0,4	18,0	6,7	0,3
VGGS	669,0	745,5	880,5	0,3	12,0	0,6	0,5

fung der Rohstoffe und Maischegärung, hauptsächlich die Destillationstechnik in Frage. Wie aus den Ergebnissen unserer Versuchsproben hervorgeht, hat vor allem die abgetrennte Menge an Vor- und Nachlauf entscheidenden Einfluss auf die im Endprodukt vorhandenen Gesamtster- und Furfuralmengen, während bei den höheren Alkoholen und Fuselalkoholen dieser Einfluss viel geringer ist. Der angewandte Destillationsdruck beeinflusst zwar ebenfalls, aber in geringerem Ausmaß, die Konzentrationen von Furfural und Gesamtestern. Abgesehen von dem geringeren Einfluss ist es auf Grund der preislich bedingt relativ geringen Verbreitung von Vakuumdestillationsanlagen unwahrscheinlich, dass dieser Faktor maßgeblich für die geringen Gesamtster- und Furfuralwerte in der Handelsware verantwortlich ist. Damit ergibt sich die eigenartige Situation, dass das grundsätzlich begrüßenswerte Streben der Obstbrenner nach mehr Qualität (durch entsprechend großzügiges Abtrennen von Vor- und Nachlauf) beim Steinobst überwiegend zu Produkten führt, die den Kriterien des Codex bezüglich Gesamtstergehalt nicht genügen. Damit übereinstimmend ist auch die deutlich höhere Zahl der Birnenbrände, deren Gesamtstergehalte den diesbezüglichen Vorgaben entsprechen. Ein bedeutender Teil des Birnenaromas wird von den Estern der verschiedenen Isomere der 2,4-Decadiensäure (BATTAGLIA, 1986; BRANDES et al., 2003; JENNINGS et al., 1964; POSTEL et al., 1982) repräsentiert, und diese Ver-

bindungen besitzen deutlich schwächer ausgeprägten Vorlaufcharakter. Die mit großzügiger Nachlaufabtrennung verbundenen geringen Furfuralgehalte sind dagegen bei den Kernobstbränden offenbar ein erheblich größeres Problem. Der in der Regel höhere Säuregehalt von Steinobst (GUAN, 1999) könnte zumindest in den Fällen, wo keine Maischesäuerung angewendet wurde, dafür eine Erklärung liefern. Die Tatsache, dass in der Praxis diese beiden Parameter nur selten überprüft werden, macht den prinzipiellen Sachverhalt nicht besser. Aus unserer Sicht erscheint daher eine Anpassung oder eine gänzliche Streichung dieser beiden Kriterien als notwendig. Denkbar wäre z. B. bei den Mindeststergehalten von Steinobstbränden eine ähnliche Zusatzregelung wie beim Kernobst. Neben der gesetzlichen Sichtweise sollte dieser Trend zur großzügigen Vorlauf- und Nachlaufabtrennung auch aus Gründen der Qualität im Auge behalten werden. Im Vor- und Nachlauf befinden sich ja nicht ausschließlich nur unerwünschte Verbindungen, sondern auch sortentypische Aromastoffe. Ein zu großzügiges Abtrennen führt dann letztendlich häufiger zu Produkten ohne Vorlauf- und Nachlauffehler, aber mit Schwächen in der Sortentypizität bzw. generell fehlendem Aroma.

Die Autoren möchten sich bei den Mitarbeitern der Abteilung Obstverarbeitung, insbesondere Dr. Manfred Gössinger und Mag. Monika Graf, für die Bereitstellung zahlreicher Versuchs- und Handelsproben bedanken.

LITERATUR

BARDI, L., CRIVELLI, C. AND MARZONA, M. 1998: Esterase activity and release of ethylesters of medium-chain fatty acids by *Saccharomyces cerevisiae* during anaerobic growth, *Can.J. Microbiol.* 44:1171-1176.

BARDI, L., COCITO, C. AND MARZONA, M. 1999: *Saccharomyces cerevisiae* cell fatty acid composition and release during fermentation without aeration and in absence of exogenous lipids, *International Journal of Food Microbiology* 47: 133-140.

BATTAGLIA, R. 1986: Analytik und Beurteilung von Williamsbirnenbranntwein mit Hilfe chemometrischer Methoden, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 77: 14-22.

BRANDES, W., KARNER, M. UND EDER, R. 2003: Bestimmung von sortentypischen Aromastoffen in "Williams Christ"-Bränden und deren Destillationsverhalten *Mitt. Klbg.* 53: 103-112.

BRANDES, W. UND BAUMANN, R. 2018: Gaschromatographische Überprüfung von Gesamtstergehalt und

- Furfuralreaktion bei der Destillatanalytik Mitt.Klbg. 68: 82-96.
- CAA: Codex alimentarius austriacus. Kapitel B 23. Spirituosen. - Wien: Hollinek, 2003
- CHEN, E.C.H. 1978 : The Relative Contribution of Ehrlich and Biosynthetic Pathways to the Formation of Fusel Alcohols, Journal of the American Society of Brewing Chemists Vol.36: 39-43.
- EDEN, L. VAN NEDERVELDE, M., DRUKKER, N., BENVENESTY, A. AND DEBOURGH 2001: Involvement of branched-chain amino acid aminotransferases in the production of fusel alcohols during fermentation in yeast, Appl. Microbiol. Biotechnol. 55: 296-300.
- FAHRASMANE. L., PARFAIT, A. JOURET, C. AND GALZY, P. 1985: Production of Higher Alcohols and Short Chain Fatty Acids by Different Yeasts Used in Rum Fermentation J.Food.Sci 50: 1427-1430.
- FOLEY, W.M., SANFORD, G. E. AND MCKENNIS H. 1952: The Mechanism of the Reaction of Aniline with Furfural in the Presence of Acid. J.Am.Chem.Soc 74: 5489- 5491.
- GLATTHAR, J., SENN, T., AND PIEPER, H.J. 2001: Investigations on reducing the methanol content in distilled spirits made of Bartlett pears Dt. Lebensmittelrundschau 97 (6): 209-216.
- GÖLLES, A: Edelbrände; Erzeugung, Beurteilung, Verkostung. - Graz: Leopold Stocker Verlag, 1998
- GUAN, S. UND PIEPER, H.J. 1998: Untersuchungen über charakteristische Inhaltsstoffe in Destillatfraktionen aus Obstmaischen, die als Leitsubstanzen zur sicheren Erkennung von Nachläufen geeignet sind Dt. Lebensmittelrundschau 94 (11): 365-374.
- GUAN, S. 1999: Rohstoff, Maischebeschaffenheit sowie Filtration- Einflüsse auf die flüchtigen Inhaltsstoffe von Obstdestillaten Kleinbrennerei 11: 5-9.
- HAZELWOOD, L.A., DARAN, J.-M., VAN MARIS, A.J.A., PRONK, J.T. AND DICKINSON, J.R. 2008: The Ehrlich Pathway for Fusel Alcohol Production: a Century of Research on *Saccharomyces cerevisiae* Metabolism Appl. Environ. Microbiol. 74(8): 2259-2266.
- INNERHOFER, G. 2007: Blausäure und Ethylcarbam-Die Menge macht das Gift Bess.Obst (10-11): 12-15.
- 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, Journal Food Science 29: 730-734.
- JUNG, O. 2005: Analytische Kennzahlen-Hilfen bei der Beurteilung von Obstbränden Kleinbrennerei 6: 8-10.
- MISSELHORN, K. 1992: Zum Rohstoffnachweis bei Obstbränden aufgrund gaschromatographischer Meßwerte Die Branntweinwirtschaft 1.Märzheft: 74-78.
- POSTEL, W. UND ADAM, L. 1982: Gaschromatographische Charakterisierung und Beurteilung von Spirituosen Teil 1, Alkohol-Industrie 13: 287-289.
- SÄMANN, H., BAUMANN, R. UND VOGL, K. 2002: Methanolgehalte in Maischen und Destillaten im Blickpunkt, Bess.Obst (8): 18-23.
- TORIJA, M.J., BELTRAN, G., NOVO, M., POBLET, M, GUILLAMON, J.M., MAS, A. AND ROZES, N. 2003: Effect of fermentation temperature and *Saccharomyces* species on the cell fatty acid composition and presence of volatile compounds in wine, International Journal of Food Microbiology 85: 1

Eingelangt am 19. Mai 2020