

SCHLÜSSELVERBINDUNGEN DER REBSORTEN BLAUFRÄNKISCH UND ZWEIGELT

Hintz Beate, Laubenbacher Susanne, Leitner Erich

Institut für Lebensmittelchemie und Technologie, Technische Universität Graz

SCHLÜSSELWÖRTER: Wein, Schlüsselverbindungen, Aromawert, Dreiecksprüfung

ZUSAMMENFASSUNG

Im Zuge eines Projektes, welches sowohl die sensorische als auch die analytische Charakterisierung von 10 burgenländischen Weinen der Jahrgänge 2004-2006 umfasst, wurde versucht, aromarelevanten Verbindungen der Rebsorten Zweigelt und Blaufränkisch mittels Gaschromatographie-Olfaktometrie zu identifizieren und mittels Dreiecksprüfungen signifikante Unterschiede zwischen fünf Zweigelt sowie fünf Blaufränkisch, die aus den Weinbaugebieten Südburgenland, Mittelburgenland, Neusiedlersee und Neusiedlersee Hügelland stammen, festzustellen.

EINLEITUNG

Die chemische Zusammensetzung der Moste und Weine schwankt innerhalb weiter Grenzen und wird von Boden, Klima und Wetter, von Reifegrad und Traubensorte, von der Art der Lese und von der Most und Kellerbehandlung vielfältig beeinflusst.

Im Durchschnitt besteht Rotwein zu 88% aus Wasser, zu 9,5% aus Ethanol und zu 2,5% aus Extrakt. In diesen 2,5% sind neben Eiweiß, Kohlenhydraten, Mineralstoffen zahlreiche flüchtige Verbindungen enthalten (1), die in Bereich von ng/L bis mg/L vorkommen. Trotz

ihrer geringer Konzentration tragen einige maßgeblich zum Aroma des Weines bei (aromarelevante Verbindungen), während andere keinen nennenswerten Einfluss darauf haben.

Die erwähnten aromarelevanten Verbindungen gehören hauptsächlich den Verbindungsklassen der Ester, Säuren, phenolischen Verbindungen, höheren Alkohole und Carbonylverbindungen an.

Wobei die Ester, hauptsächlich fruchtige und florale Noten zum Wein aroma beisteuern und vorrangig im Lipidmetabolismus der Hefen aus geradkettigen Fettsäuren gebildet werden. Lactate, hingegen werden im Zuge der malolactischen Fermentation gebildet. Im allgemeinen hängen die Art und die Konzentration der gebildeten Ester stark von den durch den Winzer beeinflussbaren Prozessvariablen während der Weinherstellung ab.

Die Säuren sind in flüchtige und nicht flüchtige Säuren einteilbar. Zu den flüchtigen Säuren, die hauptsächlich aus dem Metabolismus der Hefe stammen, zählen Kohlensäure, schwefelige Säure, Essigsäure sowie flüchtige Fettsäuren, die eine Anzahl von bis zu 10 Kohlenstoffatomen besitzen. Die nichtflüchtigen Säuren, zu denen Wein-, Äpfel-, Zitronen- und Butadiensäure zählen und die für den sauren Geschmack des Weins verantwortlich sind, stammen zu einem großen Teil aus dem Saft der Weinbeeren.

Die phenolischen Verbindungen stammen ebenfalls aus den Weinbeeren selbst und sind somit in gewissem Maße charakteristisch für die jeweilige Rebsorte. Als eine weitere Quelle von phenolischen Verbindungen, kommen die beim Ausbau des Weines verwendeten Holz- insbesondere Eichenfässer in Frage.

Als höhere Alkohole, werden Alkohole mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen bezeichnet. Sie stellen Sekundärmetabolite des Aminosäurestoffwechsels der Hefen dar und entstehen wenn Hefen Aminosäuren zunächst transaminieren und anschließend das entstandene Aldehyd zum Alkohol decarboxylieren oder reduzieren. Am häufigsten kommen Isoamylalkohol, Isobutanol, Propanol und Phenylethanol vor, wobei das Ausmaß der Bildung von höheren Alkoholen vielfach von Prozessparametern wie Temperatur und pH-Wert abhängig ist.

Zu den Carbonylverbindungen zählen bedeutsame Aromastoffe wie zum Beispiel Acetaldehyd, das ein typisches Oxidationsprodukt von Ethanol darstellt, sowie Diacetyl und Aceton, die durch Milchsäurebakterien gebildet werden.

Somit stammen die aromarelevanten Verbindungen zum einen aus den Weinbeeren selbst und sind daher charakteristisch für die Weinsorte. Zum anderen werden sie im Laufe der Fermentation gebildet und unterliegen daher dem Einfluss der Vinifikation (2).

Ziel dieser Arbeit war die Identifizierung von Schlüsselaromastoffen, sowie die Bestimmung ihrer Aromawerte unter Anwendung des Aromawertkonzepts (3). Zunächst wurde eine Gaschromatographie-Olfaktometrie unter Anwendung einer Detection Frequency (4) durchgeführt um die aromaaktiven Verbindungen zu ermitteln und danach sollen die Geruchsschwellenwerte mittels einer Aromaextraktionsverdünnungsanalyse bestimmt werden. Aus den gewonnenen Daten können schließlich die Aromawerte ermittelt werden.

Zusätzlich wurden, mittels eines geschulten Sensorikpanels, so genannte Dreiecksprüfungen (4) zur Feststellung eines signifikanten Unterschiedes zwischen den einzelnen Weinen durchgeführt um den Einfluss der Vinifikation zu untersuchen.

MATERIAL UND METHODEN

Tab. 1: verwendete Weinproben

Rebsorte	Codierung	Weinbaugebiet
Zweigelt	A	Neusiedlersee-Hügelland
Zweigelt	B	Weinbaugebiet Neusiedlersee
Zweigelt	C	Weinbaugebiet Neusiedlersee
Zweigelt	D	Mittelburgenland
Zweigelt	E	Südburgenland
Blaufränkisch	F	Mittelburgenland
Blaufränkisch	G	Mittelburgenland
Blaufränkisch	H	Neusiedlersee – Hügelland
Blaufränkisch	I	Südburgenland
Blaufränkisch	J	Neusiedlersee - Hügelland

Dreiecksprüfung

Die Dreiecksprüfung wurde als erweiterte Dreiecksprüfung nach DIN ISO 4120 durchgeführt wobei auch danach gefragt wurde, worin der Unterschied der abweichenden Probe bestünde. Im Zuge dieser Triangeltests wurde jeder Wein einer Sorte gegen alle anderen Weine dieser Sorte verkostet. Die Verkostung erfolgte in vier Sitzungen zu jeweils fünf Dreiecksprüfungen. Um eine Beeinflussung der Prüfer zu minimieren, erhielt jeder Tester eine individuell zusammengestellte Anordnung der Weine innerhalb einer Dreiecksprüfung, wobei jeweils 40 mL Wein aus geschwärzten mit einem dreistelligen Nummerncode versehenen Gläsern verkostet wurden.

Das eingesetzte Prüfpanel, das aus 16 Personen bestand, setzte sich aus hauseigenen Sensorikern, die sich laufend Schulungen unterziehen, und Prüfern, welche beruflich mit Wein Umgang haben, zusammen.

Gaschromatographie-Olfaktometrie

Für die Gaschromatographie-Olfaktometrie (GCO) wurde ein Gaschromatograph Hewlett 5890 Packard Series II in Verbindung mit einem Gerstel ODP3 Olfactory Detection Port (ODP) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Auftrennung der Verbindungen erfolgte auf einer DB-WAX (Länge 30m, I.D. 0,320mm, Film 0,25µm).

Die Aufnahme der gaschromatographische – olfaktometrischen Diagramme (ODP-Chromatogramme) erfolgte nach der Flüssiginjektion von Extrakten (6), die durch eine Extraktion mit Dichlormethan aus den Weinen gewonnen wurden.

Zur Identifizierung der Verbindungen wurden die aufgenommenen ODP-Chromatogramme mit den aufgenommenen Massenspektren, sowie mittels der berechneten und in der Literatur angegebenen Retentionsindices (RI) und Reinsubstanzen aus der Stammsammlung verglichen.

Die Detection Frequency bei der sowohl die Extrakte als auch deren Verdünnungen eingesetzt werden sollen, soll mit Hilfe der hauseigenen Sensoriker realisiert werden.

ERGEBNISSE

Dreiecksprüfung

Mit Ausnahme von 2 Kombinationen an Blaufränkischen und einer Kombination an Zweigelt, waren bei allen Kombinationen Unterschiede erkennbar. Entsprechend den verschiedenen Signifikanzniveaus konnte bei 14 Kombinationen ein hochsignifikanter sowie ein sehr signifikanter als auch 2 signifikante Unterschiede festgestellt werden.

Gaschromatographie – Olfaktometrie

Unter zu Hilfenahme der Retentionsindices ist es relativ einfach die geruchsaktiven Substanzen zu identifizieren. Eine weitere Hilfe sind die durch die Testperson festgehaltenen Geruchseindrücke, die mit in der Literatur aufgelisteten Geruchseindrücken der einzelnen Verbindungen verglichen werden können.

In Tabelle 2 sind die bisher identifizierten Aromastoffe aufgelistet.

Tab. 2: In der Olfaktometrisch bestimmte Aromastoffe geordnet nach aufsteigendem RI (Wax)

Aldehyde und Ketone	SF ¹	RI (WAX)	RI (HP5)	Geruchsbeschreibung	Odour Thresholds [mg/kg] in H ₂ O ²
Diacetyl	C ₄ H ₈ O ₂	593	970	Joghurt	0,0003-2,3
Acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	718	1287	Butter, Schlagrahm	0,014-10
Methional	C ₄ H ₈ OS	909	1458	gekochte Kartoffel	0,0002-0,0018
Benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	960	1495	Marzipan	0,32-4,6
2-Octanon	C ₈ H ₁₆ O	965	1244	Butter, Kräuter	0,041-0,062
5-Methylfurfural	C ₆ H ₆ O ₂	978	1560	Mandel, Karamell	0,5-1,11
Beta-Damascenon	C ₁₃ H ₁₈ O	1386	1813	Apfel, holzig, würzig	0,00000075-0,01

Tab. 2: Olfaktometrisch bestimmte Aromastoffe geordnet nach aufsteigendem RI (Wax)

Alkohole	SF ³	RI (WAX)	RI (HP5)	Geruchsbeschreibung	Odour Thresholds [mg/kg] in H ₂ O ⁴
Isoamylalkohol	C ₅ H ₁₂ O	736	1205	Malz, Whiskey	0,071-70
3-Ethoxy-1-propanol	C ₅ H ₁₂ O ₂	833	1181	fruchtig	-
Methionol	C ₄ H ₁₀ OS	978	1723	süße Kartoffel	-
Benzylalkohol	C ₇ H ₈ O	1039	1865	Blumen	0,1-100
Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	1100	1537	Citrus, Reiniger	0,00001-1,082
2-Phenylethanol	C ₈ H ₁₀ O	1118	1925	Rosen, Lilien	0,000015-75
Andere Verbindungen					
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	600	1450	Essig	10-1000
2-Methylbutansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	858	1682	stechend, erbrochen	0,01-40
3-Methylbutansäure	C ₅ H ₁₀ O ₂	877	1665	Schweiß, ranzig	0,02-5
2-Methylhexansäure	C ₇ H ₁₄ O ₂	1040	1879	Urin, süßlich	0,92-2,7
Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	1089	1859	Rauch, süßlich	0,002-0,1
4-Vinylguaiacol	C ₉ H ₁₀ O ₂	1323	2198	Gewürznelken, Curry	0,003-0,1
Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	1410	2569	Vanille	0,025-66,7
Ester					
Ethylisobutanoat	C ₇ H ₁₄ O ₂	756	955	Frucht, Gummi	0,0000081-0,0001
Isobutylacetat	C ₆ H ₁₂ O ₂	776	1015	Birne, Banane	0,065-1,6
Ethylbutanoat	C ₆ H ₁₂ O ₂	804	1028	Frucht, Apfel	0,000001-0,4
Ethyl-3-methylbutanoat	C ₇ H ₁₄ O ₂	854	1060	Tropenfrucht	0,00001-0,00043
Isoamylacetat	C ₇ H ₁₄ O ₂	876	1117	Schokobanane	0,002-2,5
Ethyl-3-hydroxybutanoat	C ₆ H ₁₂ O ₃	935	1524	Marshmallow	2,5
Ethylhexanoat	C ₈ H ₁₆ O ₂	1002	1220	Ananas	0,00001-0,22
Ethyllactat	C ₅ H ₁₀ O ₃	1010	1358	fruchtig	50-250
Hexylacetat	C ₈ H ₁₆ O ₂	1014	1270	Kräuter, Frucht	0,0043-0,115
Ethyl-2-hydroxybutanoat	C ₆ H ₁₂ O ₃	1039	1387	Karamell, süß	0,8
Isoamylacetat	C ₈ H ₁₆ O ₃	1070	1587	Birne	-
Diethylsuccinat	C ₈ H ₁₄ O ₄	1167	1689	Wein, Frucht	-
Ethyl-octanoat	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1198	1436	Seife, Citrusfrucht	0,005-1
g-Butyrolacton	C ₄ H ₆ O ₂	1299	1647	Karamell, süß	0,014-10
Ethyldecanoat	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1398	1636	Trauben	0,0086-1,5

¹ Summenformel² L.J. Van Gemert TNO Nutrion and Food Research Institute, Compilations of odour threshold values in air and water, Boelens Aroma Chemical Information Service, Netherlands, 2003³ Summenformel⁴ L.J. Van Gemert TNO Nutrion and Food Research Institute, Compilations of odour threshold values in air and water, Boelens Aroma Chemical Information Service, Netherlands, 2003

Aus Tabelle 1 und 2 ist ersichtlich, dass sich die in der Literatur angegebenen Werte der Odour Thresholds in H₂O zum Teil über mehrere Zehnerpotenzen erstrecken. Daher werden von den relevanten Aromastoffen die Schwellenwerte mittels der Best estimated threshold – Methode (BET-Methode) bestimmt werden und nach Quantifizierung die Aromawerte bestimmt werden.

LITERATUR:

- (1) TÄUFEL, TERNES, TUNGER, ZOBEL, 1993, Lebensmittellexikon L-Z, Behr's Verlag, Hamburg, ISBN: 3-86022-122-1 HC
- (2) ZOECKLEIN B.W., FUGELANG K.C., GUMP B.H., NURY F.S, 1995, Wine Analysis and Production, 1.Auflage, Chapman & Hall, New York, ISBN 0-412-98241-2
- (3) BERLIZ, GROSCH, SCHIEBERLE, 2001, Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 5. überarbeitete Auflage, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, New York
- (4) LINSSEN J.P.H., JANSSENS, J.L.G.M., ROOZEN, J.P., POSTHUMUS, M.A., 1993. Combined gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in laminated packages. Food Chemistry **8**, pp. 1–7.
- (5) FLIEDNER I., WILHELMI F., 1993, Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelsensorik, 2.Auflage, Behr's Verlag Hamburg, ISBN 3-86022-110-8
- (6) CABREDO-PINILLOS, S., CEDRÓN – FERNÁNDEZ, T., SÁEZ-BARRIO, C. (2004): Comparison of Different Extraction Methods Applied to Volatile Compounds in Wine Samples Previous to the Determination by Gas Chromatography. Analytical Letters Vol.37, No.14, 3063-3084
- (7) MEILGAARD, M., CIVILLE, G.V., CARR, B.T. 1999, Sensory Evaluation Techniques, CRC Press, Boca Raton, p. 128