

Analyse von Aromastoffen in frischen Stachelbeeren (*Ribes uva-crispa* L.) mittels Headspace HRGC-MS

MARTIN POUR NIKFARDJAM^{1,*}, MARKUS KOPP^{1,2}, KATRIN HEMPFLING², KARL-HEINZ ENGEL²

¹ Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau (LVWO)
D- 74189 Weinsberg, Traubenplatz 5
E-Mail: Martin.PourN@lvwo.bwl.de

² Technische Universität München, Lehrstuhl für Allgemeine Lebensmitteltechnologie
D-85350 Freising-Weißenstephan, Maximus-von-Imhof-Forum 2

Die Aromaprofile von elf Stachelbeersorten wurden mittels Headspace HRGC-MS untersucht. Für die Sorten 'Achilles', 'Bekay' und 'Xenia' wurden die Veränderungen der Aromaspektren auch im Zuge der Reife analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass zwei Aromastoffe das Aromaprofil der Stachelbeeren entscheidend prägen: Die grüne Aromanote geht überwiegend auf (Z)-3-Hexenal zurück, während die fruchtig-esterige Note hauptsächlich durch Essigsäureethylester bedingt ist. Generell ist eine zeitliche Abnahme der grünen und eine konstante Zunahme der fruchtigen Aromanoten im Verlauf der Reifung zu verzeichnen. Sobald das Konzentrationsverhältnis aus (Z)-3-Hexenal und Essigsäureethylester unter den Wert von 1 fällt, weist die Frucht in der Sensorik einen ausgesprochenen Klebstoff-Ton auf.

Schlagwörter: Stachelbeere, Aromastoffe, Headspace, GC-MS, (Z)-3-Hexenal

*Analysis of aroma compounds in fresh gooseberry fruit (*Ribes uva-crispa* L.) by means of Headspace HRGC-MS. The aroma profiles of 11 gooseberry cultivars were analyzed by headspace HRGC-MS. The varieties 'Achilles', 'Bekay', and 'Xenia' were also investigated regarding changes in their flavor compositions during ripening. The results show that mainly two flavor compounds are responsible for the aroma profile of gooseberries: the green flavor is predominantly due to (Z)-3-hexenal, while the fruity estery smell is mainly imparted by ethyl acetate. During ripening a decrease in green flavors and a constant increase in fruity flavors can be observed. As soon as the ratio between (Z)-3-hexenal and ethyl acetate falls below 1, the fruit shows a pronounced off-flavor.*

Keywords: gooseberry, aroma compounds, headspace, GC-MS, (Z)-3-hexenal

*Analyse des substances aromatiques dans les groseilles à maquereau (*Ribes uva-crispa* L.) fraîches à l'aide de Headspace HRGC-MS. Les profils aromatiques d'onze variétés de groseilles à maquereau ont été examinés à l'aide de Headspace HRGC-MS. Pour les variétés 'Achilles', 'Bekay' et 'Xenia', les modifications des spectres aromatiques ont été analysées également au cours de la maturation. Les résultats font apparaître que deux substances aromatiques marquent de manière décisive le profil aromatique des groseilles à maquereau: la note aromatique verte est due en majorité au (Z)-3-hexénal, tandis que la note fruitée-estérique provient surtout de l'acétate d'éthyle. En général, on constate une diminution des notes aromatiques vertes au fil du temps et une augmentation constante des notes aromatiques fruitées au cours de la maturation. Dès que le rapport de concentration entre le (Z)-3-hexénal et l'acétate d'éthyle tombe au-dessous de la valeur 1, le fruit présente, dans l'appréciation sensorielle, une note de colle marquée.*

Mots clés : Groseille à maquereau, substances aromatiques, Headspace, GC-MS, (Z)-3-hexénal

Stachelbeeren (*Ribes uva crispa* L.) gehören zur Gattung der Johannisbeeren (*Ribes*) und wachsen, wie letztere, ebenfalls in Strauchform. Ihre Wildformen sind in den gemäßigten Klimazonen zu finden. Sie gedeihen in wärmeren Gegenden, wie Griechenland und Italien, aber nur in bergigen Regionen, was die

Kultivierung als Nutzpflanze in diesen Gebieten erschwert. Trotzdem wurden Stachelbeeren seit dem 16. Jahrhundert in Europa immer beliebter; bedingt durch die Bevorzugung kälterer Regionen hauptsächlich in Nord- und Mitteleuropa (BARNEY und HUMMER, 2005).

Die Züchtung neuer Sorten erreichte im 19. Jahrhundert ihren Höhepunkt vor allem in Großbritannien. Über die Jahre wurden etwa 400 neue Stachelbeersorten gezüchtet. Nach BARNEY und HUMMER (2005) sind bislang 4884 verschieden gefärbte Stachelbeersorten bekannt. Aus diesem Grund gestaltet sich die Herkunftsbestimmung der Wildform als äußerst schwierig, obwohl der Ursprung aufgrund der nach BARNEY (2000) angegebenen ausgeprägten Kälteresistenz von bis zu $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder mehr generell in Gebirgsregionen vermutet wird.

Obwohl sich Stachelbeeren einst großer Beliebtheit erfreuten, ging die weltweite Stachelbeerproduktion von 1980 bis 2000 deutlich zurück (FAO, 2011). Die Ursache für diesen Rückgang liegt hauptsächlich in den hohen Produktionskosten und in der Anfälligkeit gegenüber Stachelbeermehltau (*Sphaerotheca morsuvae*) begründet (BÖRNER, 2009). Stachelbeeren stellen darüber hinaus relativ hohe Ansprüche an den Standort. Zudem kann die Ernte aufgrund der Druckempfindlichkeit der Fruchtschale nicht, wie dies beispielsweise bei Weintrauben der Fall ist, automatisiert durchgeführt werden, sondern muss manuell erfolgen. Als nicht-klimakterische Früchte können Stachelbeeren nicht vor Erreichen der optimalen Reife geerntet werden, um die Ausreifung, wie etwa bei Äpfeln, im Lager durchzuführen.

Ein charakteristisches Merkmal der Früchte ist ihr Aroma. Allerdings gibt es über das Aromaspektrum von Stachelbeeren bis dato nur sehr wenige Studien. Die bisherigen Arbeiten befassten sich hauptsächlich mit der Identifizierung von natürlichen Vorstufen der Vitispirane in den Blättern der Stachelbeere und der Theaspirane in Stachelbeeren (HUMPF et al., 1992; WERKHOFF et al., 1991). Über das Aromaprofil der Früchte war bisher nur sehr wenig bekannt; erste umfassendere Untersuchungen wurden gerade abgeschlossen (HEMPFLING et al., 2013).

Zur Analyse der Aromastoffe bietet sich die Headspace-Technik an, da sie im Gegensatz zur Festphasenmikroextraktion (SPME) matrixfrei arbeitet und im Gegensatz zur vielfach verwendeten Vakuumdestillation eventuelle Diskriminierungen durch den Verzicht auf den Einsatz eines Extraktionsmittels vermeidet. Des Weiteren ist es möglich, die Probe im Headspace Sampler auf $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu temperieren, so dass die Verdampfungsvorgänge im menschlichen Mundraum nachgestellt werden können.

Ziel unserer Arbeiten war es, die Aromaprofile verschiedener Stachelbeersorten mittels Headspace GC-MS zum Zeitpunkt der Vollreife zu untersuchen.

Für die drei kommerziell wichtigsten Sorten ('Xenia', 'Achilles' und 'Bekay') wurden die Aromaprofile auch im Verlauf der Reife (unreif bis überreif) analysiert.

Material und Methoden

Stachelbeeren

Die Stachelbeeren stammten vom Staatlichen Obstgut Heuchlingen (Bad Friedrichshall), dem Lehr- und Beispielbetrieb Deutenkofen sowie dem Staudengarten der Hochschule Freising-Triesdorf. Bis zur Analyse wurden die Beeren bei $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ kühl gelagert, um etwaigen Abbauprozessen vorzubeugen. Die Beurteilung des Reifegrades erfolgte visuell (Farbe), durch Überprüfung der Festigkeit (Drucktest) sowie sensorisch. Insgesamt wurden elf Sorten analysiert. Die Sorten 'Achilles', 'Bekay' und 'Xenia' wurden zu sechs Zeitpunkten untersucht (unreif bis überreif). Die Sorten 'Crispa', 'Invicta', 'Tixia', 'Frühe Rote', 'Späte Spitze', 'Rote Eva', 'Rote Triumph' sowie 'Mucurines' wurden nur zum Zeitpunkt der Vollreife analysiert.

Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien waren von analytischer Reinheit und wurden direkt und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das verwendete doppelt-entmineralisierte Wasser entstammte einer Milli-Q Integral3 Anlage (Millipore, Dreieich, Deutschland). 1-Penten-3-on, 2-Pentanon, (E)-2-Butensäuremethylester, (E)-2-Pentalen, Butansäureethylester, (Z)-3-Hexenal, (Z)-3-Hexen-1-ol, (E)-2-Hexen-1-ol, 2-Heptanon, 1-Octen-3-ol, Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoesäuremethylester und Pentalen wurden von der Firma Frey und Lau GmbH (Henstedt-Ulzburg, Deutschland) bereitgestellt, 3-Pentanon, Essigsäuremethylester, Octansäuremethylester, (E,E)-2,4,-Hexadienal und Essigsäureisopropylester von der Fa. VWR (Darmstadt, Deutschland). Butansäuremethylester, 2,3,5-Trimethylfuran, Hexansäuremethylester und Hexansäureethylester sowie Essigsäureethylester wurden von der Fa. Aldrich (Steinheim, Deutschland) bezogen. Hexenal und (E)-2-Hexenal wurden von der Fa. Fluka (Steinheim, Deutschland) erworben. (E)-2-Butensäureethylester wurde von der Fa. SAFC (St. Louis, USA) gekauft.

Probenaufarbeitung

Zur Bestimmung der Aromastoffe wurden 100 g Stachelbeeren eingewogen und mittels eines Stabmixers über einen Zeitraum von 2,5 min zerkleinert. Von dieser Masse wurden 7 g in ein Headspace Vial abgewogen und mit einem PTFE/Butyl-Septum (ND20 walzblank, Fa. neoLab Migge, Heidelberg, Deutschland) verschlossen. Die Temperierung der Probe im Headspace Sampler des GC-MS fand 10 min nach Beginn des Zerkleinerungsprozesses statt.

GC-MS

Die GC-MS-Anlage bestand aus einem Turbomatrix 40 Trap Headspace Sampler, der an einen Clarus 600 Gaschromatographen und ein Clarus 600C Massenspektrometer angeschlossen war (Fa. PerkinElmer, Überlingen, Deutschland). Die Trennung der Aromastoffe erfolgte an einer Zebron ZB-624-Säule (Länge 29,5 m, ID 0,25 mm, Schichtdicke 1,40 µm; Fa. Phenomex, Aschaffenburg, Deutschland). Als Trägergas diente Helium (BIP-Qualität, Fa. Tyczka, Mannheim, Deutschland) mit 20 psi. Das Temperaturprogramm lautete wie folgt: 40 °C/5 min, 20 °C/min, 220 °C/5 min. Das Massenspektrometer zeichnete im EI⁺-Modus Massen zwischen 40 und 200 m/z über einen Zeitraum von 19 min auf.

Programm Headspace Sampler

Trap Timing: 1 cycle; 1 min pressurize; 1,2 min decay time. Temperature: needle 50 °C; transfer line 80 °C; oven 37 °C (60 min); trap high 280 °C, trap low 40 °C. Pressure: column 20 psi; desorb 20 psi; vial 25 psi; Adsorptionsmaterial Tenax (TA 60/80 mesh).

Identifizierung und Quantifizierung

Die Identifizierung der Substanzen erfolgte über die jeweiligen Massenspektren, die Quantifizierung über externe Kalibrierung.

Ergebnisse und Diskussion

In den 26 untersuchten Stachelbeerproben konnten insgesamt 27 flüchtige Verbindungen detektiert werden (Tab. 1). Um aus der Vielzahl der Ergebnisse eine sinnvolle Auswertung zu erhalten, wurden nur diejenigen Verbindungen in die Auswertung miteinbezo-

gen, deren Aromawert, d. h. das Verhältnis aus Konzentration und Geruchsschwellenwert, größer als 1 war. Hieraus ergab sich eine Auswahl von insgesamt 17 Aromastoffen (Tab. 2). Gleichzeitig wurden die Aromastoffe in drei Kategorien eingeteilt: 1) grüne, 2) fruchtige und 3) weitere Aromanoten.

Reifeverlauf 'Xenia'

Die Entwicklung der Aromastoffe in der Sorte 'Xenia' in Abhängigkeit vom Reifeverlauf ist in Tabelle 3 angegeben. Zu den ersten beiden Zeitpunkten dominierten die grünen Noten; erst mit Beginn der Reife kamen fruchtige Aromastoffe in größerer Zahl und Konzentration hinzu. Die grüne Note ist vornehmlich auf (Z)-3-Hexenal zurückzuführen. Die Zunahme der fruchtigen Noten ist durch die Verbindungen Butansäuremethyl- und -ethylester sowie Essigsäureethylester bedingt. Ihre Konzentrationen nahmen von Reifezeitpunkt Z3 bis Z6 um die Faktoren 24,1, 9,7 und 61,1 zu.

Reifeverlauf 'Achilles'

In der Sorte 'Achilles' herrschten zu Beginn nur grüne Noten vor (Tab. 4). Zum optimalen Reifezeitpunkt (Z4) dominierten hinsichtlich der Konzentrationen bereits die fruchtigen Noten, während die grünen Aromen mengenmäßig in den Hintergrund traten. Allerdings konnte das Aroma zu diesem Zeitpunkt noch als grün beschrieben werden, da Methylacetat im Vergleich zu (Z)-3-Hexenal trotz hoher Konzentration durch seine hohe Geruchsschwelle bedingt in den Hintergrund tritt. Zum Zeitpunkt Z5 war (Z)-3-Hexenal nicht mehr nachweisbar, und das Gesamtaroma der Frucht wurde vornehmlich von Estern dominiert. Dies bestätigte sich auch im Aromaeindruck, da fast nur noch die abstoßende klebstoffartige Note von Essigsäureethylester wahrnehmbar war. Diese intensivierte sich zum Zeitpunkt Z6 noch weiter, was sich auch in der Zunahme der Esterkonzentration widerspiegelte. Hinzu kamen leichte fermentierte Geruchsnoten, die vermutlich auf die Bildung von 2-Pentanon und 2-Heptanon zurückzuführen waren.

Reifeverlauf 'Bekay'

Im Verlauf der Reife gingen die anfangs sehr hohen Gehalte an grünen Noten zurück (Tab. 5). Vom Beginn der Messungen bis zum Zeitpunkt der Vollreife (Z4) nahmen diese um rund 42 % ab, während

Tab. 1: Chromatographische, sensorische und massenspektrometrische Daten der in Stachelbeeren identifizierten flüchtigen Verbindungen

Rt. [min]	Aromastoff	Aromaindruck [1]	Kategorie	qual. Masse (m/z)[2]	quant. Masse (m/z)[2]
2,68	Essigsäuremethylester	angenehm fruchtig, nach Lösungsmittel, esterig	fruchtig	59/74	43
4,65	Essigsäureethylester	etherisch, fruchtig, nach Brandy, nach Ananas, als Verdünnung: fruchtig, süß	fruchtig	61/70	43
6,07	Essigsäureisopropylester	intensiv fruchtig, verdünnt: süß, apfelartig	fruchtig	59/61	43
6,95	1-Penten-3-on	penetranter Geruch, stark senfartig, pfeffrig	würzig	56/83	55
7,01	2-Pentanon	nach Aceton, etherisch, süß, bananig, holzige Note	etherisch	71	43
7,10	Pentanal	beißender, strenger Geruch, fermentiert	fermentiert	41/58	44
7,14	3-Pentanon	etherisch, nach Aceton, Lösungsmittel	etherisch	86	57
7,39	Butansäuremethylester	apfelartig, etwas süß, fruchtig	fruchtig	59/74	43
8,22	(E)-2-Butensäuremethylester	sauer, karamellartig, fruchtig, würzig	fruchtig	59/85	69
8,39	(E)-2-Pentenal	stechend, grün, Apfel	grün	56	55
8,64	Butansäureethylester	fruchtiges Aroma mit Ananas-Unterton	fruchtig	60/73	71
8,69	2,3,5-Trimethylfuran	röstig, nach Karamell	röstig	67/95	110
8,83	Hexanal	fettig, grün, grasig, verdünnt: penetrantes, charakteristisches, fruchtiges Aroma	grün	45/56	44
8,88	(Z)-3-Hexenal	starkes grünes und blätterartiges Aroma	grün	55/69	41
9,36	(E)-2-Butensäureethylester	scharf, cognacartig	fermentiert	68/86	69
9,69	(Z)-3-Hexen-1-ol	grasig, grün	grün	53/82	82
9,79	(E)-2-Hexenal	fruchtig grün, mandelartig, apfel- u. pflaumenartig, nach grünen Blättern	grün	55/83	42
9,91	(E)-2-Hexen-1-ol	starker, fruchtig-grüner Geruch, süß	grün	44/67	57
10,07	2-Heptanon	fruchtig, scharf, Banane, Zimt, leicht scharf, käsige	fermentiert	41/58	43
10,25	Hexansäuremethylester	etherisch, fruchtig, an Ananas erinnernd	fruchtig	55/87	74
10,58	(E,E)-2,4-Hexadienal	süßes grünes Aroma, verdünnt zitrusartig	grün	53/65	81
11,01	Hexansäureethylester	stark fruchtiges Aroma, Ananas/Bananen-Note	fruchtig	60/71	88
11,06	1-Octen-3-ol	intensiv pilzartig, Champignon	pilzartig	55/72	57
11,14	Benzaldehyd	charakteristisch nach Bittermandel	Bittermandel	78/106	77
12,23	Acetophenon	süßes, stark medizinisches Aroma	medizinisch	51/78	105
12,32	Benzoesäuremethylester	phenolisch	phenolisch	50/77	105
12,32	Octansäuremethylester	starkes weinartiges, fruchtiges, an Orange erinnerndes Aroma	fruchtig	57/87	74

[1] Aromaindruck (nach Burdock, 2009); [2] zur Identifizierung und Quantifizierung verwendeten Fragmentmassen

Tab. 2: Gehalte, Geruchsschwellen und Aromawerte in Stachelbeeren identifizierter Aromastoffe

Aromastoff	Gehalt [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Schwellenwert [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Aromawert
(Z)-3-Hexenal	1045-97649	0,6 [2]	1742-162748
Essigsäureethylester	31-25681	5,0 [1]	6-5136
Butansäureethylester	9-2013	3,0 [2]	3-671
1-Octen-3-ol	13-376	0,9 [2]	15-417
Butansäuremethylester	12-10743	63,0 [2]	<1-171
(E)-2-Pentenal	37-100	1,5 [1]	25-67
(E)-2-Hexenal	937-4048	77,0 [2]	12-53
(Z)-3-Hexen-1-ol	144-1381	28,0 [2]	5-49
2-Heptanon	3-49	1,0 [1]	3-49
Hexansäureethylester	2-22	1,0 [2]	2-22
Essigsäuremethylester	271-26121	1500,0 [1]	<1-17
2-Pentanon	11-958	70,0 [1]	<1-14
Hexanal	8-49	4,0 [1]	2-12
(E)-2-Butensäuremethylester	15-1310	124,0 [2]	<1-11
(E,E)-2,4-Hexadienal	43-328	60,0 [1]	1-5
(E)-2-Butensäureethylester	2-241	253,0 [2]	<1-1
Hexansäuremethylester	3-69	63,0 [2]	<1-1

[1] Burdock, 2009; [2] Hempfling et al., 2013

Tab. 3: Gehalte (mg/kg) von Aromastoffen in Stachelbeeren der Sorte 'Xenia' in Abhängigkeit vom Reifeverlauf

Verbindung	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
<i>Fruchtige Noten</i>						
Essigsäuremethylester			0,29	5,1	8,9	10,2
Essigsäureethylester	0,03	0,03	0,07	3,2	2,2	4,0
Butansäuremethylester			0,30	4,27	5,3	7,1
(E)-2-Butensäuremethylester				0,20	0,38	0,37
Butansäureethylester			0,1	1,3	0,62	0,97
Hexansäureethylester				0,005	0,004	0,007
Hexansäuremethylester			0,005	0,02	0,03	0,04
<i>Grüne Noten</i>						
(Z)-3-Hexenal	21,7	20,0	18,8	17,9	10,1	10,8
(E)-2-Hexenal	1,6	1,7	1,7	2,0	1,8	1,8
(E)-2-Pentenal		0,05	0,05	0,06	0,06	0,05
(Z)-3-Hexen-1-ol	0,25	0,7	0,48	0,77	1,05	0,21
(E,E)-2,4-Hexadienal	0,16	0,13	0,14	0,16	0,11	0,11
<i>Weitere Noten</i>						
1-Octen-3-ol	0,13	0,16	0,11	0,08	0,02	0,01

Z1 bis Z3: noch unreif, zunehmende Reife

Z4: Vollreife

Z5: leicht überreif

Z6: deutlich überreif

Tab. 4: Gehalte (mg/kg) von Aromastoffen in Stachelbeeren der Sorte 'Achilles' in Abhängigkeit vom Reifeverlauf

Verbindung	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
<i>Fruchtige Noten</i>						
Essigsäuremethylester			3,7	10,2	26,1	19,7
Essigsäureethylester	0,06	0,06	0,08	0,04	8,7	12,0
Butansäuremethylester			0,17	0,25	1,8	2,0
(E)-2-Butensäuremethylester				0,03	0,64	0,72
Butansäureethylester			0,02	0,02	0,35	0,65
Hexansäureethylester					0,002	0,005
Hexansäuremethylester			0,007	0,008	0,014	0,020
<i>Grüne Noten</i>						
(Z)-3-Hexenal	18,1	15,7	7,9	1,9		
(E)-2-Hexenal	2,3	1,9	1,9	1,4	1,6	1,8
(E)-2-Pentalenal				0,06	0,06	0,04
(Z)-3-Hexen-1-ol	0,28	0,30	0,20	0,35		
(E,E)-2,4-Hexadienal				0,12	0,11	0,07
Hexanal	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02
<i>Weitere Noten</i>						
1-Octen-3-ol				0,12	0,11	0,10
2-Pentanon				0,03	0,23	0,22
2-Heptanon					0,004	0,005
(E)-2-Butensäureethylester				0,002	0,12	0,24

Z1 bis Z3: noch unreif, zunehmende Reife

Z4: Vollreife

Z5: leicht überreif

Z6: deutlich überreif

die fruchtigen Aromen im gleichen Zeitraum um das 18-fache zunahm. In der Folge trat zu den Zeitpunkten Z5 und Z6 die Klebstoffnote in der Sensorik derart penetrant in den Vordergrund, dass ein genussvolles Verkosten der Früchte nicht mehr möglich war.

Verhältnis (Z)-3-Hexenal/ Essigsäureethylester

(Z)-3-Hexenal und Essigsäureethylester stellen diejenigen Aromastoffe dar, die die höchsten Aromawerte aller untersuchten Substanzen aufwiesen (Tab. 2). Sie scheinen eine Schlüsselrolle bei der Sensorik der Stachelbeeren zu spielen. Die Bedeutung dieser Aromastoffe für die Sensorik der Beeren kann nachvollzogen werden, wenn man die Konzentrationsverhältnisse der beiden Verbindungen in Abhängigkeit vom Reifeverlauf betrachtet. Wie Abbildung 1 zeigt, dominiert zunächst deutlich (Z)-3-Hexenal, welches fast ausschließlich für die intensive grüne Note der unreifen

Beeren verantwortlich ist. Mit zunehmender Reife ändert sich das Verhältnis beider Verbindungen deutlich. Zum optimalen Reifezeitpunkt (Z4) steht bei 'Achilles' und 'Bekay' die grüne Note weiterhin im Vordergrund, während 'Xenia' in etwa nur noch sechsmal so viel (Z)-3-Hexenal wie Essigsäureethylester enthält. Diese Sorte präsentiert sich daher in der Sensorik zu diesem Zeitpunkt bereits deutlich fruchtiger. Danach fällt bei den Sorten 'Achilles' und 'Bekay' das Verhältnis beider Verbindungen zum Zeitpunkt Z5 unter 1. Die Konzentration an Essigsäureethylester überstieg somit diejenige von (Z)-3-Hexenal. Für die Sorte 'Xenia' blieb das Verhältnis beider Verbindungen über die drei Zeitpunkte hingegen nahezu konstant. Als Folge davon wies 'Xenia' auch zum Zeitpunkt der Überreife noch keinen nachteiligen Geruchseindruck auf, während die anderen beiden Sorten ab dem Zeitpunkt Z5 aufgrund der starken Klebstoffnote fast ungenießbar waren (Sensorik-Daten nicht gezeigt).

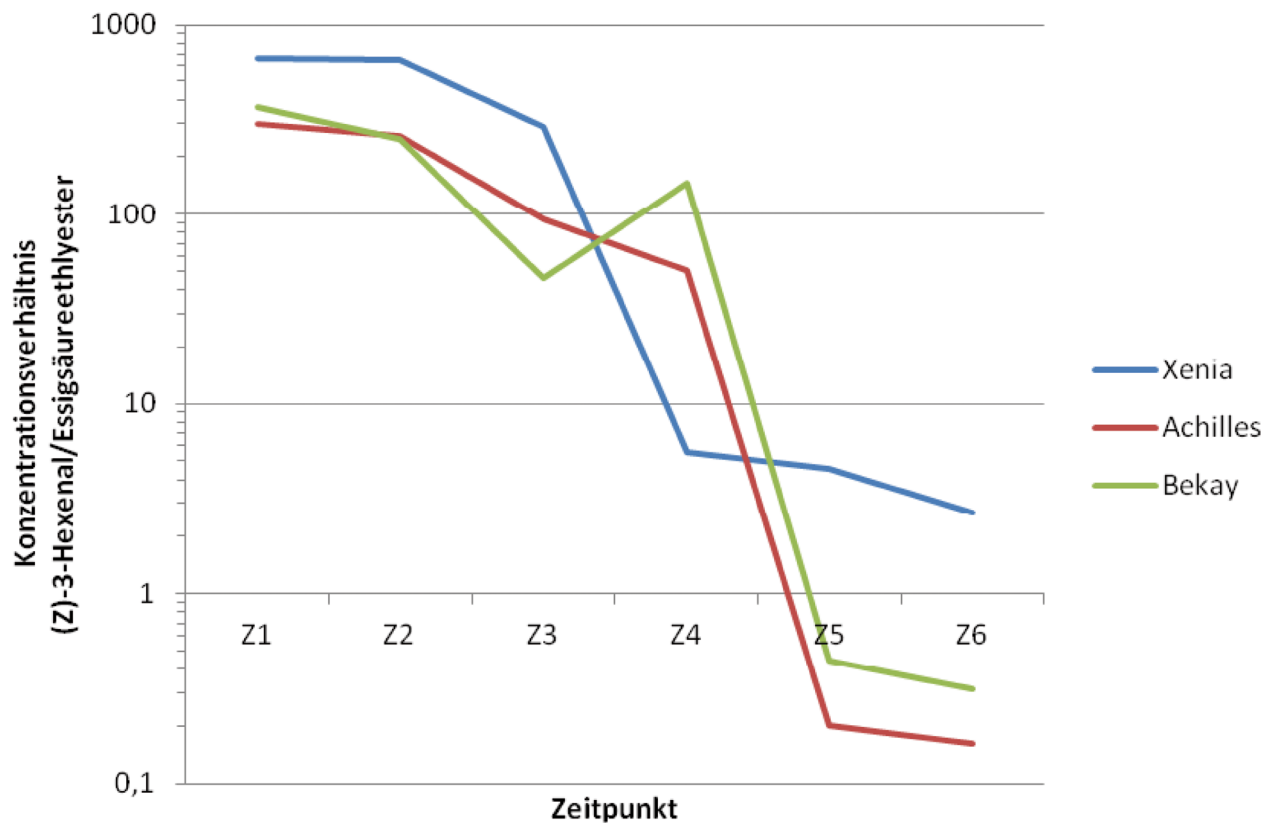


Abb. 1: Konzentrationsverhältnisse (Z)-3-Hexenal/Essigsäureethylester der Stachelbeersorten 'Achilles', 'Bekay' und 'Xenia' zu verschiedenen Reifezeitpunkten (Z4: reif; Z5: leicht überreif; Z6: deutlich überreif) in logarithmischer Skalierung (Z5 und Z6 für 'Achilles' und 'Bekay' zur Verdeutlichung extrapoliert)

Sonstige Sorten

Die Ergebnisse der Aromaanalyse der sonstigen Sorten zum Zeitpunkt der optimalen Reife einschließlich einer einfachen Sensorik sind in Tabelle 6 angegeben. In Bezug auf die Substanzen mit den höchsten Aromawerten, (Z)-3-Hexenal und Essigsäureethylester, fällt die Sorte 'Mucurines' durch extrem hohe Gehalte an (Z)-3-Hexenal und die Sorte 'Rote Eva' durch hohe Gehalte an Essigsäureethylester auf. In der Sensorik präsentierte sich die Sorte 'Mucurines' als sehr grün-grasig mit einer eindeutigen Pflaumennote. Während die grün-grasige Note auf die hohe Konzentration an (Z)-3-Hexenal zurückzuführen ist, ist die pflaumenartige Note vermutlich durch die hohen Gehalte an (Z)-3-Hexenol bedingt. Die Sorte 'Rote Eva' befand sich zum Zeitpunkt der Analyse offenbar bereits im Stadium der leichten Überreife, da sehr hohe Konzentrationen an Essigsäureethylester gemessen wurden und das weiter oben diskutierte Konzentrationsverhältnis

aus (Z)-3-Hexenal und Essigsäureethylester deutlich unter 1 lag.

Die Sorte 'Crispa' wurde als fruchtig-esterig empfunden, während 'Invicta' als grün eingestuft wurde. Bei 'Crispa' liegen die beiden Hauptaromastoffe im Verhältnis von fast 1 vor, während bei 'Invicta' die Aromastoffe (Z)-3- und (E)-2-Hexenal den Aromaeindruck bestimmen. Die Fruchtigkeit der Sorte 'Tixia' ist vermutlich auf die erhöhten Gehalte an Buttersäureester zurückzuführen, die ein eindeutig fruchtiges Aroma aufweisen. Die Sorte 'Frühe Rote' wurde als wenig aromatisch empfunden. Dies liegt in den geringen Gehalten an Aromastoffen mit fruchtiger Ausprägung begründet. Zwar enthält diese Sorte relativ hohe Gehalte an Essigsäuremethylester, dessen Aromaeindruck verflüchtigt sich jedoch relativ schnell, und die hohen Gehalte an (Z)-3-Hexenal sorgen für eine generelle Unreife. In etwa das gleiche Bild zeichnete sich bei der Sorte 'Späte Spitze' ab. Auch hier lag zwar rela-

Tab. 5: Gehalte (mg/kg) von Aromastoffen in Stachelbeeren der Sorte 'Bekay' in Abhängigkeit vom Reifeverlauf

Verbindung	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
<i>Fruchtige Noten</i>						
Essigsäuremethylester			4,8	10,3	24,1	20,6
Essigsäureethylester	0,07	0,07	0,35	0,01	4,3	3,4
Butansäuremethylester			0,29	2,4	10,7	7,0
(E)-2-Butensäuremethylester			0,02	0,27	1,3	1,3
Butansäureethylester			0,02	0,009	0,21	0,52
Hexansäureethylester					0,002	0,002
Hexansäuremethylester			0,01	0,02	0,04	0,03
<i>Grüne Noten</i>						
(Z)-3-Hexenal	25,7	17,6	16,3	14,4	1,9	1,1
(E)-2-Hexenal	2,5	1,8	3,1	1,6	2,3	1,2
(E)-2-Pentenal	0,06	0,05	0,1	0,04	0,04	
(Z)-3-Hexen-1-ol		0,26	0,71	0,53	0,14	
(E,E)-2,4-Hexadienal	0,11	0,11	0,13	0,11	0,04	
Hexanal	0,05	0,03	0,04	0,03	0,02	0,01
<i>Weitere Noten</i>						
1-Octen-3-ol	0,13	0,13	0,09	0,06	0,03	0,02
2-Pentanon				0,01	0,51	0,22
2-Heptanon					0,005	0,003

Z1 bis Z3: noch unreif, zunehmende Reife

Z4: Vollreife

Z5: leicht überreif

Z6: deutlich überreif

tiv viel Essigsäuremethylester vor, allerdings stand dieser Fruchtigkeit (Z)-3-Hexenal und (E)-2-Hexenal entgegen. Die Sorte 'Rote Triumph' war mit einem Fehlton belastet, der mit "ranzige Milch" beschrieben wurde. Dieses Fehlroma ist vermutlich auf die Verbindungen 2-Pentanon und 2-Heptanon zurückzuführen.

Als Frucht mit einer ausgewogenen Aromazusammensetzung konnte sich in dieser Untersuchung somit lediglich die Sorte 'Tixia' präsentieren.

Fazit

Die Ausbildung der reifen Stachelbeerfrucht und die damit verbundene optimale Ernteperiode sind auf ein sehr enges Zeitfenster reduziert. Innerhalb dieses Zeitfensters finden grüne und fruchtig-esterige Aromastoffe zu einem optimalen Verhältnis, wobei sich die zwei genannten Verbindungen als Hauptverantwortli-

che herauskristallisieren. Sobald dieses Verhältnis im Geschmack von eher grün nach vorwiegend fruchtig umschlägt, entsteht ein überreifer Aromaeindruck, der sich aufgrund der Klebstoffnote nachteilig auf die Genussqualität auswirkt. Die Ergebnisse bestätigen somit die Erfahrungen aus der Praxis, dass sich Stachelbeeren nur schwer zur optimalen Genussreife ernten und über einen längeren Zeitraum lagern lassen. Die Sorte 'Xenia' ist unter den kommerziell intensiver genutzten Sorten noch am besten geeignet, da ihr (Z)-3-Hexenal/Essigsäureethylester-Verhältnis auch über einen längeren Zeitraum nahezu konstant bleibt.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Frau ALEXANDRA RICHTER und Herrn Dr. FRANZ RUESS (LVWO Weinsberg) für die Bereitstellung der Stachelbeeren sowie wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Tab. 6: Gehalte an Aromastoffen (mg/kg) in verschiedenen Stachelbeersorten zum Zeitpunkt der Vollreife

Verbindung	Crispa	Invicta	Tixia	Frühe Rote	Späte Spitze	Rote Eva	Rote Triumph	Mucurines
Fruchtige Noten								
Essigsäuremethylester	7,7	0,27	7,0	7,5	9,8	10,2	3,5	4,4
Essigsäureethylester	8,6		5,0	0,3	2,4	25,7	3,5	2,0
Butansäuremethylester	1,8	0,2	8,2	1,6	1,1	0,1	5,0	3,3
(E)-2-Butensäuremethylester	0,2		0,3	0,04	0,1	0,02	0,1	0,3
Butansäureethylester	1,1		1,5		0,1	0,1	2,0	1,0
Hexansäureethylester	0,01		0,005			0,003	0,02	0,01
Hexansäuremethylester	0,02	0,003	0,03	0,02	0,02	0,003	0,07	0,03
Grüne Noten								
(Z)-3-Hexenal	9,3	24,4	12,7	22,0	8,7	1,4	3,6	97,7
(E)-2-Hexenal	3,2	2,8	3,1	2,4	4,1	1,8	0,9	3,2
(Z)-3-Hexen-1-ol	1,0	0,6	0,4	0,5	0,8	0,2	0,3	1,4
(E,E)-2,4-Hexadienal	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1			0,3
Weitere Noten								
1-Octen-3-ol	0,02	0,1	0,05	0,1	0,4			
2-Pentanon	0,05		0,03		0,07	0,04	0,05	1,0
2-Heptanon							0,02	0,05
(E)-2-Butensäureethylester	0,1		0,1		0,03	0,06	0,1	0,2
Sensorik	Fruchtig- esterartig	Grün	Fruchtig	Wenig Aroma	Sauer	Klebstoff	Ranzige Milch	Unreife Pflaume

Literatur

- BARNEY, D.L. 2000: Commercial Production of Currants and Gooseberries in the Inland Northwest and Intermountain West of the United States: Opportunities and Risks. Hort-Technology 10.
- BARNEY, D.L. und HUMMER, K.E. 2005: Currants, gooseberries, and jostaberries: A guide for growers, marketers, and researchers in North America. Taylor und Francis.
- BÖRNER, H. 2009: Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz. 8. Auflage – Springer, Heidelberg.
- BURDOCK, G.A. 2009: Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients. 6th Edition – CRC Press, Boca Raton.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), <http://faostat.fao.org> (last access January 14, 2011)
- HEMPFLING, K., FASTOWSKI, O., KOPP, M., POUR NIKFARDJAM, M., and ENGEL, K.-H. Analysis and sensory evaluation of gooseberry (*Ribes uva-crispa* L.) volatiles. J. Agric. Food Chem., 61 (26), 6240-6249 (2013)
- HUMPF, H.U., WINTOCH, H. und SCHREIER P. 1992: 3,4-Dihydroxy-7,8-dihydro- β -ionol- β -D-glucopyranoside. Natural precursor of isomeric vitispiranes from gooseberry (*Ribes uva-crispa* L.) and white beam (*Sorbus aria*) leaves. J. Agric. Food Chem. 40; 2060-2062.
- WERKHOFF, P., BRENNECKE, S., und BRETSCHNEIDER, W. 1991: Progress in the chiro-specific analysis of naturally occurring flavor and aroma compounds. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 13: 129–152.

Eingelangt am 20. Februar 2013