

AROMAPROFILE VON APFELSORTEN BEI GLEICHER UND UNTERSCHIEDLICHER BEWIRTSCHAFTUNG

WALTER BRANDES, REINHARD BAUMANN, LOTHAR WURM, MARTINA KIELER UND WOLFGANG PATZL

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

Zur Bestimmung der Aromaprofile einer Reihe von Apfelsorten wurden in zwei verschiedenen Jahren insgesamt 14 verschiedene Sorten sowohl aus integrierter als auch biologischer Produktion untersucht. Nach Bestimmung von 32 verschiedenen Aromastoffen in jeder Probe wurden die Ergebnisse mit statistischen Verfahren auf allfällige Unterschiede geprüft. Die Differenzierung der einzelnen Sorten mittels schrittweiser Hauptkomponentenanalyse ermöglicht in nahezu jedem Fall eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Proben, wobei jedoch auch zwischen den Jahrgängen einer Sorte teilweise beträchtliche Unterschiede gefunden wurden. Beim Vergleich zwischen den Sorten mit unterschiedlicher Bewirtschaftung konnte dagegen bei Betrachtung beider Erntejahre kein durchgängiger Unterschied gefunden werden. Die großen Streuungen der Ergebnisse der einzelnen Proben erschweren eine entsprechende Interpretation und weisen einmal mehr auf die Notwendigkeit der Gewinnung von repräsentativen Stichproben hin.

Schlagwörter: Aromaprofile, Apfelsorten, biologisch, integriert

Aroma profiles of apple cultivars under identical and different production management. A total of 14 different apple cultivars of both integrated and organic production were studied in two different years to determine their aroma profiles. After determination of 32 different aromas in each sample, the results were tested statistically for any differences. The differentiation of the individual cultivars by stepwise principal component analysis allows in almost all cases an unambiguous allocation of the individual samples, but some significant differences were found between the different harvest years of a specific cultivar. When comparing between cultivars under different production management, however, no consistent difference was found when considering both harvest years. The wide range of the results of the individual samples complicates an appropriate interpretation and once again indicate the necessity of obtaining representative random samples.

Keywords: aroma profiles, apple cultivars, organic production, integrated production

Biologisch produzierte Äpfel und sortenreine Apfelsäfte stellen ein wichtiges Marktsegment mit beträchtlichem Wachstumspotential dar. Für den Konsumenten sind bei der Entscheidung für biologische Produkte vor allem verminderte Belastung der Umwelt und gesundheitliche Aspekte von Bedeutung. Daneben wird vom Handel in vielen Fällen auch eine höhere sensorische Qualität der biologisch produzierten Produkte beworben. Die Überprüfung eines etwaigen Pestizidgehaltes im Produkt ist mittlerweile in weiten Bereichen Routine geworden und hat auch für die Überprüfung der Bewirtschaftungsform Bedeutung, während sensorische Unterschiede meist wesentlich schwieriger quantifizierbar sind. Die Authentizitätsüberprüfung sortenreiner Produkte ist ebenfalls mit größeren Problemen behaftet.

Unter den Frischobstarten nimmt der Apfel in gemäßigten Klimaten auf Grund seiner guten Transport- und Lagerfähigkeit schon lange eine dominante Stellung ein. Dementsprechend liegen über das Apfelaroma zahlreiche Arbeiten vor. Schwerpunkte stellen dabei sortenspezifische Unterschiede, Einfluss des Reifegrades und Veränderungen bei unterschiedlichen Lagerungsbedingungen dar. In den meisten Fällen wurden dabei Sorten mit größerem Marktanteil untersucht, während regionale Sorten nur sporadisch untersucht wurden (FRATERNALE et al., 2011). Untersuchungen über das Aroma biologisch produzierter Äpfel fehlen fast vollständig.

Grundsätzlich gestaltet sich die quantitative Aromaanalyse von Obst und insbesondere von Äpfeln als mit einer Reihe von Schwierigkeiten behaftet. Aromagehalte und -zusammensetzung sind in einem hohen Ausmaß vom Reifezustand abhängig (SAPERS, 1977; ECHEVERRIA et al., 2004a und b; MEHINAGIC et al., 2006), und die Lagerungsbedingungen sind ein weiterer modifizierender Einfluss (MATTHEIS und BUCHANAN, 1998; ALTISENT et al., 2008; PLOTTO und MCDANIEL, 2000), wobei das Ethylenmanagement eine wesentliche Rolle spielt (VIDRIH et al., 2011). Die Veränderungen sind bei verschiedenen Sorten dabei keineswegs gleich (BAI et al., 2002). Selbst die Analytik eines ganzen Apfels benötigt bereits einen beträchtlichen Zeit- und Materialaufwand (SONG et al., 1997) und wirft dennoch die Frage nach einer repräsentativen Probennahme auf, zumal die Kor-

relation zwischen Aromagehalt und nicht destruktiven Reifeparametern eher gering ist (SAPERS, 1977). In der Praxis wird häufig versucht, diese Probleme durch die Untersuchung des durch Pressung gewonnenen Saftes zu verringern, da hierbei größere Stichproben wesentlich einfacher homogenisierbar und messbar sind. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass es durch die Zerstörung des Zellverbandes zu einer Reihe von chemischen und enzymatischen Prozessen kommt (JENNISKENS et al., 1991; DETTWEILER et al., 1992) und dadurch das Fruchtsaftaroma deutlich vom Aroma der intakten Frucht abweicht (BOLENZ und GIERSCHNER, 1994). Auch die unterschiedliche Ablaufgeschwindigkeit des Saftes während der Pressung und die damit verbundene unterschiedliche Extraktion von Aromastoffen aus den festen Fruchtbestandteilen stellen eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle dar.

Längere Probenserien unter Verwendung automatischer Probengeber bedingen teilweise beträchtliche Standzeiten der einzelnen Proben vor der Messung, und die erwähnten chemischen und enzymatischen Prozesse laufen in aller Regel auch im verschlossenen Probefläschchen weiter. Gekühlte Probengeber können diese Problematik verringern.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Überprüfung einer möglichen Unterscheidung des Aromaprofils konventionell und biologisch bewirtschafteter Apfelsorten, wobei neben wichtigen Marktsorten auch eine Reihe am Markt kaum repräsentierter Sorten untersucht wurde.

MATERIAL UND METHODEN

PROBEN

Untersucht wurden in den Jahren 2011 und 2014 die Apfelsorten 'Cox Orange', 'Schafsnase', 'Goldparmäne', 'Ananas Renette', 'Gala Brookfield', 'Roter Berlepsch', 'Kronprinz Rudolf', 'Ilzer Rosenapfel', 'Kanada Renette', 'Maschanzker', 'Boskoop', 'Braeburn', 'Golden Delicious' und 'Idared'. Im Erntejahr 2014 standen aus Alternanzgründen von der Sorte 'Roter Berlepsch' keine Früchte zur Verfügung. Die Bewirtschaftung der Bäume und die Probennahme erfolgte nach WURM et al. (2014).

PROBENVORBEREITUNG

Von jeder Probe wurden je vier Früchte halbiert, vom Kerngehäuse befreit und anschließend mit einer Haushaltspresse entsaftet. Nach kurzer Wartezeit zur Separierung der Trubbestandteile und kleiner Luftblasen wurde aus der annähernd klaren Phase des Frischsaftes die Probe für die gaschromatographische Analyse entnommen.

ANALYTIK

Das komplex zusammengesetzte Apfelaroma erforderte für eine einwandfreie Quantifizierung der einzelnen Komponenten den Einsatz eines GC-MS-Systems. Die Extraktion und Anreicherung der Analyten erfolgte mittels Festphasenmikroextraktion (SPME). Die Vorteile dieser Technik wurden mehrfach beschrieben (ARTHUR et al., 1990; LOUCH et al., 1992) und mit Erfolg bei der Aromaanalyse angewendet (STEFFEN und PAWLISZYN, 1996).

5 ml Saft wurden in ein 20 ml-Vial mit 2 g NaCl pipettiert und nach Zugabe von 50 µl Internem Standard (13,6 mg/l 2-Nonanol in Ethanol p.A.) mit einem Teflonseptum verschlossen und für die GC-MS-Analyse verwendet.

Die Extraktion der Analyten erfolgte 30 min bei 35 °C in der Headspacephase mit einer 100 µm PDMS-Faser (Supelco, Bellefonte, PA 16823, USA). Anschließend wurde die Faser im Injektor des Gaschromatographen 5 min bei 250 °C desorbiert.

Gerät: 7890A Gaschromatograph mit 5975C MSD (beide: Agilent Technologies, Santa Clara, CA 95051, USA)
Autosampler: Combipal (CTC Analytics, Zwingen, Schweiz)

Trennsäule: ZB-5, 60 m Länge, 0,25 mm ID, Filmdicke 0,25 µm (Phenomenex, Aschaffenburg, BRD), Gasfluss 1,6 ml/min konstant

Injektion:

Splitless 3 min

Temperaturprogramm:

Initialtemperatur 40 °C, Haltezeit 3 min

Heizen mit 1 °C/min auf 55 °C, Haltezeit 0 min

Heizen mit 1,5 °C/min auf 110 °C, Haltezeit 0 min

Heizen mit 4 °C/min auf 170 °C, Haltezeit 0 min

Heizen 40 °C/min auf 250 °C, Haltezeit 5 min

Die Identifizierung erfolgte im Vergleich zu Referenzsubstanzen (Sigma Aldrich, St. Louis, MO 63103, USA; Merck, Darmstadt, BRD) an Hand von Retentionszeit und Massenspektrum. Für die Quantifizierung wurden definierte Mengen der einzelnen Substanzen in Ethanol p.A. gelöst und aus den so erhaltenen Lösungen durch Verdünnen mit deionisiertem Wasser je vier Standardlösungen der einzelnen Verbindungen hergestellt. Je 5 ml Standardlösung wurden wie oben beschrieben mittels SPME extrahiert. Die Kalibrationsgeraden wurden im SIM-Modus mit 2-Nonanol als Internem Standard unter Verwendung der folgenden Targetionen ermittelt:

| |
|---|
| 2-Nonanol m/z 69 |
| 2-Methylbutanol m/z 57 |
| 3-Methylbutanol m/z 55 |
| Hexanal m/z 56 |
| Trans-2-Hexenal m/z 55 |
| Hexanol m/z 56 |
| Trans-2-Hexenol m/z 57 |
| 1-Oktanol m/z 56 |
| Essigsäurepropylester m/z 43 |
| Essigsäurebutylester m/z 56 |
| Essigsäure-2-methylbutylester m/z 43 |
| Essigsäure-3-methylbutylester m/z 43 |
| Essigsäure-1-pentylester m/z 43 |
| Essigsäure-1-hexylester m/z 43 |
| Propansäure-1-propylester m/z |
| Propansäure-1-butylester m/z 56 |
| Propansäure-1-hexylester m/z 75 |
| 2-Methylpropansäureethylester m/z 43 |
| 2-Methylpropansäure-1-hexylester m/z 43 |
| Butansäureethylester m/z 71 |
| Butansäure-1-propylester m/z 71 |
| Butansäure-1-butylester m/z 71 |
| Butansäure-1-pentylester m/z 71 |
| 2-Methylbutansäuremethylester m/z 88 |
| 2-Methylbutansäureethylester m/z 115 |
| 2-Methylbutansäure-1-butylester m/z 57 |
| 2-Methylbutansäure-1-hexylester m/z 103 |
| Hexansäuremethylester m/z 74 |
| Hexansäureethylester m/z 88 |
| Hexansäure-1-butylester m/z 117 |
| Hexansäure-2-methylbutylester m/z 99 |
| Hexansäure-1-hexylester m/z 117 |
| Farnesen m/z 93 |

AUSWERTUNG

Aus den Ergebnissen der Bio- und IP-Varianten wurden mittels Hauptkomponentenanalyse zwei Faktoren extrahiert und die zugehörigen Faktorenwerte in einem Streudiagramm dargestellt. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Bewirtschaftungsform jeder Sorte wurden mittels einfaktorieller ANOVA auf Mittelwertsunterschiede geprüft.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

ERNTEJAHR 2011

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, streuen die Gehalte der ermittelten Verbindungen über einen großen Konzentrationsbereich. Bei den meisten Substanzen sind höhere Gehalte lediglich bei wenigen Sorten vorhanden.

Im Streudiagramm der Faktorwerte der 13 IP-produzierten Sorten (Abb. 1) sind trotz einiger Überschneidungen mehrere Cluster erkennbar. Besonders deutlich ist die enge Gruppierung von 'Schafsnase', 'Goldparmäne', 'Kronprinz Rudolf' und 'Boskoop'. Etwas lockerer ist die Assoziation von 'Kanada Renette' und 'Maschanzker', während die übrigen Sorten einerseits eine viel größere Streuung aufweisen, und andererseits weder einem eindeutigen Cluster zuordenbar noch eindeutig separiert sind. Bei Ausklammern eines „Ausreißers“ bei 'Gala Brookfield' sind noch 'Idared' und 'Golden Delicious' sowie 'Ilzer Rosenapfel', 'Cox Orange' und 'Gala Brookfield' zwei Gruppen zuordenbar. Die größte Distanz zu allen anderen Sorten ist bei den Sorten 'Braeburn' und, unter Nichtberücksichtigung des weit streuenden 'Roten Berlepsch', bei 'Ananas Renette' vorhanden, die bei den meisten Aromastoffen auffallend hohe Gehalte besitzt. Vor allem die relativ großen Konzentrationen der verschiedenen 2-Methylbutansäureester bewirken hier eine hohe Ladung auf Faktor 1, während bei 'Braeburn' vor allem Propansäurebutylester, Essigsäurepropylester und Essigsäure-2-Methylbutylester die Trennung bewirken. Bei 'Golden Delicious' und 'Idared' hingegen sind an der Separierung hauptsächlich Essigsäureester mit einer hohen Ladung auf Faktor 2 beteiligt.

Tab. 1: Konzentrationen der gaschromatographisch untersuchten Aromastoffe der IP-Varianten des Erntejahres 2011

| Substanz | Konzentration (µg/l) | | |
|-------------------------|----------------------|---------|--------|
| | Minimum | Maximum | Median |
| 2-Methylbutanol | 172 | 19945 | 4470 |
| 3-Methylbutanol | 3 | 81 | 16 |
| Hexanal | 16 | 1613 | 229 |
| Trans-2-Hexenal | 271 | 7443 | 2156 |
| Hexanol | 227 | 11716 | 2605 |
| Trans-2-Hexenol | n.n. | 62 | 6 |
| Octanol | n.n. | 126 | 4 |
| Propylacetat | n.n. | 541 | 18 |
| Butylacetat | 1 | 7818 | 81 |
| 2-Methylbutylacetat | n.n. | 4960 | 43 |
| 3-Methylbutylacetat | n.n. | 2 | n.n. |
| Pentylacetat | n.n. | 190 | 1 |
| Hexylacetat | n.n. | 1967 | 5 |
| Propylpropionat | n.n. | 147 | 3 |
| Butylpropionat | n.n. | 126 | 4 |
| Hexylpropionat | n.n. | 9 | 1 |
| Ethyl-2-Methylpropionat | n.n. | 15 | n.n. |
| Hexyl-2-Methylpropionat | n.n. | 1 | n.n. |
| Ethylbutanoat | n.n. | 2409 | 7 |
| Propylbutanoat | 1 | 181 | 15 |
| Butylbutanoat | 1 | 143 | 44 |
| Pentylbutanoat | n.n. | 6 | 1 |
| Methyl-2-Methylbutanoat | n.n. | 38 | 2 |
| Ethyl-2-Methylbutanoat | n.n. | 521 | 1 |
| Butyl-2-Methylbutanoat | 1 | 27 | 8 |
| Hexyl-2-Methylbutanoat | n.n. | 18 | 4 |
| Methylhexanoat | n.n. | 20 | n.n. |
| Ethylhexanoat | n.n. | 317 | n.n. |
| Butylhexanoat | n.n. | 5 | 2 |
| 2-Methylbutylhexanoat | n.n. | n.n. | n.n. |
| Hexylhexanoat | n.n. | 9 | 1 |
| α-Farnesene | 3 | 133 | 22 |

Das entsprechende Streudiagramm der 13 biologisch produzierten Sorten (Abb. 2) zeigt neben vielen Ähnlichkeiten einige Abweichungen im Vergleich zu den IP-produzierten Sorten. Der 'Ilzer Rosenapfel' erscheint als eigener Cluster deutlich von 'Cox Orange' und 'Gala Brookfield' getrennt. 'Kronprinz Rudolf' ist auf Grund seiner weiten Streuung nicht mehr eindeutig dem Cluster 'Schafsnase', 'Goldparmäne' und 'Boskoop' zuordenbar, und auch die Assoziation zwischen 'Kanada Renette' und 'Maschanzker' ist wesentlich lockerer.

Eine eindeutige Zuordnung von Sorten auf Grund des hier erstellten Aromaprofiles ist nach diesen Ergebnissen daher nur im Einzelfall und keineswegs generell möglich. Sind dagegen die zu unterscheidenden Sorten bekannt, ist unter Beschränkung der Hauptkomponentenanalyse auf diese Sorten in fast jedem Fall eine eindeutige Zugehörigkeitsbestimmung möglich. So sind

beispielsweise die in Abbildung 1 nicht zu unterscheidenden Sorten 'Goldparmäne' und 'Kronprinz Rudolf' unter den beschriebenen Voraussetzungen, wie Abbildung 3 zeigt, problemlos zu trennen.

Eine andere Möglichkeit der schrittweisen Zuordnung einer Probe geht von einem einzelnen Aromastoff aus. Beispielsweise trennen die Gehalte an Essigsäurebutylester die Sorten 'Braeburn', 'Cox Orange', 'Gala Brookfield', 'Golden Delicious', 'Idared' und 'Ilzer Rosenapfel' eindeutig von allen anderen Sorten (Abb. 4) ab. Die Hauptkomponentenanalyse dieser sechs Sorten trennt 'Braeburn' von einem Cluster bestehend aus 'Golden Delicious' und 'Idared' sowie einem weiteren mit den Sorten 'Cox Orange', 'Gala Brookfield' und 'Ilzer Rosenapfel' (Abb. 5). Nochmalige Hauptkomponentenanalyse der drei letztgenannten Sorten liefert eine eindeutige Trennung (Abb. 6). Nach dem gleichen Verfahren lassen sich auch 'Golden Delicious' und 'Idared' separieren (Abb. 7). Bei einigen Sorten ist nach diesem Verfahren eine Zuordnung schon nach dem ersten Schritt möglich. So trennt beispielsweise der Oktanolgehalt die Sorte 'Schafsnase' eindeutig von allen anderen Sorten ab, und

anhand des Essigsäure-2-methylbutylestergehaltes lässt sich 'Braeburn' zweifelsfrei separieren.

Wie aus den Unterschieden zwischen den Abbildungen 1 und 2 bereits vermutet werden konnte, waren zwischen den IP- und biologisch produzierten Varianten in fast allen Fällen signifikante Unterschiede in mindestens einem Aromastoffgehalt vorhanden (Tab. 2). Lediglich bei 'Braeburn' und 'Gala Brookfield' gab es bei keinem Aromastoff einen signifikanten Unterschied. Außer bei 'Kanada Renette' wies außerdem mindestens einer der zwischen den Varianten in unterschiedlicher Konzentration vorliegenden Aromastoffe einen Aromawert > 1 auf und lieferte damit einen sensorisch wahrnehmbaren Unterschied. Bei den übrigen Verbindungen ist aus Mangel an Schwellenwertdaten keine Aussage möglich. Die gemessenen Konzentrationen und strukturelle Ähnlichkeiten lassen jedoch auch hier in vielen Fällen einen sensorischen Beitrag vermuten. Da allerdings Schwellenwerte meist in sehr einfacher Matrix, häufig in wässrigen Lösungen, bestimmt werden, sind Aussagen über den Aromawert einzelner Verbindungen in Apfelsaft nur beschränkt möglich.

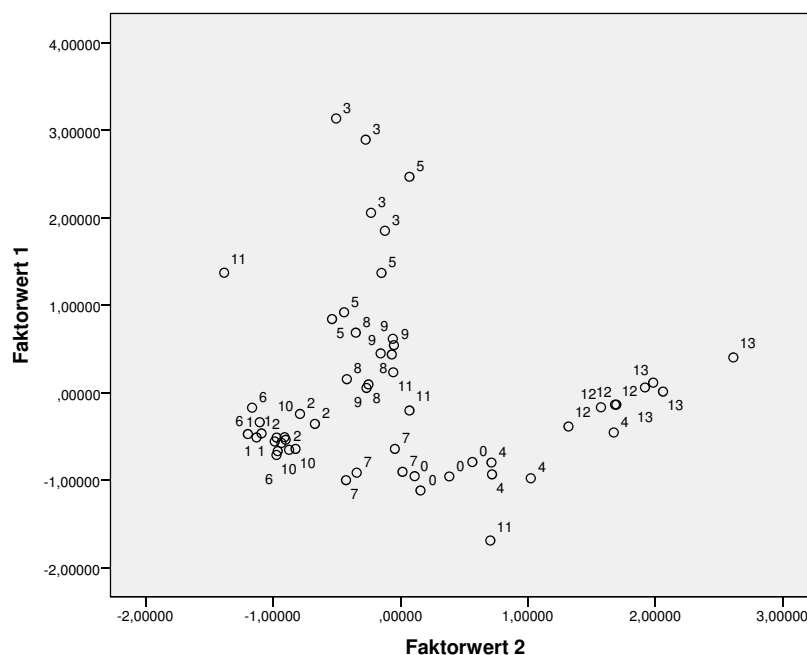


Abb.1: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der IP-Varianten des Erntejahres 2011

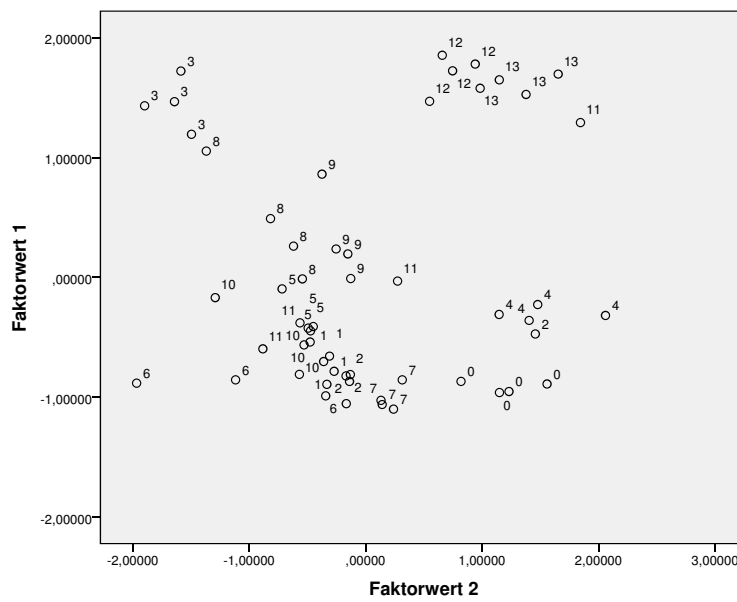


Abb.2: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der Bio-Varianten des Erntejahres 2011

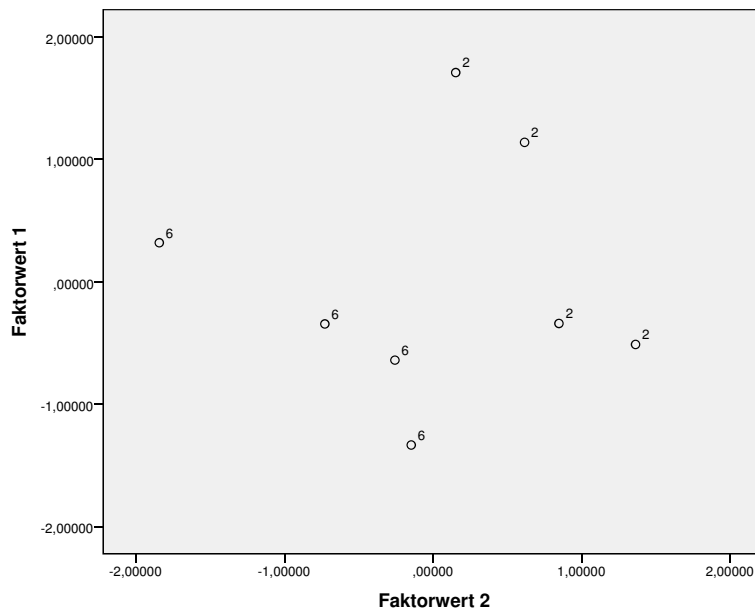


Abb.3: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der IP-Varianten von 'Goldparmäne' und 'Kronprinz Rudolf' des Erntejahres 2011

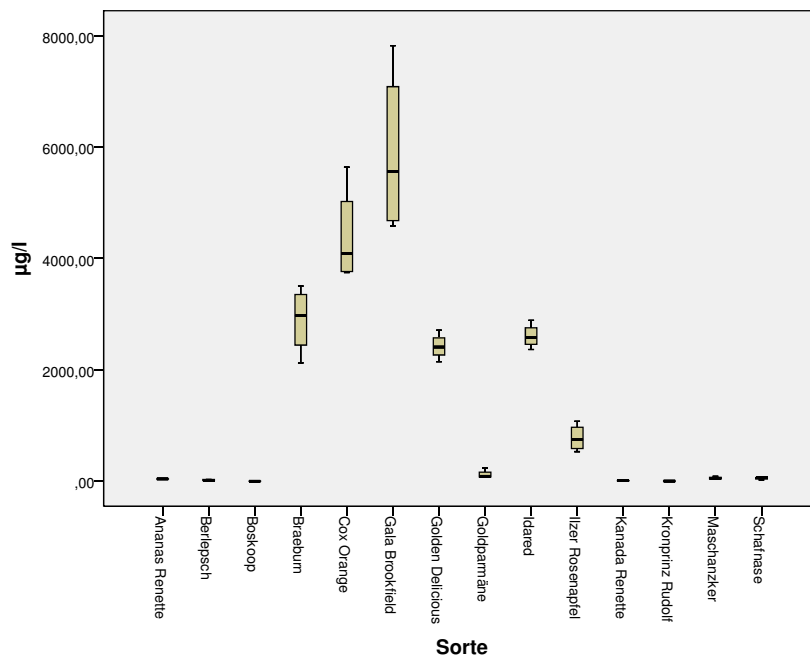


Abb.4: BoxPlot der Essigsäurebutylestergehalte der IP-Varianten des Erntejahres 2011

In den meisten Fällen wurden die höheren Konzentrationen dabei in den IP-produzierten Varianten gemessen. Das impliziert nicht notwendigerweise eine bessere Sensorik, da gerade bei Aromastoffen eine Vielzahl von Synergismen und Antagonismen bestehen und eine höhere Konzentration eines Aromastoffes nicht zwingend als angenehmer empfunden wird.

ERNTEJAHR 2014

Wie schon im Erntejahr 2011 waren auch 2014 die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen bei den verschiedenen Sorten stark unterschiedlich (Tab. 3). Die Gehalte waren verglichen mit 2011 in den meisten Fällen jedoch geringer.

Das Streudiagramm der IP-Sorten (Abb. 8) weicht von

dem des Erntejahres 2011 in vielen Punkten deutlich ab. Der Hauptcluster umfasst jetzt die Sorten 'Goldparmäne', 'Kronprinz Rudolf', 'Ilzer Rosenapfel', 'Kanada Renette', 'Boskoop', 'Braeburn' und 'Idared'. 'Schafsnase' und 'Maschanzker' sind zu diesem Cluster eng assoziiert, während die übrigen Sorten deutlich getrennt erscheinen. 'Ananas Renette' und 'Gala Brookfield' sind die einzigen von allen anderen Proben eindeutig unterscheidbaren Sorten, während 'Golden Delicious' und 'Cox Orange' bei Vernachlässigung des einen Ausreißers bei 'Ilzer Rosenapfel' zwar von den anderen Sorten deutlich getrennt, untereinander jedoch nicht unterscheidbar sind. Die Beschränkung der Hauptkomponentenanalyse auf ausgewählte Sorten ermöglicht wie im Erntejahr 2011 in nahezu jedem Fall eine eindeutige Zuordnung der Probe. Als Beispiel sei hier wieder das Sortenpaar 'Goldparmäne' und 'Kronprinz Rudolf' erwähnt, die sich in Abbildung 8 weitgehend überlagern,

in Abbildung 9 jedoch eindeutig getrennt sind. Wie schon im Jahr 2011 zeigt auch das Streudiagramm der Bio-Sorten 2014 (Abb. 10) im Vergleich zu den IP-Sorten neben vielen Gemeinsamkeiten einige Unterschiede. Generell ist die Trennung der Sorten durch die teilweise deutlich größere Streuung schlechter, so dass als eindeutig zuordenbare Sorte lediglich 'Ananas Renette' bleibt.

Der Vergleich der Aromastoffgehalte zwischen den IP- und den Bio-Varianten (Tab. 4) zeigt mit Ausnahme der Sorte 'Ilzer Rosenapfel' bei mindestens einem Aromastoff einen signifikanten Unterschied. In fast allen Sorten traten die Unterschiede jedoch in anderen Aromastoffen auf als im Jahr 2011, so dass ein Trend nicht ablesbar erscheint. Lediglich 2-Methylbutanol wurde bei den Sorten 'Kronprinz Rudolf', 'Golden Delicious' und 'Idared', Hexanol und Octanol bei den Sorten 'Boskoop' und 'Ida-

red' sowie Hexanal bei den Sorten 'Goldparmäne' und 'Idared' in Übereinstimmung mit 2011 in signifikant unterschiedlicher Menge gefunden. Bei 'Schafsnase', 'Ananas Renette', 'Gala Brookfield', 'Ilzer Rosenapfel', 'Maschanzker' und 'Braeburn' gab es zwischen den Jahren 2011 und 2014 keine einzige Übereinstimmung. Die jeweils höheren Aromastoffkonzentrationen wurden dabei sowohl in den Bio- als auch in den IP-Varianten gefunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit den hier bestimmten Aromastoffen eine Sortendifferenzierung der hier untersuchten Äpfel grundsätzlich durch stufenweise Differenzierung möglich erscheint. Auf Grund der teilweise starken Unterschiede zwischen den beiden Erntejahren ist allerdings eine „Nachkalibrierung“ des statistischen Modells im entsprechenden Erntejahr ratsam. So sind beispielsweise im Erntejahr 2011 aus-

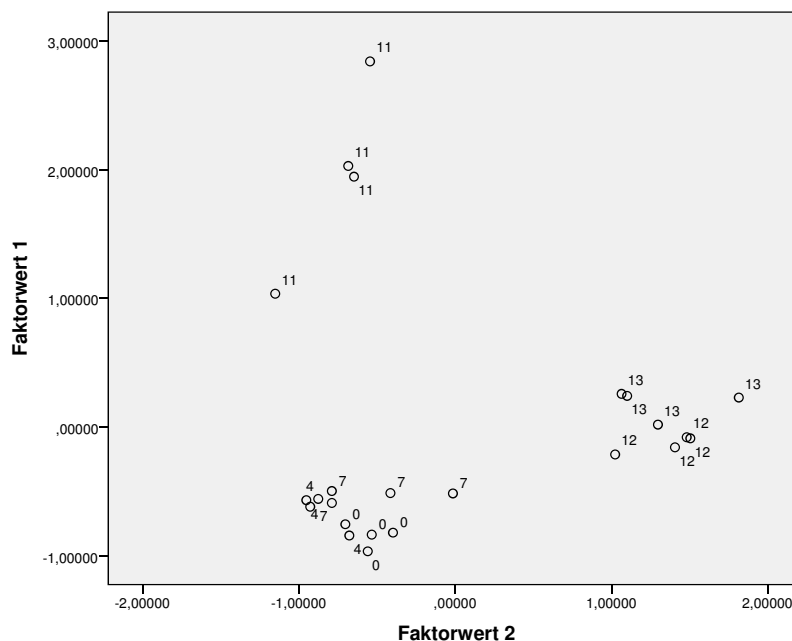


Abb.5: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der IP-Varianten 'Braeburn', 'Cox Orange', 'Gala Brookfield', 'Golden Delicious', 'Idared' und 'Ilzer Rosenapfel' des Erntejahres 2011

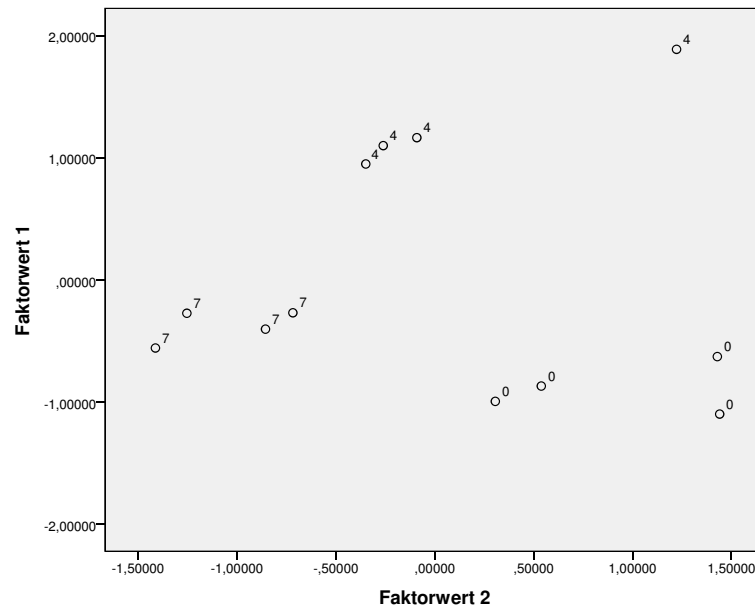


Abb.6: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der IP-Varianten 'Cox Orange', 'Gala Brookfield' und 'Ilzer Rosenapfel' des Erntejahres 2011

schließlich durch die Gehalte an Butansäureethylester die Sorten 'Ananas Renette', 'Roter Berlepsch', 'Boskoop', 'Kanada Renette' und 'Kronprinz Rudolf' von den anderen Sorten unterscheidbar (Abb. 11), während im Erntejahr 2014 'Kronprinz Rudolf' nur undeutlich und 'Kanada Renette' nicht mehr eindeutig unterscheidbar sind (Abb. 12).

Das Interesse an Sortenüberprüfbarkeit ist grundsätzlich vor allem bei Apfelsaft gegeben, während sich die Früchte anhand morphologischer Merkmale in der Regel relativ eindeutig zuordnen lassen. Bei der Beurteilung von Saft sind allerdings eine Reihe von weiteren Einfluss-

faktoren, wie Lagerung und Pasteurisation, zu berücksichtigen und durch entsprechende Untersuchungen zu evaluieren.

Ein eindeutiger Unterschied im Aromaprofil von Äpfeln aus IP- und Bio-Produktion konnte bei dieser Untersuchung nicht gefunden werden. Die diesbezüglichen Ergebnisse lassen eher zufällige Faktoren als Ursache für die gefundenen Unterschiede vermuten. Die großen Streuungen der Gehalte bei den einzelnen Proben, wie in Tabelle 5 beispielhaft dargestellt, weisen einmal mehr auf das grundsätzlich vorhandene Problem der Gewinnung von repräsentativen Stichproben bei Untersuchungen dieser Art hin.

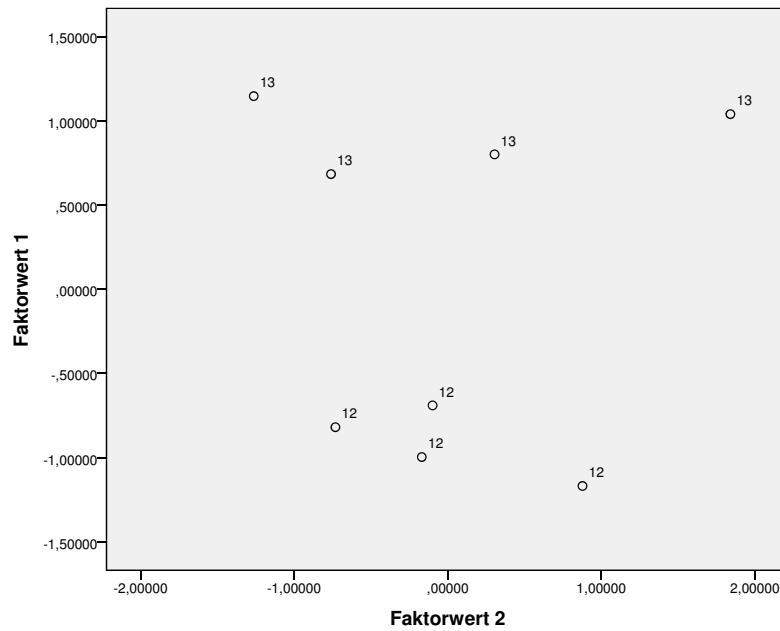


Abb.7: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der IP-Varianten 'Golden Delicious' und 'Idared' des Erntejahres 2011

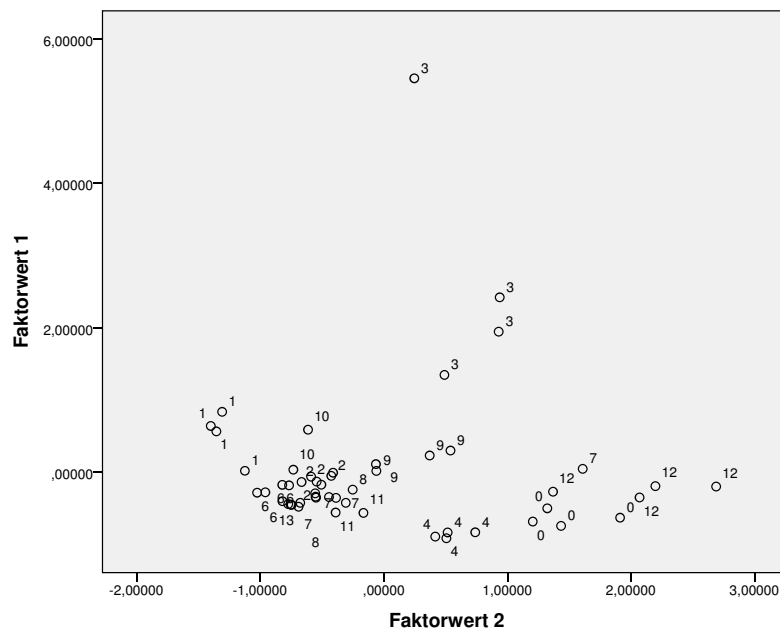


Abb.8: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der IP-Varianten des Erntejahres 2014

Tab. 2: Vergleich der Konzentrationen an Aromastoffen zwischen den IP- und Bio-Varianten des Erntejahres 2011 (grauer Hintergrund: Aromawert der betreffenden Substanz < 1; x: signifikanter Unterschied bei Signifikanzniveau 0,95)

| Substanz | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|
| 2-Methylbutanol | | x | x | | | x | x | | | x | | | x | x |
| 3-Methylbutanol | x | | x | | | x | x | | | | | | | |
| Hexanal | | | x | | | | | | | | x | | | |
| Trans-2-Hexenal | | | | | | | | | | | | | x | |
| Hexanol | | x | x | x | | x | | | | | x | | | x |
| Trans-2-Hexenol | | | | | | | | | | x | | | x | |
| Octanol | | | | x | | x | | | | | x | | | x |
| Propylacetat | x | x | | | | | x | x | | | x | | | x |
| Butylacetat | | x | | | | | | | | | x | | | |
| 2-Methylbutylacetat | | | | x | | | x | x | | | | | | x |
| 3-Methylbutylacetat | | | | | | | | x | | x | | | | |
| Pentylacetat | | x | | x | | | | | | | x | | | |
| Hexylacetat | | x | | | | | | | | | | | | |
| Propylpropionat | | | | | | x | | x | | | x | | | x |
| Butylpropionat | x | x | | | | | | | | | | | | |
| Hexylpropionat | | | | | | | | | | | x | | | |
| Ethyl-2-Methylpropionat | | | | x | | x | | | | | | | | x |
| Hexyl-2-Methylpropionat | | | | | | | | | | | | | | x |
| Ethylbutanoat | x | x | | x | | x | | | | | | | | |
| Propylbutanoat | x | | | | | x | | | | | | | | x |
| Butylbutanoat | | x | | | | x | | | | | | | | |
| Pentylbutanoat | | | | | | x | | | | | | | | |
| Methyl-2-Methylbutanoat | | | | x | | x | | x | | | | | | x |
| Ethyl-2-Methylbutanoat | | | | x | | x | | | | | | | | |
| Butyl-2-Methylbutanoat | x | | | | | x | | x | | | | | x | |
| Hexyl-2-Methylbutanoat | | | | | | x | | | | | | | x | |
| Methylhexanoat | | | | x | | x | | x | x | | | | | x |
| Ethylhexanoat | x | | | x | | x | | x | | | | | | |
| Butylhexanoat | | | | x | | x | | | | | | | | |
| 2-Methylbutylhexanoat | | | | | | x | | | | | | | | x |
| Hexylhexanoat | x | | | x | | | | | | | x | | | |
| α -Farnesene | x | | | | | | | | | | | | | |

0: Cox Orange; 1: Schafsnase; 2: Goldparmäne; 3: Ananas Renette; 4: Gala Brookfield; 5: Roter Berlepsch; 6: Kronprinz Rudolf; 7: Ilzer Rosenapfel; 8: Kanada Renette; 9: Maschanzker; 10: Boskoop; 11: Braeburn; 12: Golden Delicious; 13: Idared

Tab. 3: Konzentration der gaschromatographisch untersuchten Aromastoffe der IP-Varianten des Erntejahres 2014

| Substanz | Konzentration ($\mu\text{g/l}$) | | |
|-------------------------|-----------------------------------|---------|--------|
| | Minimum | Maximum | Median |
| 2-Methylbutanol | 18 | 10997 | 814 |
| 3-Methylbutanol | 3 | 17 | 1 |
| Hexanal | 58 | 1198 | 323 |
| Trans-2-Hexenal | 684 | 26481 | 4706 |
| Hexanol | 83 | 5839 | 630 |
| Trans-2-Hexenol | n.n. | 95 | 3 |
| Octanol | n.n. | 60 | 1 |
| Propylacetat | n.n. | 7 | 324 |
| Butylacetat | n.n. | 11204 | n.n. |
| 2-Methylbutylacetat | n.n. | 1626 | 69 |
| 3-Methylbutylacetat | n.n. | 928 | n.n. |
| Pentylacetat | n.n. | 160 | 2 |
| Hexylacetat | n.n. | 3813 | n.n. |
| Propylpropionat | n.n. | 5 | n.n. |
| Butylpropionat | n.n. | 34 | 1 |
| Hexylpropionat | n.n. | 4 | n.n. |
| Ethyl-2-Methylpropionat | n.n. | 7 | n.n. |
| Hexyl-2-Methylpropionat | n.n. | 2 | n.n. |
| Ethylbutanoat | n.n. | 1585 | n.n. |
| Propylbutanoat | n.n. | 96 | 1 |
| Butylbutanoat | 10 | 106 | 43 |
| Pentylbutanoat | n.n. | n.n. | n.n. |
| Methyl-2-Methylbutanoat | n.n. | 2 | n.n. |
| Ethyl-2-Methylbutanoat | n.n. | 87 | n.n. |
| Butyl-2-Methylbutanoat | n.n. | 15 | 1 |
| Hexyl-2-Methylbutanoat | n.n. | 8 | n.n. |
| Methylhexanoat | n.n. | 5 | n.n. |
| Ethylhexanoat | n.n. | 313 | n.n. |
| Butylhexanoat | n.n. | 3 | n.n. |
| 2-Methylbutylhexanoat | n.n. | n.n. | n.n. |
| Hexylhexanoat | n.n. | 2 | n.n. |
| α -Farnesene | n.n. | 10 | 1 |

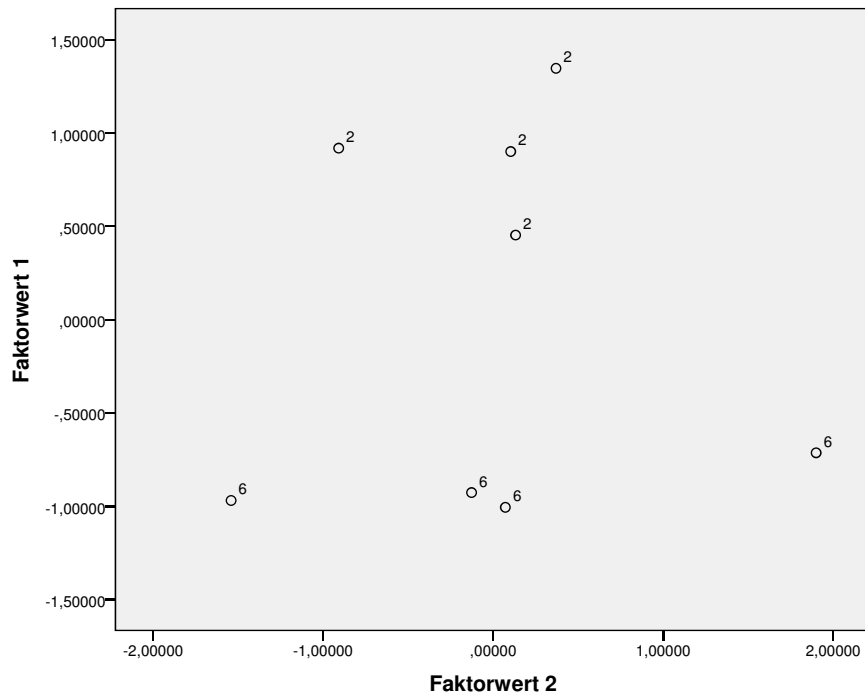


Abb.9: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der IP-Varianten von 'Goldparmäne' und 'Kronprinz Rudolf' des Erntejahres 2014

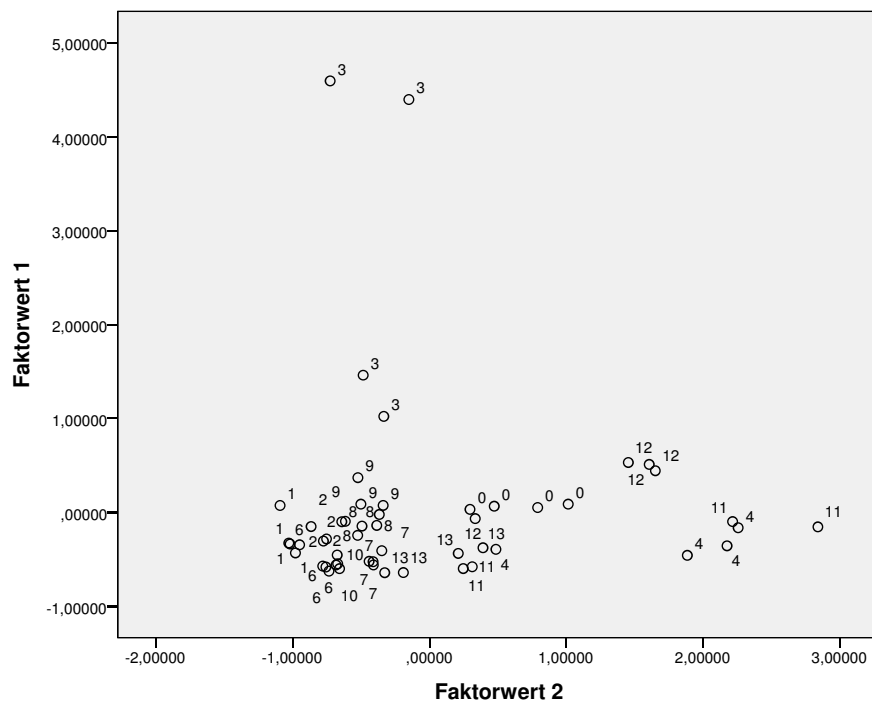


Abb.10: Streudiagramm der beiden Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse der Bio-Varianten des Erntejahres 2014

Tab. 4: Vergleich der Konzentrationen an Aromastoffen zwischen den IP- und Bio-Varianten des Erntejahres 2014 (grauer Hintergrund: Aromawert der betreffenden Substanz < 1; x: signifikanter Unterschied bei Signifikanzniveau 0,95)

| Substanz | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|
| 2-Methylbutanol | | | | | x | x | | x | | x | | x | x |
| 3-Methylbutanol | | | | | x | | | | | x | | | |
| Hexanal | | | x | | x | | | | x | x | | | |
| Trans-2-Hexenal | | | | | x | | | | x | x | | | |
| Hexanol | | | | | x | | | | | x | | x | |
| Trans-2-Hexenol | | | | | | | | | | | | x | x |
| Octanol | | | | | | | | | | x | | | |
| Propylacetat | x | | | | x | | | | | | x | x | x |
| Butylacetat | | | | | x | x | | x | | x | | | |
| 2-Methylbutylacetat | | | | | | | | x | | | x | x | x |
| 3-Methylbutylacetat | | | | | | | | x | | | | | |
| Pentylacetat | | | | | | | | | | x | | | |
| Hexylacetat | | | | x | | x | | | x | | | | |
| Propylpropionat | | | | | | x | | x | | | x | x | |
| Butylpropionat | | | | | | x | | x | | x | | | |
| Hexylpropionat | | | | | | | | x | | x | | | |
| Ethyl-2-Methylpropionat | | | | | x | | | | | | x | | |
| Hexyl-2-Methylpropionat | x | | | x | | | | | | x | | | |
| Ethylbutanoat | | | | | | | | x | | | | | |
| Propylbutanoat | | | | | | | | | | | | | |
| Butylbutanoat | | | | | | x | | x | | | | x | |
| Pentylbutanoat | | x | | | | | | | | | | | |
| Methyl-2-Methylbutanoat | | | | | | | | | | x | | | |
| Ethyl-2-Methylbutanoat | | | | | | | | | | | x | | |
| Butyl-2-Methylbutanoat | | | | | | | | x | | x | | | |
| Hexyl-2-Methylbutanoat | x | | | | | | | x | | x | | | |
| Methylhexanoat | | | | | | | | x | | x | | | |
| Ethylhexanoat | | | | | | | | x | | | | | |
| Butylhexanoat | | | | | | | | x | | | | | |
| 2-Methylbutylhexanoat | | | | | | | | | | | | | |
| Hexylhexanoat | | | | | | | | x | | | | | |
| α -Farnesene | | | x | x | | | | | | x | | | |

0: Cox Orange; 1: Schafsnase; 2: Goldparmäne; 3: Ananas Renette; 4: Gala Brookfield; 5: Roter Berlepsch; 6: Kronprinz Rudolf; 7: Ilzer Rosenapfel; 8: Kanada Renette; 9: Maschanzker; 10: Boskoop; 11: Braeburn; 12: Golden Delicious; 13: Idared

Tab. 5: Mittelwert und Standardabweichung ausgewählter Aromastoffe der Sorte 'Cox Orange' des Erntejahres 2011

| Substanz | Mini- mum | Maxi- mum | Mittel- wert | Standard- abweichung |
|---------------------|--------------|--------------|-----------------|-------------------------|
| 2-Methylbutanol | 173 | 276 | 226 | 43 |
| 3-Methylbutanol | 11 | 15 | 13 | 2 |
| Hexanal | 71 | 478 | 204 | 185 |
| Trans-2-Hexenal | 733 | 5780 | 2573 | 2235 |
| Hexanol | 1313 | 1957 | 1713 | 284 |
| Trans-2-Hexenol | n.n | 33 | 11 | 15 |
| Propylacetat | 47 | 64 | 53 | 7 |
| Butylacetat | 3746 | 5639 | 4393 | 883 |
| 2-Methylbutylacetat | 134 | 181 | 158 | 23 |
| Pentylacetat | 103 | 136 | 116 | 14 |
| Hexylacetat | 912 | 1250 | 1104 | 144 |
| Butylbutanoat | 43 | 77 | 57 | 15 |
| α -Farnesene | 9 | 35 | 23 | 11 |

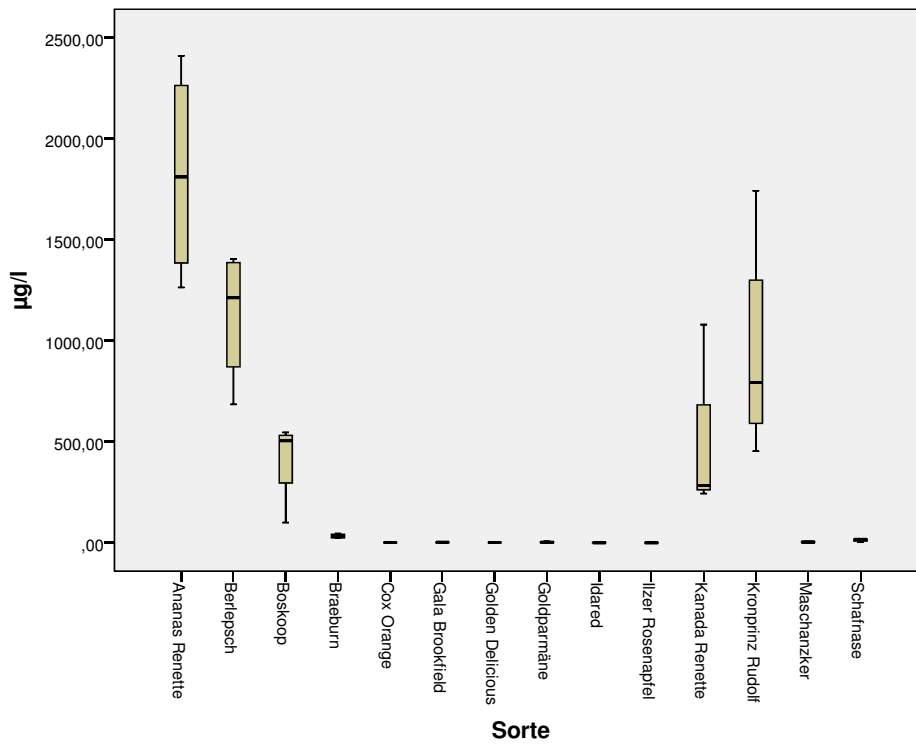


Abb.11: BoxPlot der Butansäureethylestergehalte der IP-Varianten des Erntejahres 2011

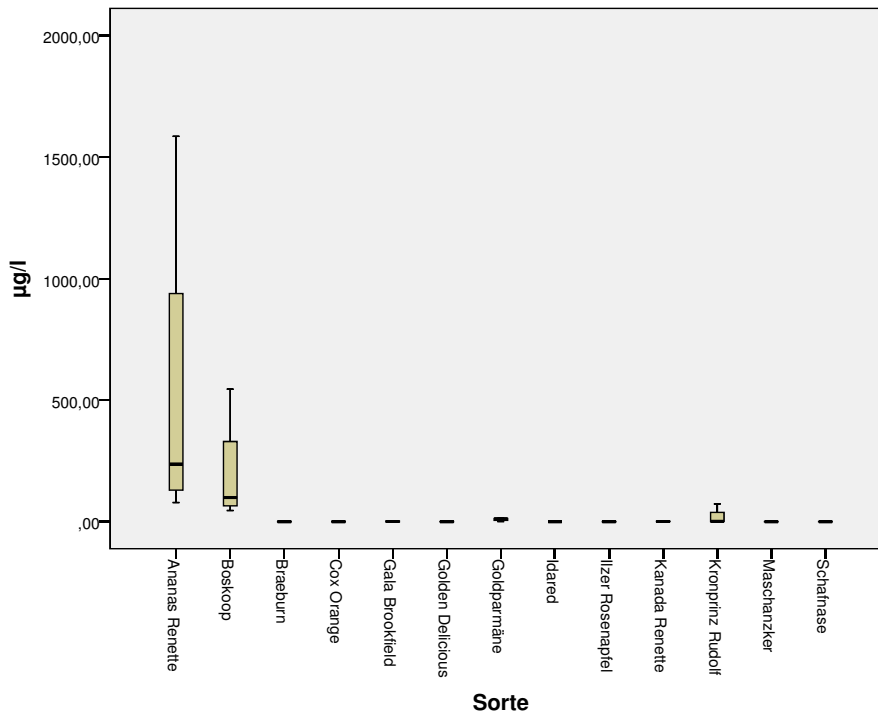


Abb.12: BoxPlot der Butansäureethylestergehalte der IP-Varianten des Erntejahres 2014

LITERATUR

- ALTISENT, R., GRAELL, J., LARA, I., LOPEZ, L. AND ECHEVERRIA, G. 2008: Regeneration of volatile compounds in Fuji apples following ultra low oxygen atmosphere storage and its effect on sensory acceptability. *J. Agric. Food Chem.* 56: 8490-8497
- ARTHUR, C.L. AND PAWLISZYN, J. 1990: Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* 62(19): 2145-2148
- BAI, J., HAGENMAIER, R.D. AND BALDWIN, A. 2002: Volatile response of four apple varieties with different coatings during marketing at room temperature. *J. Agric. Food Chem.* 50: 7660-7668
- BOLENZ, S. UND GIERSCHNER, K. 1994: Untersuchung sortenreiner Apfelaromen und -säfte. *Flüss. Obst* 62: 272-276
- DETWIELER, G.R., BERGER, R.G. UND DRAWERT, F. 1992: Herstellung von Apfelsäften mit hoher Aromaqualität. *Flüss. Obst* 59: 722-726
- ECHEVERRIA, G., CORREA, E., RUIZ-ALTISENT, M., GRAELL, J., PUY, J. AND LOPEZ, L. 2004a: Characterization of Fuji apples from different harvest dates and storage conditions from measurement of volatiles by gas chromatography and electronic nose. *J. Agric. Food Chem.* 52: 3069-3076
- ECHEVERRIA, G., FUENTES, T., GRAELL, J., LARA, I. AND LOPEZ, M.L. 2004b: Aroma volatile compounds of Fuji apples in relation to harvest data and cold storage technology. A comparison of two seasons. *Postharvest Biol. Technol.* 32: 29-44
- FRATERNALE, D., RICCI, D., FLAMINI, G. AND GIOMARO, G. 2011: Volatiles profile of red apple from Marche region (Italy). *Records Natural Prod.* 5(3): 202-207
- JENNISKENS, L.A., VORAGEN, A.G.J., PILNIK, W. AND POSTHUMUS, M.A. 1991: Effects of the treatment of apple pulp with liquefying enzymes on the aroma of apple juice. *Lebensm. Wiss. Technol.* 42: 86-92
- LOUCH, D., MOTLAGH, S. AND PAWLISZYN, J. 1992: Liquid-coated fused silica fibers. *Anal. Chem.* 64: 1187-1199
- MATTHEIS, J.P. AND BUCHANAN, D.A. 1998: Volatile compounds emitted by Gala apples following dynamic atmosphere storage. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 123(3): 426-432
- MEHINAGIC, E., ROYER, G., SYMONEAUX, R., JOURJON, F. AND PROST, C. 2006: Characterization of odor-active volatiles in apples: Influence of cultivars and maturity stage. *J. Agric. Food Chem.* 54: 2678-2687
- PLOTTO, A. AND MCDANIEL, M.R. 2000: Characterization of changes in Gala apple aroma during storage using Osme analysis, a gas chromatography-olfactometry technique. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 125(6): 714-722
- SAPERS, G.M. 1977: Volatile composition of McIntosh apple juice as a function of maturity and ripeness indices. *J. Food. Sci.* 42: 44-47
- SONG, J., GARDNER, B.D., HOLLAND, J.F. AND BEAUDRY, R.M. 1997: Rapid analysis of volatile flavor compounds in apple fruit using SPME and GC/time-of-flight mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 45: 1801-1807
- STEFFEN, A. AND PAWLISZYN, J. 1996: Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.* 44: 2187-2193
- VIDRIH, R., HRIBAR, J. AND ZLATIC, E. 2011: The aroma profile of apples as influenced by 1-MCP. *J. Fruit Ornam. Plant Res.* 19(1): 101-111
- WURM, L., WENDELIN, S., GÖSSINGER, M., KIELER, M., SIGL, K., PATZL, W., KICKENWEIZ, M., RÜHMER, T., KLÖCKL, T., BRANDES, W. UND SCHLÖSINGER, T. 2014: Ertrag, Fruchtqualität, Inhaltsstoffe und Geschmacksqualität alter Apfelsorten unter biologischen und integrierten Anbaubedingungen. *Mitt. Klosterneuburg* 64: 63-81

Eingelangt am 11. Februar 2015