

Bundesamt für Weinbau

Projektabschlussbericht: Der Grüne Veltliner in seiner Artenvielfalt unter Berücksichtigung regionaltypischer Fehleraromen

Projektleiter: Dr. Erich Wallner, Dr. Walter Flak

Projektmitarbeiter: DI Sabine Kreuz, Gabriele Tscheik

Kooperationspartner: Prof. DI Dr. H. Redl (Institut für Pflanzenschutz der Universität für Bodenkultur in Wien)

Zusammenfassung:

Zur Charakterisierung der österreichischen „Leitsorte“ Grüner Veltliner wurden Aromaspektren von 32 österreichischen Grüner Veltliner, die mit verschiedenen Fungizid- und Netzschwefelvarianten behandelt und zum Teil mostentschleimt wurden, mittels SPME-GC/MS untersucht. Dabei wiesen generell jene Weine, deren Moste entschleimt wurden, eine höhere Aromaintensität auf. Dieser analytische Befund deckte sich auch mit der sensorischen Beurteilung der Aromausprägung.

Zum Nachweis und der Differenzierung von „Böcksern“, Weinefehler, die durch flüchtige Schwefelverbindungen hervorgerufen werden, wurde die SPME mit einem Gaschromatographen und einem schwefelspezifischen flammenphotometrischen Detektor (PFPD) gekoppelt. Bei der anschließenden Auswertung der instrumentellen Daten mittels PCA konnte eine Unterscheidung zwischen fehlerfreien und „böcksernden“ Weinen vorgenommen werden und damit ein direkter Zusammenhang zwischen den analytisch, instrumentellen Daten und der olfaktorischen Beurteilung abgeleitet werden.

Summary:

For the characterisation of the Austrian wines of the Grüner Veltliner cultivar, the aroma spectra of 32 Austrian wines of the Grüner Veltliner cultivar were investigated by means of SPME-technology and GC/MS-analyses. These wines have been treated with different fungicide, sulfur variants and a partial must preliminary sedimentation. Those wines, which have been examined with the must preliminary sedimentation, showed a higher flavour intensity. This analytic result corresponded with the sensorial evaluation.

For the determination and differentiation of “Off-Flavours” so-called “Böckser”, which is caused by volatile sulfur compounds, the SPME was coupled with a gas chromatograph and a sulfur-specific flame photometric detector (PFPD). The following analysis of the instrumental data by means of PCA allowed a differentiation between “Böckser” wines and wines without sulphurous “Off-Flavours”. Thus a direct connection between the instrumental data and the olfactory evaluation was derived.

Problem- und Aufgabenstellung:

Das Ziel des gegenständlichen Projektes besteht neben der Erarbeitung einer geeigneten Analysenmethode für flüchtige Schwefelverbindungen, in der Charakterisierung der unterschiedlichen Aromausprägungen des österreichischen Grünen Veltliners anhand ausgewählter Aromasubstanzen, sowie in der Untersuchung von Fehleraromen, insbesondere des Böckser. Gleichzeitig soll überprüft werden, in wie weit es eine Korrelation zwischen den Ergebnissen der sensorischen Beurteilung und den instrumentell erhaltenen

analytischen Daten gibt, zumal für die eindeutige Bestimmung von Weinefehlern, die sensorische Beurteilung allein nicht immer ausreicht.

Einleitung:

Viele Lebens- und Genussmittel werden durch Aromastoffe geprägt, die in geringen Konzentrationen große sensorische Wirkungen auslösen. Unter ihnen gibt es schwefelhaltige Stoffe, die am charakteristischen Aroma vieler Lebensmittel, Gemüse- und Obstarten wie z.B. Zwiebel, Knoblauch, Kohl, Spargel, Käse etc. beteiligt sind.

Auch das Aroma des Weines wird von S-haltigen Aromastoffen maßgeblich geprägt. Viele der flüchtigen S-Substanzen sind wirksame Verbindungen, die an der Ausbildung von erfreulichen, aber auch unerwünschten Geruchsnoten beteiligt sind oder sie sogar alleine verursachen. Flüchtige S-haltige Aromastoffe zeichnen sich durch äußerst niedrige Geruchsschwellenwerte aus - Konzentrationen dieser Stoffe im Nanogramm- bzw. Mikrogramm-Bereich reichen bereits aus, um einen Geruchs- und Geschmacksfehler zu verursachen (Tab.1).

Tab.1: Geruchsschwellenwert und sensorischer Eindruck einiger S-Substanzen

S-Substanz	Geruchsschwellenwert [µg/l]	Sensorischer Eindruck
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	10-80	faule Eier
Dimethylsulfid (DMS)	25-60	Spargel, Melasse
Methylmercaptan (MeSH)	2-10	faule Eier oder Kohl
Ethylmercaptan (EtSH)	1,1	Gummi, Zwiebel
Dimethyldisulfid (DMDS)	29	gekochter Kohl, zwiebelartig
Diethyldisulfid (DEDS)	4,3	verbrannter Gummi, Knoblauch
Methylthioacetat (MeSAc)	(Bier) 300, 10-40	käseartig
Ethylthioacetat (EtSAc)	(Bier) 40, 10-30	schwefelartig, verbrannt
3-(Methylthio)-1-propanol	(Bier) 2000	gekochte Kartoffel

Die bedeutendste Qualitätsminderung des Weines ist der Bockser, ein Weinefehler der schon seit mehr als 300 Jahren bekannt ist. Die Beschreibung des Bockser reicht von „Geruch nach faulen Eiern“, „verbranntem Gummi“ und „gekochtem Spargel“ bis zu „Geruch nach Kohl, Zwiebel und Knoblauch“.

Bei der Einteilung verschiedener Bockserformen unterscheidet man zwischen H₂S-Bockser, Mercaptanböckser und Aromabockser. Am wenigsten fassbar ist der Aromabockser. Dabei handelt es sich um Weine, deren typisches Sortenaroma von einem böckserartigen Fremdton maskiert wird.

Bockserartige Fehleraromen stellen in Österreich den häufigsten Beanstandungsgrund im amtlichen Prüfverfahren dar.

Material und Methodik:

Untersucht wurden 50 niederösterreichische Weine der Sorte Grüner Veltliner (Jahrgänge 1997-1999). Zum Nachweis der flüchtigen S-Verbindungen bewährte sich die SPME-Headspace Technik (Solid Phase Microextraction) in Verbindung mit der Gaschromatographie und einem schwefelspezifischen PFPD (Pulsierender Flammenphotometrischer Detektor).

Da der qualitative Nachweis und insbesondere die Quantifizierung von Mercaptanen äußerst schwierig ist (bereits geringe Spuren an Sauerstoff bewirken eine Oxidation zu den entsprechenden Disulfiden), wurden für den Vergleich der einzelnen Weine die relativen Peakflächen (Fläche der S-Verbindung/Fläche des internen Standards) von 18 flüchtigen S-Verbindungen bestimmt und mit dem multivariaten Datenanalyseverfahren PCA (Principle

Component Analysis) ausgewertet.

Sensorische Beurteilung:

Die sensorische Beurteilung der Weine erfolgte durch eine Kostkommission. Ergänzend dazu wurden die Weine unmittelbar vor der chemischen Analyse olfaktorisch von einem geschulten Önologen-Team des Bundesamtes für Weinbau in Eisenstadt beschrieben und bewertet.

Probenvorbereitung:

6 ml Weinprobe, 1,8g NaCl und 20µl Thiopen (930ppb) als interner Standard und 20µl Propanal (58,5g/l) wurden in ein 12 ml Headspace-Vial überführt. Die Extraktion der Aromakomponenten wurde im Headspace unter 10-minütigem Rühren bei 30°C an einer 85µm Carboxen/PDMS-Faser durchgeführt, die anschließende thermische Desorption fand direkt im Injektorblock des GC statt. Extraktion und Desorption wurden durch einen Autosampler (siehe unten) gesteuert.

Gaschromatographie/Flammenphotometrischer Detektor (GC/PFPD):

GC/PFPD: GC 3800 (Varian)

SPME-Autosampler: 8200 CX (Varian)

Kapillarsäule: CP-WAX 52 CB (50m L, 0,32mm ID, 0,40µm DF), Fa. Chrompack

Trägergasfluss: Helium; const. Flow 1,4 ml/min

Injektortemperatur: 280°C, splitless 1 min

Temperaturprogramm: 40°C (10min) / 5°C/min. / 80°C (0 min) / 6°C/min / 190°C (6min)

Detektortemperatur: 220°C

Multivariate Datenanalyse (PCA):

Programm: Statgraphics Plus 4.0

Ergebnisse und Diskussion:

Die Ergebnisse zeigten (Abb. 1 und 2), dass Weine mit einem böckserartigen Fehlton erhöhte Mengen an Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Ethylmethyldisulfid (Oxidationsprodukte von Methylmercaptan und Ethylmercaptan), sowie erhöhte Mengen an Thioacetaten, 3-Methyl-1-thiopropyl- und anderen nicht näher identifizierten flüchtigen S-Verbindungen enthielten.

Weiters wurden im Zuge dieser Arbeit die Gehalte von Schwefelkohlenstoff (CS₂) untersucht. Es konnte aber kein kausaler Zusammenhang zwischen erhöhten CS₂-Konzentrationen und böcksernden Weinen hergestellt werden, wahrscheinlich deshalb, weil die ermittelten Mengen unterhalb des Geruchsschwellenwertes im Wein lagen und daher am Böckseraroma nicht beteiligt sind.

Die H₂S-Gehalte korrelierten meist nicht mit der Intensität der böcksernden Weine, deswegen wurde auf eine ergänzende, photometrische Methode zur Bestimmung der H₂S-Konzentrationen verzichtet.

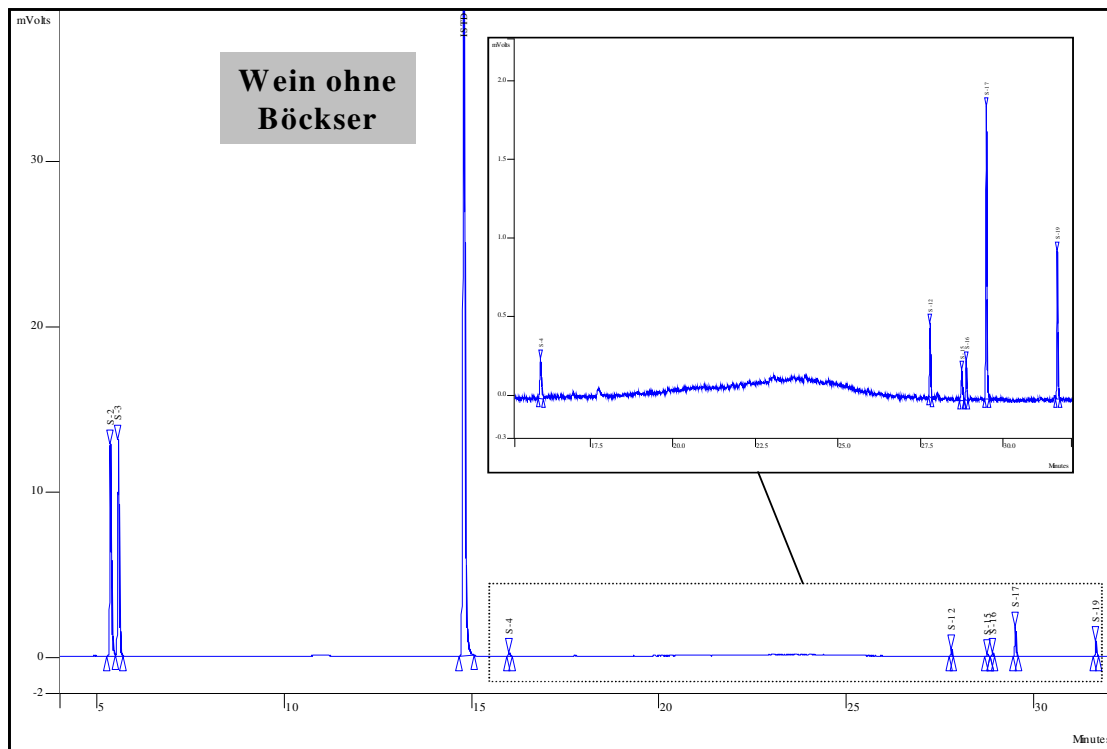


Abb. 1: SPME-GC/PFPD-Chromatogramm eines fehlerfreien Weines

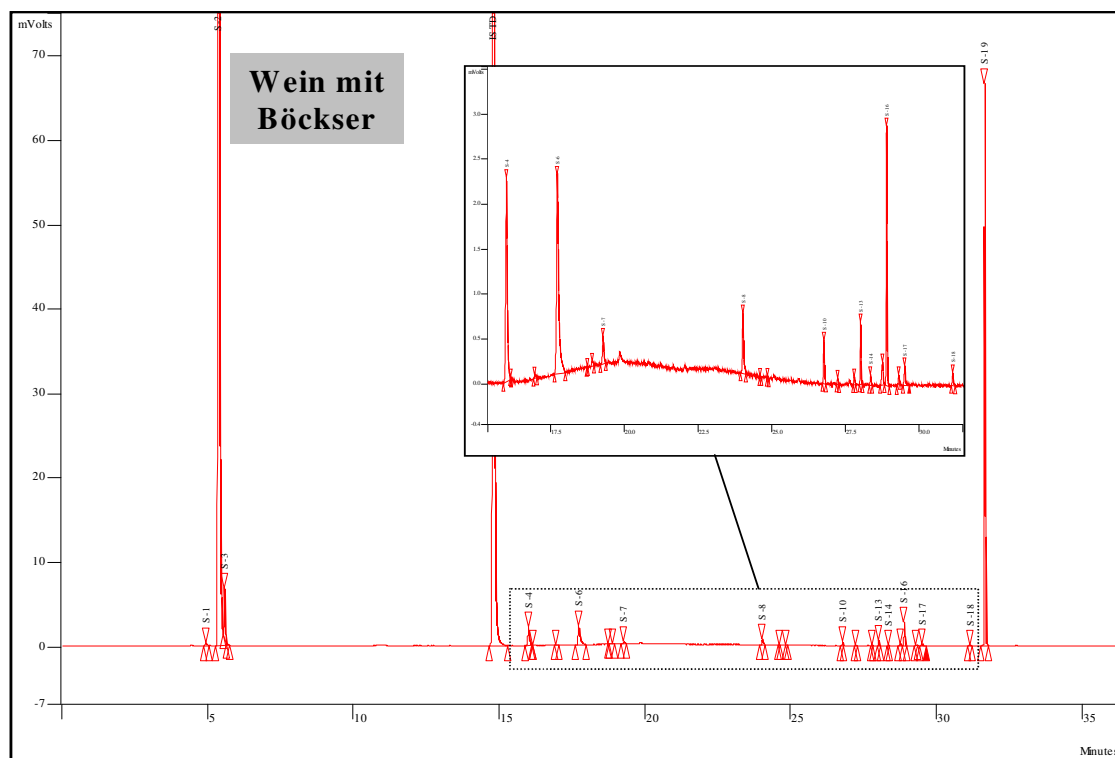


Abb. 2: SPME-GC/PFPD-Chromatogramm eines Weines mit einem intensiven Böckser

Außerdem konnte, wie aus Abbildung 3 (+ = Wein) hervorgeht, mittels PCA-Analyse eine Unterscheidung zwischen fehlerfreien Weinen (außerhalb der Kreise) und Weinen mit Böckser vorgenommen werden und damit ein direkter Zusammenhang zwischen den analytisch, instrumentellen Daten und der sensorischen Beurteilung (Geruchseindruck) hergestellt werden.

Auch konnte zum Teil zwischen der Intensität verschiedener böcksernden Weine und Weinen mit gummiartigen Geruchsattributen, verursacht durch Ethanthiol und einiger höher siedenden S-Komponenten, unterschieden werden.

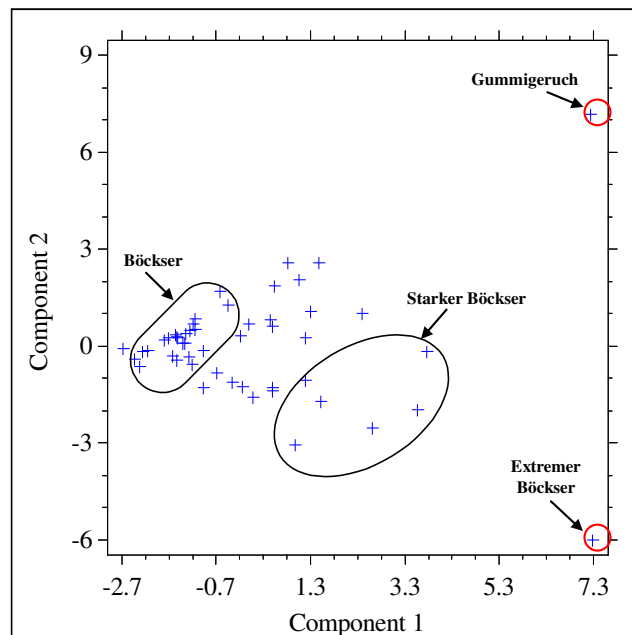


Abb. 3: PCA-Projektion der analytischen Daten (S-Verbindungen)

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Betrachtung von Einflüssen durch verschiedene Fungizid- und Netzschwefel-Varianten auf das Aroma des Grünen Veltliners (GV). Ergänzend wurde auch der Einfluss einer Mostklärung bei der Vinifikation auf das GV-Aroma analytisch untersucht.

Material und Methodik:

Untersucht wurden 32 Grüne Veltliner des Jahrganges 2001 aus Traismauer (Wien) und Gols, die mit unterschiedlichen Fungizid- und Netzschwefelvarianten behandelt und zum Teil mostentschleimt wurden. Anschließend wurden die Moste einheitlich im Mikromaßstab vinifiziert. Diese Weine wurden für eine nachfolgende Aromaanalyse von Prof. DI. Dr. H. Redl (Institut für Pflanzenschutz der Universität für Bodenkultur in Wien) zur Verfügung gestellt. Zum Nachweis der flüchtigen Aromakomponenten wie Acetate, Ethylester und höhere Alkohole wurde die SPME-Headspace Technik (Solid Phase Microextraction) in Verbindung mit der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) eingesetzt. Für den Vergleich der einzelnen Weine wurden die relative Peakflächen (Fläche der Aromakomponente / Fläche des internen Standards) von 13 flüchtigen Aromakomponenten bestimmt.

Sensorische Beurteilung:

Die sensorische Beurteilung der Weine erfolgte durch eine Kostkommission.

Probenvorbereitung:

15 ml Weinprobe, 4,5g NaCl und 10µl 3-Decanol (48,4 mg/l) als interner Standard wurden in ein 40 ml Headspace-Vial überführt. Die Extraktion der Aromakomponenten erfolgte im Headspace unter 30-minütigem Rühren bei 25°C an einer 2cm 50/30µm

DVB/Carboxen/PDMS-SPME-Faser. Die anschließende thermische Desorption fand direkt im Injektorblock des GC statt.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS):

GC/MS: GCD (Hewlett Packard)

Kapillarsäule: CP-WAX 52 CB (50m L, 0,32mm ID, 0,40µm DF), Fa. Chrompack

Trägergasfluss: Helium; const. Flow 1 ml/min

Injektortemperatur: 250°C, splitless 1 min

Temperaturprogramm: 50°C (6min) / 10°C/min. / 230°C (10min)

Detektortemperatur: 250°C

Scan-Bereich: 35-220 amu

Ergebnisse und Diskussion:

Der analytische Vergleich anhand ausgewählter Aromakomponenten (Acetate: Ethylacetat, iso-Amylacetat, Hexylacetat, 2-Phenylethylacetat von; Ethylester: Ethylhexanoat, Ethyloctanoat, Ethyldecanoat, Ethyl-9-decenoat, Ethyldodecanoat; höheren Alkohole: iso-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol, 2-Phenylethanol brachte folgendes Ergebnis (Abb. 4 und 5):

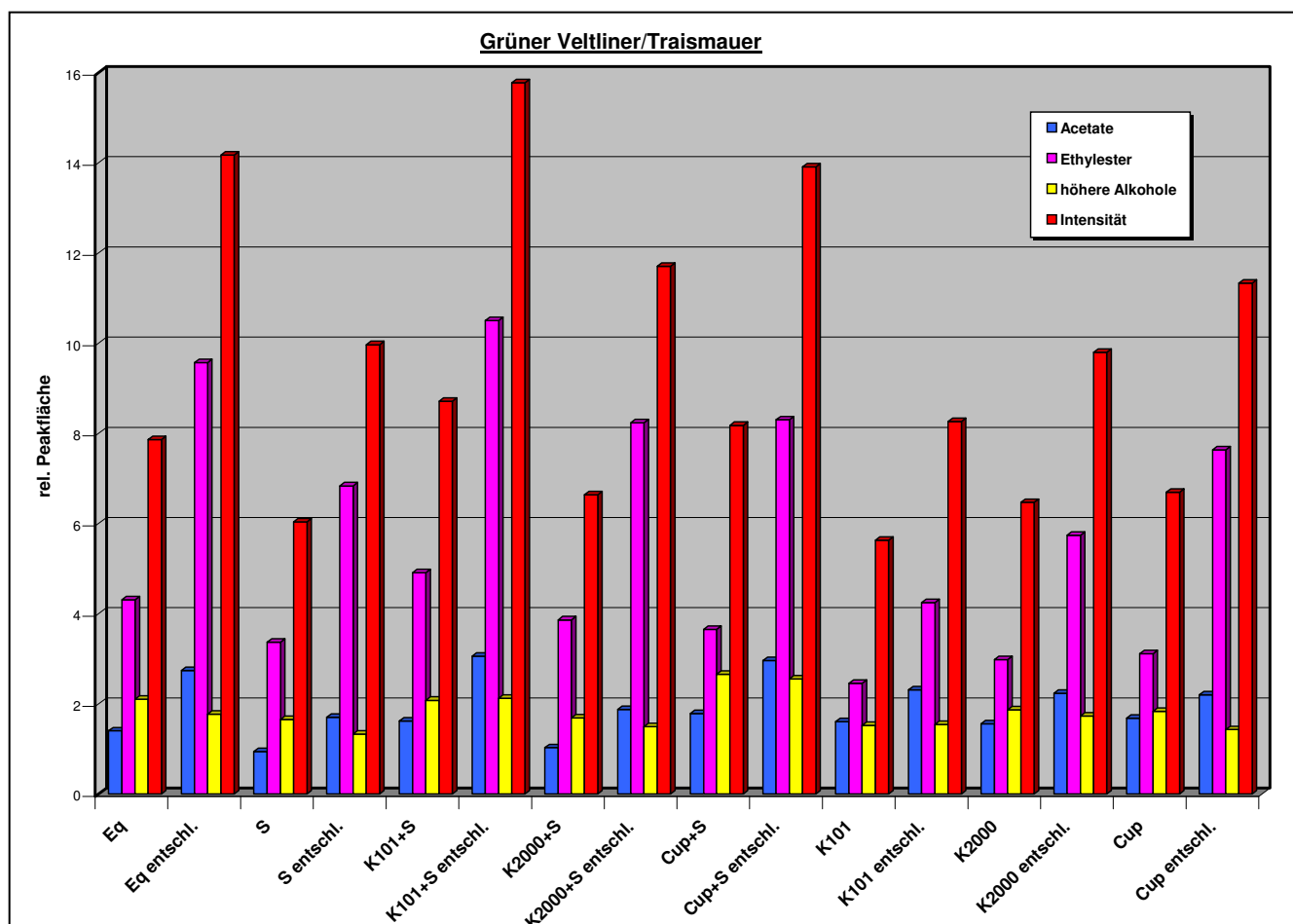


Abb. 4: Aromaprofile von GV-Weinen aus Traismauer (Wien), die mit verschiedenen Fungizid- und Netzschwefel-Varianten behandelt wurden: Equation (Eq), Netzschwefel (S), Kocide-Präparate (K101 u. K2000), Cuproxat (Cup), Mostentschleimung (entschl.) Die Intensität (Summe der einzelnen analysierten Aromakomponenten) und die Gehalte der Ethylester war generell bei jenen Weine, deren Moste entschleimt wurde, im Vergleich zu

den nicht entschleimten Weinen höher. Dieses analytische Ergebnis korrelierte mit der sensorischen Beurteilung. Die entschleimten GV-Weine wurden durchwegs positiver bewertet als die nicht entschleimten Weine, die als neutral, breit, dumpf und teilweise als fehlerhaft beschrieben wurden.

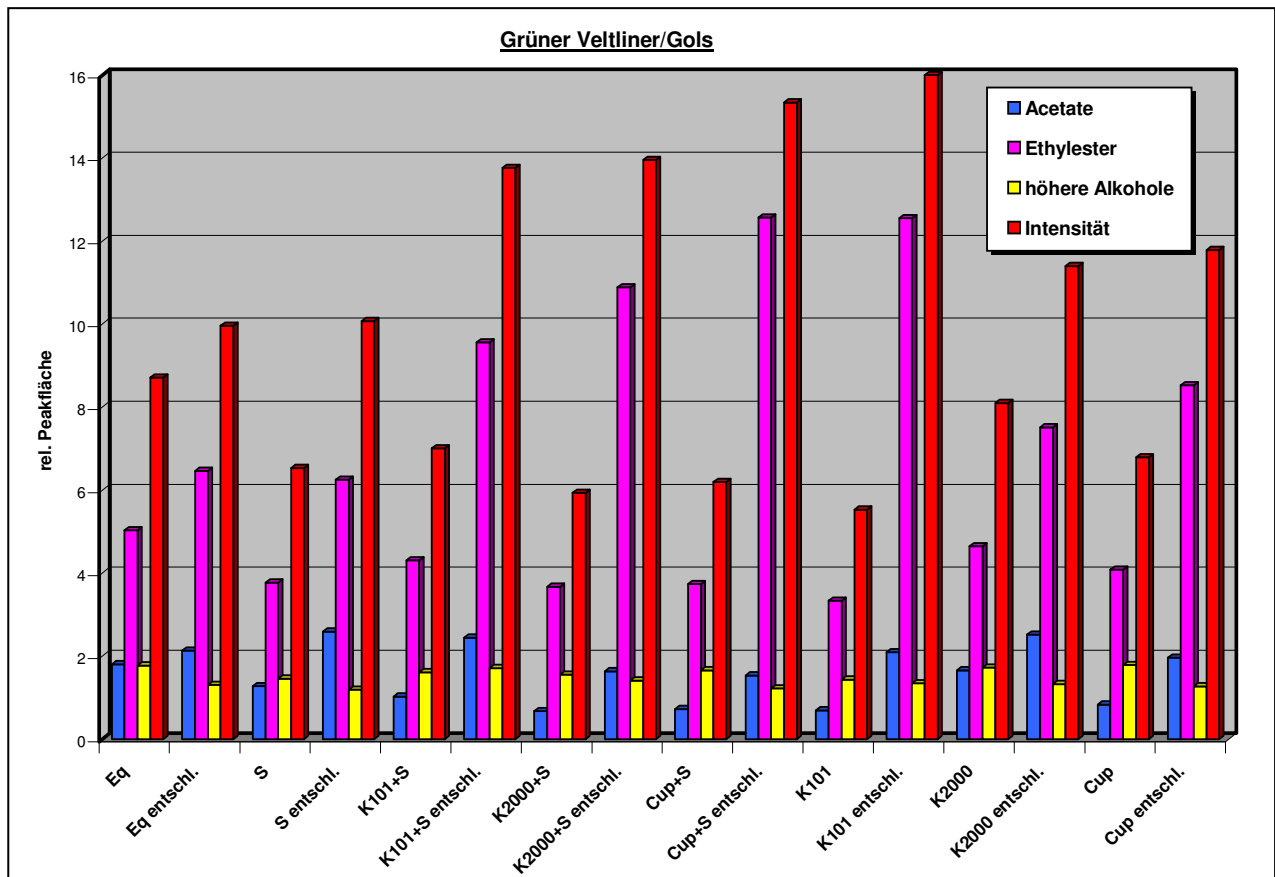


Abb. 5: Aromaprofile von GV-Weinen aus Gols, die mit verschiedenen Fungizid- und Netzschwefel-Varianten behandelt wurden: Equation (Eq), Netzschwefel (S), Kocide-Präparate (K101 u. K2000), Cuproxat (Cup), Mostentschleimung (entschl.)

Vergleicht man die Grünen Veltliner aus Traismauer untereinander, so weist sowohl die mostentschleimte als auch die nicht mostentschleimte Variante des Grünen Veltliners, der mit dem Fungizid Kocide K101 und Netzschwefel behandelt wurde, die höchste Aromaintensität auf. Bei den Grünen Veltlinern aus Gols zeigte die mostentschleimte Variante des mit dem Fungizid Kocide K101 behandelten Weines die größte Intensität, während bei der nicht entschleimten Variante der mit dem Fungizid Equation behandelte Wein die höchste Intensität aufwies. Dieser analytische Befund deckte sich auch mit der sensorischen Beurteilung der Koster.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass unabhängig vom Standort jene Weine, deren Moste entschleimt wurden, sowohl analytisch als auch sensorisch eindeutig besser bewertet wurden. Bei der sensorischen Beurteilung der mit verschiedenen Fungizidvarianten behandelten GV-Weine wurden den Kocide K101 und Equation behandelten Grünen Veltlinern der Vorzug gegeben.

Literatur:

Arthur, C.L.; Pawliszyn, J.
Solid-Phase Microextraction
Anal. Chemistry 62, 2145f (1990)

Zhang, Z.; Pawliszyn, J.
Headspace Solid-Phase Microextraction
Anal. Chem. 65, 1843-1852 (1993)

Rauhut, D.; Kürbel, H.
The Production of H₂S from elemental sulfur residues during fermentation and its influence
on the formation of sulfur metabolites causing off-flavours in wine
Vitic. Enol. Sci. 49,27-36 (1994)

Mestres, M.; Sala, C.; Marti, M.P.; Busto, O.; Guasch, J.
Headspace solid-phase microextraction of sulphides and disulphides using Carboxen-PDMS
fibers in analysis of wine
J. Chrom. A 835, 137-144 (1999)