

Ester-Furfural Endbericht



Ester-Furfural Endbericht

Impressum

Projektleiter: Walter Brandes

Alle Rechte vorbehalten.

Klosterneuburg, 2020. Stand: 30. März 2021

Inhalt

Zusammenfassung	5
Summary	6
Einleitung.....	7
Material und Methoden	8
Proben	8
Chemikalien und Lösungen	9
Messinstrumente	9
Probenvorbereitung (Wein)	10
Analytik.....	10
Ergebnisse.....	11
Handelsproben	11
Versuchsproben.....	13
Diskussion.....	15
Schlussfolgerungen	17
Tabellen.....	18
Literaturverzeichnis.....	23

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden 60 Apfel-, 61 Birnen-, 31 Marillen-, 50 Zwetschken-, 35 Kirschen-, 51 Quitten-, 9 Pfirsich- und 18 Kricherlbrände auf die Parameter Methanol, Ethylacetat, Höhere Alkohole, Fuselalkohole, Gesamtester, Benzaldehyd und Furfural untersucht. Während die Gehalte an Methanol, Ethylacetat, Höhere Alkohole, Fuselalkohole und Benzaldehyd bei den meisten Proben den gesetzlichen Vorgaben des CODEX B23 entsprachen, wurden die entsprechenden Vorgaben bezüglich Flüchtige Ester bei mehr als 70% und die von Furfural von mehr als 45% der Proben nicht erfüllt. Die Ergebnisse verschiedener Versuchsproben machen es wahrscheinlich, dass vor allem die größere Menge an abgetrennten Vor- und Nachlauf dafür verantwortlich ist. Ein geringerer Einfluss durch die Verwendung von Destillation unter vermindertem Druck ist ebenfalls sichtbar.

Summary

In this work, the contents of Methanol, Ethylacetate, Higher alcohols, Fusel alcohols, Volatile esters and Furfural were determined in 60 Apple-, 61 Pear-, 31 Apricot-, 50 Plum-, 35 Cherry-, 51 Quince- and 9 Peachbrandies. While in respect of methanol, ethylacetate, higher alcohols, fusel alcohols and benzaldehyde, most of the samples corresponds to the limits described in CODEX B23, the contents of volatile Esters and Furfural failed below the corresponding limits in case of more than 70% respectively 45% of the samples. Further investigations makes it probably that the distillation technology, especially the fractionation during this process is the main reason for this fact. The influence of the use of lower pressure during the distillation is also visible.

Einleitung

Die im CODEX B23 festgelegten analytischen Anforderungen an Obstdestillate dienen vor allem der Sicherstellung von Unverfälschtheit und Unbedenklichkeit. Daneben wird auch ein Mindestmaß an Qualität durch Verwendung entsprechender Rohware und sauberer Produktionsmethoden sichergestellt. Der Parameter Gesamtester hat ambivalenten Charakter. Einerseits sind Ester prägende Aromabestandteile fast aller Destillate, die bereits in der Rohware in teilweise hoher Konzentration vorhanden sind und daneben auch bei der Gärung und Lagerung gebildet werden. Andererseits ist vor allem der Ester Ethylacetat in hoher Konzentration ein Hinweis auf verdorbene Rohware bzw. schlechte Produktionsmethode. Dem entsprechend sind für den Parameter Gesamtester sowohl Mindest- als auch Höchstgehalte für die verschiedenen Obstbrände festgelegt und für Ethylacetat gibt es entsprechende Höchstwerte. Dagegen ist Furfural ein typischer Parameter für Unverfälschtheit. Furfural entsteht aus den nicht vergärbaren Pentosen der Obstmaischen unter Einfluss der vorhandenen Säuren besonders während des Erhitzens im Zuge der Destillation. Es ist daher ein ubiquitärer Bestandteil aller Obstdestillate und der CODEX fordert dem entsprechend einen Mindestgehalt der, historisch bedingt, in Form einer Farbreaktion überprüft wird. Wie von uns festgestellt wurde (Brandes et al 2018), beträgt der Gehalt für eine gesetzlich geforderte positive Farbreaktion etwa 1,5mg/l Furfural. Sowohl Gesamtestergehalt als auch Furfuralreaktion sind in Bezug auf den dafür erforderlichen Arbeitsaufwand sehr unbequeme Methoden, die Furfuralreaktion benötigt darüber hinaus den Einsatz von toxischen Chemikalien. Die Konsequenz daraus ist, dass diese beiden Parameter in der Praxis nur selten überprüft werden.

Wie von uns in einer früheren Arbeit festgestellt wurde (Brandes et al 2018), entspricht offenbar ein nicht unwesentlicher Teil der im Handel befindlichen Destillate nicht den gesetzlichen Anforderungen bezüglich beider Parameter. Das Ziel dieser Arbeit war die Erhebung eines Istzustandes durch Analyse einer repräsentativen Stichprobe und andererseits eine mögliche Ursachenerhebung bei entsprechenden Abweichungen.

Material und Methoden

Proben

Insgesamt wurden an Handelsware 60 Apfel-, 61 Birnen-, 31 Marillen-, 50 Zwetschken-, 35 Kirschen-, 51 Quitten- 8 Pfirsich- und 18 Kriecherbrände auf die Parameter Methanol, Ethylacetat, Höhere Alkohole, Fuselalkohole, Gesamtester und Furfural untersucht. Weiters wurden die oben genannten Untersuchungen bei folgenden Versuchsbränden durchgeführt:

1. Die aus einer Erdbeermaische gewonnenen Destillate beim Brennen in einer Gegenstromdestillationsanlage mit Dephlegmator und drei Böden. Die Destillation wurde bei Atmosphärendruck sowie bei 500mBar Unterdruck jeweils bei hoher und niedriger Verstärkung durchgeführt.
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 Nachlauf.
3. Der aus einer Marillenmaische durch Gegenstromdestillation unter Atmosphärendruck in der oben beschriebenen Anlage gewonnene Vor-, Mittel- und Nachlauf.
4. Der aus einer Marillenmaische durch Gegenstromdestillation unter Atmosphärendruck in der oben beschriebenen Anlage gewonnene Feinbrand. Dabei wurden das erste, zweite und letzte Drittel des Feinbrandes getrennt aufgefangen.
5. Die aus einer Apfelmaische gewonnenen in Gleichstrom- und Gegenstromverfahren gewonnen Feinbrände in der unter der Erdbeermaische beschriebenen Anlage. Bei der Gleichstromvariante wurden die Böden ausgeschaltet. Beide Versuche wurden sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei 500mBar Unterdruck durchgeführt.

Alle Versuche mit Ausnahme von Versuch 4 wurden mit 3 Wiederholungen durchgeführt und die Mittelwerte der Ergebnisse für die Interpretation verwendet.

Alle aus den Versuchen 1 bis 5 gewonnenen Destillate wurden vor der Analyse auf 40Vol% 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 BRD),

Natronlauge 0,1N Maßlösung (Fa. Roth Karlsruhe BRD)

Salzsäure 0,1N Maßlösung (Fa. Roth Karlsruhe BRD)

Furfural 99% (Fa. Sigma Aldrich St. Lois, USA)

Methanol 99,9% p.A. (Fa. Roth Karlsruhe BRD)

Ethylacetat 99,5% p.A. (Fa. Roth Karlsruhe BRD)

2-Methyl-1-propanol 99,5% p.A (Fa. Roth Karlsruhe BRD)

Isoamylalkohol 98,5% p.A. (Fa. Roth Karlsruhe BRD)

Benzaldehyd 99% p.A. (Fa. Sigma Aldrich St. Lois, USA)

Tetrahydrofuran 99,5% p.A. (Fa. Roth Karlsruhe BRD)

4-Methyl-2-pentanol 98% (Fa. Sigma Aldrich St. Lois, USA)

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

Messinstrumente

Alle Messungen mit Ausnahme der Gesamttester erfolgten auf einem Gaschromatographen 7820A mit automatischen Probengeber und Flammenionisationsdetektor (alles Fa. Agilent St. Lois USA).

Probenvorbereitung (Wein)

100ml Probe wurden in einen 500ml Rundkolben pipettiert und ca. 10ml Deionat zugegeben. Anschließend wurden ca. 80ml in einen 100ml Messkolben mit 5ml Deionat abdestilliert, auf 100ml mit Deionat aufgefüllt und gemischt. Furfural destilliert unter diesen Bedingungen zu ca. 95% über. Für die gaschromatographische Messung wurden 10ml Destillat mit 100µl Interner Standardlösung gemischt und anschließend analysiert. Die Bestimmung der Gesamtester erfolgte nach CODEX B23. Die Kalibration erfolgte mit entsprechenden Konzentrationen der bestimmten Substanzen in 40%igem Ethanol.

Analytik

Injektionsvolumen: 1µl

Splitverhältnis: 1:5

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

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

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

Ergebnisse

Handelsproben

Bei den Apfelproben erreichten lediglich 15,5% die gesetzlich vorgeschriebenen Mindestgehalte an Gesamtestern. Der prozentuelle Anteil des um Ethylacetat verminderten Estergehaltes 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 1,5mg/l Furfural auf. Bei den Methanolgehalten unterschritten 22 Proben den Mindestgehalt während nur 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. Eine Überschreitung war bei drei Proben vorhanden. Drei Proben erreichten nicht den entsprechen dem Mindestgehalt an Höheren Alkoholen. In allen anderen untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Birnenproben erreichten 47,5% die gesetzlich vorgeschriebenen Mindestgehalte an Gesamtestern. Der prozentuelle Anteil des um Ethylacetat verminderten Estergehaltes 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 1,5mg/l Furfural auf. Zwei Proben unterschritten den Mindestgehalt an Methanol wobei hier wie bei den Apfelproben Ausnahmeregelungen existieren. 9 Proben erreichten 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 77,4% 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 30,0% die gesetzlich vorgeschriebenen Gesamtesterwerte und immerhin 62,0% 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 11,4% den vorgeschriebenen Gesamtesterwert, aber 51,4% 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 25,4% den vorgeschriebenen Gesamtesterwert, aber 58,8% die entsprechenden Furfuralwerte. In allen zu beanstandenden Fällen handelte es sich dabei um Unterschreitungen. 11 Proben unterschritten den Mindestgehalt an Methanol wobei auch hier Ausnahmeregelungen existieren. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Kriecherlproben erfüllten nur 11,1% den vorgeschriebenen Gesamtesterwert, aber 77,8% die entsprechenden Furfuralwerte. In allen zu beanstandenden Fällen handelte es sich dabei um Unterschreitungen. Eine Probe erreichte nicht die erforderlichen Mindestgehalte an Höheren Alkoholen und Fuselalkoholen und eine weitere nicht den Mindestgehalt an Höheren Alkoholen. In allen anderen der untersuchten Kennzahlen entsprachen die Proben den gesetzlichen Vorgaben.

Bei den Pfirsichproben erfüllte nur eine Probe den vorgeschriebenen Gesamtesterwert, aber 8 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 fast die Hälfte der untersuchten Obstbrände weisen nicht die vom Codex B23 erforderlichen Mindestgehalte an Gesamtester und Furfural auf.
2. Bei den untersuchten Birnenbränden liegt der den gesetzlichen Vorgaben bezüglich Gesamtestergehalt 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.

Versuchsproben

Bei den Versuchsbränden wurden zum besseren Verständnis der Ergebnisse der Handelsware einheitlich die Ergebnisse für Gesamtester, Furfural, Methanol, Ethylacetat, Höhere Alkohole, Fuselalkohole und Benzaldehyd berücksichtigt. Die Ergebnisse sind (soweit Wiederholungen gemacht wurden) die entsprechenden Mittelwerte.

Bei den Erdbeerbränden (Tab.2) steigen mit zunehmendem Destillationsdruck die Gehalte an Gesamtester 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 Destillationsdruckes bei den Fraktionen von Versuch 2 (Tab.3). Der Ester-, Ethylacetat-, und Benzaldehydgehalt sinken mit steigendem Unterdruck wobei dieser Effekt im Vorlauf und dem 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 Gesamtestergehalt zeigt starken Vorlaufcharakter. Benzaldehyd und Methanol weisen 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, Ethylacetat 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 wieder (Tab.5) Sowohl Gesamtester als auch der prozentuelle Anteil an Ethylacetat in den Gesamtestern 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 Gesamtester und Ethylacetat. Bei Gegenstromdestillation unter Atmosphärendruck enthält der Feinbrand im Vergleich zur Unterdruckvariante etwas mehr Gesamtester 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 Gesamtester, Furfural, Ethylacetat und Benzaldehyd die Aussagekraft der Ergebnisse bezüglich dieser Parameter eingeschränkt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Gesamtestergehalt und hier vor allem Ethylacetat von allen hier untersuchten Analysendaten die größten Unterschiede in Bezug auf die hier untersuchten Einflussgrößen aufweist. Weniger stark ausgeprägt 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 abgetrennten Vor- und Nachlauf einen größeren Einfluss auf die Endgehalte bei Furfural und Gesamtestern 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 Gesamtester- und Furfuralgehalt, genügen aber überwiegend den übrigen Kriterien. Während aber bei den Kernobstbränden eine Unterschreitung des Gesamttergehaltes zulässig ist, wenn der um Ethylacetat verminderte Estergehalt mehr als 30% des Gesamttergehaltes beträgt, fehlt eine entsprechende Regelung bei den Steinobstbränden. Wie aus Tab.1 hervorgeht überschreitet der Gesamttermittelwert 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 kommen, neben sorgfältigerer Auswahl und Überprüfung 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 Gesamtter- 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 Gesamtter- und Furfuralwerte in der Handelsware verantwortlich ist. Damit ergibt sich die eigenartige Situation, dass das grundsätzlich begrüßenswerte Bestreben der Obstbrenner zu mehr Qualität (durch entsprechend großzügiges Abtrennen von Vor- und Nachlauf) beim Steinobst überwiegend zu Produkten führt, die den Kriterien des Codex bezüglich Gesamttergehalt nicht genügen und der Furfuralgehalt bei vielen Obstbränden zu gering ist. Damit übereinstimmend ist auch die deutlich höhere Zahl der Birnenbrände deren Gesamttergehalte den diesbezüglichen Vorgaben entsprechen. Ein bedeutender Teil des Birnenaromas wird von den Estern der verschiedenen Isomere der 2,4-Decadiensäure (Battaglia R. 1986, Brandes et al 2003, Jennings et al 1964, Postel et al 1982) repräsentiert und diese Verbindungen besitzen deutlich schwächer ausgeprägten Vorlaufcharakter. Die mit großzügiger Nachlaufabtrennung verbundenen geringen Furfuralgehalte sind dagegen bei den Kernobstbränden offenbar ein größeres Problem. Der in der Regel höhere Säuregehalt von Steinobst 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 gänzliche Streichung dieser beiden Kriterien als notwendig. Denkbar wäre z.B. bei den Mindestestergehalten 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.

Schlussfolgerungen

Nach den vorliegenden Ergebnissen erscheint es notwendig die gesetzlichen Vorgaben des CODEX B23 bezüglich Gesamtestergehalte und Furfuralreaktion gründlich zu überdenken. Diese entsprechen offenbar nicht mehr den gegenwärtigen Produktionsmethoden von Obstdestillaten und der Umstand, dass die gesetzlichen Vorgaben in der Praxis kaum überprüft werden ändert nichts an der grundsätzlichen Problematik. Eine diesbezügliche Lösung kann unserer Meinung nach nur entweder in einer Anpassung der entsprechenden Grenzwerte (wobei hier allerdings vorausgehende, umfangreiche Untersuchungen notwendig wären) oder in Ihrer gänzlichen Streichung erfolgen.

Tabellen

Tab.1: Ergebnisse der Handelsware in Bezug auf Gesamtester-, Ethylacetat- und Furfuralgehalt sowie Ihre Beurteilung entsprechend den gesetzlichen Vorgaben

Obstart	Probenzahl	Gesamtester- gehalt entsprechend	Gehalt Ester weniger Ethylacetat im Gesamtester- gehalt entsprechend	Furfuralgehalt entsprechend	Mittelwert Gesamtester 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	50	15	keine Regelung	30	110,4	58,2
Kirsche	35	4	keine Regelung	18	74,6	23,8
Quitte	51	13	keine Regelung	30	97,4	47,1
Kricherl	18	2	keine Regelung	14	67,8	29,2
Pfirsich	9	1	keine Regelung	8	67,8	29,2

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

	Furfural mg/l	Gesamtester mg/100ml r.A.	Ethylacetat mg/100ml r.A.	Höhere Alkohole mg/100ml r.A.	Fuselalkohole mg/100ml r.A.	Methanol mg/100ml r.A.	Gesamtester vermindert um Ethylacetat mg/100ml r.A.
N 100	0	35,7	7,7	794,6	839,5	1294,1	28,0
N 500	0,7	41,8	6,4	799,7	846,7	1130,7	35,4
N Atm	2,6	50,9	7,7	774,9	821,9	1097,5	43,2
H 100	0	35,9	7,0	750,5	794,9	1322,6	28,9
H 500	0,6	38,9	5,9	777,0	823,3	1235,5	33,0
H Atm	2,6	41,9	6,0	713,3	758,6	1120,7	35,9

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

	Gesamtester mg/100ml r.A.	Ethylacetat mg/100ml r.A.	Benzaldehyd mg/100ml r.A.	Gesamtester vermindert um Ethylacetat mg/100ml r.A.	Methanol mg/100ml r.A.	Höhere Alkohole mg/100ml r.A.	Fuselalkohole mg/100ml r.A.
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

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

	Furfural mg/l	Benzaldehyd mg/100ml r.A.	Gesamtester mg/100ml r.A.	Ethylacetat mg/100ml r.A.	Methanol mg/100ml r.A.	Höhere Alkohole mg/100ml r.A.	Fuselalkohole mg/100ml r.A.	Gesamtester vermindert um Ethylacetat mg/100ml r.A.
VL	0,5	>0,2	651,8	384,5	659,1	249,9	459,6	267,3
ML	0,5	>0,2	83,8	26,2	650,2	420,3	686,5	57,6
NL	3,5	>0,2	22,9	2,6	800,5	124,6	313,2	20,2

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

	Furfural mg/l	Benzaldehyd mg/100ml r.A.	Gesamtester mg/100ml r.A.	Ethylacetat mg/100ml r.A.	Methanol mg/100ml r.A.	Höhere Alkohole mg/100ml r.A.	Fuselalkohole mg/100ml r.A.	Gesamtester vermindert um Ethylacetat mg/100ml r.A.
VL	0,5	>0,2	651,8	384,5	659,1	249,9	459,6	267,3
ML	0,5	>0,2	83,8	26,2	650,2	420,3	686,5	57,6
NL	3,5	>0,2	22,9	2,6	800,5	124,6	313,2	20,2

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

	Methanol mg/100ml r.A.	Höhere Alkohole mg/100ml r.A.	Fuselalkohole mg/100ml r.A.	Furfural mg/l	Gesamttester mg/100ml r.A.	Ethylacetat mg/100ml r.A.	Benzaldehyd mg/100ml r.A.
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

Literaturverzeichnis

- BARDI, L., CRIVELLI, C. and MARZONA, M. 1998: Esterase activity and release of ethyl esters of medium-chain fatty acids by *Saccharomyces cerevisiae* during anaerobic growth, *Canadian Journal of Microbiology*. 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 Food Microbiology* 47: 133-140
- BATTAGLIA, R. 1986: Analytik und Beurteilung von Williamsbirnenbranntwein mit Hilfe chemometrischer Methoden, *Mitteilungen Gebiete Lebensmittel Hygiene*. 77: 14-22
- BRANDES, W., KARNER, M. und EDER, R. 2003: Bestimmung von sortentypischen Aromastoffen in "Williams Christ"-Bränden und deren Destillationsverhalten *Mitteilungen Klosterneuburg* 53: 103-112
- BRANDES, W. und BAUMANN, R. 2018: Gaschromatographische Überprüfung von Gesamttergerhalt
Furfuralreaktion bei der Destillatanalytik *Mitteilungen Klosterneuburg* 68: 82-96
- FOLEY, W.M., SANFORD, G. E. and MCKENNIS H. 1952: The Mechanism of the Reaction of Aniline with Furfural in the Presence of Acid. *Journal American Chemical Society*
74: 5489- 5491
- FREITAG, D. 2006: Buttersäure-eine Zumutung für die Nase, *Kleinbrennerei* 6: 8-9
- GUAN, S. und PIEPER, H.J. 1998: Untersuchungen über charakteristische Inhaltsstoffe in Destillatfraktion aus Obstmaischen, die als Leitsubstanzen zur sicheren Erkennung von Nachläufen geeignet sind , *Deutsche Lebensmittelrundschaue* 94(11): 365-374
- 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
- LAFON-LAFOURCADE, S., GENEIX, C. and RIBERAU-GAYON, P. 1984: Inhibition of Alcoholic Fermentation of Grape Must by Fatty Acids Produced by Yeasts and their Elimination by Yeast Ghosts, *Applied and Environmental Microbiology* Vol.47, 6:1246-1249
- POSTEL, W. und ADAM, L. 1982: Gaschromatographische Charakterisierung und Beurteilung von Spirituosen Teil 1, *Alkohol-Industrie* 13: 287-289
- SPONHOLZ, W.R., DITTRICH, H.H., HAAS, F. und WÜNSCH, B. 1981: Die Bildung von flüchtigen Fettsäuren durch *Saccharomyces*-Hefen während der Vergärung vom Traubenmost, *Zeitschrift Lebensmittel Untersuchung Forschung*, 173: 297-300
- 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: 127-136

