

Einfluss von Gärungsbedingungen auf den Gehalt an freien Fettsäuren in Obstmaischen

Walter Brandes, Reinhard Baumann und Reinhard Eder

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

Freie Fettsäuren gelten als die Hauptverursacher des bei Obstbränden häufig beanstandeten Nachlauftons. Maischen mit entsprechend hohen Gehalten ergeben daher häufig geringere Ausbeuten und schlechtere Destillatqualitäten. Zur Überprüfung des Einflusses verschiedener Parameter (pH-Wert, Zugabe von di-Ammoniumphosphat, Gärtemperatur, Lagerungsdauer und Luftzutritt) auf Menge und Zusammensetzung der gebildeten Fettsäuren wurden mit Maischen von Apfel und Marille Versuche unternommen. Niedrigere pH-Werte und tiefere Temperaturen verringern den Gehalt der kurzkettigen Fettsäuren (bis zu fünf Kohlenstoffatome), während der Gehalt der mittelkettigen Säuren (bis zwölf Kohlenstoffatome) geringfügig erhöht wird. Die Veränderung des pH-Wertes zeigt allerdings nur bei der säureärmeren Apfelmaische Wirkung, nicht aber bei der Marillenmaische. Die Zugabe von di-Ammoniumphosphat bewirkt in keiner Variante eine nennenswerte Veränderung. Maischelagerung führt zu einer Erhöhung der Konzentrationen, wobei die oben genannten Einflüsse von pH-Wert und Temperatur analog vorhanden bleiben. Luftzutritt ist der mit Abstand größte Einflussfaktor auf die Bildung von Fettsäuren, wobei die volle Entfaltung der Wirkung erst bei der Lagerung auftritt. Die Notwendigkeit der raschen Maischeverarbeitung steigt daher mit mangelhafter Verschlussdichte der Gärgefäße rapide an. Grundsätzlich ist aber auch bei gutem Luftabschluss eine rasche Verarbeitung anzustreben.

Schlagwörter: Obstmaischen, Fettsäuren, Gärung

Influence of fermentation conditions on the content of free fatty acids in fruit mashes. Free fatty acids are considered to be the main cause for the undesired tailings character in fruit distillates. Mashes with high contents of free fatty acids therefore frequently result in lower yields and worse distillate qualities. Experiments were carried out to investigate the influences of different parameters (pH value, addition of di-ammoniumphosphate (DAP), fermenting temperature, storage duration and air contact) on quantity and composition of the formed fatty acids with mashes of apple and apricot. Lower pH values and lower temperatures reduce the content of short chain fatty acids (up to five carbon atoms), whereas the contents of medium chain fatty acids (up to twelve carbon atoms) are slightly increased. Adjusting the pH value, however, shows only an effect with the lower acidity of apple mashes, not with the apricot mash. Addition of DAP causes no considerable change in any variant. Mash storage leads to an increase of the concentrations, whereby the influences on pH value and temperature specified above remain present. Air contact is by far the most influential factor for the formation of fatty acids, whereby the full effectiveness arises only with storage. The necessity for a quick processing of the mash is rapidly gaining momentum with an unsatisfactory tightness of the fermenting tanks. But fundamentally a rapid processing is to be aimed at even with good closure tightness.

Keywords: fruit mashes, fatty acids, fermentation

L'influence des conditions de fermentation sur la teneur des mashes de fruits en acides gras libres. Les acides gras libres sont considérés comme responsables principaux du goût de queue souvent critiqué dans les eaux-de-vie de fruits. De ce fait, les mashes avec des teneurs élevées correspondantes donnent souvent des rendements moins élevés et une moindre qualité du distillat. Des essais ont été effectués avec des mashes de pommes et d'abricots afin de vérifier l'influence de différents paramètres (pH, apport de diammonium-phosphate, température de fermentation, durée de stockage et arrivée d'air) sur la quantité et la composition des acides gras qui se sont formés. Les pH peu élevés

et les températures basses réduisent la teneur en acides gras à chaîne courte (jusqu'à cinq atomes de carbone), tandis que la teneur en acides à chaîne moyenne (jusqu'à douze atomes de carbone) est légèrement augmentée. Cependant, la modification du pH ne produit d'effet que sur la maische de pommes plus pauvre en acides, mais pas sur la maische d'abricots. L'apport du diammonium-phosphate ne produit d'effet notable dans aucune des variantes. Le stockage de la maische entraîne une augmentation des concentrations, les effets du pH et de la température mentionnés ci-dessus restant analogues. L'apport d'air est de loin le facteur d'influence le plus important sur la formation d'acides gras, l'effet complet n'étant obtenu qu'au cours du stockage. La nécessité d'une transformation rapide de la maische augmente donc rapidement en fonction de la densité insuffisante des cuves de fermentation. Mais en principe, une transformation rapide est également souhaitable dans le cas d'une bonne étanchéité à l'air.

Mots clés : maisches de fruits, acides gras, fermentation

Für die Gewinnung qualitativ hochwertiger Obstbrände ist eine entsprechende Beschaffenheit der Maische unabdingbare Voraussetzung, da durch die Destillationsbedingungen nur in beschränktem Ausmaß Korrekturen möglich sind. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung ist daher die Verwendung einwandfreier und vollreifer Früchte als Ausgangsmaterial. Aber auch die anschließende Vergärung der Maische hat großen Einfluss auf das Destillatpotenzial. Hier gilt es, die originären Bukettstoffe der Frucht möglichst vollständig zu erhalten, während durch chemische, enzymatische und thermische Reaktionen die sekundären Bukettstoffe entstehen (SCHOLTEN, 2002). Während der Gärung erfolgt eine weitere tiefgreifende Veränderung der Maische durch die Bildung des Gärbuketts, der neben dem Alkohol wichtigsten wertbestimmenden Komponente von Destillaten. Nicht alle während der Gärung gebildeten Stoffe haben einen positiven Effekt auf die Maischequalität. Substanzen wie Ethanal (Acetaldehyd) oder Essigsäureethylester stören in höherer Konzentration die sensorische Destillatqualität, und der Brenner versucht daher zur Vermeidung des „Vorlauftons“ diese Verbindungen möglichst vollständig zu Beginn der Destillation abzutrennen. Ein ebenfalls häufig festgestellter Destillatfehler ist der „Nachlaufton“, der sich durch dumpfe und säuerliche Geruchs- und Geschmacksempfindungen zu erkennen gibt. Als mutmaßliche Verursacher dieses Fehlers gelten eine Reihe von aliphatischen Fettsäuren, insbesondere solche mit Kettenlängen von sechs bis zehn Kohlenstoffatomen (GUAN und PIEPER, 1998). Die kontinuierliche Anreicherung dieser Substanzen im Laufe der Destillation erlaubt lediglich ihre partielle Abtrennung mit dem Nachlauf. Um hohe Ausbeuten an Feinbrand zu erhalten, ist daher eine möglichst geringe Konzentration dieser Verbindungen in der Maische wünschenswert. Dies gilt auch deshalb, weil mit steigenden Nachlaufmengen wertvolle Aromastoffe, wie etwa Terpene, für das Destillat teilweise verloren gehen.

Fettsäuren können während der Gärung von einer Reihe von Mikroorganismen gebildet werden. Die anteilmäßig zumeist dominante Essigsäure ist in geringer Menge ein Nebenprodukt der alkoholischen Gärung durch *Saccharomyces cerevisiae*. Höhere Gehalte sind jedoch auf die Tätigkeit von „wilden Hefen“, Milchsäurebakterien oder in der überwiegenden Zahl an Fällen auf Essigbakterien zurückzuführen (DITTRICH und GROSSMANN, 2005). Buttersäure ist ein Stoffwechselprodukt bestimmter Clostridien, die vor allem bei höheren pH-Werten aktiv sind (FREITAG, 2006). Fettsäuren mit Kettenlängen von sechs bis zwölf Kohlenstoffatomen sind in allen durch Fermentation hergestellten alkoholischen Getränken nachweisbar (SPONHOLZ und DITTRICH, 1986; SPONHOLZ et al., 1989; SPONHOLZ et al., 1990), und ihre hefetoxische Wirkung hat schon seit längerer Zeit zu Untersuchungen über ihren Beitrag zu stockenden Gärungen geführt (LAFON-LAFOURCADE et al., 1984). Die Bildung von Fettsäuren und die Synthese der entsprechenden Ethylester ist eine direkte Folge des anaeroben Hefestoffwechsels während der Gärung (SPONHOLZ et al., 1981; BARDI et al., 1998; BARDI et al., 1999), wobei der Beitrag dieser Verbindungen zum Aroma ein bedeutender ist (SUOMALAINEN and NYKÄNEN, 1966).

Ob und in welchem Ausmaß die Fettsäuresynthese während der Maischegärung beeinflussbar ist, war Ziel dieser Untersuchung.

Material und Methoden

Für die Herstellung der Versuchsansätze wurden ca. 70 kg Marillen bzw. Äpfel eingemaischt, mit einem pektolytischen Enzym versetzt und anschließend zu je 3 kg-Portionen in Gärbehälter aufgeteilt. Für die entsprechenden Varianten wurden die folgenden Parameter gewählt:

1. Bei vier Gebinden erfolgte eine Herabsetzung des pH-Wertes durch Zusatz von Phosphorsäure auf 2,8.

2. Bei vier Gebinden erfolgte eine Zugabe von 0,2 g di-Ammoniumphosphat pro kg Maische.
3. Bei vier Gebinden erfolgte sowohl eine Herabsetzung des pH-Wertes durch Zusatz von Phosphorsäure auf 2,8, als auch eine Zugabe von 0,2 g di-Ammoniumphosphat pro kg Maische.
4. Vier Gebinde blieben als Kontrolle unverändert.

Für die Versuchsvarianten wurden folgende Abkürzungen verwendet (Tab. 1).

Nach Zusatz von Reinzuchtheffe Oenoferm Freddo (Fa. Erbslöh, Geisenheim, 20 g/hl) wurden von jeder Variante jeweils zwei Gebinde bei 12 °C (± 2 °C), die anderen beiden bei 22 °C (± 2 °C) vergoren. Bei den Behältern mit der Marillenmaische wurden Deckel mit locker sitzenden Gärspunden verwendet, sodass ein beschränkter Luftzutritt möglich war. Die Behälter mit der Apfelmaische waren dagegen weitgehend luftdicht. Die Überprüfung des Gärverlaufs erfolgte durch wöchentliche Gewichtskontrolle. Unmittelbar nach Beendigung der Gärung erfolgte die erste Probennahme. Nach einer Lagerung von sechs Wochen erfolgte die zweite Probennahme. Nach jeder Probennahme wurde der Luftraum über der Maische sorgfältig mit Kohlendioxid gespült, um durch das Öffnen des Deckels eingedrungene Luft möglichst vollständig zu entfernen, bevor die Behälter wieder verschlossen wurden.

Analytik

Für die destillative Abtrennung der Fettsäuren wurden ca. 100 g Maische in einem 1000 ml-Rundkolben mit 200 ml deionisiertem Wasser versetzt. Nach Zugabe eines Tropfens Silikonentschäumer wurden genau 200 ml

in einen Messkolben abdestilliert. Die Wiederfindungsrate aller Säuren lag bei diesem Verfahren bei über 90 %. Lediglich bei der Essigsäure, die mit Wasser kein Azeotrop bildet, ist mit einer Verminderung von etwa 20 % bezogen auf den Ausgangswert zu rechnen. Die weitere Aufbereitung des egalisierten Destillates und die gaschromatographische Bestimmung der einzelnen Fettsäuren erfolgte nach dem von BRANDES et al. (2007) beschriebenen Verfahren.

Die Bestimmung des Alkoholgehalts erfolgte durch Dichtemessung des Destillats mittels Biegeschwinger DMA 58 mit Probengeber SP-1 (Fa. Anton Paar, Graz).

Ergebnisse und Diskussion

Für die Darstellung der Ergebnisse in Diagrammform wurden jeweils die kurzkettigen Fettsäuren mit drei bis fünf Kohlenstoffatomen und die mittelkettigen mit sechs bis zwölf Kohlenstoffatomen zusammengefasst. Pentansäure wurde hierbei nicht berücksichtigt, da die entsprechenden Konzentrationen mit einer einzigen Ausnahme in jeder Variante unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Die Darstellung der Essigsäure erfolgte auf Grund der wesentlich höheren Konzentrationen in jedem Fall gesondert.

Abbildungen 1 bis 3 zeigen die Säuregehalte der Apfelmaischen unmittelbar nach der Gärung. Die Doppelproben der einzelnen Varianten weisen eine gute Übereinstimmung in den Ergebnissen auf. Essigsäure ist die mengenmäßig dominierende Säure und übertrifft in ihrer Konzentration alle übrigen Säuren um das Zehn- bis Hundertfache. Bei den kurzkettigen

Tab. 1: Versuchsvarianten und deren Bezeichnung

Variante	Obstart	Temperatur während Gärung und Lagerung	pH-Wert-Einstellung	Hefenährsalzzugabe
A.1.1./A.1.2.	Apfel	12 °C	original	Kein Zusatz
M.1.1./M.1.2.	Marille			
A.2.1./A.2.2.	Apfel	22 °C	original	Kein Zusatz
M.2.1./M.2.2.	Marille			
A.3.1./A.3.2.	Apfel	12 °C	mit H ₃ PO ₄ auf pH 2,8	Kein Zusatz
M.3.1./M.3.2.	Marille			
A.4.1./A.4.2.	Apfel	22 °C	mit H ₃ PO ₄ auf pH 2,8	Kein Zusatz
M.4.1./M.4.2.	Marille			
A.5.1./A.5.2.	Apfel	12 °C	original	Zusatz von 0,2 g/kg DAHP
M.4.1./M.4.2.	Marille			
A.6.1./A.6.2.	Apfel	22 °C	original	Zusatz von 0,2 g/kg DAHP
M.6.1./M.6.2.	Marille			
A.7.1./A.7.2.	Apfel	12 °C	mit H ₃ PO ₄ auf pH 2,8	Zusatz von 0,2 g/kg DAHP
M.7.1./M.7.2.	Marille			
A.8.1./A.8.2.	Apfel	22 °C	mit H ₃ PO ₄ auf pH 2,8	Zusatz von 0,2 g/kg DAHP
M.8.1./M.8.2.	Marille			

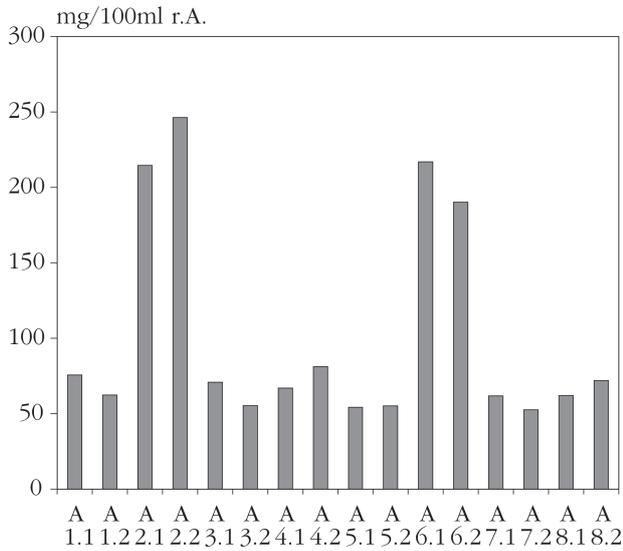


Abb. 1: Essigsäuregehalte der verschiedenen Apfelmaischevarianten unmittelbar nach der Gärung

Fettsäuren zeigen iso-Butan- und iso-Pentansäure leicht erhöhte Gehalte, während bei den mittelkettigen Fettsäuren die Konzentrationen mit steigender Kohlenstoffzahl sinken. Auffallend ist der deutlich erhöhte Essigsäuregehalt in den Varianten A.2 und A.6. Die Vergärung bei höheren Temperaturen begünstigt offenbar die Bildung dieser Säure. Dieser Effekt wird jedoch durch Verringerung des pH-Werts verhindert. Bei den übrigen Säuren ist dieser Zusammenhang kaum ausgeprägt, lediglich iso-Butan- und iso-Pentansäure zeigen schwach ausgeprägt ein ähnliches Verhalten.

Der Zusatz von di-Ammoniumphosphat zeigte bei dieser Versuchsserie keinen Einfluss auf die untersuchten Säuren. Entweder hat dieser Parameter generell keinen Einfluss auf die Säurebildung während der Gärung, oder die verwendete Apfelmaische hatte bereits ursprünglich einen ausreichenden Gehalt an hefeverfügbarem Stickstoff, sodass ein weiterer Zusatz ohne

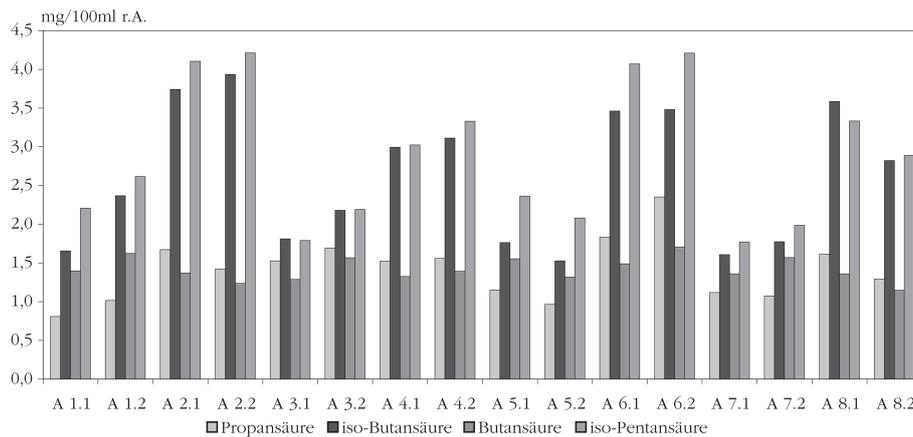


Abb. 2: Gehalte an kurz-kettigen Fettsäuren der verschiedenen Apfelmaischevarianten unmittelbar nach der Gärung

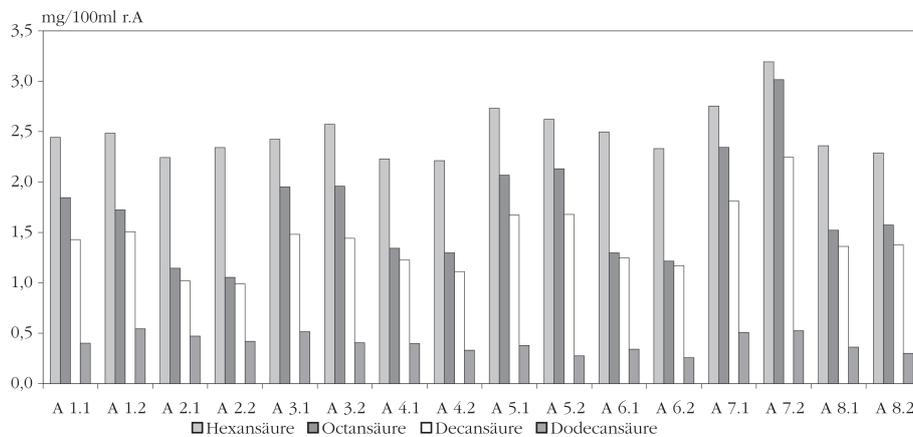


Abb. 3: Gehalte an mittelkettigen Fettsäuren der verschiedenen Apfelmaischevarianten unmittelbar nach der Gärung

Tab. 2: Korrelationen nach Pearson (Korr. n. P.) und zweiseitige Signifikanzen (Sig. 2-seitig) zwischen den Fettsäuren der verschiedenen Apfelmalschevarianten unmittelbar nach der Gärung (N = 16)

		Korrelationen								
		C2	C3	iC4	C4	iC5	C6	C8	C10	C12
C2	Korr. n. P.	1	0,556*	0,747**	-0,002	0,853**	-0,377	-0,672**	-0,653**	-0,169
	Sig. 2-seitig		0,025	0,001	0,995	0,000	0,150	0,004	0,006	0,532
C3	Korr. n. P.	0,556*	1	0,687**	0,259	0,677**	-0,452	-0,591*	-0,580*	-0,382
	Sig. 2-seitig	0,025		0,003	0,334	0,004	0,078	0,016	0,019	0,144
iC4	Korr. n. P.	0,747**	0,687**	1	-0,107	0,951**	-0,653**	-0,849**	-0,798**	-0,305
	Sig. 2-seitig	0,001	0,003		0,694	0,000	0,006	0,000	0,000	0,251
C4	Korr. n. P.	-0,002	0,259	-0,107	1	0,028	0,377	0,208	0,241	0,077
	Sig. 2-seitig	0,995	0,334	0,694		0,919	0,150	0,440	0,369	0,775
iC5	Korr. n. P.	0,853**	0,677**	0,951**	0,028	1	-0,597*	-0,850**	-0,789**	-0,404
	Sig. 2-seitig	0,000	0,004	0,000	0,919		0,015	0,000	0,000	0,120
C6	Korr. n. P.	-0,377	-0,452	-0,653**	0,377	-0,597*	1	0,911**	0,924**	0,391
	Sig. 2-seitig	0,150	0,078	0,006	0,150	0,015		0,000	0,000	0,135
C8	Korr. n. P.	-0,672**	-0,591*	-0,849**	0,208	-0,850**	0,911**	1	0,980**	0,420
	Sig. 2-seitig	0,004	0,016	0,000	0,440	0,000	0,000		0,000	0,105
C10	Korr. n. P.	-0,653**	-0,580*	-0,798**	0,241	-0,789**	0,924**	0,980**	1	0,379
	Sig. 2-seitig	0,006	0,019	0,000	0,369	0,000	0,000	0,000		0,148
C12	Korr. n. P.	-0,169	-0,382	-0,305	0,077	-0,404	0,391	0,420	0,379	1
	Sig. 2-seitig	0,532	0,144	0,251	0,775	0,120	0,135	0,105	0,148	

* P = 0,05; ** P = 0,01

Wirkung blieb. Um feinere Unterschiede in den einzelnen Varianten zu ermitteln, wurden alle Säuregehalte einer bivariaten Korrelationsanalyse unterzogen (Tab. 2). Signifikant positive Korrelationen untereinander zeigen Essig-, Propan-, iso-Butan- und iso-Pentansäure, während die Korrelation mit den mittelkettigen Fettsäuren teilweise sogar signifikant negativ ist. Eine verringerte Produktion der Fettsäuren mit sechs bis zehn Kohlenstoffatomen bei höherer Temperatur beobachteten auch SHINOHARA (1986) und TORIJA et al. (2003). Ein Zusammenhang der Stoffwechselwege bei den genannten Säuren ist somit wahrscheinlich. Lediglich Butansäure besitzt mit keiner der anderen Säuren eine nennenswerte Korrelation und wird bei normalen Gärbedingungen offenbar über unterschiedliche Stoffwechselwege beziehungsweise von anderen Mikroorganismen als von *Saccharomyces cerevisiae* gebildet.

Die Analyse der gleichen Apfelmalschen nach sechswöchiger Lagerung ergab bei der Essigsäure in nahezu allen Varianten merklich erhöhte Gehalte (Abb. 4). Besonders deutlich war die Zunahme bei den Varianten mit Lagerung bei 22 °C, während die Zugabe von Phosphorsäure einen gegenteiligen Effekt hatte. Bei

den kühl gelagerten Varianten mit pH-Wert-Vermin-derung war dementsprechend die Essigsäurezunahme sehr gering. Diese Veränderungen sind auch bei einer Reihe weiterer Säuren erkennbar (Abb. 5 und 6). Deutlich ist die Erhöhung vor allem bei Propansäure, iso-Butansäure und iso-Pentansäure, während die Gehalte der mittelkettigen Fettsäuren eher geringer werden. Die zugehörige Korrelationstabelle (Tab. 3) weist dementsprechend ähnliche Zusammenhänge wie in Tabelle 2 auf. Die Korrelationskoeffizienten sind darin allerdings durchwegs größer, und außerdem gibt es hier einen signifikanten Zusammenhang zwischen Propan- und Butansäure. Ob diese Verschiebung in der Säurezusammensetzung durch die Tätigkeit anderer Mikroorganismen oder durch die zugesetzte Hefe nach der Gärung verursacht wurde, kann nicht eindeutig beantwortet werden, da entsprechende mikrobiologische Befunde fehlen. Die Autolyse von Hefezellen ist jedoch als Ursache eher unwahrscheinlich, da in diesem Falle die entsprechenden Säuregehalte zumindest gleich hoch bleiben müssten.

Die Analysendaten der Marillenmalschen unmittelbar nach der Gärung weichen in mehreren Punkten von den entsprechenden Daten der Apfelmalschen ab. Bei

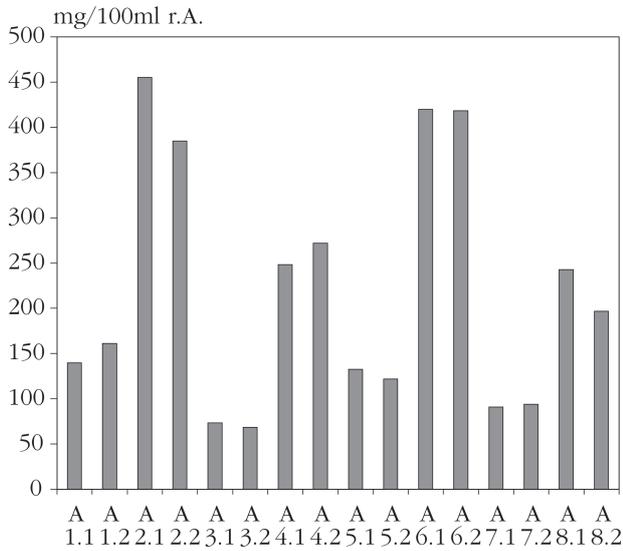


Abb. 4: Essigsäuregehalte der verschiedenen Apfelmaischevarianten nach sechs Wochen Lagerung

den niederkettigen Fettsäuren sind außer der Propan-säure alle anderen Säuren mehr oder weniger deutlich vermindert (Abb. 7 und 8). Im Gegensatz dazu sind die Gehalte an Octansäure, Decansäure und Dodecan-säure erhöht und die Hexansäuregehalte annähernd gleich (Abb. 9). Auffällig ist auch der kaum vorhandene Unterschied zwischen den einzelnen Varianten. Innerhalb der Varianten stimmen die Ergebnisse der Doppelansätze nur wenig überein.

Für den fehlenden Einfluss der di-Ammoniumphosphat-Zugabe ist wie bei der Apfelmaische der möglicherweise ausreichend vorhandene Aminostickstoff der verwendeten Marillen verantwortlich. Der ebenfalls fehlende Einfluss der Phosphorsäurezugabe liegt offenbar am unterschiedlichen pH-Wert der Maischen. Bei der Marille ist durch den von Anfang an deutlich tieferen pH-Wert eine weitere Beeinflussung durch Säurezugabe nicht mehr möglich. Die größeren Unterschiede zwischen den Doppelbestimmungen sind of-

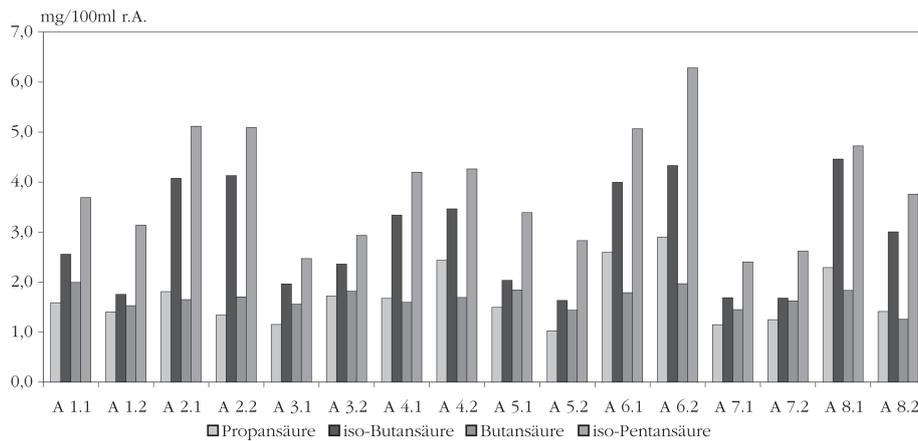


Abb. 5: Gehalte an kurzkettigen Fettsäuren der verschiedenen Apfelmaischevarianten nach sechs Wochen Lagerung

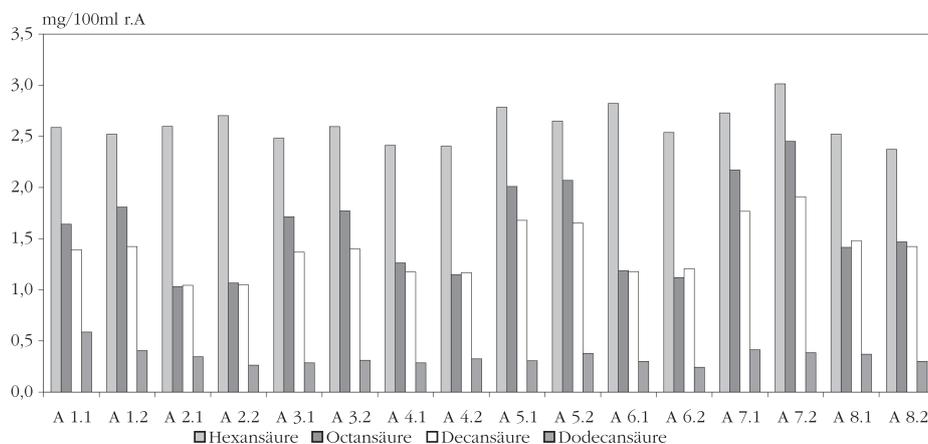


Abb. 6: Gehalte an mittelkettigen Fettsäuren der verschiedenen Apfelmaischevarianten nach sechs Wochen Lagerung

Tab. 3: Korrelationen nach Pearson (Korr. n. P.) und zweiseitige Signifikanzen (Sig. 2-seitig) zwischen den Fettsäuren der verschiedenen Apfelmaischevarianten nach sechs Wochen Lagerung (N = 16)

		Korrelationen								
		C2	C3	iC4	C4	iC5	C6	C8	C10	C12
C2	Korr. n. P.	1	0,666**	0,877**	0,286	0,935**	-0,088	-0,851**	-0,770**	-0,407
	Sig. 2-seitig		0,005	0,000	0,283	0,000	0,745	0,000	0,000	0,118
C3	Korr. n. P.	0,666**	1	0,756**	0,598*	0,787**	-0,191	-0,655**	-0,513*	-0,296
	Sig. 2-seitig	0,005		0,001	0,014	0,000	0,479	0,006	0,042	0,266
iC4	Korr. n. P.	0,877**	0,756**	1	0,411	0,937**	-0,273	-0,897**	-0,756**	-0,402
	Sig. 2-seitig	0,000	0,001		0,114	0,000	0,306	0,000	0,001	0,123
C4	Korr. n. P.	0,286	0,598*	0,411	1	0,481	0,195	-0,278	-0,248	0,103
	Sig. 2-seitig	0,283	0,014	0,114		0,059	0,469	0,297	0,354	0,704
iC5	Korr. n. P.	0,935**	0,787**	0,937**	0,481	1	-0,190	-0,860**	-0,735**	-0,390
	Sig. 2-seitig	0,000	0,000	0,000	0,059		0,480	0,000	0,001	0,136
C6	Korr. n. P.	-0,088	-0,191	-0,273	0,195	-0,190	1	0,514*	0,503*	0,143
	Sig. 2-seitig	0,745	0,479	0,306	0,469	0,480		0,042	0,047	0,597
C8	Korr. n. P.	-0,851**	-0,655**	-0,897**	-0,278	-0,860**	0,514*	1	0,955**	0,415
	Sig. 2-seitig	0,000	0,006	0,000	0,297	0,000	0,042		0,000	0,110
C10	Korr. n. P.	-0,770**	-0,513*	-0,756**	-0,248	-0,735**	0,503*	0,955**	1	0,380
	Sig. 2-seitig	0,000	0,042	0,001	0,354	0,001	0,047	0,000		0,146
C12	Korr. n. P.	-0,407	-0,296	-0,402	0,103	-0,390	0,143	0,415	0,380	1
	Sig. 2-seitig	0,118	0,266	0,123	0,704	0,136	0,597	0,110	0,146	

* P = 0,05; ** P = 0,01

fenbar Folge eines ungleichen Luftzutrittes zu den Varianten durch undichte Gärspunde. Trotzdem kam es in keinem Fall zum offensichtlichen Verderb einzelner Maischeproben, da das während der Gärung laufend gebildete Kohlendioxid einen ausreichenden Schutz bot. Die Korrelationstabelle der einzelnen Säuren (Tab. 4) weist große Ähnlichkeit mit der entsprechenden Tabelle (Tab. 2) der Apfelmaischen nach der Gärung auf. Die Zusammenhänge zwischen den niederkettigen und mittelkettigen Fettsäuren sind aber bei Apfel deutlich stärker ausgeprägt als bei Marille.

Ein völlig anderes Bild zeigt dagegen die Analyse der gelagerten Marillenmaischen (Abb. 10 bis 12). Ein Großteil der Proben ist durch die teilweise extrem hohen Essigsäuregehalte als verdorben zu bezeichnen, wobei der Essiggeruch schon beim Öffnen der Gefäße bei der Probenahme deutlich merkbar war. Wesentlich erhöht sind auch die Konzentrationen der weiteren kurzkettigen Fettsäuren, wobei bei einer Probe sogar Pentansäure gemessen werden konnte, während die mittelkettigen Fettsäuregehalte weniger deutlich erhöht sind. Eine Übereinstimmung der Doppelproben ist in keinem Fall mehr gegeben. Die entsprechende Korrelationstabelle (Tab. 5) weicht in einigen

Punkten deutlich von den vorhergehenden Tabellen ab. Einerseits sind die Korrelationskoeffizienten deutlich höher, vor allem aber ist der Zusammenhang zwischen allen gemessenen Fettsäuren signifikant positiv. Auch die sonst mit keiner anderen Säure korrelierte Butansäure fügt sich in dieses Bild. Butansäure ist demnach offenbar nicht nur das Produkt der strikt anaeroben Clostridien, sondern wird auch von Essigbakterien gebildet. Die gleichen Bakterien sind auch Produzenten der übrigen Fettsäuren, wobei die gebildeten Mengen allerdings stark von der Kettenlänge abhängen. Die geringsten Konzentrationen findet man in der Regel bei der Dodecansäure.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei vergorenen Obstmaischen insbesondere der Essigsäuregehalt, in geringerem Ausmaß auch der Gehalt weiterer kurzkettiger Fettsäuren durch die Vergärung bei tieferen Temperaturen verringert werden kann. Ähnliche Auswirkungen hat eine Absenkung des pH-Wertes durch Säurezugabe vor der Vergärung. Der Effekt der oben genannten Maischebehandlungen ist bei den mittelkettigen Fettsäuren zwar tendenziell umgekehrt, die absoluten Änderungen sind aber sehr gering. Ein Einfluss der Obstart auf die Menge und Zusammensetzung

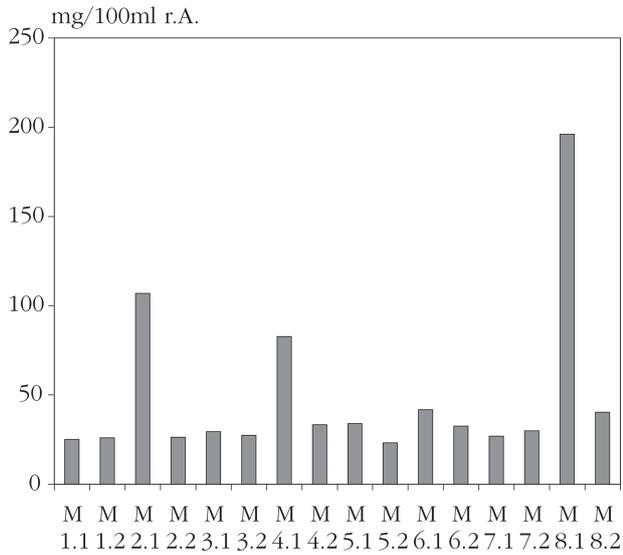


Abb. 7: Essigsäuregehalte der verschiedenen Marillenmaischevarianten unmittelbar nach der Gärung

zung der gebildeten Säuren ist auf Grund der vorliegenden Ergebnisse wahrscheinlich. So ist bei Maischen mit ursprünglich tiefen pH-Werten der Effekt von Säurezugabe und Gärtemperatur wesentlich schwächer oder überhaupt nicht vorhanden. Ein Einfluss der Stickstoffversorgung der Maische konnte von uns nicht nachgewiesen werden. Der günstigste Zeitpunkt für die Raubrandgewinnung ist nach unseren Ergebnissen unmittelbar nach der Gärung, während eine Lagerung in jedem Fall zu einer Erhöhung der Fettsäurekonzentrationen führt. Bei der Lagerung gelten bezüglich Fettsäuremenge und -zusammensetzung die gleichen Einflussfaktoren wie bei der Gärung. Der größte Risikofaktor bei der Maischelagerung ist jedoch der Zutritt von Luftsauerstoff, der in relativ kurzer Zeit zum völligen Verderb führen kann. Wie aus unseren Ergebnissen ablesbar, genügen hierfür bereits relativ geringe Undichtheiten der Maischebehälter. Ein möglicherweise großer Einflussfaktor bei der Fett-

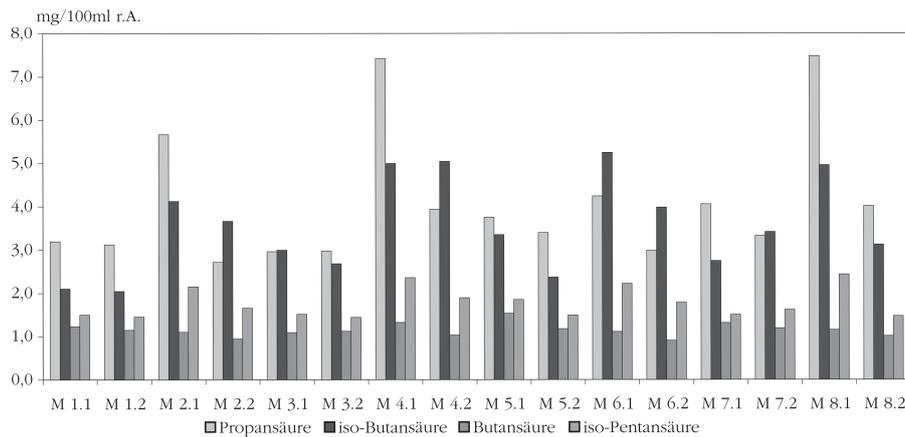


Abb. 8: Gehalte an kurzketten Fettsäuren der verschiedenen Marillenmaischevarianten unmittelbar nach der Gärung

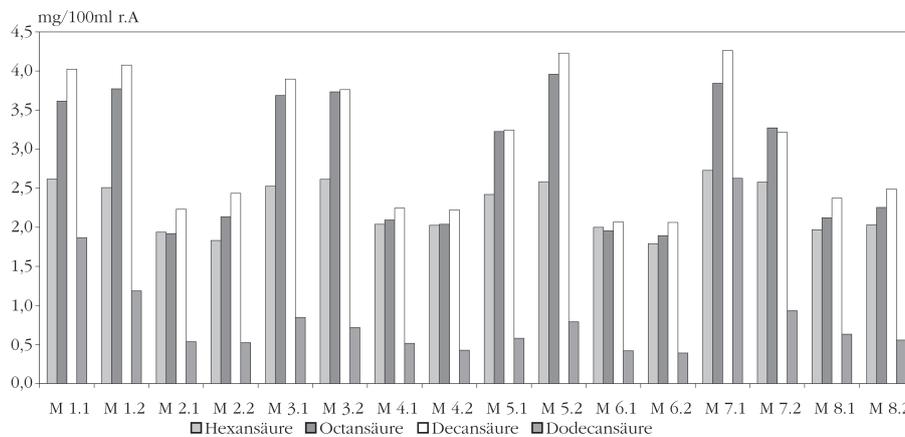


Abb. 9: Gehalte an mittelketten Fettsäuren der verschiedenen Marillenmaischevarianten unmittelbar nach der Gärung

Tab. 4: Korrelationen nach Pearson (Korr. n. P.) und zweiseitige Signifikanzen (Sig. 2-seitig) zwischen den Fettsäuren der verschiedenen Marillenmaischevarianten unmittelbar nach der Gärung (N = 16)

		Korrelationen								
		C2	C3	iC4	C4	iC5	C6	C8	C10	C12
C2	Korr. n. P.	1	0,863**	0,545*	0,036	0,768**	-0,433	-0,469	-0,442	-0,240
	Sig. 2-seitig		0,000	0,029	0,894	0,001	0,094	0,067	0,086	0,370
C3	Korr. n. P.	0,863**	1	0,631**	0,264	0,843**	-0,386	-0,481	-0,459	-0,179
	Sig. 2-seitig	0,000		0,009	0,324	0,000	0,140	0,059	0,073	0,508
iC4	Korr. n. P.	0,545*	0,631**	1	-0,163	0,883**	-0,750**	-0,849**	-0,872**	-0,577*
	Sig. 2-seitig	0,029	0,009		0,546	0,000	0,001	0,000	0,000	0,019
C4	Korr. n. P.	0,036	0,264	-0,163	1	0,107	0,544*	0,443	0,408	0,384
	Sig. 2-seitig	0,894	0,324	0,546		0,693	0,029	0,086	0,117	0,142
iC5	Korr. n. P.	0,768**	0,843**	0,883**	0,107	1	-0,635**	-0,722**	-0,728**	-0,456
	Sig. 2-seitig	0,001	0,000	0,000	0,693		0,008	0,002	0,001	0,076
C6	Korr. n. P.	-0,433	-0,386	-0,750**	0,544*	-0,635**	1	0,964**	0,941**	0,692**
	Sig. 2-seitig	0,094	0,140	0,001	0,029	0,008		0,000	0,000	0,003
C8	Korr. n. P.	-0,469	-0,481	-0,849**	0,443	-0,722**	0,964**	1	0,988**	0,640**
	Sig. 2-seitig	0,067	0,059	0,000	0,086	0,002	0,000		0,000	0,008
C10	Korr. n. P.	-0,442	-0,459	-0,872**	0,408	-0,728**	0,941**	0,988**	1	0,710**
	Sig. 2-seitig	0,086	0,073	0,000	0,117	0,001	0,000	0,000		0,002
C12	Korr. n. P.	-0,240	-0,179	-0,577*	0,384	-0,456	0,692**	0,640**	0,710**	1
	Sig. 2-seitig	0,370	0,508	0,019	0,142	0,076	0,003	0,008	0,002	

* P = 0,05; ** P = 0,01

Tab. 5: Korrelationen nach Pearson (Korr. n. P.) und zweiseitige Signifikanzen (Sig. 2-seitig) zwischen den Fettsäuren der verschiedenen Marillenmaischevarianten nach sechs Wochen Lagerung (N = 16)

		Korrelationen								
		C2	C3	iC4	C4	iC5	C6	C8	C10	C12
C2	Korr. n. P.	1	0,981**	0,947**	0,830**	0,926**	0,980**	0,960**	0,960**	0,716**
	Sig. 2-seitig		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
C3	Korr. n. P.	0,981**	1	0,927**	0,805**	0,847**	0,986**	0,972**	0,965**	0,603*
	Sig. 2-seitig	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013
iC4	Korr. n. P.	0,947**	0,927**	1	0,955**	0,889**	0,962**	0,867**	0,889**	0,617*
	Sig. 2-seitig	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011
C4	Korr. n. P.	0,830**	0,805**	0,955**	1	0,791**	0,871**	0,718**	0,747**	0,494
	Sig. 2-seitig	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,002	0,001	0,052
iC5	Korr. n. P.	0,926**	0,847**	0,889**	0,791**	1	0,875**	0,868**	0,886**	0,879**
	Sig. 2-seitig	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000
C6	Korr. n. P.	0,980**	0,986**	0,962**	0,871**	0,875**	1	0,954**	0,952**	0,629**
	Sig. 2-seitig	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,009
C8	Korr. n. P.	0,960**	0,972**	0,867**	0,718**	0,868**	0,954**	1	0,992**	0,707**
	Sig. 2-seitig	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000		0,000	0,002
C10	Korr. n. P.	0,960**	0,965**	0,889**	0,747**	0,886**	0,952**	0,992**	1	0,726**
	Sig. 2-seitig	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000		0,001
C12	Korr. n. P.	0,716**	0,603*	0,617*	0,494	0,879**	0,629**	0,707**	0,726**	1
	Sig. 2-seitig	0,002	0,013	0,011	0,052	0,000	0,009	0,002	0,001	

* P = 0,05; ** P = 0,01

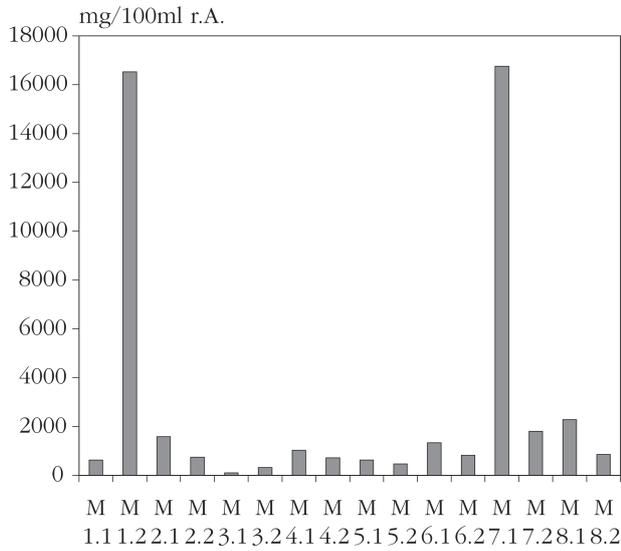


Abb. 10: Essigsäuregehalte der verschiedenen Marillenmaischevarianten nach sechs Wochen Lagerung

säurebildung ist der Beitrag der autochthonen Hefeflora und der verwendeten Gärhefe an der Gärung, da sich die unterschiedlichen Hefestämme teilweise wesentlich im Produktionsvermögen dieser Metabolite unterscheiden (FAHRSMANE et al., 1985; TORIJA et al., 2003). Ein weiterer Einflussfaktor ist sicher die Maischevorbehandlung, wie Pasteurisation oder druckthermische Behandlung, die sowohl Rohware als auch autochthone Flora beeinflusst (BALCEREK und SZOPA, 2005).

Danksagung

Die Autoren möchten sich bei den Herren FRANZ LEHNER und THOMAS LAUER für die Herstellung der Obstmaischen bedanken.

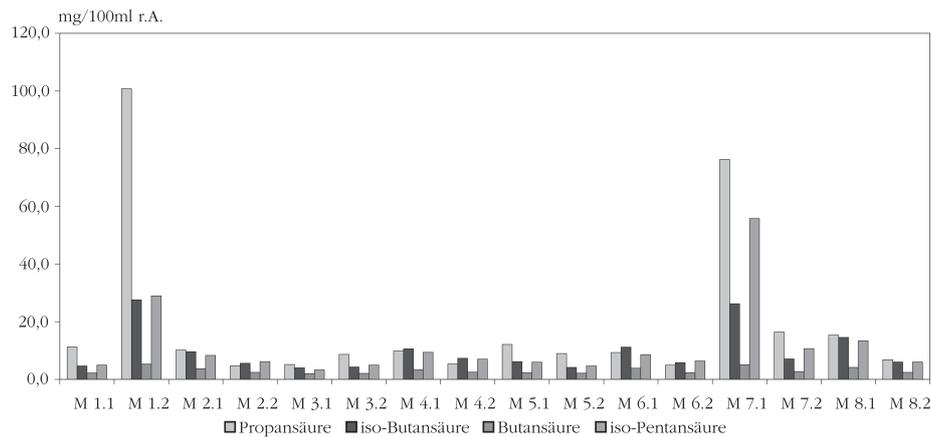


Abb. 11: Gehalte an kurzkettigen Fettsäuren der verschiedenen Marillenmaischevarianten nach sechs Wochen Lagerung

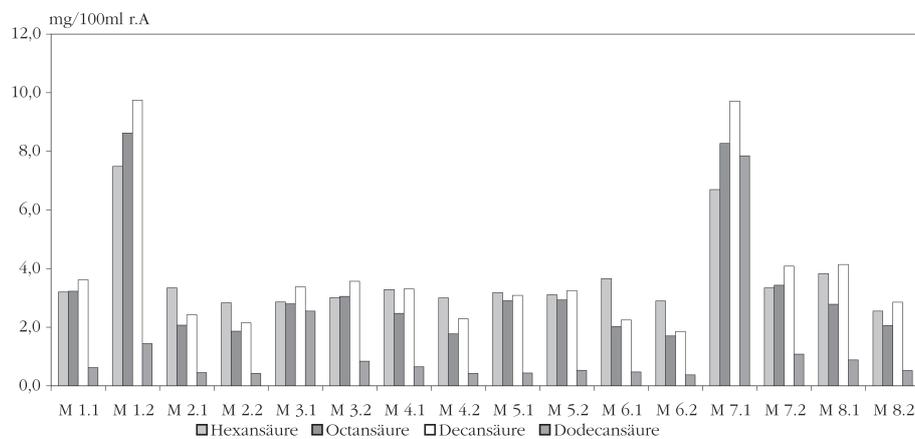


Abb. 12: Gehalte an mittelkettigen Fettsäuren der verschiedenen Marillenmaischevarianten nach sechs Wochen Lagerung

Literatur

- BALCEREK, M. und SZOPA, S. 2005: Optimierung der Gewinnungstechnologie von Aronia-Spirituosen - Teil 2: Einfluss der Maischegärungs-Bedingungen auf die Zusammensetzung der flüchtigen Inhaltsstoffe. Dt. Lebensm.-Rundsch. 101(1): 16-19
- BARDI, L., CRIVELLI, C. und MARZONA, M. 1998: Esterase activity and release of ethyl esters of medium-chain fatty acids by *Saccharomyces cerevisiae* during anaerobic growth. Can. J. Microbiol. 44:1171-1176
- BARDI, L., COCITO, C. und MARZONA, M. 1999: *Saccharomyces cerevisiae* cell fatty acid composition and release during fermentation without aeration and in absence of exogenous lipids. Int. J. Food Microbiol. 47: 133-140
- BRANDES, W., KARNER, M. und EDER, R. 2007: Wichtige Aromastoffe in Obstdestillaten und deren Einfluss auf die sensorische Bewertung. Mitt. Klosterneuburg 57: 63-82
- DITTRICH, H.G. und GROSSMANN, M. (2005): Mikrobiologie des Weines. 3. Aufl. - Stuttgart: Ulmer, 2005
- FAHRASMANE, L., PARFAIT, A. und 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
- FREITAG, D. 2006: Buttersäure - eine Zumutung für die Nase. Kleinbrennerei 58(6): 8-9
- GUAN, S. und PIEPER, H.J. 1998: Untersuchungen über charakteristische Inhaltsstoffe in Destillaten aus Obstmaischen, die als Leitsubstanzen zur sicheren Erkennung von Nachläufen geeignet sind. Dt. Lebensm.-Rundsch. 94(11): 365-374
- LAFON-LAFOURCADE, S., GENEIX, C. und RIBEREAU-GAYON, P. 1984: Inhibition of alcoholic fermentation of grape must by fatty acids produced by yeasts and their elimination by yeast ghosts. Appl. Environ. Microbiol. (47)6: 1246-1249
- SCHOLTEN, G. 2002: Inhaltsstoffe von Obstbränden. Destillata-Magazin (3): 26-28
- SHINOHARA, T. 1986: Factors affecting the formation of volatile fatty acids during grape must fermentation. Agric. Biol. Chem. 50(12): 3197-3199
- 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. Z. Lebensm.-Unters. Forsch. 173: 297-300
- SPONHOLZ, W.R. und DITTRICH, H.H. 1986: Flüchtige Fettsäuren in Weinen verschiedener Qualitätsstufen. Z. Lebensm.-Unters. Forsch. 183: 344-347
- SPONHOLZ, W.R., DITTRICH, H.H. und BAUSCH, N. 1989: Flüchtige Fettsäuren in Obstweinen, Obstdessertweinen und Obstbranntweinen. Dt. Lebensm.-Rundsch. 85(8):247-251
- SPONHOLZ, W.R., DITTRICH, H.H. und BAUSCH, N. 1990: Flüchtige Fettsäuren in Weindestillaten, Cognacs und deutschen Weinbränden. Dt. Lebensm.-Rundsch. 86(5):150-151
- SUOMALAINEN, H. und NYKÄNEN, L. 1966: The aroma components produced by yeast in nitrogen-free sugar solution. J. Inst. Brew. 72: 469-474
- TORIJA, M.J., BELTRAN, G., NOVO, M., POBLET, M., GUILLAMON, J.M., MAS, A. und ROZES, N. 2003: Effect of fermentation temperature and *Saccharomyces* species on the cell fatty acid composition and presence of volatile compounds in wine. Int. J. Food Microbiol. 85: 127-136

Manuskript eingelangt am 7. Oktober 2008