Analytik und Beurteilung von Williamsbirnenbranntweinen mit Hilfe chemometrischer Methoden = Analysis of Bartlett Pear Brandies (Williams Brandies) and chemometric evaluation of results

Autor(en): **Battaglia, R.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **77 (1986)**

Heft 1

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983369

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 77, 14–22 (1986)

R. Battaglia Kantonales Laboratorium, Zürich

Analytik und Beurteilung von Williamsbirnenbranntweinen mit Hilfe chemometrischer Methoden

Analysis of Bartlett Pear Brandies (Williams Brandies) and Chemometric Evaluation of Results

Einleitung

Die lebensmittelrechtliche Beurteilung von Branntweinen stützt sich in der Schweiz einerseits auf die Lebensmittelverordnung, andererseits auf das Lebensmittelbuch. Im letzteren sind – zumindest noch in der jetzigen Fassung – im Kapitel 32 Richtlinien niedergelegt, welche globale Informationen über die zu erwartenden Konzentrationen höherer Alkohole und Methanol in diversen Destillaten enthalten. Die Lebensmittelverordnung ihrerseits verlangt, zumindest implizit, dass Branntweine die für ihre Art charakteristischen Geruchs- und Geschmacksstoffe in genügender Menge aufweisen müssen. Darunter fallen natürlich auch die höheren Alkohole. Es ist somit nicht erstaunlich, dass sich die Hauptaktivität der analytischen Arbeiten im Sektor der Branntweine auf die Bestimmung von Methanol und der weiteren Alkohole konzentriert. Mit geeigneten chromatographischen Systemen (1) gelingt es, diese mit genügender Genauigkeit zu erfassen.

Bereits 1974 wurde von *S. Nosko* (2) versucht, aus Analysendaten von Williamsbranntweinen auf deren Authentizität zu schliessen. Als signifikante Beurteilungsgrössen wurden in jenen Arbeiten die Methanol- und n-Butanol-Gehalte sowie das Verhältnis von n-Butanol zur Summe der Isoamylalkohole diskutiert.

Mittlerweile hat sich jedoch die Qualität der zur Verfügung stehenden analytischen Daten (2- und 3-Methylbutanol werden in der Regel getrennt) sowie der Methanolgehalt der Williamsbirnenbranntweine deutlich verändert, so dass die damals erarbeiteten Beurteilungskriterien nicht mehr ohne weiteres angewendet werden dürfen.

Aus diesen Gründen wurde versucht, die Beurteilung vermehrt auf williamsbirnenspezifische Inhaltsstoffe abzustützen.

Hauptaromastoffe

Genügen sie, einen «Williams» endgültig zu beurteilen?

Schon vor längerer Zeit wurden die flüchtigen Komponenten der Williams-Christ-Birne bzw. Bartlett pear untersucht und *Jennings* beschrieb bereits 1964 2-Trans, 4-cis-decadien-säureethylester (TC-10) als charakteristische Aromakomponente (3). Dieser Ester sowie dessen trans, trans-Isomeres (TT-10) und die entsprechenden Methylester wurden in der Folge mehrfach beschrieben und auch in Williamsdestillaten gefunden (4, 5). Wir haben die beiden Hauptvertreter dieser Substanzklasse routinemässig seit 1977 bestimmt und festgestellt, dass die Gehalte der beiden Ester (TC-10) und (TT-10) über einen weiten Bereich schwanken: tiefste Werte wurden (Summe der Ester) bei ca. 1 mg/100 ml abs. Alkohol gemessen, während die höchsten Werte um 60 mg lagen. Es lag nahe, diese Gehalte als Qualitätsmerkmal zu interpretieren, wobei allerdings diesbezüglich keinerlei Beurteilungsrichtlinien vorlagen. Es wurde deshalb versucht, diese selbst zu erarbeiten: mit Hilfe eines hausinternen, geübten Degustationspanels (8 Personen) wurde eine Serie von 16 Williamsbranntweinen geruchlich und geschmacklich beurteilt. Für jede Probe waren Punkte zu vergeben, wobei die Skala von 0 Punkten für «kein Williamsaroma feststellbar» bis 6 Punkte «Williamsaroma in Geruch und Geschmack sehr intensiv» reichte. Die resultierenden Degustationswerte wurden mit den Estergehalten TC-10, TT-10 sowie deren Summen korreliert. Dabei zeigte sich, dass die Korrelation mit TC-10 mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,8502 die beste der drei Varianten war (Abb. 1.). Es konnte auch gezeigt werden, dass Williamsbrände, bei welchen die Summe von TC-10 und TT-10 über 10 mg/100 ml Ethanol lag, durchwegs als «annehmbar» beurteilt wurden. Aus diesem Grunde wurden in der Folge einige Produkte beanstandet, was mit der Zeit zu Neu- und Nachlieferungen höhergehaltiger Ware führte! Während im Jahre 1982 noch 64% aller Proben unter der 10-mg-«Grenze» lagen, waren es 1983 noch ca. 60% und 1984 nur noch 40%. Da es sich bei diesen Proben zu einem bedeutenden Teil um Destillatmuster handelte, welche im Auftrag von Brennereien untersucht wurden, sind die Resultate *nicht* marktrelevant, spiegeln jedoch deutlich die Anstrengungen auf Produzentenseite wider, ein verbessertes Produkt herzustellen.

Da nun jedoch der williamscharakteristische und aromaintensive Ester TC-10 als Aromastoff industriell hergestellt wird, und z. B. auch in der Süsswarenindustrie eingesetzt werden kann, besteht prinzipiell die Möglichkeit, ein aromaarmes, qualitativ minderwertiges Kernobstdestillat so zu aromatisieren, dass es als «Williamsbranntwein» akzeptiert würde. Deshalb wurde in einem ersten Schritt versucht, mittels einer multivariaten Regressionsanalyse den Degustationseindruck mit mehreren flüchtigen Verbindungen in Williamsbranntwein zu korrelieren. Dazu diente das Software-Paket SIMCA – 3F (*S*oft *I*ndependent *M*odelling of *C*lass *A*nalogies), welches von *S. Wold et al.* für Probleme der analytischen Chemie entwickelt wurde (6).

Damit konnte gezeigt werden, dass wohl die beiden charakterischen Ester hauptsächlich zur Korrelation beitrugen, jedoch Ethylacetat, Ethyllactat sowie

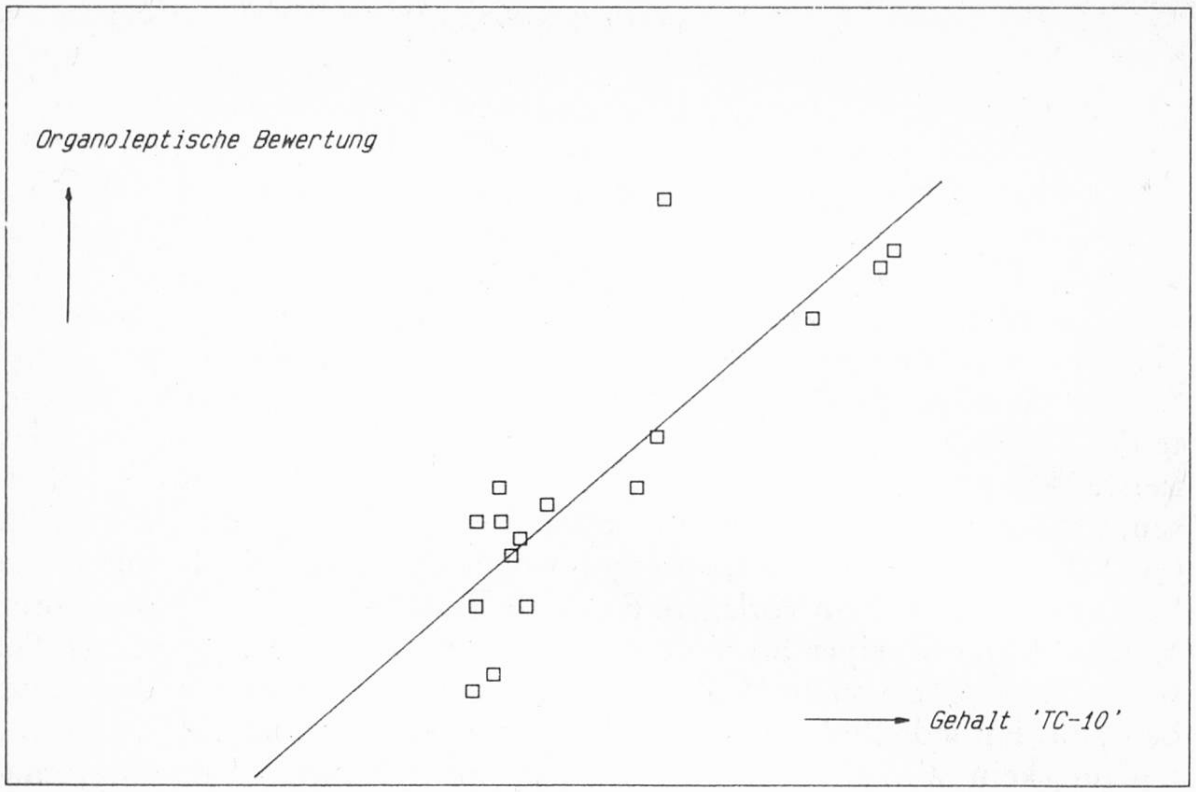

Abb. 1. Normierte lineare Regression des TC-10-Gehaltes mit der degustativen Beurteilung, linearer Korrelationskoeffizient $r = 0{,}8502$

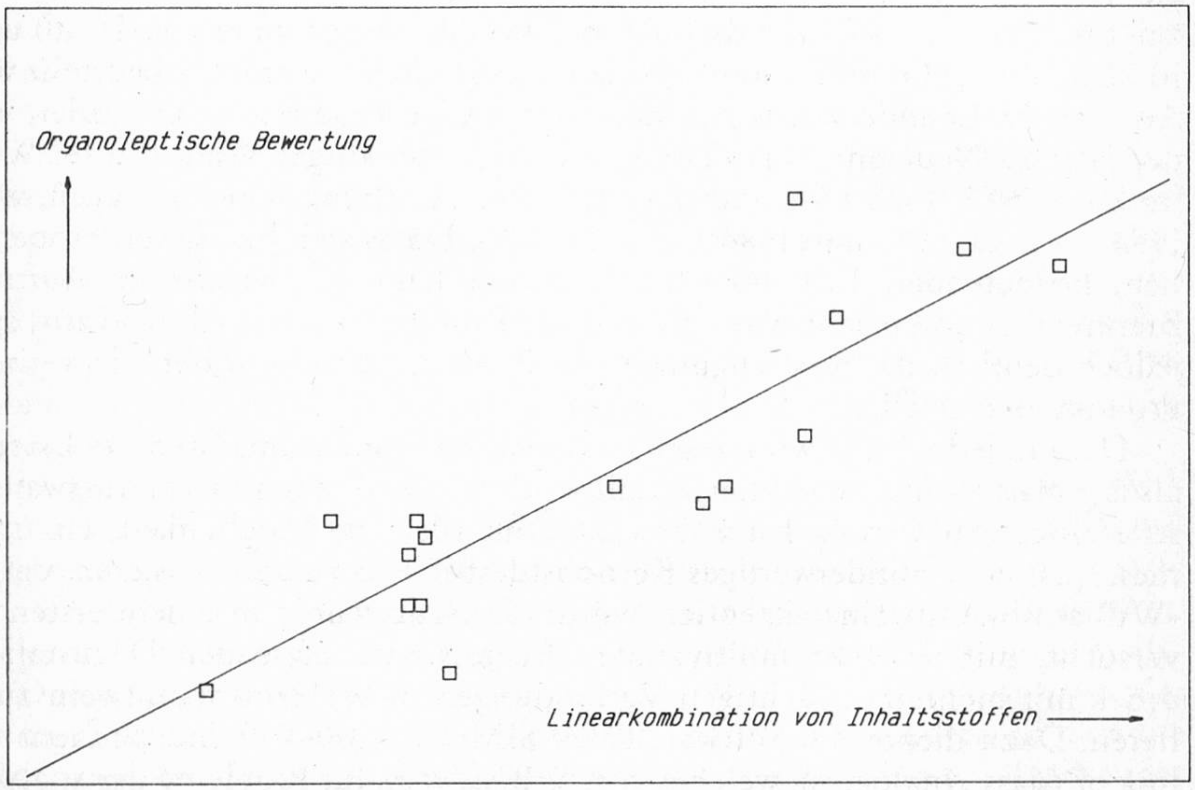

Abb. 2. Normierte lineare Regression einer Linearkombination der Gehalte an TC-10, TT-10, n-Butanol, i-Butanol, 2-Methylbutanol, 3-Methylbutanol, Ethyllactat, Ethylacetat, linearer Korrelationskoeffizient $r = 0{,}8699$

n-Butanol, Isobutanol, 2-Methylbutanol und 3-Methylbutanol den Korrelationskoeffizienten nicht nur erhöhen ($r = 0{,}8699$), sondern für eine homogenere Verteilung der Datenpunkte (d. h. signifikanter für die Interpretation der Geraden-Steilheit) sorgen (Abb. 2.). Eine weitere Folgerung aus dieser Korrelationsrechnung ist natürlich, dass diese übrigen Ester und Alkohole signifikant zum degustativ empfundenen und bewerteten Williamsaroma beitragen. Es stellt sich somit die Frage erneut, ob sich Williamsbranntweine nicht trotzdem bereits allein dieser letzteren Komponenten wegen von anderen Kernobstbränden unterscheiden lassen müssten!

Zurück zu den «höheren Alkoholen»!

Wie bereits erwähnt, erlitten zahlreiche «konventionelle» Versuche, mittels Gehaltszahlenvergleichen diese kritischen Unterschiede zu erkennen, Schiffbruch. Mit dem modernen Instrumentarium, welches heute unter dem Sammelbegriff «Chemometrische Methoden» zur Verfügung steht, ist es jedoch möglich, äusserst komplexe, multidimensionale Probleme in leicht fasslichen Bildern und Analogmodellen darzustellen und zu verstehen. Eine dieser Methoden ist die Hauptkomponentenanalyse (im englischen Sprachgebrauch *P*rincipal *C*omponent *A*nalyses, PCA) (6). Dabei werden *k* Proben, welche mit jeweils *n* Analysenparametern charakterisiert sind, in einem n-dimensionalen Raum als *k* Punkte dargestellt (jedem Analysenparameter kommt eine Dimension zu). Mittels der Methode der kleinsten Quadrate wird eine erste Regressionsgerade errechnet (erste Hauptkomponente), orthogonal dazu eine weitere (zweite Hauptkomponente) usw. Je zwei Komponenten beschreiben eine Ebene, auf welche die Objektpunkte projiziert werden können. Auf diese Weise gelingt es, Objekte, welche durch beliebig viele Variablen charakterisiert sind, für die menschlichen Sinne anschaulich darzustellen, nämlich als Punkte in einem 2- oder je nach Graphikkomfort, 3dimensionalen Koordinatensystem, dessen Achsen Linearkombinationen aller Variablen sind. Je nach Wahl der Komponenten (d. h. Linearkombinationen), Wahl der in der ursprünglichen Darstellung berücksichtigten Variablen (d. h. analytischen Parameter), kann es gelingen, in einem Kollektiv von Proben Ballungen von Punkten und Separierungen von Punktehaufen zu erkennen: Unterschiede zwischen Probegruppen, welche a priori nicht als Gruppe zu erkennen waren, treten somit zutage. Für neue «Objekte», d. h. Proben, welche neu zu beurteilen sind und in diese Darstellung miteinbezogen werden, lässt sich im Idealfall aussagen, welcher der Gruppen sie zugehörig sind.

Die Durchführung einer solchen PCA ist mittels diverser, teilweise kommerziell erhältlicher Computerprogramme möglich, unter anderem auch mit dem bereits erwähnten SIMCA-Paket. Anwendungsbeispiele lassen sich in der jüngeren Literatur mehr und mehr finden:

Unterscheidung von Süsswasser- und Meerwasserfischen aufgrund der Fettsäureverteilung (7), Klassierung von PCB-Rückständen in Umweltanalysenproben aufgrund der Isomerenverteilung (8) sind zwei Arbeiten, welche eine Idee

über die Anwendungsbreite der Methode vermitteln können. Auch zur Identifizierung von Obstbranntweinen wurde die PCA bereits mehrfach herangezogen, wobei es jedoch immer um die Unterscheidung von – auch von der Frucht her gesehen – *grundsätzlich* verschiedenartigen Destillaten ging (z. B. Unterscheidung von Zwetschgen, Kirschwasser, Gewürztraminerbrand und Mirabellenwasser in Lit. 9).

In der vorliegenden Arbeit wurde die PCA mit den analytischen Daten von 38 Williamsbranntweinen und 39 Kernobstbranntweinen (worunter 14 Calvados) durchgeführt. Das Ziel, zwei deutlich voneinander unterscheidbare Gruppen zu erzeugen, wurde durch differenzierte Berücksichtigung der Variablen zu erreichen versucht. Es zeigte sich, dass die PCA mit den in Tabelle 1 aufgeführten analytischen Parametern eine brauchbare Separierung ergab. Diese führte zu der in Abbildung 3 gezeigten Darstellung. Mit Hilfe dieser Analyse kann nun versucht werden zu erkennen, ob «neue», als Williamsbranntwein bezeichnete Proben auch in die entsprechende Klassierung passen.

Abbildung 4 zeigt, dass dies für die Brände der Degustationsserie (s. Abb. 1 und Abb. 2) recht gut passt. Aus Abbildung 5 wird jedoch ersichtlich, dass dies für einige, alle aus einer bestimmten Destillerie stammenden Proben nicht zutrifft. (N. B. im Sortiment jener Destillerie befinden sich mehrheitlich Produkte, welche problemlos in die Gruppe der als echt erkannten Williams passen . . .) Es besteht somit der Verdacht, dass es sich bei diesen Proben eher um aromatisierte (die Gehalte an TC-10 und TT-10 waren normal) Kernobstbrände handelte als um echte Williamsbranntweine.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit stellt den Versuch dar, die Echtheit von Williamsbirnenbranntweinen im Hinblick auf naheliegende Fälschungen zu überprüfen

Tabelle 1. Resultate der Hauptkomponentenanalyse

Für die PCA verwendete analytische Parameter	PC-loadings	
	PC 1	PC 2
Methanol	–0,40088	–0,35601
n-Butanol	–0,23609	–0,55420
i-Butanol	0,42129	–0,28106
2-Methylbutanol	0,48814	–0,22340
3-Methylbutanol	0,50918	–0,18838
Ethyllactat	–0,30512	0,092021
Ethylacetat	–0,12422	–0,6271

PCA loadings: Koeffizienten, mit denen die einzelnen Variablen in die Linearkombinationen der beiden Hauptkomponenten (PC 1 und PC 2) eingehen.

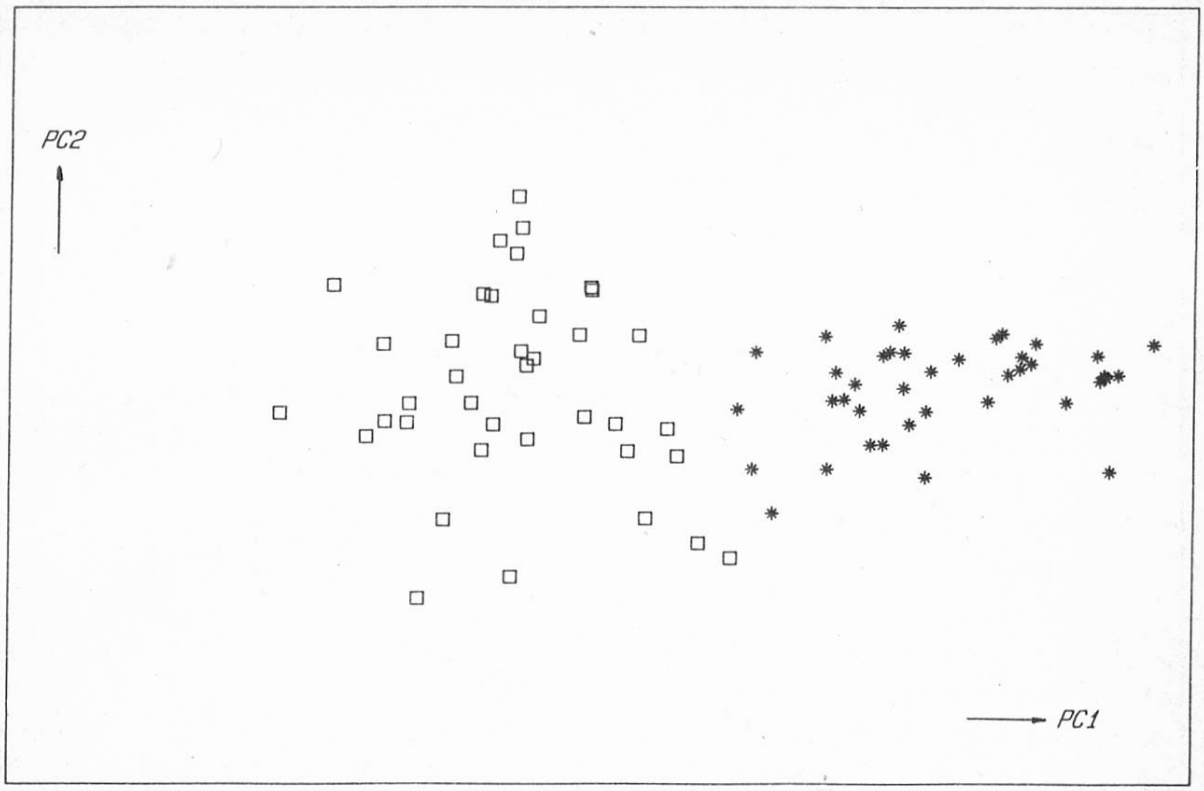

Abb. 3. Principal Component Analysis: Darstellung der Proben in der Ebene der beiden ersten Hauptkomponenten
□ = Williamsbranntweine
* = Kernobstbranntweine (Apfelbrände, Birnenbrände, Träsch)

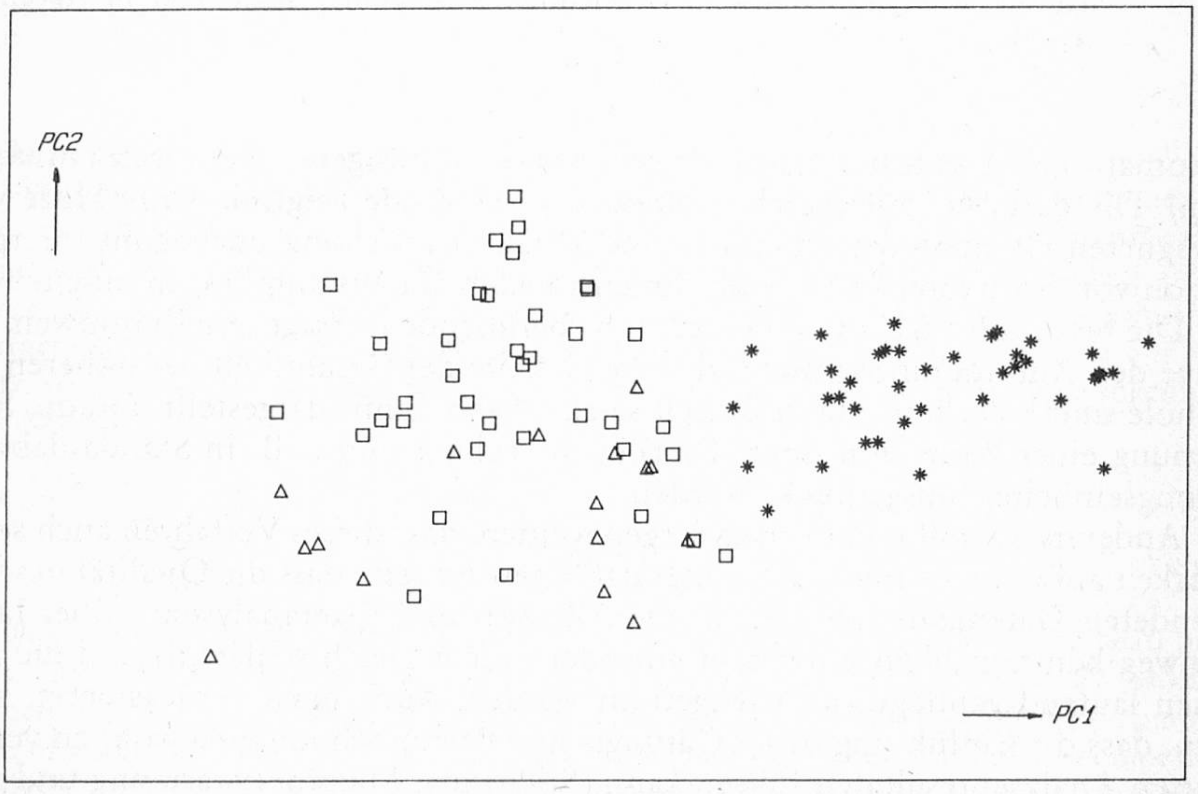

Abb. 4. Gleiche Projektion wie bei Abbildung 3; zusätzlich sind die Williamsproben der Degustationsserie (△) eingezeichnet.

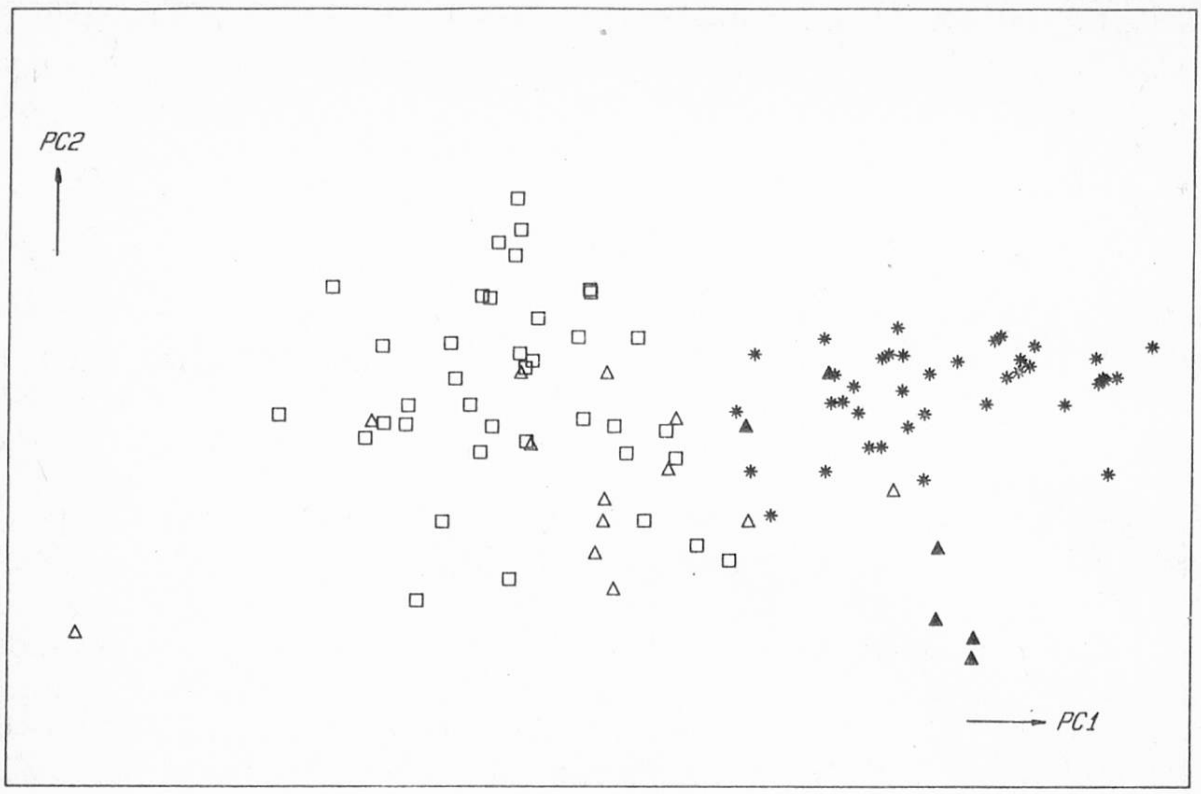

Abb. 5. Gleiche Projektion wie bei Abbildung 3; zusätzlich sind «neue», als Williamsbranntweine bezeichnete Proben (△) eingezeichnet. Die als ▲ eingezeichneten Proben stammen alle aus derselben ausländischen Destillerie.
Die weitere, deutlich in der Gruppe der Obstbrände liegende Probe war als Schweiz. Williamsbranntwein bezeichnet. Kommentar siehe Text in Abschnitt «Ausblick»

(Aromatisierung von biologisch eng verwandten, billigeren Kernobstbranntweinen). Die dafür eingesetzte chemometrische Methode zeigt, dass mit Hilfe von geeigneten Computerprogrammen eine Veranschaulichung und damit Interpretation von hochkomplexen, multidimensionalen Datensammlungen möglich ist.

Die bis anhin vage, oft auf «Intuition» beruhende Aussage, ein Branntwein genüge den Anforderungen nicht, da «die Gehalte der Gesamtheit der höheren Alkohole und Ester uncharakteristisch seien», kann damit dargestellt und die Entfernung einer Probe von ihrer «Familie» berechnet und z. B. in Standardabweichungseinheiten ausgedrückt werden.

Andererseits soll nicht verschwiegen werden, dass dieses Verfahren auch seine Tücken aufweist: Es muss unbedingt dafür gesorgt sein, dass die Qualität des verwendeten Datenmaterials – d. h. die Alkohol- und Esteranalysen – über Jahre hinweg konstant bleibt (konstant gut oder immer gleich schlecht!) und die Dateien laufend gepflegt und nachgeführt werden. Auch muss berücksichtigt werden, dass die Einführung neuer Gärungs- und Brenntechnologien wohl zu veränderten Analysenresultaten führen kann (Stichwort: Maischeerwärmung und verminderter Methanolgehalt), ohne dass ein Produkt als «Fälschung» beurteilt werden darf! Somit bedeutet die Beobachtung eines «weit weg vom Haufen» liegen-

den Objektpunktes für den Analytiker noch nicht, dass eine Fälschung vorliegt; sie muss jedoch Anlass sein, die Herkunft des fraglichen Produktes mit erhöhter Aufmerksamkeit und Gründlichkeit abzuklären.

Dank

Für die Installation und Adaption des SIMCA-Softwarepakets danke ich Herrn Dr. *P. Nägeli*; für die gewissenhafte und qualitativ konstante Durchführung der Alkoholanalysen, deren Sinn über längere Zeit nicht einzusehen war, danke ich der Arbeitsgruppe von Dr. *K. Grob, Jr.*

Zusammenfassung

Die Analysendaten von Williamsbranntweinen und weiteren Kernobstbranntweinen bezüglich der Gehalte an höheren Alkoholen und Estern wurden einer chemometrischen Analyse (SIMCA-Softwarepaket) unterworfen. Einerseits konnten degustative Beurteilungen von Williamsbränden mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0{,}8699$ mit einer Linearkombination diverser höherer Alkohole und Ester in Bezug gebracht werden und zum anderen wurde gezeigt, dass die Hauptkomponentenanalyse es erlaubt, Williamsbrände von gewöhnlichen Kernobstbränden auch ohne Berücksichtigung der Decadiensäureester (welche williamsspezifisch sind) zu unterscheiden.

Résumé

Les teneurs en alcools supérieurs et en esters d'eaux-de-vie de poire Williams et d'eaux-de-vie courantes d'autres fruits à pépins ont été traitées par méthode chimométrique (programme SIMCA). D'une part, une bonne corrélation ($r = 0{,}8699$) a été démontrée entre l'appréciation organoleptique des Williams et une combination linéaire de divers alcools supérieurs et esters. D'autre part, il s'est révélé que l'analyse des composants principaux permet une distinction entre les Williams et les eaux-de-vie courantes d'autres fruits à pépins, cela même sans qu'il soit tenu compte des esters de l'acide décadiènoïque spécifiques des Williams.

Summary

The analytical data on higher alcohols and esters of Bartlett pear (Williams pear) brandies and other, common pear and apple brandies were treated chemometrically (SIMCA-Software-Package). Organoleptic ratings correlated well ($r = 0.8699$) with a linear combination of a series of higher alcohols and esters in Williams brandies. A principal-component-analysis, omitting the Williams-specific decadienoic esters showed already a reasonable distinction between Williams and other, common pear and apple brandies. This opens the possibility to reckognize «Williams-flavoured» distillates of e. g. common pears.

Literatur

1. *Grob, K. Jr., Neukom, H.* and *Kaderli, H.:* Higher alcohols in alcoholic beverages by direct analysis on glass capillary columns. J. HRC&CC 98–99 (1978).
2. *Nosko, S.:* Zur Beurteilung von Williams-Obst-Branntwein. Deut. Lebensm.-Rundsch. **70**, 397–400 (I. Mitteilung) und 442–447 (II. Mitteilung) (1974).
3. *Jennings, W. E., Creveling, R. K.* and *Heinz, D. E.:* Volatile esters of Bartlett pears IV. J. Food Sci. **29**, 730–734 (1964).
4. *Bricout, J.:* Sur les constituants aromatiques de l'eau-de-vie de poires. Ind. Aliment. Agric. 277–281 (1977).
5. *Woidich, H., Pfannhauser, W.* und *Eberhardt, R.:* Untersuchung von Aromastoffen aus Williamsbirnen-Branntweinen mittels Kapillarchromatographie und Massenspektrometrie. Mitt. Klosterneuburg **28**, 112–117 (1978).
6. Für eine Übersicht siehe: Food research and data analysis; *Martens, H.* and *Russwurm, H. Jr.* (eds), Applied Science Publishers 1983: Proceedings from the IUFoST-Symposium, September 1983.
   SIMCA wird vertrieben durch Swedish Geological Company, Computer Section, Box 801, S-951 28 Luleå und Chemometric Research Group, University of Umeå, S-901 87 Umeå, Schweden.
7. *Forina, M., Armanino, C.* e *Lanteri, S.:* Azidi grassi degli animali acquatici: uno studio chemiometrico. Riv. Soc. Ital. Sci. Aliment. **11**, 15–22 (1982).
8. *Onuska, F. I., Murdoch, A.* and *Davies, S.:* Application of chemometrics on homolog-specific analysis of polychlorinated biphenyls. J. High Res. Chrom. Chrom. Comm. **8**, 747–754 (1985).
9. *Bindler, F.* und *Laugel, P.:* Neue Versuche zur Identifizierung von Obstbranntweinen. Deut. Lebensm.-Rundsch. **81**, 350–356 (1985).

Dr. R. Battaglia
Kant. Laboratorium
Fehrenstrasse 15
Postfach
CH-8030 Zürich