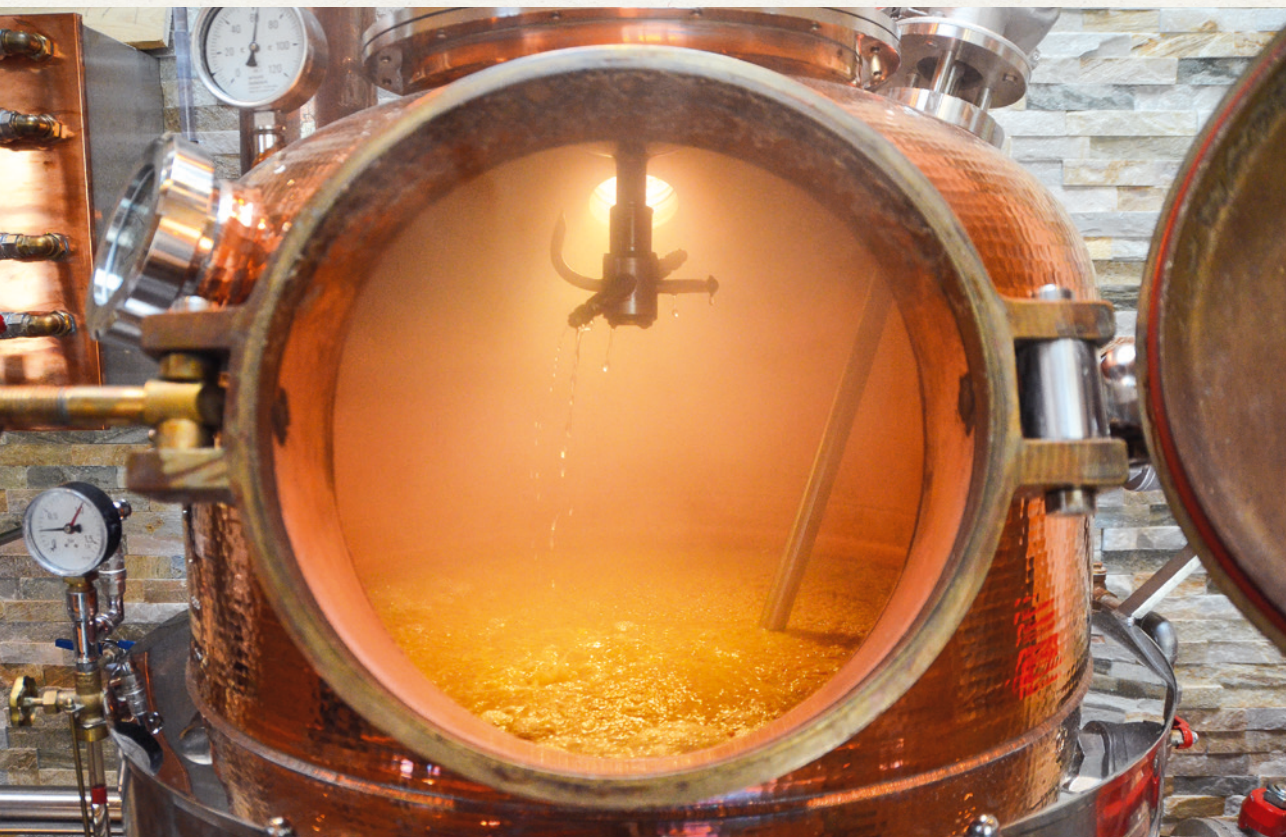


Manfred Gössinger et al.



TECHNOLOGIE DER OBST- BRENNEREI

4., aktualisierte Auflage



Manfred Gössinger | Werner Albrecht |
Claudia Bauer-Christoph | Klaus Hagmann |
Dirk Hofmann | Daniel Pulver | Günter Röhrig |
Gerhard Scholten | Philipp Schwarz

Technologie der Obstbrennerei

Manfred Gössinger | Werner Albrecht |
Claudia Bauer-Christoph | Klaus Hagmann |
Dirk Hofmann | Daniel Pulver | Günter Röhrig |
Gerhard Scholten | Philipp Schwarz

Technologie der Obstbrennerei

4., aktualisierte Auflage

131 Abbildungen
64 Tabellen

Zu den Autoren

Werner Albrecht ist seit 1987 Sachbearbeiter u.a. für das produktspezifische Spirituosenrecht im Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Bonn, und hat für Deutschland in Brüssel in der zuständigen Arbeitsgruppe des Rates die geltende Spirituosenverordnung (EU) 2019/787 sowie die beiden Vorgängerverordnungen verhandelt.

Dr. Claudia Bauer-Christoph ist Leiterin des Arbeitsbereiches Spirituosen und spirituosenhaltige Getränke sowie des Bereiches spezielle Gaschromatografie alkoholischer Getränke im Bayerischen Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit. Sie ist zuständig für die Untersuchung und lebensmittelrechtliche Beurteilung von Spirituosen/spirituosenhaltigen Getränken.

Dr. Klaus Hagmann ist leitender Angestellter bei der Karl Bockmeyer Kellereitechnik GmbH und freiberuflich tätig als Berater im Destillations- und Brennereibereich.

Dr. Dirk Hofmann leitet an der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt für Wein- und Obstbau in Weinsberg das Referat Frucht- und Brennereitechnologie. Die Planung, Durchführung und Auswertung von Versuchen bei der Herstellung von alkoholfreien und alkoholhaltigen Getränken und der Transfer von dabei gewonnenen Erkenntnissen in Studium und Lehre stehen dabei im Vordergrund.

Daniel Pulver (M.Sc.) war als Mikrobiologe viele Jahre an der Forschungsanstalt Agroscope in Wädenswil tätig. Er befasste sich mit den mikrobiologischen Vorgängen bei der Weinbereitung und der Herstellung von Fruchtsäften und Destillaten und war Berater für die Produzenten der deutschsprachigen Schweiz.

Dr. Günter Röhrig ist Diplom-Lebensmitteltechnologe, Universität Hohenheim, und war bis zu seinem Ruhestand Referatsleiter für Frucht- und Brennereitechnologie an der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt für Obst- und Weinbau Weinsberg. Sein Aufgabengebiet umfasste praxisorientierte Forschung im Bereich der Obstverwertung sowie Lehrtätigkeit an der Fachschule.

Philipp Schwarz ist Leiter der Weyermann® Destillerie in Bamberg sowie seiner eigenen Brennerei in Mittenaar. Er ist Berater für Brennereien und darüber hinaus Dozent an der Hochschule Geisenheim, bei den Destillateurmeistern sowie bei der DLG.

Prof. HR DI Dr. Manfred Gössinger ist Direktor-Stellvertreter und Lehrer an der HBLA und BA für Wein- und Obstbau Klosterneuburg und leitet die Abteilung Obstverarbeitung. Er betreut seit mehr als 20 Jahren wissenschaftliche Projekte im Bereich Obst- und Gemüseverarbeitung, mit Fokus auch auf Obstdestillaten. Er lehrt die „Technologie der Obst- und Gemüseverarbeitung“ an der Universität für Bodenkultur (BOKU) und an der FH Wels. Er ist Mitglied bei nationalen und internationalen Fachgremien, z.B. Codexkommission (Österreichisches Lebensmittelbuch) und Delegierter Österreichs im weltweiten Codex (Codex Alimentarius FAO-WHO, CCPFV), IFU (International Fruit and Vegetable Juice Association – STC) sowie in der Oberjury der Destillata und Präsident des VÖLB (Verein Österreichischer Lebensmittel- und Biotechnologen).

Inhaltsverzeichnis

Zu den Autoren 4

Vorwort 9

1 Chemische und biochemische Grundlagen der Brenneretechnologie 11

Manfred Gössinger

- 1.1 Inhaltsstoffe 11
 - 1.1.1 Wasser 12
 - 1.1.2 Kohlenhydrate 12
 - 1.1.3 Säuren 20
 - 1.1.4 Pflanzenphenole 21
 - 1.1.5 Aminosäuren 24
 - 1.1.6 Mineralstoffe 24
 - 1.1.7 Aromastoffe vom Obst 25
 - 1.1.8 Alkohole 30
 - 1.1.9 Aldehyde und Ketone 31
- 1.2 Säuren und Basen 31
 - 1.2.1 pH-Wert 33
 - 1.2.2 Pufferlösungen 34
 - 1.2.3 Salze schwacher Säuren und Basen 35
- 1.3 Toxische und gesundheitsschädliche Stoffe 36
 - 1.3.1 Toxizität 36
 - 1.3.2 Ethanol 37
 - 1.3.3 Methanol 40
 - 1.3.4 Blausäure 40
 - 1.3.5 Ethylcarbamate (Urethane) 41
- 1.4 Enzyme 41
 - 1.4.1 Cofaktoren 43
 - 1.4.2 Nomenklatur von Enzymen 44
 - 1.4.3 Technische Enzyme 45
- 1.5 Reifungsvorgänge während der Lagerung von Destillaten – Holzfasslagerung 47
 - 1.5.1 Reifungsvorgänge der Destillat-Inhaltsstoffe 47
 - 1.5.2 Reifungsvorgänge von Destillaten im Holzfass 48
 - 1.5.3 Toasting 51
 - 1.5.4 Fasslagerung 52
 - 1.5.5 Chips 53

2 Mikrobiologische Grundlagen der Brenneretechnologie 60

Daniel Pulver

- 2.1 Vermehrung von Mikroorganismen 61
- 2.2 Faktoren, die das Keimwachstum beeinflussen 62
 - 2.2.1 Wasser 62
 - 2.2.2 Temperatur 63
 - 2.2.3 Sauerstoff 64
 - 2.2.4 pH-Wert 66
 - 2.2.5 Nährstoffe und Wachstumsfaktoren 66
- 2.3 Brenneretechnologisch relevante Mikroorganismen 72
 - 2.3.1 Hefen 72
- 2.4 Alkoholische Gärung 82
 - 2.4.1 Gärverlauf 85
 - 2.4.2 Haupt- und Nebenprodukte der alkoholischen Gärung 86
 - 2.4.3 Gärstörungen 88
- 2.5 Bakterien 89
 - 2.5.1 Eigenschaften von Bakterien 89
 - 2.5.2 Vermehrung der Bakterien 91
 - 2.5.3 Wachstumsfaktoren 92
 - 2.5.4 Brenneretechnologisch wichtige Bakterien 92
- 2.6 Schimmelpilze 98
 - 2.6.1 Definition und Vorkommen 98
 - 2.6.2 Die wichtigsten Schimmelpilze 102
 - 2.6.3 Lebensbedingungen der Schimmelpilze 103
 - 2.6.4 Brenneretechnologische Bedeutung der Schimmelpilze 104

3 Rohstoffe in der Obstbrennerei 106

Peter Dürr; Dirk Hofmann

- 3.1 Anforderungen an die Rohware 106
- 3.2 Kernobst 108
 - 3.2.1 Apfel (*Malus domestica*) 108
 - 3.2.2 Birne (*Pyrus communis*) 112
 - 3.2.3 Quitte (*Cydonia oblonga*) 116

3.3	Steinobst	118
3.3.1	Kirschen	118
3.3.2	Zwetschgen und Pflaumen	124
3.3.3	Aprikose, Marille (<i>Prunus armeniaca</i>)	127
3.3.4	Pfirsiche und Nektarinen (<i>Prunus persica</i> var. <i>nucipersica</i> und <i>Prunus persica</i>)	127
3.4	Beeren	128
3.4.1	Erdbeeren (<i>Fragaria ananassa</i>)	129
3.4.2	Himbeeren (<i>Rubus idaeus</i>)	130
3.4.3	Brombeeren (<i>Rubus fruticosus</i>)	130
3.4.4	Johannisbeeren (<i>Ribes</i>) und Stachelbeeren (<i>Ribes uva-crispa</i>)	130
3.4.5	Minikiwis (<i>Actinidia arguta</i>)	131
3.4.6	Heidelbeeren (<i>Vaccinium myrtillus</i>)	131
3.4.7	Schwarzer Holunder (<i>Sambucus nigra</i>)	131
3.5	Wildobst und besondere Obstarten	132
3.5.1	Seltenes Kernobst zum Brennen	133
3.5.2	Seltenes Steinobst zum Brennen	136
3.5.3	<i>Sorbus</i> -Früchte zum Brennen	137
3.5.4	Seltene Beeren zum Brennen	139
3.6	Subtropische Früchte	141
3.7	Tropische Früchte	142
3.8	Trauben und Weinnebenprodukte	142
3.9	Kastanien, Gemüse und Wurzeln	143
3.10	Zuckerpflanzen und Honig	146
3.11	Getreide, Bier und Buchweizen	147

4 Brennereieinrichtungen und Geräte 151

Klaus Hagmann

4.1	Geräte zum Einmaischen	151
4.1.1	Waschen	151
4.1.2	Entrebeln, Entrappen, Entstielen	153
4.1.3	Zerkleinern	154
4.1.4	Transportieren, Pumpen, Rühren	156
4.1.5	Entkernen, Entsteinen, Passieren	159
4.1.6	Pressen	162
4.1.7	Waagen	164
4.1.8	Gärgefäße	165
4.2	Destillationsgeräte	169
4.2.1	Grundlagen der Destillation von Alkohol	169

4.2.2	Praktische Grundlagen der Destillation – Brenngeräte und deren Handhabung	171
4.2.3	Spezielle Brenngeräte	193
4.2.4	Überwachung der Destillation, Sicherheit, Energie und Abwasser	197
4.2.5	Reinigung	203
4.3	Wasseraufbereitungs-, Filtrations- und Abfüllgeräte	204
4.3.1	Wasseraufbereitung	204
4.3.2	Filtration	206
4.3.3	Abfüllen, Verschließen, Etikettieren und Palettieren von Spirituosen	210

5 Einmaischen und Vergären 217

Günter Röhrig

5.1	Einmaischen	217
5.1.1	Bereitstellen von Geräten, Behältern, Zusatzstoffen und Messgeräten	217
5.1.2	Qualitätskontrolle	219
5.1.3	Waschen und Verlesen	219
5.1.4	Zerkleinern	220
5.1.5	Wärmen und Kühlen	221
5.1.6	Verflüssigen – Einsatz von Enzymen	222
5.1.7	Säurekorrektur	223
5.1.8	Hefezusatz	224
5.1.9	Mischen und Mischtechniken	225
5.1.10	Verarbeitungshinweise	226
5.1.11	Reinigen von Gerätschaften	238
5.1.12	Berechnen der Alkoholausbeute	239
5.2	Vergären	241
5.3	Maischelagerung	243
5.4	Verarbeitung stärkehaltiger Rohstoffe	244
5.4.1	Enzymatischer Stärkeabbau	244
5.4.2	Malz, gekeimtes Getreide	247
5.4.3	Mikrobielle Enzympräparate	248
5.4.4	Stärkeaufschlussverfahren	249
5.4.5	Vergärung stärkehaltiger Rohstoffe	250

6 Destillation 255*Manfred Gössinger*

- 6.1 Destillationsverhalten von Maischeinhaltsstoffen 256
- 6.2 Verstärkung 264
- 6.3 Destillationsverfahren 267
- 6.4 Destillation von Obstmaischen 278
- 6.5 Praxistipps 280

7 Lagern und Fertigstellen 282*Günter Röhrig*

- 7.1 Destillatlagerung und Ausbau im Holzfass 282
- 7.2 Brände mit Altershinweis 284
- 7.3 Fertigstellen 285
 - 7.3.1 Herabsetzen auf Trinkstärke 285
 - 7.3.2 Kühlen 293
 - 7.3.3 Filtration 293
 - 7.3.4 Abfüllen ohne Filtration 296
- 7.4 Flaschen und Abfüllung 297
 - 7.4.1 Die Frucht in der Flasche 299

8 Ursachen und Beseitigung von Spirituosenfehlern 301*Daniel Pulver*

- 8.1 Mikrobiologische Fehler 302
 - 8.1.1 Essigsäure, Essigester 303
 - 8.1.2 Acetaldehyd, Ethanal (CH_3CHO) 305
 - 8.1.3 Buttersäurestich 307
 - 8.1.4 Schimmelgeschmack 308
 - 8.1.5 Böckser, Schwefelwasserstoff 309
 - 8.1.6 Acrolein, 2-Propenal 310
 - 8.1.7 Begleitalkohole, Fuselöle 312
- 8.2 Chemische und technologische Fehler 313
 - 8.2.1 Methanol (CH_3OH) 313
 - 8.2.2 Blausäure, Ethylcarbammat 314
 - 8.2.3 Steinton 316
- 8.3 Verschiedene Fehlerquellen 317
 - 8.3.1 Plastikton 317
 - 8.3.2 Korkton 317
 - 8.3.3 Muffton 317
 - 8.3.4 Schwefeldioxid (SO_2) 318

- 8.3.5 Trübungen 319

- 8.3.6 Gelb-blau laufendes Destillat 320

9 Likör 322*Philipp Schwarz*

- 9.1 Rechtliches zu Likören 322
 - 9.1.1 Fruchtsaftlikör 322
- 9.2 Zutaten 322
 - 9.2.1 Qualität der Rohware 322
 - 9.2.2 Direktsaft 323
 - 9.2.3 Fruchtsaftkonzentrat 325
 - 9.2.4 Zucker 327
 - 9.2.5 Basisalkohol 329
 - 9.2.6 Wasser 329
- 9.3 Ansätze und Auszüge 329
 - 9.3.1 Fruchtliköre hergestellt durch Mazeration 329
 - 9.3.2 Perkolation und Digestion 331
- 9.4 Mischreihenfolge von Fruchtsaftlikören 333
- 9.5 Ausbalancierte Liköre 334
- 9.6 Der Extraktgehalt 334
- 9.7 Probedestillation – Alkoholbestimmung von Likören 334
- 9.8 Sensorische Freigabe 336
- 9.9 Filtration und Abfüllung 336

10 Untersuchungsmethoden und Betriebskontrolle 338*Claudia Bauer-Christoph, Dirk Hofmann*

- 10.1 Inhaltsstoffe von Bränden 338
 - 10.1.1 Flüchtige Bestandteile 339
 - 10.1.2 Blausäure, Benzaldehyd und Ethylcarbammat 343
 - 10.1.3 Flüchtige Säuren 344
 - 10.1.4 Aromastoffe 345
- 10.2 Analytik von Obstbränden 345
 - 10.2.1 Analytik im Fachlabor 346
 - 10.2.2 Analytik im Betriebslabor 355

11 Sensorische Grundlagen 384

Manfred Gössinger

- 11.1 Grundgeschmacksrichtungen 384
- 11.2 Das Umfeld bei der Verkostung 385
- 11.3 Wie soll man eine Spirituose verkosten? 385
- 11.4 Welches Ziel hat die Bewertung? 387
- 11.5 Güte eines Destillates – Verkostungsprozess 388
 - 11.5.1 Kriterien 389
 - 11.5.2 Anzahl der Stufen 390
 - 11.5.3 Definition der Kriterien-Stufen 391
 - 11.5.4 Schwellenwerte 391
 - 11.5.5 Nationale und internationale Prämierungen (Vergleichskosten) 394
 - 11.5.6 Verbale Beschreibung 395
 - 11.5.7 Welche Rolle spielt Zucker bei der Bewertung? 396
 - 11.5.8 Kann man Destillat-Verkosten lernen oder trainieren? 396
 - 11.5.9 Tipps für das Verkosten 396
- 11.6 Methoden der sensorischen Bewertung 397

12 Die rechtlichen Grundlagen 402

Werner Albrecht

- 12.1 Lebensmittelrecht 402
 - 12.1.1 Spirituosen-Grundverordnung (EU) 2019/787 404

- 12.1.2 Horizontale lebensmittelrechtliche Vorschriften 435
- 12.1.3 Musterbeispiel eines Spirituosenetiketts (Hauptetikett) 437
- 12.1.4 Behördliche Ansprechpartner 440
- 12.2 Verbrauchsteuerrecht 440
 - 12.2.1 EU-Richtlinien, Steuersätze und Brennereienarten 440
 - 12.2.2 Behördliche Ansprechpartner 451
- 12.3 Schlussbemerkung 453
- 12.4 Anhang: Wichtige Vorschriften mit Fundstellen 453
 - 12.4.1 EU-Verordnungen und EU-Richtlinien 453
 - 12.4.2 Deutschland, bundesgesetzliche Vorschriften 458
 - 12.4.3 Österreich, bundesgesetzliche Vorschriften 459
 - 12.4.4 Schweiz, Bundesrecht 460
- 12.5 Anhang: Rohstoffliste für deutsche Abfindungsbrennereien und Stoffbesitzer 461

Sachregister 470

Bildquellen 479

Vorwort

Die Obstbrennerei hat seit der letzten Auflage 2010 nicht an Bedeutung verloren. Sowohl in Österreich als auch in Deutschland und der Schweiz erlebt der Markt immer wieder spürbare Veränderungen – nicht nur bedingt durch die geänderten gesetzlichen Rahmenbedingungen, sondern auch durch Trends und die neuen Möglichkeiten des Absatzes im Internet und vieler interessierter Brennerinnen und Brenner, die sich spezialisieren und verändern.

Auch in der Technologie hat sich seit der letzten Auflage einiges weiterentwickelt. Wir finden heute einerseits neue Destillationsverfahren (modifizierte Gleichstromdestillation) und Vakuum-Brennereien und andererseits neue Steuerungssysteme und Messparameter (z.B. Leitfähigkeit), um die Qualität und Reproduzierbarkeit zu verbessern.

Die Autoren wie auch der Verlag hatten bei dieser Neuauflage das Ziel, wieder mehr Hintergrundwissen und weiterführende Literatur einzuarbeiten. Damit ermöglicht dies nicht nur den Brennerinnen und Brennern, den Schülerinnen und Schülern, Studentinnen und Studenten, Beraterinnen und Beratern, Kursteilnehmerinnen und Kursteilnehmern, sondern auch allen an Obstbränden Interessierten, auf die Besonderheiten der Rohwaren und Brennanlagen eigenständig einzugehen und die gewünschten Charakteristika der eigenen Produkte zu optimieren.

Die Inhalte des Buches wurden zum Teil adaptiert und neu strukturiert. So wurden eigene Kapitel über die Likörherstellung und die sensorische Beurteilung von Bränden hinzugefügt.

Kurze Einleitungen und Hervorhebungen von wichtigen Inhalten (Infokästen) sowie zusätzliche Abbildungen sollen das Lesen und Erfassen der wesentlichen Inhalte erleichtern.

Die Autoren dieses Buches stammen aus Deutschland, der Schweiz und Österreich; sie sind Personen, die zum Teil unterschiedliche Meinungen zu verschiedenen Themen vertreten. In diesem Buch soll diesem Pluralismus Raum gegeben werden. Als Leserin bzw. Leser des Buches werden Sie in einigen Bereichen (z.B. Ermittlung des Nachlaufabtrennzeitpunktes) die Unterschiede erkennen. Sie selbst können entscheiden, welcher Argumentation Sie persönlich folgen wollen.

Ich möchte an dieser Stelle der Autorin und den Autoren dieses Buches sowie Peter Dürr (Schriftleiter der 3. Auflage) postum für seinen Einsatz für die Obstdestillation danken.

Bei dem Verfassen dieses Buches wurde ganz bewusst auf eine gendergerechte Sprache verzichtet, weil es dem Lesefluss nicht zuträglich ist. Der Verlag sowie die Autorin und alle Autoren sprechen mit ihren Formulierungen selbstverständlich die Personen aller Geschlechter gleichermaßen an.

1 Chemische und biochemische Grundlagen der Brennereitechnologie

Manfred Gössinger

Die Herstellung qualitativ hochwertiger Destillate umfasst viele technologische Schritte. Da die Natur vor allem auch bei Obst jedes Jahr sehr unterschiedliche Rohstoffe für uns bereithält, ist es wichtig, sich dieser Unterschiede bewusst zu sein, diese messen zu können und auch aufbauend auf einem Grundwissen über chemische und biochemische Grundlagen die richtigen Entscheidungen hinsichtlich der Verarbeitung treffen zu können. Dieses Kapitel gibt eine kurze Übersicht über die Inhaltsstoffe in Obst sowie einfache chemische und chemisch-physikalische Parameter, mithilfe derer der Brenner auf die unterschiedlichen Voraussetzungen reagieren, Fakten-basiert die richtigen Entscheidungen treffen kann und somit eine sichere Verarbeitung zu guten Produkten erleichtert wird. Ferner wird auf toxische und gesundheitsrelevante Substanzen sowie Veränderungen während der Reifung in Destillaten eingegangen.

1.1 Inhaltsstoffe

Die Inhaltsstoffe von Obst sind von vielen Parametern abhängig:

- Obstart,
- Sorte,
- Reifegrad,
- Gesundheitszustand,
- Jahrgang,
- Boden,
- Ertrag,
- Sonnenbestrahlung,
- Standort etc.

Ob sich ein Obst für die Destillatherstellung eignet, ist daher auch von all diesen Parametern abhängig. Prinzipiell eignen sich für die Destillatherstellung alle Früchte, die vergärbare Zucker – bzw. zu vergärbaren Zuckern abbaubare Reservestoffe, wie z. B. Stärke – enthalten. Mit wenigen Ausnahmen kann man aus den meisten Früchten eine alkoholhaltige Maische herstellen und durch deren Destillation hochprozentigen Alkohol gewinnen. Die Kenntnis über die Zusammensetzung der verschiedenen Rohstoffe sowie die dafür notwendigen Schritte bei der Verarbeitung erhöhen die Chance, gute Destillate zu produzieren. Für qualitativ hochwertige Destillate, benötigt man qualitativ hochwertiges Obst.

1.1.1 Wasser

Der quantitativ wichtigste Inhaltsstoff von Obst ist Wasser. Meist liegt sein Anteil in der Frucht bei 80–85 %. Für die Brennerei ist der Wasseranteil ein wichtiges Kriterium: Je höher er ist, desto flüssiger und leichter vergärbar ist die Maische. Bei einigen Obstsorten, z. B. Quitte, Schlehe, Vogelbeere, müssen beim Einmaischen entweder Wasser, Saft oder Enzyme (Pektinasen) zur Verflüssigung der Maische zugesetzt werden (vgl. Kapitel 5, Einmaischen und Vergären).

1.1.2 Kohlenhydrate

Nach dem Wasser sind die Kohlenhydrate (Zucker) in den meisten Obstsorten quantitativ die wichtigsten Inhaltsstoffe.

Kohlenhydrate ist der Sammelbegriff für Zucker und ihnen in Aufbau und Reaktionsverhalten nahestehende Substanzen. Es handelt sich dabei meist um Polyhydroxycarbonylverbindungen. Kohlenhydrate sind in jeder Zelle vorhanden. Ihre Zusammensetzung ist jedoch qualitativ und quantitativ sehr unterschiedlich.

Kohlenhydrate teilt man in drei Hauptgruppen ein:

- Monosaccharide: Einfachzucker
- Oligosaccharide: Mehrfachzucker aus 2–10 Monosaccharideinheiten
- Polysaccharide: Vielfachzucker aus meist über 100 Monosaccharideinheiten

1.1.2.1 Monosaccharide

Monosaccharide werden in **Aldosen** (Polyhydroxyaldehyde) und **Ketosen** (Polyhydroxyketone) eingeteilt. Nach Anzahl ihrer C-Atome unterteilt man sie in Triosen mit drei C-Atomen, Tetrosen mit vier C-Atomen, Pentosen mit fünf C-Atomen, Hexosen mit sechs C-Atomen etc. Am häufigsten und bedeutendsten im Obstbereich sind die Hexosen und Pentosen (s. Abb. 1.1).

Pentosen findet man hauptsächlich in pflanzlichen Polysacchariden (Pentosane, Hemicellulosen), aber auch in Nucleinstoffen, Glycosiden und Coenzymen. Pentosen werden im Gegensatz zu Hexosen von den im Handel üblicherweise erhältlichen Hefen nicht verstoffwechselt. Sie dienen nur bestimmten *Torula*-Stämmen, *Fusarien*-Arten und Mycelpilzen als Nährsubstrat. Die wichtigsten Vertreter der Pentosen sind

- D-(+)-Xylose (in vielen Kern- und Steinobstsorten sowie in Erdbeeren enthalten),
- L-(+)-Arabinose und
- D-(+)-Ribose.

Hexosen sind die Bausteine zahlreicher Oligo- und Polysaccharide, aus denen sie während der Verarbeitung durch enzymatische Reaktionen freigesetzt werden (s. Stärkeabbau, Kapitel 5.4). In tierischen und pflanzlichen Produkten sind sie auch in freier Form zu finden, z. B. in Obst. Viele Hexosen werden von Hefen verstoffwechselt. Die wichtigsten Hexosen für die Destillatherstellung sind D-Glucose und D-Fructose, zum Teil auch

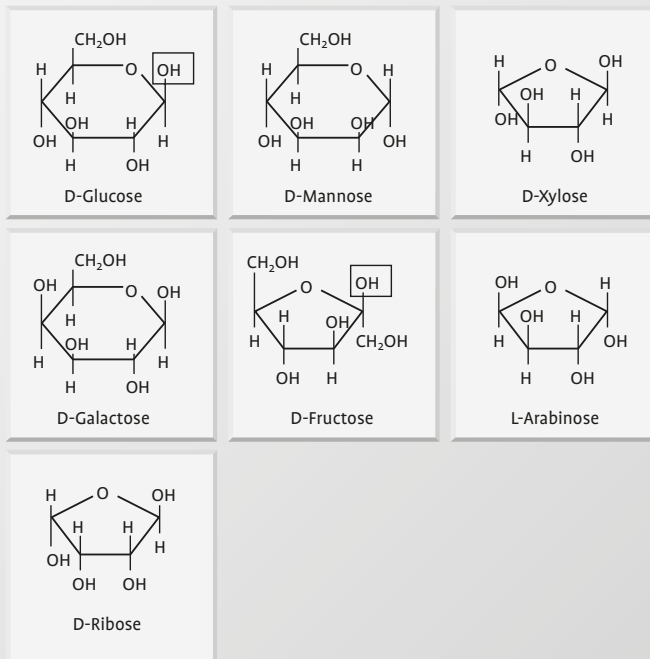


Abb. 1.1 Wichtige Vertreter von Monosacchariden in Obst.

D-Mannose. Sie sind die Basis für die Alkoholherstellung durch alkoholische Gärung. Im Kernobst findet man mehr Fructose als Glucose, im Steinobst ist das Verhältnis umgekehrt. In Beeren- und Zitrusfrüchten liegt das Verhältnis von Glucose zu Fructose bei ca. 1:1. D-Galactose, teilweise in Birnen und Erdbeeren enthalten, wird nur von adaptierten Heferassen verstoffwechselt. Aprikosen (österreichisch: Marillen) enthalten geringe Mengen an der vergärbaren Maltose. L-Sorbose (Sorbit) (Abb. 1.2) kann nicht vergoren werden. Tabelle 1.1 zeigt die Gehalte der wichtigsten Zucker in verschiedenen Obstarten.

1.1.2.2 Derivate von Monosacchariden

Reagieren die glycosidischen Hydroxylgruppen der Monosaccharide mit anderen Stoffen, entstehen für die Obstverarbeitung wichtige Stoffklassen wie die Glycoside, Acetale und Zuckeralkohole.

Die **Glycoside** haben Bedeutung für

- die Farbe, z. B. Cyanidinchlorid-3-rhamno-glucosid, Farbstoff der Kirschsche,
- den Geschmack, z. B. Gentiopikrosid, Bitterstoff der Enzianwurzel, und
- die Gesundheit, z. B. cyanogene Glycoside.

Tab. 1.1 Zuckergehalte in verschiedenen Obstarten (Holland et al., 1992; Roemer, 1982; Wrolstad und Shallenberger, 1981; Dako et al., 1970; Trautner und Somogyi, 1978; Gherardi et al., 1980; Fuchs et al., 1992; Eksi, 1981; Souci et al., 1994; Otteneider, 1978).

Obstart	Wasser (%)	Gesamtzucker (%)	Glucose (%)	Fructose (%)	Saccharose (%)
Apfel	85,3 (80,4–90,0)	8,0–13,0	1,0–2,3	4,8–6,2	2,1–3,9
Birne	84,3 (82,0–87,4)	5,9–11,8	1,2–3,8	6,6–7,0	0,3–1,7
Süßkirsche	82,8 (79,8–86,0)	10,0–15,1	5,1–7,8	4,3–7,1	0,1–0,5
Sauerkirsche, Weichsel	84,8	5,5–9,5	2,9–5,4	2,6–3,9	0–0,3
Pfirsich	87,5 (86,2–89,1)	7,0–8,4	1,1–2,5	1,1–2,4	3,5–5,2
Aprikose, Marille	85,3 (82,7–89,3)	6,7–7,4	1,1–2,3	0,9–1,2	4,6–5,8
Zwetschge	83,7 (78,7–87,9)	9,6–10,7	2,4–3,3	1,0–1,1	5,4–7,4
Erdbeere	89,5 (84,1–92,4)	4,8–6,1	1,5–2,3	1,8–2,4	0,9–2,8
Himbeere	84,5 (84,0–86,0)	5,8–6,3	1,9–2,4	2,0–3,1	1,0–1,9
Brombeere	84,7 (82,2–87,0)	6,6–7,0	3,3	3,2–3,4	0–0,2
Weintraube	81,1 (77,3–83,6)	12,0–21,5	6,6–11,3	6,0–10,6	0,2–1,4
Rote Johannisbeere	84,7 (81,4–89,6)		2,0–3,3	2,5–3,7	0,1–0,3
Schwarze Johannisbeere	81,3 (77,4–84,7)	8,4	2,4–3,3	3,1–4,1	0,6–1,0
Heidelbeere	84,6		2,5–3,3	3,3–3,4	0,2–0,4

Das Amygdalin-Blausäureglycosid (s. Abb. 1.2) kommt im Samen von Steinobst vor und wird durch das ebenfalls darin enthaltene Enzymsystem Emulsin gespalten. Es besteht aus zwei Glucoseresten und einer Nicht-zuckerkomponente, dem sogenannten Mandelsäurenitril. Beim Abbau von Amygdalin entstehen zwei Moleküle Glucose, Blausäure und Benzaldehyd

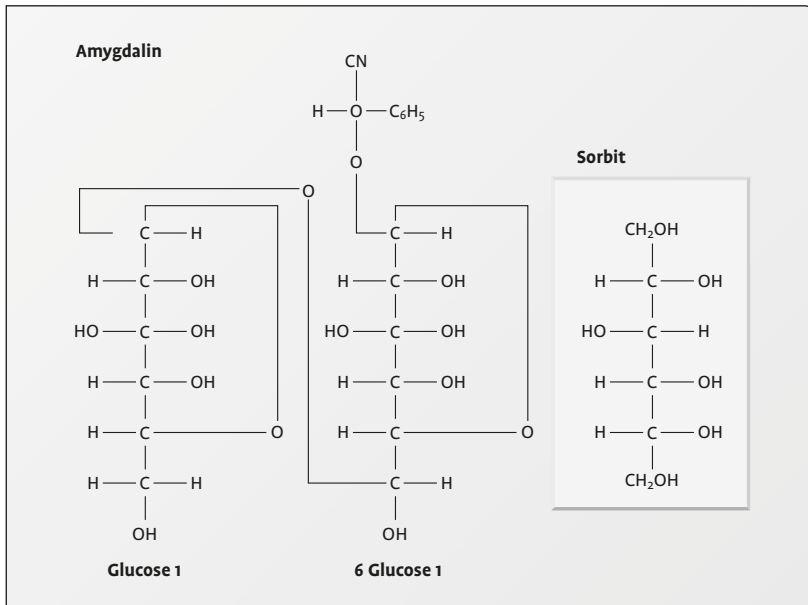


Abb. 1.2 Derivate von Monosacchariden.

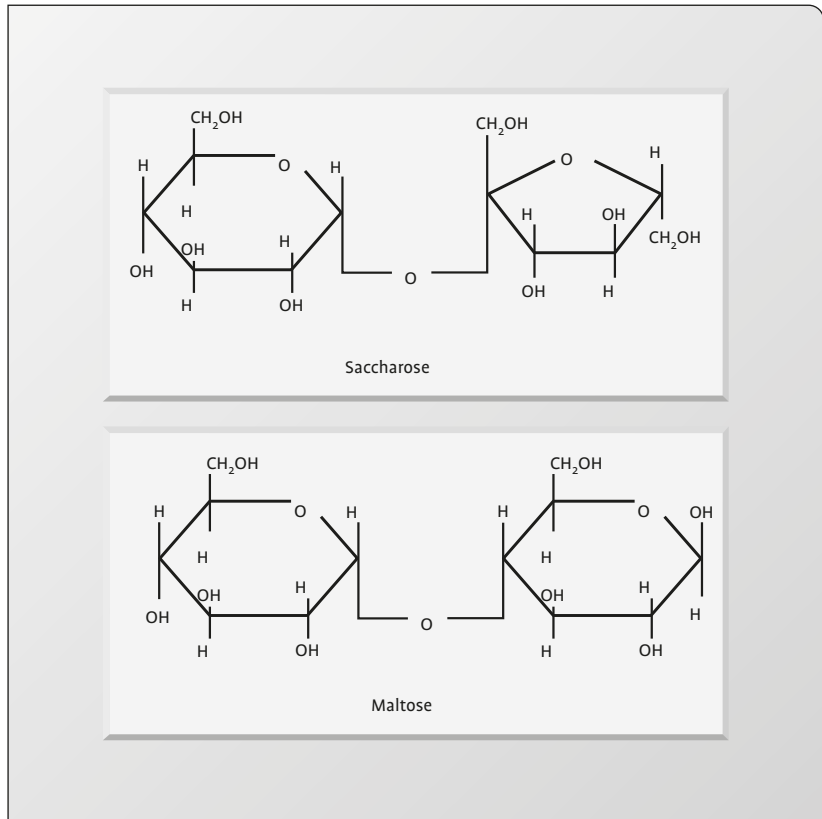
(Bittermandelöl). Der sogenannte „Steinton“ der Steinobstdestillate rührt von dieser Reaktion her. Es kommt dadurch aber auch zur Freisetzung von Blausäure (s. Kapitel 1.3, Toxische und gesundheitsschädliche Stoffe).

Acetale sind wichtige Inhaltsstoffe für Aroma und Geschmack von Edelbränden. Sie entstehen durch die Reaktion von Kohlehydraten mit Aldehyden und Ketonen.

Zuckeralkohole sind Reduktionsprodukte der Zucker, die zwar süß schmecken, aber nicht vergärbar sind, wie z. B. Sorbit. Sorbit entsteht durch Reduktion von Glucose. Er findet sich stets, wenn auch zum Teil in geringen Mengen, in Kern- und Steinobst, generell jedoch nicht in Beerenobst. Vor allem bei Weichseln (Sauerkirschen) wurden hohe Gehalte von bis zu 75 g/kg an Sorbit gefunden (Sämann, 1988). Da Sorbit nicht verstoffwechselt wird, liegen die Ausbeuten solcher Maischen – trotz hoher Brix-Werte – auf entsprechend niedrigem Niveau.

1.1.2.3 Oligosaccharide

Für die Destillatherstellung sind von den Oligosacchariden vor allem die **Disaccharide** von Bedeutung (Abb. 1.3). Die **Saccharose** (Rohr- oder Rübenzucker) besteht aus einem Glucose- und einem Fructosemolekül in 1,2-glycosidischer Bindung. Sie ist die wirtschaftlich bedeutendste Zuckerart. Ihr Gehalt in den Früchten ist sehr unterschiedlich: Zuckerrübe 12–26 %, Kirschen ca. 0,2 %. Während die Saccharose bei Pfirsich, Aprikose (Marille), Nektarine und Zwetschge den Hauptzucker darstellt, ist sie bei Kirsche, Sauerkirsche (Weichsel), Brombeere, Johannisbeere (Ribisl) und Weintraube nur in geringen Konzentrationen zu finden. In Mandarinern, Ananas, Mangos und Bananen überwiegt Saccharose.

Abb. 1.3 Oligosaccharide.

Saccharose ist nicht vergärbar. Sie lässt sich jedoch leicht durch schwache Säuren, z. B. Zitronensäure, hydrolysieren (Inversion). Die Spaltprodukte Glucose und Fructose sind vergärbar. Hefen, aber auch Bakterien und Schimmelpilze verfügen über Invertasen. Für das Einmaischen und Gären ist der Anteil an Saccharose in der Praxis daher nur von untergeordneter Bedeutung.

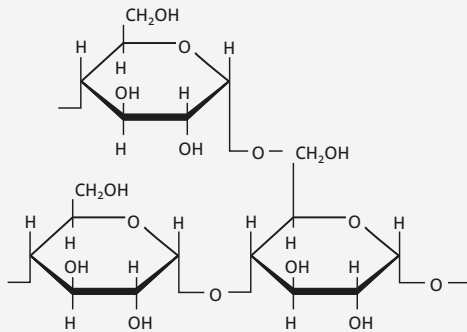
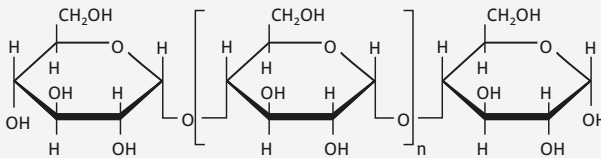
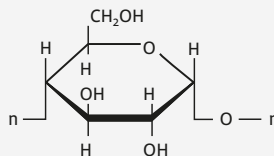
Neben Saccharose haben noch Trehalose, beide nicht reduzierende Disaccharide, Maltose (Malzzucker) und einige andere reduzierende Disaccharide eine Bedeutung. Maltose besteht aus zwei Glucosemolekülen und entsteht beim enzymatischen Abbau der Stärke.

Zu den Oligosacchariden zählen auch die Trisaccharide, die nur zum Teil von Hefen vergärbar sind (schleppende Gärung), z. B. Raffinose (Galactose, Glucose, Fructose, aus Zuckerrübenmelasse) und Gentianose (zwei Glucose und eine Fructose, in den Wurzeln vieler Enzianarten).

1.1.2.4 Polysaccharide (Glycane)

Polysaccharide sind Zuckerarten, die aus vielen Monosacchariden zusammengesetzt sind.

Zu den wichtigen Polysacchariden in Obst zählen die Homopolysaccharide Stärke und Pektin.

Abb. 1.4 Aufbau von Stärke.**Amylopektin****Amylose****Stärke****Stärke**

Stärke besteht im Allgemeinen aus Amylose (zu 15–30%) und Amylopektin. Sie dient als Reservestoff höherer Pflanzen, z. B. von Getreide und Kartoffeln. Während der Reifung wird die Stärke teilweise zu Monosacchariden abgebaut, z. B. in Äpfeln.

Amylose wird durch Hunderte Glucosemoleküle, die wie Maltose 1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind, aufgebaut. Das linearkettige Makromolekül ist über Wasserstoffbrückenbindungen (α -Helix) stabilisiert und kann deshalb geometrisch passende Fremdmoleküle aufnehmen (Abb. 1.4).

Besonders bekannt ist die Einlagerung von Jod in Amylose und dessen Abbauprodukte die Dextrine, wobei sich je nach Kettenlänge (n) eine unterschiedliche Färbung ergibt:

- Braun: n = 12–15
- Rot: n = 20–30
- Violett: n = 35–40
- Blau: n über 45

Beim Jodtest wird diese Färbung benutzt, um den Abbaugrad von Stärke bei der Verarbeitung von Getreide und Kartoffeln bzw. den Reifegrad von Äpfeln zu bestimmen.

Die Färbung tritt beim Jodtest jedoch nur in kaltem Zustand auf (vgl. Kapitel 5.4, Verarbeitung stärkehaltiger Rohstoffe). Die Maischeprobe muss daher vor der Bestimmung abgekühlt werden.

Amylopektin besteht wie Amylose ebenfalls aus Glucoseeinheiten, jedoch nicht nur aus α -1,4-glycosidischen, sondern auch zu ca. 5 % aus α -1,6-glycosidischen Verbindungen. Der Hauptstrang hat somit Seitenketten von 10 bis 20 Glucoseeinheiten, die beim Jodtest zu Rotfärbungen führen.

Stärkeabbau

Beim Erhitzen verkleistert die Stärke. Dies ist für den enzymatischen Abbau der Stärke sehr wichtig, weil Amylasen (stärkeabbauende Enzyme) nur verkleisterte Stärke zu den für die Hefe verwertbaren Zuckern Maltose und Glucose abbauen können. Die Verkleisterung (Gelatinierung) ist mit einer erhöhten Transparenz und einer sprunghaften Viskositätssteigerung verbunden. Die Verkleisterungstemperatur und -geschwindigkeit sowie die rheologischen Eigenschaften der Verkleisterungsprodukte sind von der Stärkeart und -sorte abhängig: Weizen 55–65 °C, Roggen 52–59 °C, Gerste 56–62 °C, Hafer 56–62 °C und Mais: 66–75 °C. Lässt man verkleisterte Stärke abkühlen, bildet sich ein Gel. Die Festigkeit nimmt zu, die gequollenen Partikel schrumpfen, werden wieder granular und enzymatisch schwer abbaubar (Retrogradation).

Inulin

Die Alkoholherstellung aus Topinambur gewinnt in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung. Topinambur enthält als Reservestoff Inulin. Das Polysaccharid Inulin besteht aus ca. 30 Fructoseresten. Es wird durch das Enzym Inulinase abgebaut, das bereits in den Knollen enthalten ist. Die Topinamburknollen müssen daher vor der Verarbeitung zu Destillaten enzymatisch aufgeschlossen werden.

Pektin

Pektin ist ein wichtiges Polysaccharid für den Brenner. Pektin ist eine wasserlösliche Gerüstsubstanz der Zelle (in Obst mit 0,3–15 g/kg enthalten) und für die Viskosität der Maische mitverantwortlich. Obstarten mit hohen Pektingehalten wie Quitte, Johannisbeere (Ribisl) und Vogelbeere müssen

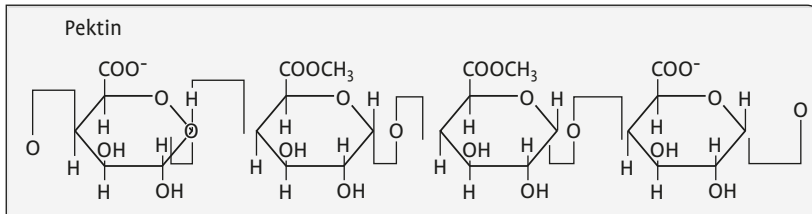


Abb. 1.5 Ausschnitt einer Pektinkette.

daher beim Einmaischen entweder mit Wasser verdünnt oder mit Enzymen verflüssigt werden. Andererseits sind die Eigenschaften des Pektins bei der Marmeladen- und Geleeherstellung durchaus erwünscht.

Pektin besteht aus Galacturonsäuren (1,4-glycosidisch verknüpft) (s. Abb. 1.5), die zu ca. 70 % – je nach Obstsorte 60–95 % – verestert sind (Methylalkohol mit Carboxylgruppe verestert). Durch handelsübliche pektolytische Enzyme wird u. a. diese Veresterung gelöst und Methanol freigesetzt. Aufgrund gesundheitsbedingter Aspekte sieht die Gesetzgebung Höchstgrenzen für Methanolgehalte in Spirituosen vor (s. Kapitel 1.3).

Cellulose

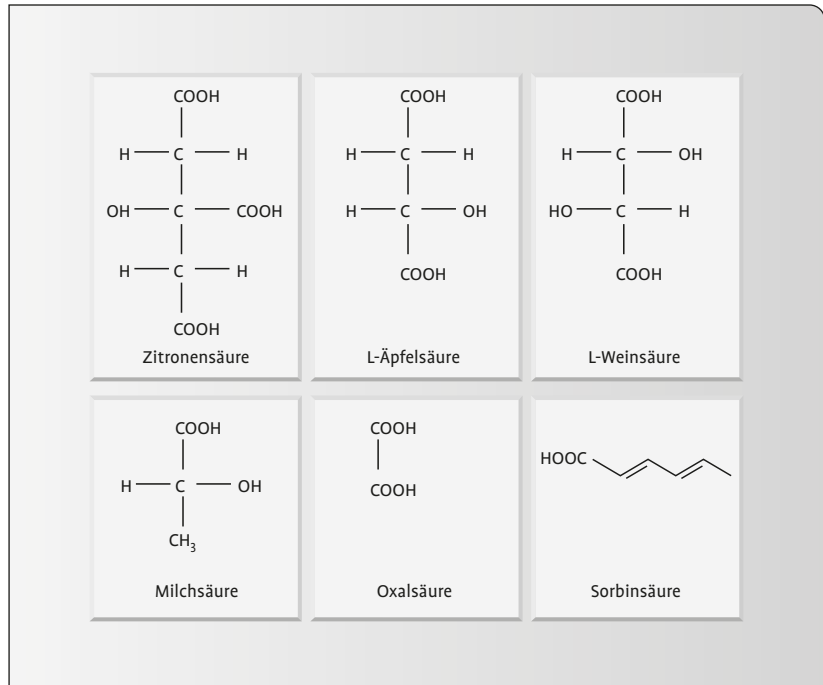
Cellulose ist eine wasserunlösliche Gerüstsubstanz pflanzlicher Zellen. Sie besteht aus bis zu 14 000 Glucoseeinheiten in α -1,4-glycosidischer Bindung. Da Cellulose nicht wasserlöslich ist, hat sie für den Brenner nur insofern Bedeutung, als der Aufschluss der Zellen beim Einmaischen durch hohe Cellulosegehalte erschwert wird.

Hemicellulosen

Hemicellulosen sind polymere Kohlenhydrate, die vorwiegend aus Glucose, Xylose, Arabinose, Galactose, Mannose, Fucose und Uronsäuren aufgebaut sind. Sie werden oft nach den hauptsächlich enthaltenen Zuckeranteilen bezeichnet, wie z. B. Araban nach Arabinose, Galactan nach Galactose, Xyloglucan nach Xylose und Glucose. Ihr Molekulargewicht liegt deutlich unter dem von Cellulose. Xylane finden sich in den Randschichten von Getreidekörnern. Bei der Fasslagerung werden Hemicellulosen aus dem Holz extrahiert (s. Kapitel 1.5, Holzlagerung).

Reduzierende Zucker

Unter reduzierenden Zuckern werden jene zusammengefasst, die eine freie glycosidische Hydroxylgruppe aufweisen (Glucose, Fructose – s. Abb. 1.1, glycosidische Hydroxylgruppe mit Kästchen gekennzeichnet) und Maltose (Abb. 1.3). Saccharose, Stärke und Inulin besitzen diese freie glycosidische Hydroxylgruppe nicht und werden daher auch nicht von der Fehling'schen Lösung (Zuckerbestimmung, Clinitest) erfasst.

Abb. 1.6 Organische Säuren.

1.1.3 Säuren

Säuren sind von entscheidender Bedeutung für die Qualität von Obst, dessen Säften und Mosten. Doch auch für die Destillatherstellung sind Säuren unersetzlich. Der Säuregehalt bestimmt neben anderen Parametern wie dem Aschegehalt den pH-Wert der Maische, der wiederum ein entscheidender Parameter für die Qualität des daraus hergestellten Destillats ist.

Die häufigsten Säuren in Obst, auch „Fruchtsäuren“ genannt, liegen in freier Form vor (s. Abb. 1.6). Nur ein geringer Teil ist an Kationen, z. B. Kalium, als Salze gebunden. Zu den wichtigsten Säuren im Obst zählen die Äpfel- und Zitronensäure. Nur in Beerenobst findet sich auch die Weinsäure.

Neben diesen Hauptkomponenten haben noch andere Säuren bei den verschiedenen Obstarten größere Bedeutung:

- Chinasäure: süße Äpfel, Zwetschgen, Pflirsiche
- Isozitronensäure: Brombeeren
- Benzoessäure (ca. 0,1 mg/100 g) in Spuren: Kern- und Steinobst sowie Preiselbeeren, Heidelbeeren und Erdbeeren
- Para-Sorbinsäure: Vogelbeeren (höhere Gehalte an p-Sorbinsäure können zu Gärhemmungen führen)
- Bernsteinsäure, Fumarsäure und Oxalsäure

Über die genaue Säurezusammensetzung der Obstarten gibt es bisher nur bescheidene Ergebnisse. Die oft in Verarbeitungsprodukten (auch in Maischen) anzutreffenden Ameisen-, Essig- und Milchsäure (biologischer

Säureabbau von Äpfelsäure zu Milchsäure) entstehen erst auf mikrobiologischem Weg in größeren Mengen.

Anorganische Säuren liegen als Salze gebunden vor, z. B. als Phosphate, Sulfate und Chloride.

Der Einfluss der Säuren auf den pH-Wert der Maischen wird in Kapitel 1.2.2 und Kapitel 5 (Einmaischen und Vergären) beschrieben.

1.1.3.1 Milchsäure

Milchsäure wird zum Teil in kleinen Mengen von *Saccharomyces-cerevisiae*-Hefen gebildet. Für höhere Konzentrationen an Milchsäure in Maischen sind meist Lactobazillen verantwortlich, die die Äpfelsäure in Milchsäure umwandeln (biologischer Säureabbau).

1.1.3.2 Blausäure

Blausäure (HCN) wird durch Aufspaltung von Amygdalin in die Maische eingebracht. Die Gehalte an Blausäure in ordnungsgemäß hergestellten Steinobstbränden, gute Herstellungspraxis vorausgesetzt, sind meist gesundheitlich unbedenklich.

1.1.4 Pflanzenphenole

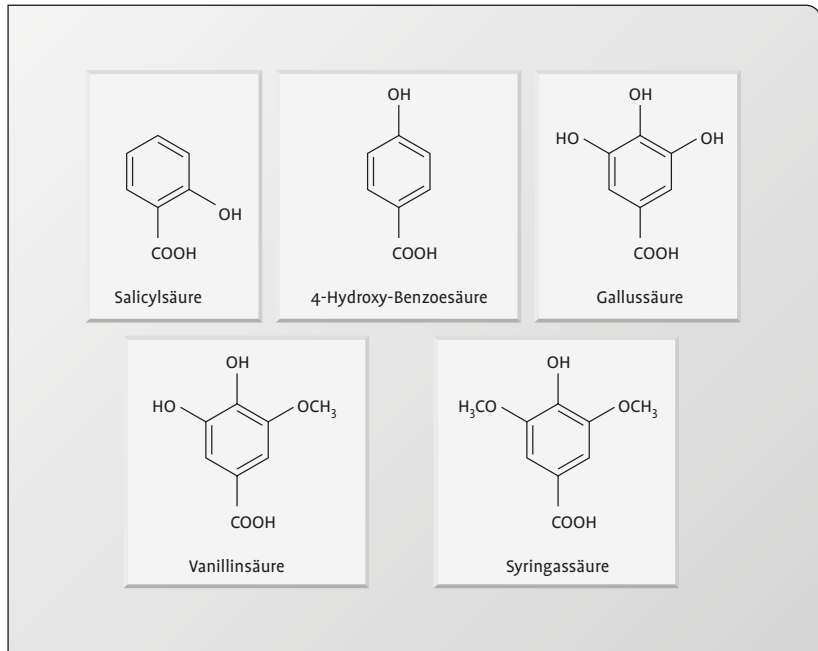
Phenolische Substanzen findet man in der Natur in den verschiedensten Formen und Mengen. In Lebensmitteln spielen sie mengenmäßig keine große Rolle. Die Gehalte an phenolischen Substanzen liegen bei Obst im Bereich von 100–3000 mg/kg. Der Gehalt an Pflanzenphenolen ist in unreifem Obst immer höher als in reifem Obst, zum Teil sogar wesentlich höher. Ausnahmen sind die Anthocyanidine, Catechine und Proanthocyanidine. Sie liegen in der Natur frei – Anthocyanidine, Flavanone, Flavonole und Dihydrochalcone mit Zucker verbunden als Glycoside – vor. Obwohl sie quantitativ nicht ins Gewicht fallen, führen ihre Reaktionsprodukte zu meist erkennbaren unerwünschten Erscheinungen wie enzymatischen und nichtenzymatischen Verfärbungen, negativer Geschmacksbeeinflussung sowie Enzyminhibierung. Dieser Stoffgruppe wird jedoch auch Positives zugerechnet wie positive Geschmacksbeeinflussung, Farbgebung, antioxidative und antimikrobielle sowie pharmakologische Effekte.

Phenolische Substanzen

Aus brennereitechnologischer Sicht interessieren die phenolischen Substanzen in dreierlei Hinsicht:

- Inhibitoren von Enzymen und Mikroorganismen (z. B. Mostbirnenmaischen),
- flüchtige Phenole, die bei der Destillation ins Destillat übergeführt werden und so zu mehr oder minder angenehmen Geruch- und Geschmackserlebnissen führen, sowie
- aus Holz extrahierbare Phenole während der Fasslagerung bzw. Holzchips-Lagerung.

Abb. 1.7 Phenolische Substanzen; Vertreter der C6-C1-Gruppe.



Phenolische Substanzen werden in drei Gruppen eingeteilt:

- C6-C1-Grundkörper („Hydroxybenzoesäuren“)
- C6-C3-Grundkörper („Hydroxyzimtsäuren“)
- C6-C3-C6-Grundkörper („Flavonoide“)

Vertreter der ersten und zweiten Gruppe werden zu den Phenol-(Carbon)-Säuren zusammengefasst.

Zu der **C6-C1-Gruppe** zählen vorwiegend die verschiedenen Hydroxybenzoesäuren wie Salicylsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, Gallussäure, Vanillinsäure und Syringassäure (s. Abb. 1.7). Vertreter dieser Gruppe konnten, wenn auch nur in Spuren von bis zu 0,1 % bezogen auf die Trockensubstanz, sowohl in Obst- und Gemüsearten als auch in Getreide nachgewiesen werden (Hermann, 1999). Sind ein oder mehrere Zucker, wie z. B. Glucose, mit Gallussäure verestert, dann entstehen die sogenannten hydrolysierbaren Gerbstoffe, z. B. Ellagsäure in frischen Beeren 40–200 mg/100 g (Hollmann et al., 1993).

Typische Vertreter der **C6-C3-Gruppe** sind die Hydroxyzimtsäuren (Kaffeesäure, Ferulasäure (s. Abb. 1.8) und Chlorogensäure) und Hydroxycumarine sowie die Aminosäuren Tyrosin und Dihydroxyphenylalanin. Hydroxyzimtsäuren sind in Lebensmitteln ubiquitär meist unter 0,2 % bezogen auf die Trockenmasse vertreten.

Phenolsäuren sind schlecht in Wasser, aber gut in Alkohol löslich. Allylphenole, z. B. Eugenol, sind Bestandteile von ätherischen Ölen. Die Grundbausteine des Lignins sind Coniferyl- und Sinapinalkohol, die in vivo durch Reduktion an der Carboxylgruppe aus den Hydroxyzimtsäuren Ferula- und

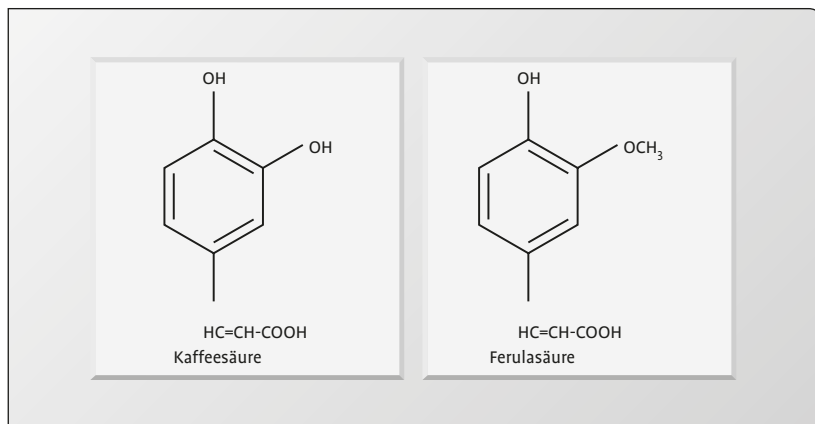
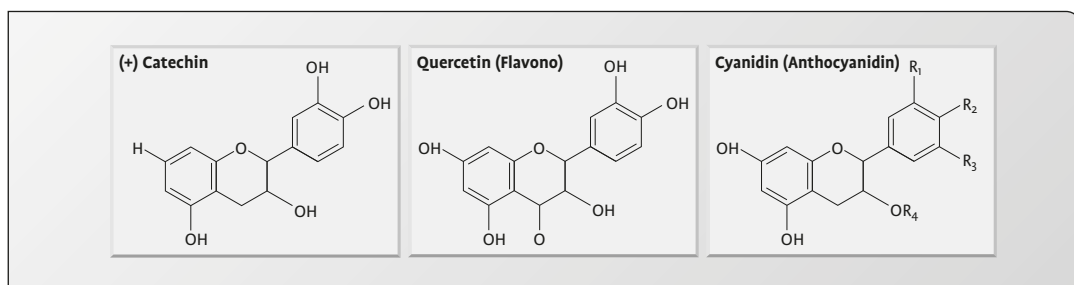


Abb. 1.8 Phenolische Substanzen; Vertreter der C6-C3-Gruppe.



Sinapinsäure entstehen. Hydroxycumarine, z. B. Scopoletin, Umbelliferon und Daphnetin, sind Lactone bestimmter Hydroxyzimtsäuren und kommen in der Natur nur als Glucoside vor. Über die Verbreitung und mengenmäßigen Vorkommen ist noch wenig bekannt.

Die dritte Gruppe mit **C6-C3-C6-Grundkörper** beinhaltet eine Vielzahl von Stoffklassen. Die Flavonoide sind meist gelb gefärbt (lat. flavus = gelb) und leiten sich ab vom Flavan 2-Phenylchroman bzw. vom Flaven 2-Phenyl-4H-chromen. Die daraus abgeleiteten Klassen sind Flavonole, Flavondiole, Flavonone, Flavanonole, Flavone, Flavylumsalze, Anthocyanidine, Isoflavone und Isoflavane (s. Abb. 1.9).

Flavan-3-ole, z. B. Catechine und Gallocatechine, werden häufig auch als „Catechine“ bezeichnet. Catechine, meist unter 0,1 % in Lebensmitteln enthalten, besitzen noch keine Gerbstoffeigenschaften. Sie sind aber die Muttersubstanz der kondensierbaren, nichthydrolysierbaren Gerbstoffe mit adstringierender Wirkung, die durch enzymatische oder nichtenzymatische Reaktionen daraus entstehen.

Durch Kondensation von **Flavanolen**, z. B. während Reifung von Rotwein, entstehen Proanthocyanidine (Tannine), die adstringierend wirken. Die wichtigsten Vertreter der Flavonole sind Quercetin und Kämpferol. Flavonole sind auch als Indikatoren zur Bestimmung der optimalen Reife von Obst (Kornelkirsche) identifiziert worden (Gössinger et al., 2022).

Abb. 1.9 Phenolische Substanzen; Vertreter der C6-C3-C6-Gruppe.

Anthocyanidine kommen in der Natur nur als Glycoside (**Anthocyane** oder Anthocyanine, z. B. Malvidin, Cyanidin) vor. Anthocyane dienen der Färbung – rot, violett, blau bis schwarz – von Blüten, Blättern und Früchten höherer Pflanzen. Der Farbton hängt von der Zusammensetzung der Anthocyane, dem pH-Wert und dem Zusammenwirken mit anderen Farbstoffen, meist Flavonoiden, (auch Kopigmentierung genannt) ab. In der Natur findet man als häufigsten Vertreter der Anthocyane die Cyanidine (in Apfel, Birne, Pfirsich, Pflaume, Kirsche, Erdbeere, Brombeere, Himbeere, Johannisbeere, Rotkraut) und Delphinidine (in Heidelbeere, Johannisbeere, Weintraube und Blutorange).

Flavonone sind Bitterstoffe, in Orangen Hesperidin, in Grapefruit Naringin.

Phenole sind verantwortlich für Verfärbungen von Obst und Obstprodukten durch enzymatische (Polyphenoloxidasen, Polyhydroxylasen, Peroxidasen) sowie nichtenzymatische Reaktionen (Reaktionen mit Metallen). Phenole und deren Derivate sind oft Bestandteil von ätherischen Ölen.

1.1.5 Aminosäuren

In Obst findet man nur geringe Mengen an Eiweißstoffen, 0,2–1 % der Frischsubstanz. Dazu zählen Aminosäuren, Peptide, Proteine und Proteide. Während Proteine und Proteide meist wasserunlöslich sind, sind die freien Aminosäuren wasserlöslich. Sie machen einen großen Anteil an stickstoffhaltigen Verbindungen (Roheiweiß) aus und sind je nach Obstart, Sorte und Jahr unterschiedlich zusammengesetzt.

In der Brennerei haben die Aminosäuren vor allem bei der Gärung Bedeutung. Die Hefe braucht ein Mindestmaß an stickstoffhaltigen Substanzen, um die Gärung gut abzuschließen (s. Kapitel 2, Mikrobiologische Grundlagen der Brennereitechnologie). Oft wird als Ursache einer schleppenden Gärung bzw. der Entstehung von Fehlgerüchen (z. B. Böckser) der mangelnde Stickstoffgehalt in der Maische angeführt. Bedingt durch den Klimawandel (Stress der Pflanze durch unregelmäßigen Niederschlag) enthalten die heimischen Obstarten oft nicht mehr genügend Aminosäuren, um eine problemlose Gärung zu gewährleisten. Daher empfiehlt man heute meist den Zusatz von Hefenährstoffen während der Gärung. Bei trockenen Maischen und extremen Gärbedingungen sind Hefenährstoffe jedoch unabdingbar.

Aus Aminosäuren entstehen einerseits bei der Erhitzung (durch die Maillard-Reaktion) und andererseits durch mikrobiologische Aktivität Aromastoffe, wie z. B. höhere Alkohole (s. Kapitel 2.4).

1.1.6 Mineralstoffe

Unter dem Begriff Mineralstoffe fasst man in Lebensmitteln sowohl die Ionen als auch an organische Substrate gebundene anorganische Ionen zusammen. Mehr als 20 Mineralstoffe sind essenzielle Nahrungsbestandteile. Dazu zählen Calcium, Chlor, Kalium, Magnesium, Natrium, Schwefel

und Phosphor. Zu den Spurenelementen, d. h. Konzentrationen in biologischen Materialien von unter 50 mg/kg, zählen u. a. die für den Menschen essenziellen Mineralstoffe Kobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Fluor, Jod, Mangan, Molybdän, Selen und Zink.

Mineralstoffe erfüllen sowohl im Makroorganismus als auch bei Mikroorganismen wichtige Funktionen. Obst enthält durchschnittlich 0,7 % Mineralstoffe, ausgedrückt als Asche. Mineralstoffe sind nicht flüchtig.

Mineralstoffe in Destillaten, die zum Teil bei erhöhten Konzentrationen zu Trübungen führen, wie z. B. Kupfer, stammen nicht aus der Frucht, sondern lösen sich aus dem Brenngerät. Sie gelangen in das Destillat durch saure Dämpfe während der Destillation oder der Lagerung und können so die Leitfähigkeitswerte der Destillate markant beeinflussen.

In der Brennerei ist der Mineralstoffgehalt der Früchte kein wichtiges Thema, da die für die Gärung notwendigen Mineralstoffe in der Frucht meist ausreichend vorhanden sind. Der Brenner muss daher keinen Einfluss nehmen und der Maische keine Mineralstoffe zusetzen.

1.1.7 Aromastoffe vom Obst

Obst enthält in der Regel größere Mengen an Aromastoffen; Spanne 1–1 000 mg/kg. In Lebensmitteln wurden bis heute ca. 3 000 Aromastoffe eindeutig identifiziert. Der Mensch kann ca. 2 000 verschiedene Geruchseindrücke unterscheiden. Mit Training ist eine Steigerung auf bis zu 10 000 Eindrücke möglich.

In der Vergangenheit zog man für die Überprüfung und Bewertung der Authentizität, Echtheit und Qualität von Obstbränden die Gehalte an höheren Alkoholen und Methanol sowie deren Verhältniszahlen zueinander heran. Heute werden diese Methoden zur Überprüfung von Verfälschungen zunehmend infrage gestellt, da aufgrund neuer Technologien (wie Katalysator, Verstärkerkolonnen, Methanolreduzierung) sehr unterschiedlich zusammengesetzte Obstbrände entstehen (Adam und Postel, 1992) bzw. gesetzlich festgelegte Mindest- und Höchstwerte für flüchtige Inhaltsstoffe neu definiert wurden. Es wurden zum Teil neue Methoden entwickelt (Papp et al., 1994; Adam et al., 1995). Dank der Fortschritte in der Analytik (GC + MS) sinken die Nachweisgrenzen zusehends. Eine Aussage über die sensorische Qualität anhand von chemischen Analysen ist bis heute jedoch noch nicht gelungen (Quadt, 1999).

Der Geruch und Geschmack von Obstbränden entsteht durch ein Zusammenspiel von vielen Aromastoffen, die untereinander in Wechselwirkung stehen und zum Teil von anderen Parametern wie pH-Wert, Temperatur u. a. abhängig sind. Aufgrund von Verstärkungs- und Abschwächungsfunktionen innerhalb der Aromastoffe lässt sich die sensorische Bewertung zur Qualitätsbestimmung nicht durch eine chemische Analyse ersetzen.

Die sensorische Wahrnehmung eines Aromastoffs ist u. a. vom jeweiligen Geruchsschwellenwert und **Aromawert** der Komponente abhängig.

Aromawert

Unter dem Aromawert versteht man das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes im Lebensmittel zum Schwellenwert im Lebensmittel (Belitz und Grosch, 1992), also die Beziehung zwischen Aromagehalt und Aromawirkbarkeit in einer definierten Matrix.

Ermittlung des Aromawertes:

$$\text{Aromawert} = \frac{\text{gefundene Konzentration}}{\text{Schwellenwert}}$$

Ein Aromawert unter 1 bedeutet, dass der Aromastoff in dieser Matrix nicht wahrgenommen wird. Ein Wert von 10 bedeutet, dass der Aromastoff in einer Konzentration vorliegt, die der 10-fachen Konzentration des Schwellenwerts entspricht.

Es werden oft Aromawerte mit den Schwellenwerten des jeweiligen Stoffes in Wasser berechnet, weil die Schwellenwerte der Substanzen im Lebensmittel selbst nicht bekannt sind. Zur Ermittlung der „Impact Compounds“ einer bestimmten Obstart und -sorte sind diese jedoch von entscheidender Bedeutung. Bei der Bestimmung des Aromawertes setzt man voraus, dass die Geruchsintensität des Stoffes mit der Konzentration linear zunimmt. Das Verhältnis entwickelt sich jedoch exponentiell (Dravnieks, 1977). Die Aromawerte eines Stoffes lassen keine Aussage über die Wirkung in einer Mischung von Aromastoffen zu. Es treten Wechselwirkungen auf, die entweder additiver oder suppressiver Art sein können (Rothe et al., 1972).

Neben Wasser und Ethanol ist der Anteil von Methanol der größte im Obstdestillat. Methanol wird aus Pektin freigesetzt (durch Pektinmethylesterase) und stammt somit aus der Frucht.

Obstdestillate weisen gegenüber anderen Spirituosen einen hohen Gehalt und eine große Bandbreite an flüchtigen Inhaltsstoffen auf.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen:

- primären Aromen, die von der Frucht stammen und ins Destillat übergehen, z. B. Terpene, Ethyldecadienoat,
- sekundären Aromen, die während der Gärung und Maischelagerung durch den Stoffwechsel der Mikroorganismen (Hefen, Bakterien) und anderen enzymatischen Reaktionen entstehen, z. B. Acetaldehyd, Alkohole, Ester, Säuren, und
- tertiären Aromen, die während der Destillation und Lagerung entstehen, z. B. Furfural, Ethylcarbamate, Ester, Acetale.

1.1.7.1 Primäre Aromen („Impact Compounds“)

Nur selten findet man flüchtige Substanzen, die aus der Frucht stammen (abhängig von Obstart, Sorte, Reifegrad, Herkunft, Erntezeitpunkt, Lagerung, Verarbeitungsprozess) und die für das charakteristische Aroma von Destillaten verantwortlich sind. So konnte man z. B. diese primären Aromen (neudeutsch „Impact Compounds“) für Williams-Christ-Birnen (Ester der Decadiensäure) und Himbeergeist (1-4-Hydroxyphenol-3-butanon) definie-

ren (Jennings und Sevenants, 1964; Braun und Hieke, 1977). Doch auch die Wirkung dieser „Impact Compounds“ wird noch von anderen Inhaltsstoffen im Destillat beeinflusst (Willner et al., 2013; Zierer et al., 2016).

In Williams-Christ-Birnenbränden finden sich eine Reihe typischer und charakteristischer ungesättigter Fettsäureester, die bereits in der Frucht nachgewiesen werden können und die für das Aroma dieser Destillate von höchster Wichtigkeit sind. Untersuchungen von Brandes et al. (2003) haben gezeigt, dass sich die Isomeren der Methyl- und Ethylester von Decadiensäure (cis-2-cis-4 Methyl-, trans-2-cis-4 Methyl-, cis-2-trans-4 Methyl- und trans-2-trans-4 Methyl- sowie die entsprechenden Ethylester) unterschiedlich bei der Destillation verhalten. So zeigen die meisten Ester mit zumindest einer cis-Verbindung Vorlaufcharakter, während die all-trans-Verbindungen Nachlaufcharakter aufweisen.

Aromastoffe sind in der Frucht unterschiedlich verteilt. Die meisten Aromastoffe und Aromavorstufen liegen in der Schale bzw. in den äußeren Bereichen der Frucht (Berger, 1990). Daher unterscheidet sich die Aromatik von Apfelbränden auch signifikant von Apfelweinbränden, weil bei Apfelbränden die Schale (der Trester) mitvergoren und mitdestilliert wird, während dies bei (Obst-)Weinbränden nicht der Fall ist, bei dem nur flüssige Bestandteile vergoren und destilliert werden.

1.1.7.2 Sekundäre Aromen

Die primären Aromen werden im Zuge der Verarbeitung (enzymatische Prozesse) zum Teil zu vielen neuen Abbauprodukten umgewandelt. Die Biosynthese der verschiedenen Apfelaromen verläuft im Stoffwechsel auf unterschiedlichen Reaktionswegen. Die bekanntesten sind:

- Umwandlung von Aminosäuren, z. B. Leucin, Isoleucin und Valin, in methylverzweigte Alkyl- und Acylverbindungen von Estern und methylverzweigten Alkoholen,
- Entstehung von Säuren, Alkoholen, Estern und Ketonen durch den Fettsäurestoffwechsel und
- enzymatisch oxidative Spaltung von Linol- und Linolensäure zu C6- und C9-Aldehyden und C9- und C12-Oxosäuren.

Die enzymatisch oxidative Spaltung von Linolsäure (174 mg/100 g Apfel) und Linolensäure (46 mg/100 g Apfel) durch Lipoxigenase und Hydroperoxidlyase führt insbesondere zur Bildung von Hexanal und Hexenal (Hatanaka, 1993). Diese Reaktionen beginnen bei der Zerstörung des Zellverbandes und können so bei Äpfeln zu einer Intensivierung des Aromas beitragen, von „grasig“ bei frischgepresstem Saft zu „fruchtig, apfelig“.

Für die unterschiedliche Zusammensetzung flüchtiger Substanzen in Obstbränden sind neben der Rohware auch der differenzierte Stoffwechsel von Mikroorganismen während bzw. vor und nach der Gärung sowie die Destillations-, Lager- und Filtrationsbedingungen verantwortlich. Quantitativ überwiegen die Nebenprodukte aus der alkoholischen Gärung. Höhere Alkohole und Methanol machen ca. 80–90% der flüchtigen Substanzen in Obstbränden aus (Postel und Adam, 1982).

1.1.7.3 Typische Aromastoffe

Cunningham et al. (1986) haben gezeigt, dass für das charakteristische **Aroma des Apfels** nur 20–40 Substanzen verantwortlich sind. Fuhrmann (1998) konnte für die Sorten Elstar (Hexyl- und Butylacetat, Hexanal, Ethyl 2-methylbutanoat und Ethylbutanoat), Cox Orange (Methyl 2-methylbutanoat, Hexanal, Z-3-Hexenal, Ethylbutanoat, Ethyl 2-methylbutanoat, Hexylacetat, 2-Methylbutylacetat und Butylacetat) und Royal Gala (Methyl 2-methylpropanoat, Methyl 2-methylbutanoat, Hexanal und Acetaldehyd) essenzielle Aromastoffe definieren. Insgesamt wurden schon über 370 Verbindungen identifiziert, die für das Apfelaroma verantwortlich sind (Nijssen et al., 1996). Die Unterschiede der Apfelaromen definieren sich aus den unterschiedlichen Konzentrationen weniger Aromastoffe. Als Hauptkomponenten von Apfelsaftaroma gelten 1-Butanol, 1-Hexanol, E-2-Hexenal, E-2-Hexenol und Butylacetat (Eiß, 2007), von vergorenen Apfelsäften 3-Methyl-1-butanol (Braga et al., 2013).

Während generell für Apfel und Birnen die Aromastoffe Hexanal, Butylacetat, Hexylacetat und Ethylbutanoat wesentlich zum Aroma beitragen, sind es speziell für **Birnen** Methyl-2,4-decadienoat, Ethyl-2,4-decadienoat und 1,3-Dihydroxypropanon (Song und Bangerth, 1996; Cheng et al., 2006; Diban et al., 2007).

Jedes **Steinobst** enthält als aromawirksame Substanzen Decalacton und Linalool, Aprikosen (Marillen) im Speziellen noch die Aromastoffe Ethylacetat, Hexylacetat, Hexen-2-al, β -Ionon, β -Cyclocitral, Limonen und 6-Methyl-5-hepten-2-on, Pfirsiche γ - und δ -Dodecalacton (Vanoli und Visai, 1997; Guillot et al., 2006; Aubert et al., 2005).

Beim **Beerenobst** wurden p-Cymen-8-ol, Heptanol, Hexenal, E-2-Hexenal und 3-Methylbutanal bei Brombeeren, Z-3-Hexenal, Butylacetat, Methyl- und Ethylbutanoat, Methyl- und Ethylhexanoat sowie Furanol bei Erdbeeren und 4-(4-Hydroxyphenyl)-butan-2-on (Himbeerketon), Ethylheptanoat und die Terpene α - und β -Ionon, α -Pinen, Citral, Terpinolen und Caryophyllen bei Himbeeren als wesentliche Aromastoffe identifiziert (Herrmann, 2001; Larsen et al., 1992; Shamaila et al. 1993).

Im Schalenöl von **Zitrusfrüchten** findet man ca. 90% Monoterpene (60–95% davon Limonen), im Fruchtfleisch auch mehr Alkohole, Aldehyde und Ester. Das Aroma von Orangen wird hauptsächlich von Limonen, Linalool und Ethylbutanoat geprägt (Herrmann, 2001; Moufida und Marzouk, 2003).

Terpene findet man in heimischem Obst nur in geringen Konzentrationen, und dann vor allem in Traubenprodukten und Steinobstbränden. In Williams-Christ-Destillaten findet man das Sesquiterpen α -Farnesen.

Fruchtgemüse (Gurken, Tomaten, Paprika) enthalten speziell in Gurken als eine der wichtigsten Aromakomponenten (E,E)-2,4-Nonadienal (Kohl et al., 2000). Das Tomatenaroma wird geprägt von Hexanal, Hexenal, Z-3-Hexenal, E-2-Hexenal, E-2-Heptenal, Methional, 3-Methylbutanal u. a. (Krumbein et al., 2004). Außerdem sind Alkohole und Aldehyde mit neun Kohlenstoffatomen enthalten, wie z. B. Nonanol (Hermann, 2001).

Das Aroma von **Wurzelgemüse** (Karotte) wird von Terpenen (97%) und Sequiterpenen geprägt (Alasalvar, 1999).

1.1.7.4 Höhere Alkohole

Zu den sekundären Aromastoffen zählen die höheren Alkohole. Sie entstehen durch die Hefe aus Aminosäuren und Kohlenhydraten während der Gärung. Dazu zählen:

- 1-Propanol, Isobutanol, 2-Methyl-1-propanol,
- die Isoamylalkohole 2- und 3-Methyl-1-butanol; sie machen 40–70 % des gesamten Fuselalkoholgehaltes aus und
- 2-Phenylethanol.

2-Propanol, Allylalkohol (2-Propen-1-ol) und 2-Butanol sind Metaboliten von Bakterien und weisen auf eine bakterielle Infektion hin. 1-Propanol kann sowohl von der Hefe als auch von Bakterien gebildet werden.

Typische Aromastoffe von Kernobstbränden sind 1-Butanol und 1-Hexanol. Benzaldehyd ist ein typischer Inhaltsstoff von Steinobstbränden.

Höhere Alkohole finden sich aufgrund ihres Destillationsverhaltens auch immer im Mittellauf. 2-Phenylethanol destilliert wegen seiner Ringstruktur sehr spät (erst ab dem Nachlaufabtrennzeitpunkt) über.

1.1.7.5 Ester

Ester sind wichtige Bestandteile des Aromas von Obstbränden. Ester weisen meist einen sehr ausgeprägten, angenehmen Geruch auf und tragen wesentlich zum Aroma von Obstdestillaten bei. Die Biosynthese von Estern ist eng mit der von Fettsäuren verbunden. Die Hauptkomponente ist Ethylacetat, das, wie die höheren Fettsäureester durch Veresterung der jeweiligen Säure mit Ethanol, entsteht. Erhöhte Gehalte an Ethylacetat weisen auf eine Infektion von Essigsäurebakterien hin. Ethyllactat (Milchsäureethylester) entsteht vorwiegend während der Lagerung – biologischer Säureabbau.

Die Gehalte von Methyl-, Propyl-, Isobutyl- und Hexylacetat korrelieren in der Regel gut mit der Konzentration der jeweiligen Alkohole. Methylacetat gilt daher als typischer Inhaltsstoff von Obstbränden. Butyl- und Hexylacetat gelten als kernobsttypische, Benzylacetat und Ethylbenzoat als steinobsttypische Inhaltsstoffe.

Zu den leicht flüchtigen Komponenten zählen die Ester von Ethyl-, Isobutyl- und Isoamylalkoholen. Von den Fruchtestern (sie weisen ein angenehmes Aroma auf) ist der Essigsäureethylester quantitativ dominant. Bei höheren Konzentrationen im Mittellauf werden die Brände mit Vorlauffehler beanstandet.

Zu den mittelflüchtigen Estern zählen die Ethylester von Capryl- und Caprinsäure. Bei Obstdestillaten dominiert meist der Milchsäureethylester.

Von den schwerflüchtigen Estern sind die Hauptkomponenten die Ester von Myrestin-, Palmitin- und Palmitoleinsäure. Der Gehalt der schwerflüchtigen Ester in Obstbranntweinen ist zum Teil davon abhängig, ob die Hefe mitdestilliert wurde oder nicht.

Ester haben keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit von Destillaten.

1.1.7.6 Carbonylverbindungen

Die Gehalte an Carbonylverbindungen in Obstbränden liegen deutlich unter denen der höheren Alkohole. Aldehyde lassen sich im Vorlauf gut anreichern. Aldehydfreie Destillate sind jedoch kaum zu finden. Ein Teil der Aldehyde kondensiert mit Alkoholen unter Bildung von Acetalen, die wiederum wichtige Aromabestandteile darstellen. Die Hauptkomponenten sind Acetaldehyd und 1,1-Diethoxyethan. Durch bakterielle Infektionen können auch höhere Gehalte an Acetoin und Diacetyl auftreten. Der Benzaldehyd, aus Amygdalin freigesetzt, ist hauptverantwortlich für den „Steinton“ von Steinobstbränden. Nonanal wird als charakteristische Komponente von Zwetschgen- und Pflaumendestillaten beschrieben.

1.1.7.7 Fettsäuren

Fettsäuren stellen eine der größten Gruppen von Aromakomponenten dar, die von Hefen gebildet werden. Unabhängig vom Rohmaterial werden zwischen 100–1 000 mg/l in alkoholischen Getränken nachgewiesen. Neben der Essigsäure haben auch Capryl- und Caprinsäure größte Bedeutung. Andere Fettsäuren (C3–C16) werden von der Hefe nur in geringen Konzentrationen gebildet. Der Gehalt an flüchtiger Säure liegt im Normalfall unter 1 g/l. Werden höhere Werte gemessen, sind meist Essigsäurebakterien dafür verantwortlich. Tabelle 1.2 gibt eine Übersicht.

Kurzkettige Fettsäuren (C2–C5) sind mehr wasserlöslich als längere Fettsäuren (C6–C12), welche daher auch schon zu Beginn der Destillation aus der Maische destilliert werden können und sollen (Liebminger et al., 2021; Gössinger et al., 2021). Die Qualitätsverbesserung wird vermutlich dadurch erreicht, dass die ausreichende Anreicherung unerwünschter flüchtiger Ionen (eventuell Säuren ab C6, z. B. Hexansäure [C6-Capronsäure – fett, ranzig, scharf], Octansäure [C8-Caprylsäure – ölig, ranzig, schweißartiger Geruch], Decansäure [C10-Caprinsäure – sauer-fettig, ranziger Geruch], Dodecansäure [C12-Laurinsäure – fettig, wachsig]) (Glaub et al., 1998) bereits zu Beginn (im Vorlauf) stattfindet und sie damit nicht mehr so stark im Mittellauf zu finden sind. Die Messung der Leitfähigkeit während der Destillation ist daher sehr wichtig.

1.1.8 Alkohole

Alkohole werden mit der Endung „-ol“ bezeichnet. Durch eine am Ende des Namens geschriebene Zahl wird die Stellung der OH-Gruppe gekennzeichnet, z. B. Pentanol-2.

Alkohole werden in vier Klassen eingeteilt: Bei den **primären** Alkoholen ist die OH-Gruppe mit einem primären C-Atom (nur eine Verbindung zu einem anderen C-Atom) verbunden, z. B. n-Propanol. **Sekundäre** Alkohole haben die OH-Gruppe an ein sekundäres C-Atom (mit zwei C-Atomen) gebunden, z. B. Isopropanol. **Tertiäre** Alkohole haben die OH-Gruppe an einem tertiären C-Atom (ist mit drei weiteren C-Atomen verknüpft) gebunden, z. B. t-Butanol. **Methanol** hat drei C-gebundene H-Atome und bildet eine eigene Klasse.

Tab. 1.2 Trivialnamen von Carbonsäuren.

Summenformel	Trivialname	Summenformel	Trivialname
HCOOH	Ameisensäure	CH ₃ (CH) ₆ COOH	Caprylsäure
CH ₃ COOH	Essigsäure	CH ₃ (CH) ₇ COOH	Pelargonsäure
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionsäure	CH ₃ (CH) ₈ COOH	Caprinsäure
CH ₃ (CH) ₂ COOH	Buttersäure	CH ₃ (CH) ₁₀ COOH	Laurinsäure
CH ₃ (CH) ₃ COOH	Valeriansäure	CH ₃ (CH) ₁₂ COOH	Myristinsäure
CH ₃ (CH) ₄ COOH	Capronsäure	CH ₃ (CH) ₁₄ COOH	Palmitinsäure
CH ₃ (CH) ₅ COOH	Önanthsäure	CH ₃ (CH) ₁₆ COOH	Stearinsäure

1.1.8.1 Wertigkeit von Alkoholen

Alkohole mit mehr als einer OH-Gruppe werden als mehrwertige Alkohole bezeichnet, z. B. Glykol (zweiwertig), Glycerin (dreiwertig, ein Nebenprodukt der alkoholischen Gärung, nicht flüchtig) oder Sorbit (sechswertig).

1.1.9 Aldehyde und Ketone

Aldehyde entstehen durch die Oxidation primärer Alkohole; Ketone durch die Oxidation sekundärer Alkohole. Aldehyde werden mit der Endung „-al“, Ketone mit der Endung „-on“ bezeichnet. Der wichtigste Aldehyd ist der Acetaldehyd. Er ist ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung und wird größtenteils mit den Vorlaufractionen entfernt. Acrolein ist ein ungesättigter Propionaldehyd. Er entsteht durch bakterielle Tätigkeit aus Glycerin. Sein Geruch ist unerträglich stechend.

Die Additionsprodukte von Alkohol an die Carbonylgruppe nennt man „Acetale“.

Tabelle 1.3 listet Eigenschaften einiger flüchtiger Verbindungen in Obstbränden auf.

1.2 Säuren und Basen

Säuren und Basen spielen in der Brennerei eine wichtige Rolle. Einerseits sind sie bei der Reinigung von Behältern und Brenngerät essenziell, andererseits wird u. a. durch sie der pH-Wert festgelegt. Der pH-Wert der Maische ist ein wichtiger Punkt (kritischer Kontrollpunkt im Qualitätssicherungssystem, HACCP) und für die Qualität der Destillate von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund widmet sich diesem Thema ein eigenes Kapitel.

Svante Arrhenius beschrieb bereits 1887, dass Elektrolyte in wässrigen Lösungen zu Ionen dissoziieren. Darauf basierend definierte er einen Stoff, der in wässrigen Lösungen H⁺ bildet als „Säure“ und einen Stoff, der

Tab. 1.3 Eigenschaften flüchtiger Verbindungen in Obstbränden (Ande, 2004).

	Siedepunkt *	Geruchsschwellenwert **	Gehalt in Obstbränden ***
	°C	mg/l (9,4 %vol)	mg/l Ethanol
Methanol	65	k.A.	562-1232
Propanol	97	> 720,0	134-690
2-Butanol	100	> 10,0	20-82
Isobutanol	108	75,0	41-100
Butanol	118	> 5,0	1,8-45
2-Methylbutanol	128	k.A.	19-74
3-Methylbutanol	131	k.A.	78-233
Hexanol	158	5,2	1,3-12,0
Benzylalkohol	205	k.A.	0,1-6,7
2-Phenylethanol	219	7,5	1-4
Acetaldehyd	21	1,2	9,3-17,0
Benzaldehyd	179	k.A.	0,1-4,0
Ethansäure	118	26,0	8,3-56,4
Hexansäure	205	8,6	0,4-2,6
Octansäure	240	15,0	0,7-4,7
Decansäure	270	9,4	0,4-3,8
Dodecansäure	299	7,2	0,3-1,7
Ethylmethanoat	54	k.A.	0,1-0,6
Ethylethanoat	77	17,0	131-259
Ethylpropanoat	99	> 4,0	0,7-5,0
Ethylbutanoat	k.A.	0,2	0,1-0,4
Ethylhexanoat	107	0,1	0,3-0,7
Ethyl octanoat	208	0,3	1,5-3,4

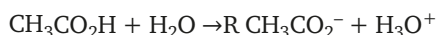
Tab. 1.3 Eigenschaften flüchtiger Verbindungen in Obstbränden (Ande, 2004). (Fortsetzung)

	Siedepunkt *	Geruchsschwellenwert **	Gehalt in Obstbränden ***
Ethyldecanoat	k.A.	1,1	0,7-1,9
Ethaldodecanoat	260	0,6	0,1-0,5
Ethyltetradecanoat	295	> 5,7	40-104
Ethylacetat	154	14,0	0,1-3,5
Diethylsuccinat	k.A.	k.A.	
* nach Falbe/Regitz 1997 ** nach Salo 1970 u. Salo et al. 1972 *** nach Postel/Adam 1982 u. Guan 1997 k.A. keine Angabe			

OH^- -Ionen bildet, als „Base“. Die Stärke einer Säure oder Base hängt davon ab, wie stark die Verbindung in Wasser dissoziiert ist. Eine starke Säure oder starke Base ist vollständig dissoziiert.

Diese Vorstellung von Säuren und Basen haben 1923 Johannes Brønsted und Thomas Lowry weiterentwickelt. Danach ist eine Säure eine Substanz, die Protonen abgeben kann (Protonen-Donator), und eine Base ein Stoff, der Protonen aufnehmen kann (Protonen-Akzeptor). Eine Säure-Basen-Reaktion ist demnach die Übergabe von Protonen von der Säure auf die Base. Säuren und Basen können aus Molekülen oder Ionen bestehen.

Beispielsweise reagiert Essigsäure in Wasser nach folgender Gleichung:



Das Essigsäuremolekül (Säure) gibt ein Proton an das Wassermolekül (Base) ab. Die Reaktion ist reversibel. Bei der Rückreaktion gibt das H_3O^+ -Ion ein Proton an das Acetat-Ion ab. Ein Paar, das durch Aufnahme und Abgabe eines Protons zusammengehört (z. B. H_2O und H_3O^+ bzw. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ und CH_3CO_2^-) wird als **konjugiertes Säure-Basen-Paar** bezeichnet. In diesem Fall stehen zwei konjugierte Säure-Basen-Paare miteinander im Gleichgewicht.

Moleküle, die sowohl als Säure als auch als Base auftreten können, nennt man **amphotere** Substanzen. Beispielsweise tritt H_2O gegenüber Essigsäure als Base auf, gegenüber Ammoniak dagegen als Säure. Dabei ist OH^- die konjugierte Base zur Säure NH_4^+ .

1.2.1 pH-Wert

Unter dem Ionenprodukt des Wassers versteht man:

$$c(\text{H}_2\text{O}^+) \times c(\text{OH}^-) = K_w$$

Bei 25 °C ist $K_w = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. In reinem Wasser liegen die H_3O^+ -Ionen, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, zu gleichen Teilen vor wie die OH^- -Ionen, $c(\text{OH}^-)$.

Daraus ergibt sich

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Wird eine Säure in Wasser gelöst, erhöht sich die H_3O^+ -Konzentration, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$. Es entsteht eine saure Lösung: $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ größer als 10^{-7} mol/l . Vice versa verhält es sich mit Basen, $c(\text{OH}^-)$ größer als 10^{-7} mol/l , $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ kleiner 10^{-7} mol/l .

Um die Potenzzahlen zu umgehen, wurde eine logarithmische Größe eingeführt.

Definition pH-Wert

Der pH-Wert definiert sich als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$.

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{pOH} = -\log c(\text{OH}^-)$$

Das Ionenprodukt des Wassers logarithmisch formuliert lautet:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$

Reines Wasser hat einen pH-Wert von 7. Lösungen mit einem $\text{pH} = 7$ werden als „neutral“ bezeichnet. In sauren Lösungen liegt eine höhere Wasserstoffionenkonzentration, $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, vor, der pH-Wert liegt zwischen 0 und 7, in basischen Lösungen herrscht eine niedrigere Wasserstoffionenkonzentration, d. h. der pH-Wert liegt zwischen 7 und 14. Um den pH-Wert um eine Einheit zu erniedrigen, muss die $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ verzehnfacht werden.

1.2.2 Pufferlösungen

In wässrigen Lösungen kann durch Zugabe von Säure bzw. Base leicht der gewünschte pH-Wert eingestellt werden. Da der pH-Wert ein wichtiger Parameter für viele Reaktionen in der Pflanze als auch bei Mensch und Tier (Enzymaktivität, Wachstum von Mikroorganismen) ist, hat die Natur durch die Schaffung von Pufferlösungen vorgesorgt, um pH-Wert-Änderungen durch Säure- bzw. Basenzugaben zu minimieren (zu puffern) und damit den pH-Wert konstant zu halten. Pufferlösungen halten den pH-Wert bei Zugabe von Säuren oder Basen in begrenzter Menge weitgehend konstant. Je nach Zusammensetzung sind die Obstmaischen mehr oder weniger gut gepufferte Lösungen. Durch Zugabe von Säuren (Äpfel-, Zitronen- oder Phosphorsäure) lässt sich der pH-Wert der Maische jedoch immer auf den gewünschten Bereich einstellen.

Die meisten Puffersysteme in biologischen Materialien beinhalten Phosphat- und Bicarbonat-Anionen, Aminosäuren und Proteine. Vor allem Proteine sind eine wichtige Gruppe von Puffersubstanzen in der Physiologie. Sie tragen an ihrer Oberfläche viele schwach saure oder basische Gruppen und vereinigen deshalb im Molekül eine hohe Pufferkapazität.

Eine Pufferlösung enthält eine relativ hohe Konzentration einer schwachen Säure und ihrer konjugierten Base, z. B. Essigsäure-Acetat-Puffer. Für die Wirksamkeit eines Puffers ist ein Verhältnis von Säure zu Base im Bereich von 1:10 bis 10:1 anzustreben. Die Pufferkapazität der Maischen wird durch den Gehalt an Säuren und deren konjugierten Basen sowie weiterer Inhaltsstoffe, wie z. B. Proteine, bestimmt. Auch der Gehalt an Kationen, wie z. B. Kalium, beeinflusst die Pufferkapazität von Maischen. Je höher der Kaliumgehalt in der Maische ist, desto höher ist die Pufferkapazität und desto mehr Säure muss zur pH-Wert-Korrektur zugegeben werden.

Mehrprotonige Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, enthalten mehr als ein dissoziierbares Wasserstoffatom pro Molekül. Die Wasserstoffatome werden schrittweise abgegeben, wobei das erste am leichtesten abgegeben wird, die weiteren immer schwerer. Jeder Schritt hat seine eigene Dissoziationskonstante (s. Tab. 1.4). Phosphorsäure dissoziiert in drei Schritten:

$$x = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = K_{S1} = 7,5 \times 10^{-3}$$

$$x = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = K_{S2} = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$x = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = K_{S3} = 1 \times 10^{-12}$$

Es ist keine mehrprotonige Säure bekannt, die in wässriger Lösung vollständig dissoziiert ist. Bei Schwefelsäure verläuft der erste Schritt vollständig, der zweite nicht.

1.2.3 Salze schwacher Säuren und Basen

Wässrige Lösungen von Salzen, z. B. NaCl, sind neutral. Lösungen von Salzen, wie z. B. Natriumacetat oder NH_4Cl , reagieren jedoch sauer oder basisch. Allgemein gilt: Anionen von schwachen Säuren, z. B. CH_3CO_2^- , NO_2^- , verhalten sich in Lösungen basisch, Kationen von schwachen Basen, z. B. NH_4^+ , Fe^{3+} , verhalten sich in Lösungen sauer. Die Anionen starker Säuren, z. B. Cl^- (konjugierte Base von HCl), sind so schwach basisch, dass sie mit Wasser nicht reagieren. Sie haben damit keinen Einfluss auf den pH-Wert.

Viele in Wasser gelöste Metallkationen verhalten sich sauer. Generell gelten für die Vorhersage über den Einfluss von Salzlösungen auf den pH-Wert folgende Regeln:

- Salze von starken Basen mit starken Säuren beeinflussen den pH-Wert nicht. Die Lösung hat pH-Wert 7, z. B. NaCl.
- Salze von starken Basen mit schwachen Säuren reagieren basisch. Der pH-Wert liegt über 7, z. B. $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Tab. 1.4 Dissoziationskonstanten mehrprotoniger Säuren in wässriger Lösung.

Säure	Dissoziationskonstanten	pK _s	pK _B
Schwefelwasserstoff	$K_{s1} = 1,1 \times 10^{-7}$		
	$K_{s2} = 1,0 \times 10^{-14}$		
Schwefelige Säure	$K_{s1} = 1,3 \times 10^{-2}$	1,81	12,19
	$K_{s2} = 5,6 \times 10^{-8}$	6,91	7,09
Schwefelsäure	$K_{s1} = \text{vollständig dissoziiert}$	3	17
	$K_{s2} = 1,3 \times 10^{-2}$	1,92	12,08
Phosphorsäure	$K_{s1} = 7,5 \times 10^{-3}$	2,12	11,88
	$K_{s2} = 6,2 \times 10^{-8}$	7,21	6,79
	$K_{s3} = 1,0 \times 10^{-12}$	12,67	1,33
Kohlensäure	$K_{s1} = 4,2 \times 10^{-7}$	6,37	7,63
	$K_{s2} = 4,8 \times 10^{-11}$	10,25	3,75
Oxalsäure	$K_{s1} = 5,9 \times 10^{-2}$		
	$K_{s2} = 6,4 \times 10^{-5}$		

- Salze von schwachen Basen mit starken Säuren reagieren sauer. Der pH-Wert liegt unter 7, z. B. NH_4NO_3 .
- Salze von schwachen Basen mit schwachen Säuren können entweder sauer oder basisch reagieren, je nach pH-Wert der Lösung. Beispielsweise ist NH_4CN basisch, weil NH_3 stärker basisch ($K_B = 1,8 \times 10^{-5}$) als HCN sauer ($K_S = 4,0 \times 10^{-10}$) ist.

Säuren und Basen haben einen Einfluss auf die Leitfähigkeit von Destillaten.

1.3 Toxische und gesundheitsschädliche Stoffe

1.3.1 Toxizität

Die Zahl giftiger bzw. gesundheitsschädlicher Substanzen ist groß. Bei der Destillatherstellung sind jedoch nur die flüchtigen Substanzen relevant, da die nichtflüchtigen Inhaltsstoffe in der Schlempe zurückbleiben und somit kein Risiko für die Gesundheit des Menschen darstellen.

Nach einem kurzen Überblick über die Einteilung von giftigen Substanzen soll auf relevante Gesundheitsgefährdungen durch Destillatkonsum (Alkoholismus und Alkoholabstinenz) eingegangen werden.

1.3.1.1 Akute Toxizität

Um die Giftigkeit von Substanzen zu beschreiben, wird oft der LD₅₀-Wert angegeben. Dieser gibt die mittlere letale Dosis in mg/kg Körpergewicht an, in dem voraussichtlich 50 % der Testorganismen nach akuter einmaliger Exposition sterben. Die Beobachtungszeit beträgt drei Wochen. Die EU-Richtlinien schreiben als Zufuhrwege die orale LD₅₀ und in Ausnahmen die inhalative LC50 vor.

Toxizität

Die toxische Potenz ist in vier Toxizitätsklassen eingeteilt:

- „sehr giftig“: orale LD₅₀ unter 25 mg/kg Körpergewicht des Versuchstieres, z. B. Blausäure
- „giftig“: orale LD₅₀ bis zu 200 mg/kg, z. B. Schwefeldioxid (E220), Formaldehyd, Phenol
- „gesundheitsschädlich“: orale LD₅₀ bis zu 2 000 mg/kg, z. B. Benzaldehyd, Oxalsäure
- „nicht giftig“: orale LD₅₀ über 2 000 mg/kg

1.3.1.2 Chronische Toxizität

Hauptziel der chronischen Toxizitätsprüfung ist die Erarbeitung von Daten, aus denen sich der NOAEL („no observed adverse effect level“, maximal tolerierte Dosis) ableiten lässt. Gemeint ist damit diejenige Stoffkonzentration, bei der sich nach lebenslanger Exposition gerade noch keine toxischen Effekte zeigen. Der ADI-Wert („acceptable daily intake“, erlaubte Tagesdosis) beträgt meist 1 % des NOAEL.

1.3.2 Ethanol

Ethanol ist neben Wasser der zweithäufigste Inhaltsstoff in Destillaten. Die Wirkung von Ethanol auf den menschlichen Körper ist, abhängig von der Dosis, ambivalent.

Alkohol ist ein Zellgift, das mit mindestens 70 Vol.-% zum Desinfizieren von Gegenständen eingesetzt wird. Beim Menschen führt der Alkoholkonsum dosisabhängig zu einem Rauschzustand (Springer, 1991).

Bei einem Blutspiegel von 0,5–1,2‰ Alkohol kommt es zu einer Beeinträchtigung von höheren und komplizierten Hirnfunktionen, z. B. Enthemmung, vermindertes Verantwortungsbewusstsein und Überschätzung der eigenen Fähigkeiten.

Ab einem Blutspiegel von 1,3–3,0‰ Alkohol wird die Berausigung auch äußerlich sichtbar. Die Bewegungen werden unpräzise und unkoordiniert, die Aufmerksamkeit sinkt, das Tiefsehen und die Weite des Gesichtsfeldes werden eingeschränkt, das triebhaft gesteuerte Verhalten tritt in den Vordergrund.

Bei einem Blutspiegel von über 3‰ Alkohol kommt es allmählich zur Lähmung des Nervensystems. Die geistigen Fähigkeiten erlöschen, und es tritt schwerer, tiefer Schlaf ein. Ein Anstieg des Blutalkohols auf über 4‰

Alkohol kann zum Tod führen. Die akute Alkoholvergiftung führt zu tiefer Bewusstlosigkeit. Der Vergiftete ist weder ansprechbar noch erweckbar. Die Haut fühlt sich kalt und feucht an, die Körpertemperatur sinkt, die Atmung wird langsam und geräuschvoll, der Pulsschlag ist beschleunigt und die Pupillen können erweitert sein.

1.3.2.1 Alkoholismus

Werden über längere Zeit regelmäßig größere Mengen Alkohol getrunken, wird der Mensch abhängig. Die körperliche Abhängigkeit zeigt sich in Entzugerscheinungen, wenn der/die Betroffene keinen Alkohol trinkt, z. B. Delirium tremens (grobschlägiges Zittern, Tremor) oder optische Halluzinationen. Ein unbehandeltes Delirium dauert 4–10 Tage und führt bei 15–30 % der Betroffenen zum Tod. Weiter wurden auch Alkoholhalluzinose, Eifersuchtswahn und alkoholische Wesensänderungen (z. B. Selbstmordrisiko) beobachtet.

Chronischer Alkoholismus führt zu:

- Hirnatrophie (Erweiterung der Hirnräume infolge eines Verlustes an Nervenzellstruktur),
- Wernicke-Korsakoff-Syndrom (Störung des peripheren Nervensystems, Schmerzen und Gefühllosigkeit in Beinen),
- Korsakoff'sche Psychose (Verlust des Altdgedächtnisses bei gleichzeitiger Unfähigkeit, neue Inhalte zu merken),
- Alkoholische Kleinhirnatrophie (Schrumpfung des Kleinhirns),
- Alkoholische Polyneuropathie (schmerzhafte Lähmung der Beine) und
- Alkoholepilepsie.

Die Lebenserwartung von Alkoholikern liegt um 10–28 Jahre niedriger als der Durchschnitt (Leu, 1981; Single et al. 1996). Alkohol übt eine direkte Giftwirkung auf die Leber aus (Leberzirrhose, Leberschrumpfung). Ein deutlich erhöhtes Zirrhoserisiko tritt bei Männern ab 60 g Alkohol pro Tag und bei Frauen ab 40 g Alkohol pro Tag auf (s. Tab. 1.5). Bei einem chronischen Alkoholkonsum von 160 g pro Tag ist die Wahrscheinlichkeit der Leberzirrhose hoch.

Neben der Leber greift Alkohol auch andere Organe an, wie z. B. Bauchspeicheldrüse, Mundhöhle, Schleimhaut der Speiseröhre, Magen, Dünndarm und Herz.

1.3.2.2 Alkoholabstinenz

Alkoholkonsum kann zu einer Reihe von gesundheitlichen Problemen führen. Alkohol wurde aber in der Vergangenheit auch als Heilmittel eingesetzt. Untersuchungen (Shaper et al., 1988; Marmot et al., 1993; Lentenieur und Orgogozo, 1993; Lipton, 1994; Uhl und Springer, 1996; Shelder und Block, 1990) zeigen immer wieder, dass nicht nur der Alkoholmissbrauch, sondern auch die Alkoholabstinenz gesundheitliche Auswirkungen haben kann.

Ausgehend von der „Grand-Rapid-Studie“ (Hurst, 1973), bei der untersucht wurde, wie sich der Alkoholkonsum (Blutalkoholspiegel) auf die

Tab. 1.5 Alkoholmenge in gebräuchlichen alkoholischen Getränken.

Reiner Alkohol (in ml)	Reiner Alkohol (in g)	Wein (in l)	Bier (in l)	Destillat (in l)
25	20	0,2	0,5	0,06
50	40	0,4	1,0	0,12
70	60	0,6	1,5	0,18
100	80	0,8	2,0	0,24
125	100	1,0	2,5	0,30

Unfallrate im Straßenverkehr auswirkt, wurde man darauf aufmerksam, dass nicht nur Alkoholmissbrauch, sondern auch Alkoholabstinenz zu gesundheitlichen Problemen führen kann. Diese Studie lieferte die Basisdaten für die erlaubte Höchstgrenze von Alkohol im Blut, etwa in Österreich bei 0,8 ‰ (welche heute aber schon auf 0,5 ‰ bzw. 0,0 ‰ abgesenkt wurde). Autofahrer, die üblicherweise Alkohol trinken, zeigten bei 0,0 ‰ ein höheres Unfallrisiko als die Alkoholabstinenten mit 0,0 ‰. Zwischen 0,0 und 0,8 ‰ lag das Unfallrisiko unter dem der Alkoholabstinenten. Erst über 0,8 ‰ zeigte sich wieder ein höheres Unfallrisiko als bei den Alkoholabstinenten. Dieses als „U-förmiger Zusammenhang“ zwischen Alkoholabstinenz und gesundheitlichem Risiko bezeichnete Phänomen ist bis heute nicht restlos geklärt.

Man vermutet, dass Alkohol auch positive gesundheitliche Aspekte für den menschlichen Körper hat. Die Weltgesundheitsorganisation WHO empfiehlt, dass Frauen den täglichen Alkoholkonsum von 16 g und Männer von 24 g nicht überschreiten sollen (s. Tab. 1.5). Die Wirkung geringer bzw. mittlerer Dosen von Alkohol gegen koronare Herzerkrankungen durch Senkung des LDL-Cholesterins und Erhöhung des HDL-Cholesterins wird diskutiert (Gaziano et al., 1993). Ob die Ursache des „French Paradoxon“ (Renaud, 1998), die niedrige Inzidenz an Koronarerkrankungen bei der französischen Bevölkerung, die viel Rotwein trinkt, in den speziellen Inhaltsstoffen des Rotweins zu finden ist, bzw. der konsumierte Alkohol für dieses Phänomen verantwortlich ist, ist Gegenstand und Streitpunkt laufender Untersuchungen.

In empirischen Studien (Lipton, 1994; Wannamethee und Shaper, 1988) wurde eine weitere Wirkung von Alkohol beobachtet: Alkohol trägt zur Stressreduktion bei und wirkt so indirekt protektiv auf die menschliche Gesundheit.

1.3.3 Methanol

Die Methanolquelle für Destillate ist Pektin (s. Abb. 1.5). In der Trockensubstanz findet man in Apfeltrester 15–18 % und in Zitronen- bzw. Orangepulpe 25–40 % Pektine. Durch Abspaltung von den Galacturonsäuren durch Pektinmethylesterase gelangt Methanol in der Maische in Lösung und wird bei der Destillation ins Destillat überführt (Scherübel, 2018). In Obstdestillaten liegen die Methanolgehalte bei bis zu 8 g/l, in Tresterbränden bei bis zu 20 g/l.

Der LD₅₀ (s. Kapitel 1.3.1.1 Akute Toxizität) von Methanol beträgt bei der Ratte 13 g/kg Körpergewicht, liegt also im gleichen Bereich wie Ethanol. Die für den Menschen tödliche Dosis schwankt bei Kindern, Frauen und Männern zwischen 5–30 und 100 ml (Moeschlin, 1980; Wirth und Gloxhuber, 1994). Die Vergiftung führt zu Rauschzuständen. Nach 2–3 Tagen entwickelt sich eine schwere Azidose. In dieser Phase treten meist Augenschmerzen und Beeinträchtigungen der Sehkraft auf, die zur Erblindung führen können.

Methanol ist weniger lipophil als Ethanol und wird daher langsamer resorbiert. Die physiologischen Blut-Methanolgehalte liegen bei 1,5 mg/l. Bei akuten Vergiftungen wurden Werte von 1000–2500 mg Methanol/l gemessen.

Methanol wird durch die Alkoholdehydrogenase in der Leber zu Formaldehyd oxidiert, der durch die Aldehyddehydrogenase schnell zu Ameisensäure weiteroxidiert wird. Erhöhte Gehalte an Ameisensäure im Blut führen zur Azidose.

Das spezifische Antidot (Gegengift) ist Ethanol. Bei ca. 1 ‰ Ethanol im Blutspiegel wird Methanol wegen der geringeren Affinität zur Alkoholdehydrogenase nicht oxidiert und über die Lunge und Urin ausgeschieden.

Langzeiteffekte des Methanols sind noch nicht ausreichend untersucht.

1.3.4 Blausäure

Fruchtkerne und -steine vorwiegend aus Zitrusfrüchten und Steinobst, aber auch Kerne von Kernobst, enthalten Cyanid. Im Steinobst findet man hauptsächlich die Verbindung Amygdalin (Bittermandelöl). Sie dient der Pflanze als Stickstoffspeicher und hat auch protektive Wirkung (Baltes, 2000).

Die Spaltung von Amygdalin erfolgt durch pflanzeeigene β -Glucosidasen. Es werden zwei Glucosereste abgespalten und es entsteht daraus das Benzaldehydcyanhydrin, das wiederum in Benzaldehyd (für typischen „Steinton“ verantwortlich) und Blausäure gespalten wird (vgl. Abb. 1.2).

Blausäure (HCN, Cyanwasserstoff) ist eines der stärksten Gifte. 1–60 mg/kg Körpergewicht können beim Menschen tödlich sein. Blausäure blockiert die Eisen(III)-Cytochromoxidase und Hämoglobin. Es unterbindet den endogenen Sauerstofftransport und bewirkt somit eine „innere Erstickung“.

Blausäure wird bei der Destillation ins Destillat übergeführt. Die erlaubten Höchstmengen in Destillaten sind daher gesetzlich geregelt (s. Kapitel 12).

1.3.5 Ethylcarbamat (Urethan)

Ethylcarbamat (EC, Urethan) findet man in alkoholischen Getränken, besonders in Steinobstbränden. Es wird aus Ethanol und Cyanid unter Einwirkung von Sonnenlicht synthetisiert. Der Gehalt liegt zwischen 0,2–20 000 µg/l. Der ADI-Wert (ohne alkoholische Getränke) liegt bei 0,7–2 µg/l EC pro Person. Ethylcarbamat ist ein schwaches Mutagen und ein Klastogen (Classen et al., 2001). Seit einigen Jahren gibt es daher Grenzwerte bzw. eine Empfehlung für Höchstwerte in Destillaten (z. B. in Deutschland von 0,8 mg/l, Österreich und Schweiz von 1 mg/l) (s. Kapitel 12). EC ist schwer flüchtig und daher ein Problem, das während der Lagerung entsteht (Luz, 1990).

1.4 Enzyme

Enzyme sind in allen Bereichen der Natur zu finden. Sie sind mitverantwortlich für die meisten Aktivitäten (Reifung, Gärung u. a.) im Obst und bei der Verarbeitung. Enzyme sind im Obst in speziellen Zellkompartimenten eingeschlossen und werden aktiv, sobald sie während der Reifung bzw. der Verarbeitung durch Zerstörung der Zellstruktur (anderer pH-Wert, Kontakt mit Substraten, Coenzyme etc.) in andere Abschnitte gelangen. Ohne Enzyme würde das Leben bei Mensch, Tier und Pflanze nicht funktionieren. Sie steuern gezielt Reaktionen, die für das Überleben eines Organismus bzw. das Wachstum von Pflanzen und Früchten notwendig sind.

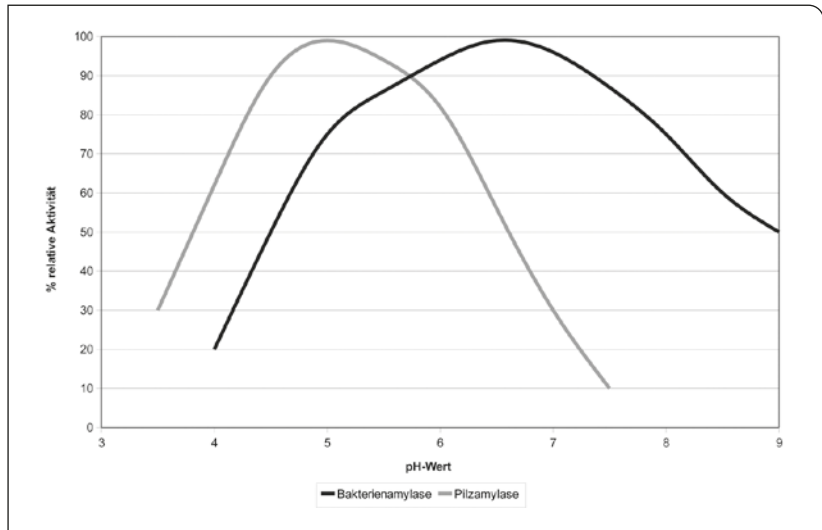
Bei jeder Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Reaktionspartnern und den Reaktionsprodukten ein. Ob bzw. wie vollständig die Reaktion abläuft, hängt von vielen Faktoren ab, u. a. von der Konzentration der Reaktionspartner (Ausgangsprodukt) und der Aktivierungsenergie, die zur Überwindung der energetisch höher liegenden Zwischenprodukte aufzubringen ist. Reaktionen laufen nur ab, wenn alle Voraussetzungen erfüllt sind.

Substratspezifische Biokatalysatoren

Enzyme können die Aktivierungsenergie zur Erreichung eines Übergangszustandes herabsetzen und so Reaktionen ermöglichen, die aufgrund der erforderlichen hohen Aktivierungsenergien nicht spontan ablaufen würden. Sie beschleunigen diese Reaktionen auch.

Enzyme sind sehr spezifisch (Substratspezifität). Sie katalysieren nur ganz bestimmte Reaktionen, die über die definierte räumliche Struktur (Oberfläche) festgelegt sind. Ein Enzym setzt in der Regel bevorzugt nur ein Substrat um, andere mit deutlich verminderter Geschwindigkeit.

Abb. 1.10 pH-Optima verschiedener Amylasen.



Enzyme sind globuläre Proteine unterschiedlicher Größe mit katalytischer Aktivität. Ihre Struktur wird durch die Aminosäuresequenz und die daraus resultierende Konformation (Sekundär- und Tertiärstruktur) bestimmt. Größere Enzymmoleküle bestehen aus zwei oder mehreren Peptidketten, die sich zu einer bestimmten Quartärstruktur anordnen. Diese ist für die Spezifität des Enzyms verantwortlich.

Da die Spezifität und Effektivität eines Enzyms durch die räumliche Struktur definiert sind und diese wiederum von pH-Wert und Temperatur beeinflusst werden, sind Enzymreaktionen in sehr starkem Ausmaß von pH-Wert und Temperatur abhängig.

Jedes Enzym verfügt über ein bestimmtes Temperatur- und pH-Optimum – meist zwischen pH-Wert 5,5–7,5 und meist höhere Aktivität mit steigender Temperatur bis ca. 60 °C. Bei Überschreitung einer bestimmten Temperatur (z. B. Pasteurisation) kann es durch irreversible Veränderung der räumlichen Struktur inaktiviert (denaturiert) werden (s. Abb. 1.10 und Abb. 1.11; Kreipe, 1981). Ab einer bestimmten, enzymabhängigen Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Inaktivierung stärker zu als die der Katalyse.

Beim Einsatz von Enzymen, z. B. bei der Verflüssigung der Maische, ist daher auf den richtigen pH- und Temperaturbereich zu achten. Je niedriger der pH-Wert und die Temperatur der Maische, desto niedriger ist die Enzymaktivität und umso länger braucht die Maische, bis sie „flüssig“ wird.

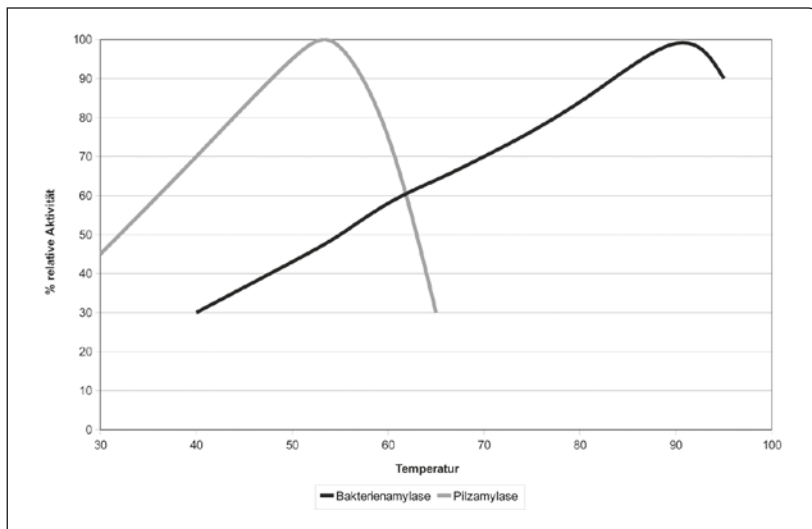


Abb. 1.11 Temperatur-optima verschiedener Amylasen.

Aufgrund mikrobiologischer Stabilisierung senkt man in der Praxis zuerst den pH-Wert der Maische ab und nimmt damit eine eventuell geringere Enzymaktivität in Kauf.

Die Substratspezifität wird mit der „Schlüssel-Schloss-Hypothese“ erklärt. Das Enzym ist das Schloss, das Substrat der Schlüssel (s. Abb. 1.12).

1.4.1 Cofaktoren

Viele Enzyme sind keine reinen Proteine, sondern besitzen zusätzlich **Metallionen**, wie z. B. Mg, Ca, Zn, Fe, Cu, Mo und/oder niedermolekulare Substanzen aus anderen Stoffklassen. Diese Heterobestandteile sind die Cofaktoren; sie sind für die Aktivität des Enzyms unentbehrlich. Das cofaktorfrem Enzym wird **Apoenzym** genannt. Cofaktoren unterteilt man in Metallionen und Coenzyme (prosthetische Gruppe und Cosubstrate).

Zu den wichtigsten **prosthetischen Gruppen** zählen:

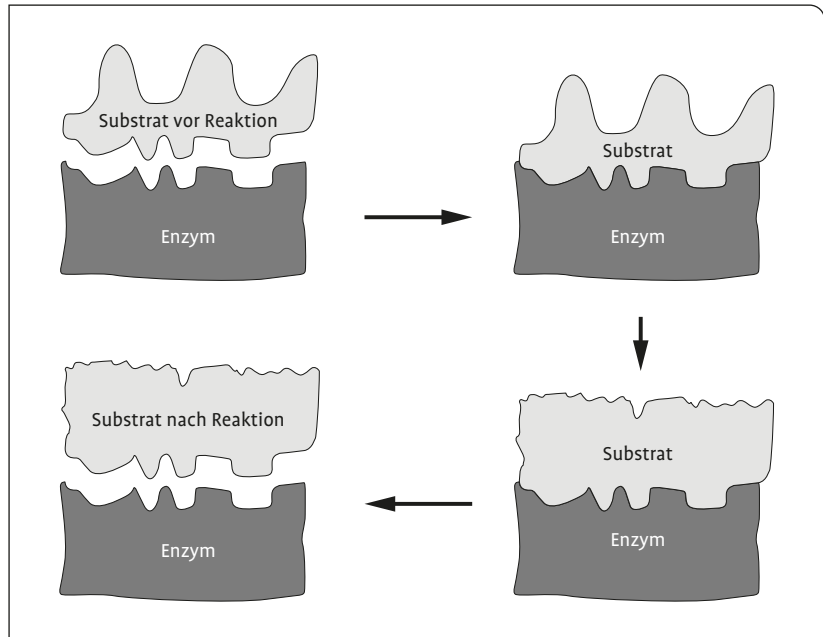
- Flavine (FAD, Flavin-adenin-dinucleotid, Oxidoreduktasen),
- Hämin (Peroxidasen, Katalasen) und
- Pyridoxalphosphat (Vitamin B₆).

Die wichtigsten Cosubstrate sind:

- NAD (Nicotinamid-adenin-dinucleotid),
- NADP (Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat), beide Transhydro-lasen (hydrieren bzw. dehydrieren Substrate) und
- ATP (Adenosintriphosphat), z. B. Kinasen: Übertragung des Ortho-phosphatrestes.

„**Isoenzyme**“ sind Enzyme, die eine unterschiedliche Proteinstruktur aufweisen, aber die gleiche Reaktion katalysieren.

Abb. 1.12 Schlüssel-Schloss-Hypothese.



Die katalytische Aktivität von Enzymen wird neben der Substratkonzentration auch durch die Art und Konzentration von Effektoren (Inhibitoren, Aktivatoren) beeinflusst. Zu den **Aktivatoren** zählen die Metallionen und prosthetischen Gruppen, die die Katalyse beschleunigen bzw. den Enzym-Substrat-Komplex stabilisieren. Zu den **Inhibitoren** rechnet man Proteine und Substanzen, z. B. Phenole, Schwermetalle, SO_2 , die die Aktivität des gewünschten Enzyms hemmen.

1.4.2 Nomenklatur von Enzymen

Nach den katalysierten Reaktionstypen teilt man Enzyme in sechs Klassen ein (International Union of Pure and Applied Chemistry, I.U.P.A.C., und International Union of Biochemistry, I.U.B.):

- Oxidoreduktasen: Oxidationsenzyme
- Transferasen: gruppenübertragende Enzyme
- Hydrolasen: Spaltung von Verbindungen unter Wasserfreisetzung
- Lyasen: Enzyme, die unter Bildung von Doppelbindungen von ihrem Substrat Gruppen nichthydrolytisch abspalten oder die Gruppen an Doppelbindungen anlagern
- Isomerasen: Enzyme, die Umlagerungen innerhalb eines Moleküls katalysieren
- Ligasen: Enzyme, die Verbindungen unter gleichzeitiger Spaltung von ATP synthetisieren

Jede dieser Klassen ist in Unterklassen und Subklassen weiter unterteilt. Die Enzyme werden meist mit ihrem Trivialnamen und der Systemnummer

gekennzeichnet (z. B. Alkoholdehydrogenase EC-Nr. 1.1.1.1, Pektinesterase EC-Nr. 3.1.1.11, Lysozym EC-Nr. 3.2.1.17, Pektinlyase EC-Nr. 4.2.2.10).

1.4.3 Technische Enzyme

Im Obst sind alle wichtigen Enzyme für die Verarbeitung enthalten. Für eine rasche und schonende Verarbeitung muss zum Teil die Konzentration einzelner Enzyme erhöht werden. Im Handel erhältlich sind z. B. Pektinasen (pektinabbauende Enzyme), Amylasen (stärkeabbauende Enzyme), Proteasen (eiweißabbauende Enzyme). Diese werden zum Teil aus pflanzlichen Rohstoffen extrahiert und gereinigt bzw. auf biotechnologischem Weg aus Mikroorganismen (Pilzen oder Bakterien) gewonnen. Die derzeit gesetzlich erlaubten Enzympräparate besitzen eine Hauptaktivität, aber aufgrund der nicht vollständigen Reinigung bzw. technologisch erwünscht beigefügt auch Nebenaktivitäten, wie z. B. Aromafreisetzung. Beispielsweise bestehen Pektinasen aus einer Vielzahl pektinabbauender Enzyme (Pektinmethylesterase, Polygalacturonasen, Pektinlyasen), die zum Teil zur vermehrten Freisetzung von Methanol während der Maischung, Gärung und Maischelagerung führen.

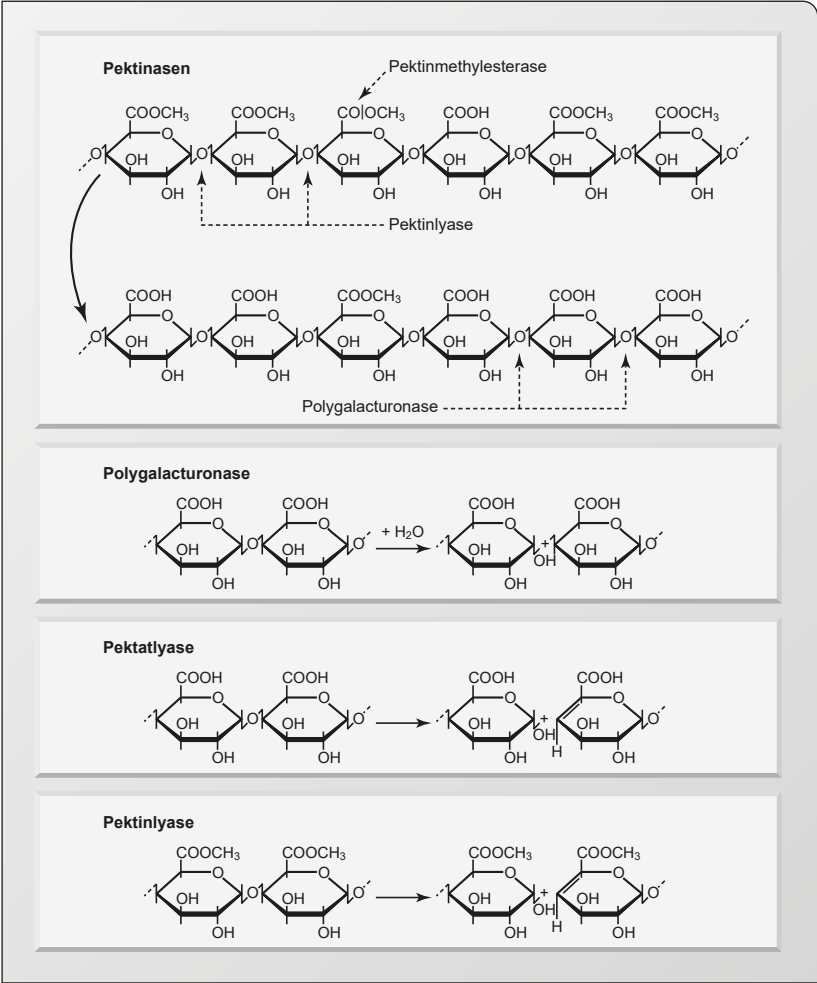
Neue Biotechnologien mit genetisch veränderten Mikroorganismen (GMO) gestatten die Produktion von reinen spezifischen Enzympräparaten, wie z. B. Pektinlyase ohne Pektinmethylesterase, mit denen Maischen verflüssigt werden können, ohne den Methanolgehalt der Maische zu stark zu erhöhen (Gössinger et al., 2006).

1.4.3.1 Beispiele

Pektinase: Pektin ist ein Heteropolysaccharid, das hauptsächlich aus α -1,4-glycosidisch verbundenen Galacturonsäuremolekülen und Neutralzuckern (Rhamnose, Galactose, Arabinose, Xylose) besteht – „smooth region“, glatter Bereich. Der größte Teil der Neutralzucker befindet sich dort, wo viele Seitenketten vorliegen – „hairy region“, verzweigter Bereich (Beldman et al., 1997). Der Veresterungsgrad von Pektin liegt bei 65–98%. Der Polymerisationsgrad schwankt zwischen einigen Dutzend und einigen Hundert. Eine vollständige Hydrolyse gereinigter Pektine ergab folgende Zusammensetzung: 65–95 % D-Galacturonsäure, 3–8 % Methanol, 0–6 % Essigsäure und 8–10 % Neutralzucker (Grassin, 1992).

Pektin wird von mehreren Enzymen abgebaut (s. Abb. 1.13). Die Pektinesterasen spalten die Methylgruppe von der Carboxylgruppe der Galacturonsäure ab. Das Pektin wird zur Pektinsäure. Die glycosidischen Bindungen der Galacturonsäurekette werden von Hydrolasen und Lyasen (Transeliminierung) gespalten. Bei Letzteren unterscheidet man nach dem Substrat (Pektin bzw. Pektinsäure) und dem Ort des Angriffs. Endoenzyme spalten in der Kette, Exoenzyme vom Ende der Kette her. Endoenzyme führen damit zu einer schnelleren Verflüssigung der Maische als Exoenzyme. Pektatlyasen haben ein pH-Optimum bei pH-Wert 8,0–9,5. Sie werden vor allem bei der Gemüseverarbeitung eingesetzt (s. Tab. 1.6).

Abb. 1.13 Enzymatischer Abbau der „smooth region“ eines Pektins.



Tab. 1.6 Pektin- und pektinsäurespaltende Enzyme (Belitz und Grosch, 1992).

Enzym		EC-Nr.	Substrat
Polygalacturonase	Endo-Polymethylgalacturonase	3.2.1.15	Pektin
	Endo-Polygalacturonase		Pektinsäure
Exo-Polygalacturonase	Exo-Polymethylgalacturoase	3.2.1.67	Pektin
	Exo-Polygalacturonase		Pektinsäure
Pektinlyase	Endo-Polymethylgalacturonlyase	4.2.2.10	Pektin
Pektatylase	Endo-Polygalacturonatylase	4.2.2.2	Pektinsäure
	Exo-Polygalacturonatylase	4.2.2.9	Pektinsäure