

3307: Analytische Aufklärung von Weinfehlern und Weinkrankheiten im sensorischen Grenzbereich

Initiator: Dr. Erich Wallner

Projektmitarbeiter: DI Sabine Kreuz, Gabriele Tscheik

Kooperationspartner: Europäische Weinritterschaft, Eisenstadt

Laufzeit: 2002

Zusammenfassung:

Ausgehend von der Zielsetzung dieser Arbeit, eine geeignete Analysenmethode zur Bestimmung von relevanten Aromakomponenten im Wein zu erarbeiten, zeigten die Ergebnisse, dass die Festphasenmikroextraktion (SPME) in Verbindung mit der Gaschromatographie eine schnelle und sehr leistungsfähige Analysenmethode darstellt, um Weinfehler und Weinkrankheiten im sensorischen Grenzbereich aufzuklären. Mit Hilfe einer optimierten SPME-GC/FID-Methode konnten 4-Ethylphenol und 4-Ethylguajacol, flüchtige Aromakomponenten, die in größeren Mengen im Wein eine unerwünschte "Pferdeschweiß-Note verursachen, rasch und genau bestimmt werden.

Einleitung:

Wie bei jedem qualitätsorientierten Produkt ist auch beim Wein die Fehlerfreiheit Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Vermarktung. Weinfehler und Weinkrankheiten, sogenannte „Off-Flavours“, führen zu geruchlichen und geschmacklichen Beeinträchtigungen des Weines. Da Weinfehler in vielen Fällen sehr komplex zusammengesetzt sind, ist es oft nicht möglich eine einwandfreie sensorische Diagnose abzugeben, was eine gezielte Behandlung bzw. Behebung von Weinfehlern erschwert. Deshalb gewinnt eine rasche, leistungsfähige und im Routinebetrieb einsetzbare instrumentelle Analytik im Hinblick auf unerwünschte Aromanoten vor allem im sensorischen Grenzbereich zur Überprüfung der Weinqualität immer mehr an Bedeutung.

Ziel der vorliegenden wissenschaftlichen Tätigkeit ist die Etablierung einer leistungsfähigen und im Routinebetrieb einsetzbaren Analysenmethode, die eine einfache und schnelle Bestimmung von Aromakomponenten, die für die unerwünschte „**Pferdeschweiß**“-Note im Wein verantwortlich sind, erlaubt. Weiters soll überprüft werden in wie weit der subjektive Geruchseindruck mit den analytisch erhaltenen Daten korrelierbar ist, um eindeutige Bestimmung bzw. Beseitigung von Weinfehlern und dadurch eine einwandfreie Beurteilung der Weinqualität zu gewährleisten.

Die „Pferdeschweiß“ – Note:

Phenolischen Verbindungen spielen entsprechend ihrer ausgeprägten Wirkung auf unsere Sinnesorgane eine bedeutende Rolle für die Weinqualität. Während die Geschmackswellenwerte der nicht-flüchtigen Phenolcarbonsäuren über 100 mg/l liegen, wie z.B. Ferulasäure, p-Cumarsäure, die meistens grasige, adstringierende Geschmacksnoten aufweisen, können die flüchtigen phenolischen Verbindungen, die unter anderem würzige, nelkenartige, rauchige oder medizinische Aromanoten verursachen, schon in wesentlich geringeren Konzentrationen (< 1 mg/l) sensorisch wahrgenommen werden.

Die gegenüber den nicht-flüchtigen Phenolcarbonsäuren wesentlich aromaintensiveren flüchtigen Phenole, die auch deutlich andere Aromanoten besitzen, müssen nicht grundsätzlich das Weinbukett negativ beeinflussen. In niederen Konzentrationen können diese Verbindungen einen wesentlichen Beitrag für das sortentypische Weinbukett liefern

(würzig, nelkenartig), in hohen Konzentrationen jedoch unangenehme Aromaten verursachen. Bisher konnten mehr als 50 flüchtige Phenolkomponenten in den verschiedenen Weinen identifiziert werden. Die im Gehalt vorherrschenden Komponenten sind unter anderem 4-Vinylguajacol, 4-Vinylphenol, 4-Ethylguajacol und 4-Ethylphenol. Während in Weißweinen die Vinylphenole (4-Vinylguajacol und 4-Vinylphenol) dominieren, enthalten Rotweine deutlich höhere Konzentrationen an Ethylphenolen (4-Ethylguajacol und 4-Ethylphenol).

Die Hauptmenge der Vinylphenole, deren Gehalte in Weißweinen über einen weiten Bereich schwanken können (4-Vinylphenol, 70 bis 1150 µg/l), werden bei der alkoholischen Gärung aus den entsprechenden Phenolcarbonsäuren durch die Decarboxylase-Aktivität der Hefen gebildet. Aus der Ferulasäure entsteht 4-Vinylguajacol, aus der p-Cumarsäure 4-Vinylphenol. Die Konzentrationen der Phenolcarbonsäuren in den Weinbeeren sind von der Rebsorte, dem Reifegrad und dem Klima abhängig. Die Gehalte im Most oder Wein sind zusätzlich noch von der Maischestandzeit und der Saftausbeute abhängig.

Rotweine enthalten deutlich höhere Konzentrationen an Ethylphenolen als Weißweine: 4-Ethylphenol bis 6050 µg/l, 4-Ethylguajacol bis 1560 µg/l. Für 4-Ethylphenol, das eine holzige, medizinische, phenolische Aromate verursacht, liegt die sensorische Erkennungsschwelle bei etwa 80 µg/l. Sobald die Summe der Ethylphenolgehalte (4-Ethylphenol + 4-Ethylguajacol) über 400 µg/l liegt, wobei beide Verbindungen meistens im Verhältnis 8:1 vorliegen, wird im Wein eine unerwünschte Aromate („Pferdeschweiß“-Note) verursacht, die die Weinqualität deutlich vermindert und zur Ablehnung der Weine führen kann. Auch Fehltonen wie holzig, medizinisch, lederartig können auftreten.

Die Bildung der Ethylphenole wird fast ausschließlich dem Metabolismus von Hefen der Gattung *Brettanomyces* (Dekkera) zugeschrieben. Während normale Weinhefen die Phenolcarbonsäuren (Ferulasäure, p-Cumarsäure) nur zu Vinylphenolen (4-Vinylguajacol, 4-Vinylphenol) abbauen können, werden vorwiegend beim biologischen Säureabbau (Umwandlung von Äpfelsäure in Milchsäure) von den *Brettanomyces*-Hefen die Vinylphenole in Ethylphenole umgewandelt (Abb. 1).

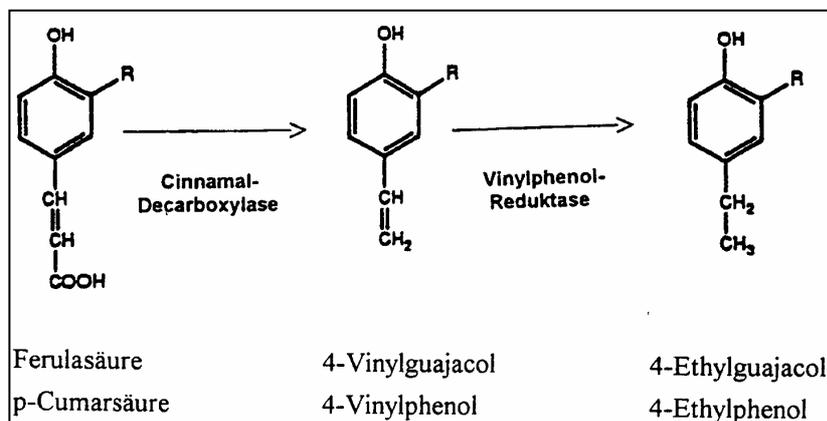


Abb. 1: Bildungsweg der Vinylphenole und Ethylphenole

Das Problem der unangenehmen „Pferdeschweiß“-Note tritt somit vorwiegend bei Produkten auf, die einen biologischen Säureabbau durchlaufen haben. Deshalb enthalten Weißweine höhere Gehalte an Vinylphenolen und Rotweine (biologischer Säureabbau) deutlich höhere Gehalte an Ethylphenolen. Zur Vermeidung von Qualitätseinbußen durch dieses Fehl aroma („Pferdeschweiß“-Note), das oft auch zusammen mit dem ebenfalls von *Brettanomyces*-Hefen verursachten unangenehmen „Mäusel“-Ton auftritt, sollte neben dem Einsatz geeigneter Milchsäurebakterien, die die Eigenschaft der Umwandlung von Vinylphenolen in Ethylphenole nicht besitzen, eine große Aufmerksamkeit der Hygiene bei der Weinbereitung gewidmet werden.

Eine zusätzliche Erhöhung der Gehalte an Phenol-Verbindungen (z.B. Ferulasäure, Guajacol, Ethylphenol, Eugenol) findet bei der Gärung, dem Weinausbau und der Lagerung des Weines im Holzfass (Barrique) statt.

Material und Methodik:

Untersucht wurden verschiedene burgenländische Rotweine der Jahrgänge 1997-2000. Die sensorische Beurteilung erfolgte durch staatlich geprüfte Weinkoster. Zur Anreicherung und Analyse der flüchtigen Ethylphenole wurde die SPME-Headspace Technik (Solid Phase Microextraction) mit der Gaschromatographie und einem Flammen-ionisationsdetektor (FID) gekoppelt.

Methodenoptimierung:

Im ersten Schritt erfolgte die Anreicherung der flüchtigen Ethylphenole mit einer 2cm 100µm Polydimethylsiloxan(PDMS)-Faser 20 Minuten im Headspace mittels eines SPME-Autosamplers. Die Temperatur des Probenvials betrug dabei 25°C. Nach der Absorption wurden die flüchtigen Komponenten direkt im Injektor (250°C) des Gaschromatographen desorbiert. Eine CP-Wax 52 CB-Säule (30m Länge, 0,25mm Innendurchmesser, 0,25µm Schichtdicke) diente als Trennsäule. Wie aus der Abbildung 2 ersichtlich ist, konnte mit den gewählten Analysenparametern eine ausreichende Trennung der beiden Ethylphenole von den restlichen Komponenten erzielt werden.

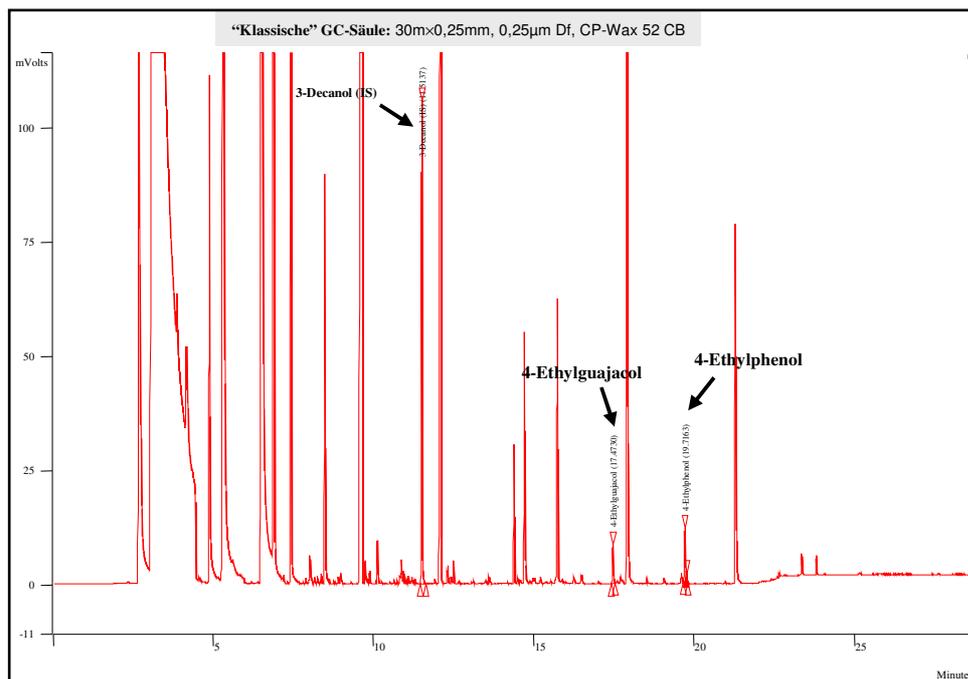


Abb. 2: SPME-GC/FID-Chromatogramm eines Rotweines mit „Pferdeschweiß“-Note

Anschließend wurde unter gleichen Extraktionsbedingungen eine gaschromatographische Trennung auf einer sogenannten Microbore-GC-Säule gleicher Polarität (CP-Wax 52 CB, 25m, 0,15mm, 0,25µm Df) durchgeführt, um die Analysenzeit zu optimieren. Dabei konnte die Analysenzeit bei einer gleichbleibend ausreichenden Trennung der 4-Ethylphenole zu benachbarten Komponenten um einen Faktor 2 verringert werden (Abb. 3).

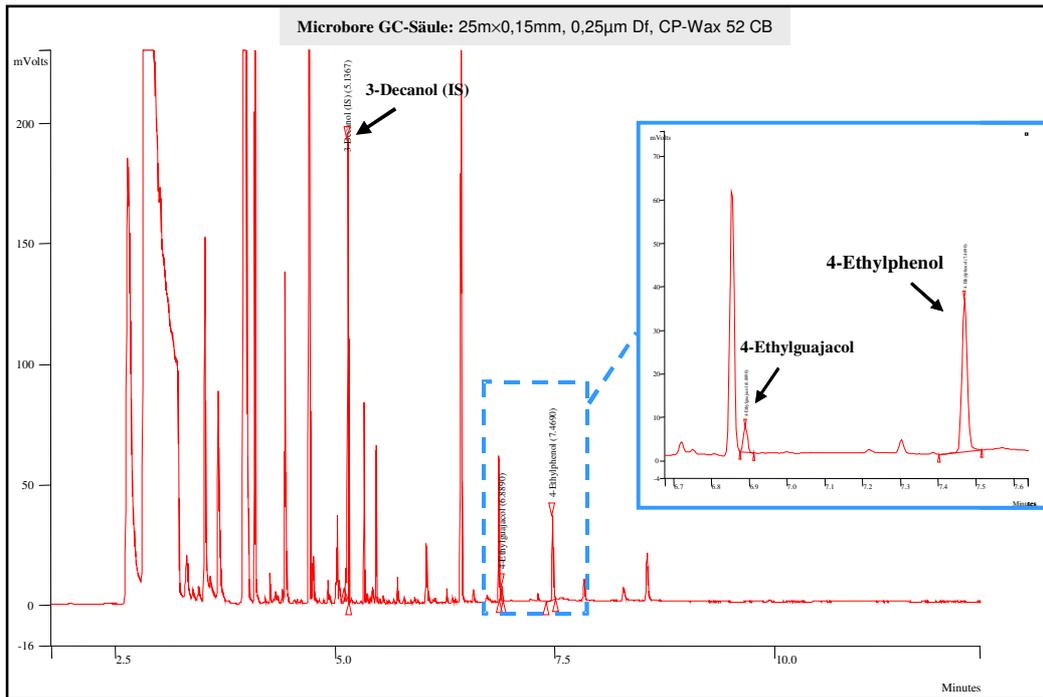
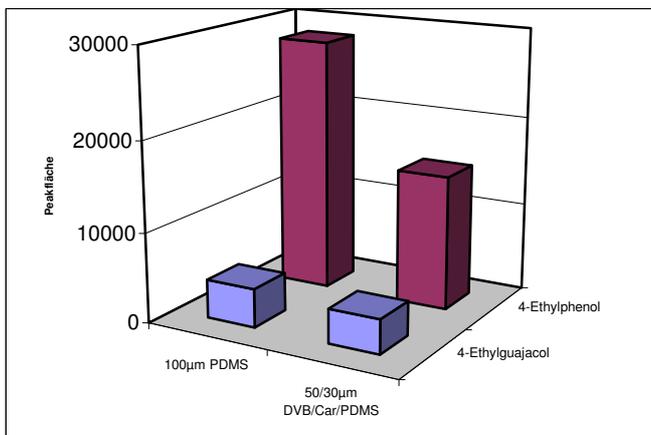


Abb. 3: SPME-GC/FID-Chromatogramm eines Rotweines (Microbore-Säule)

Abb. 4: Extraktionsausbeuten unterschiedlicher Faser-Beschichtungen



Um verschiedene Faserbeschichtungen hinsichtlich ihrer Extraktionsausbeuten vergleichen zu können wurden mit jeder Beschichtung Anreicherungen unter identischen Extraktionsbedingungen durchgeführt. Wie aus Abb. 4 deutlich zu erkennen ist, war die 100µm PDMS-Beschichtung besser zur Extraktion von 4-Ethylphenol geeignet. Auch bei der Extraktion von 4-Ethylguajacol wies sie eine höhere Extraktionsausbeute auf. Allerdings zeigte die Beschichtung bei mehrmaliger Verwendung (> 20) ein höheres Faserbluten. Dies führte dazu, dass Signale vom Faserbluten mit dem 4-Ethylphenol-Peak im Chromatogramm überlagerten, deshalb wurde zur Extraktion der ausgewählten Analyten für die folgenden Versuche eine 2cm 50/30µm DVB/Carboxen/PDMS-Faser verwendet.

Gemäß den theoretischen Grundlagen sollte sich bei der Anreicherung der Substanzen mit steigender Extraktionszeit ein Gleichgewicht einstellen. Je früher diese Gleichgewichtseinstellung erreicht wird, desto günstiger ist dies im Hinblick auf die Verkürzung der Gesamtanalysenzeit. Zwar war es bei diesen Analysen nicht unbedingt notwendig, die Gleichgewichtseinstellung abzuwarten, jedoch musste jeweils die gleiche Extraktionszeit genau eingehalten werden. Bei der Verwendung der DVB/Car/PDMS-Faser

wurde eine Extraktionszeit von 10 min bei konstanten 30°C festgelegt, was einen vernünftigen Kompromiss zwischen Extraktionsausbeute und Gesamtanalysenzeit darstellte. Zur Optimierung der Extraktion wurde jeder Weinprobe (6 ml) 1,8g NaCl (Sättigung) zugegeben, was nach Literaturangaben und eigener Erfahrung zu einer Erhöhung der Extraktionsausbeute führt. Einen wichtigen Einfluss auf die Desorption hat das Volumen des Insettröhrchens (Liner) im Injektorblock. Die üblichen GC-Insettröhrchen weisen ein relativ großes Volumen auf, um ein ausreichendes Verdampfen des Lösungsmittels zu gewährleisten. Das große Volumen führt aber bei der lösemittelfreien Festphasenmikroextraktion zu einer Peakverbreiterung im Chromatogramm. Besser geeignet sind deshalb spezielle SPME- Insettröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm.

Ein weiterer zu optimierender Parameter stellte die Desorptionstemperatur dar. Diese sollte zwischen dem höchsten Siedepunkt der Analyten und der maximalen Arbeitstemperatur der Faserbeschichtungen liegen. Diese lag nach Herstellerangaben bei 270°C. Untersucht wurden die Desorptionsausbeuten bei Injektortemperaturen von 250°C, 260°C bzw. 270°C. Bei gleichen Extraktionsbedingungen waren die Desorptionsausbeuten bei diesen Temperaturen annähernd gleich. Daher wurde eine Desorptionstemperatur von 260°C gewählt, um die Faserbeschichtungen nicht übermäßig zu belasten.

Untersucht wurde darüber hinaus, ob die Analyten bei der gewählten Temperatur auch komplett desorbiert wurden oder zum Teil in der Faser (oder im Insettröhrchen) verblieben. Bei einer Temperatur von 260°C war nach einer Desorptionszeit von 1,5 min keine flüchtigen Ethylphenole mehr in der darauffolgenden Analyse messbar. Zur Sicherheit wurde bei allen Messungen eine Desorptionszeit von 10 min eingehalten. Dadurch konnte ausgeschlossen werden, dass höhersiedende Substanzen in die nächste Probe verschleppt wurden (Carry-Over-Effekt) bzw. konnte eine Kontamination der so konditionierten Faser für die nächste Analyse ausgeschlossen werden.

Zur Quantifizierung wurde mit einem trockenen Weißwein, bei dem keine Ethylphenole nachgewiesen werden konnte, eine Verdünnungsreihe mit fünf verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Mit diesen Lösungen wurde eine Kalibrationsgerade erstellt. Um sicherzustellen, dass die Quantifizierung nicht durch eine Empfindlichkeitsabnahme der SPME-Faser beeinträchtigt wird, wurde jeder Probe eine genau definierte Menge eines internen Standards (10µl 3-Decanol (48,4 mg/l)) zugesetzt. Die Messreihen lieferten gute Ergebnisse. Die Korrelationskoeffizienten der beiden Kalibrationsgeraden für die Quantifizierung von 4-Ethylguajacol und 4-Ethylphenol im Wein Substanzen lagen bei 0,998 bzw. 0,997.

Auf eine statistische Ermittlung der Nachweisgrenze wurde verzichtet. Aus der Auswertung der Chromatogramme ergab sich ein Wert von etwa 30 µg/l. Die obere Grenze des Arbeitsbereiches lag bei beiden Komponenten bei 1,8 mg/l.

Zur Abschätzung der Wiederhol-Präzision wurde ein Wein 5-mal unter den exakt gleichen Bedingungen analysiert.

Wein	4-Ethylguajacol [µg/L]	4-Ethylphenol [µg/L]
A1-1	249	1955
A1-2	237	1813
A1-3	256	1959
A1-4	260	1994
A1-5	269	2026
Mittelwert	254	1949
Var.-Koeff. [%]	4,7	4,2

Tab. 1: Wiederhol-Präzision der SPME-Messreihe

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, lagen die Abweichungen bei beiden Substanzen zwischen 4 und 5%. was für eine Headspace-Methode einen guten Wert darstellt.

Die Wiederfindungsraten (Tab. 2) lagen für Ethylphenol bei 100%, die für Ethylguajakol bei 104%.

Wein	Ermittelt		Spike		Berechnet		Gemessen		Recovery	
	4-Ethylguajakol [µg/L]	4-Ethylphenol [µg/L]	EG [µg/L]	EP [µg/L]	EG [µg/L]	EP [µg/L]	EG [µg/L]	EP [µg/L]	EG [%]	EP [%]
A1+Spike-1	252	1941	556	550	808	2491	832	2510	103	101
A1+Spike-2	252	1941	556	550	808	2491	900	2694	111	108
A1+Spike-3	252	1941	556	550	808	2491	829	2463	103	99
A1+Spike-4	252	1941	556	550	808	2491	800	2341	99	94
								Recovery MW	104	100

Tab. 2: Wiederfindungsraten für Ethylphenol und Ethylguajakol

Ergebnisse und Diskussion:

Mit der oben optimierten SPME-GC/FID-Methode wurden die Gehalte der flüchtigen Ethylphenole in verschiedenen Rotweinen bestimmt. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, waren die Substanzkonzentrationen sehr unterschiedlich, wobei bei einigen Proben trotz hoher Ethylphenolgehalte keine sensorische Beeinträchtigung hinsichtlich Pferdeschweiß-Ton festgestellt werden konnte. Der Grund dieses Verhaltens dürften in der Maskierung durch einen intensiven Holz-Ton (Barrique-Einsatz beim Weinausbau) liegen.

Wein	Sensorische Beurteilung (Pferdeschweiß-Note)	4-Ethylguajakol [µg/l]	4-Ethylphenol [µg/l]
1999 Rotwein-Cuvee , Barrique	-	376	930
1999 Zweigelt, Barrique	-	72	263
1998 Cuvee Rotwein	intensiver Pferdeschweiß-Ton	293	1710
1997 Blaufränkisch, Barrique	-	40	62
1999 Rotwein-Cuvee , Barrique	-	26	140
1999 Zweigelt, Barrique	-	49	207
1997 Blaufränkisch, Barrique	Pferdeschweiß-Ton	210	1021

Tab. 3: Ethylphenol-Konzentrationen von verschiedenen Rotweinen

Literatur:

Rapp A., Versini G.

Flüchtige phenolische Verbindungen im Wein

Dt. Lebensm. Rundsch. 92, 42-48 (1992)

Chatonnet P., Dubourdieu D., Boidron J.N., Pons M.

The origin of ethylphenols in wines

J. Sci. Food Agric. 60, 165-178 (1992)

Chatonnet P., Dubourdieu D., Boidron J.N., Pons M.

The origin of ethylphenols in wines

J. Sci. Food Agric. 60, 165-178 (1992)

Etievant P.X.

Volatile phenols determination in wine

J. Agric. Food Chem. 29, 65-67 (1981)

Etievant P.X., Issanchou S.N., Marie S., Ducruet V., Flanzky C.

Sensory impact of volatile phenols on red wine aroma: Influence of carbonic maceration and time of storage

Sci. Aliments 9, 19-33 (1989)

Gelbmann D., Praeceptor A., Salzbrunn W., Eder R.

Quantitative Bestimmung flüchtiger Phenole in Rotweinen mittels GC/MS

Mitteilungen Klosterneuburg 47, 95-103 (1997)

3308: Aufklärung von Aromaverfälschungen im Wein

Projektleiter: Dr. Erich Wallner

Projektmitarbeiter: DI Sabine Kreuz, Gabriele Tscheik

Laufzeit: 2002

Zusammenfassung:

Aromastoffe spielen bei der Kaufentscheidung im Nahrungs- und Genussmittelbereich und dabei insbesondere bei Wein eine entscheidende Rolle. Da der Trend vor allem beim Weißwein immer mehr zu leichten, dafür aber fruchtigen und aromaintensiven Jungweinen geht und viele Winzer dieser Verbrauchererwartung oftmals nicht entsprechen können, wird seitens der Weinkontrolle ein möglicher unzulässiger Zusatz von künstlichen und/oder naturidenten Aromastoffen vermutet. Wegen der komplexen Zusammensetzung des Weinaromas an sich und der hochwertigen Aromen ist eine sensorische Wahrnehmung von zugesetzten Aromastoffen meist unmöglich. Deshalb gewinnt eine rasche, leistungsfähige und im Routinebetrieb einsetzbare instrumentelle Analytik zum Nachweis von künstlichen und naturidenten Aromazusätzen im Wein immer mehr an Bedeutung. Ziel der vorliegenden wissenschaftlichen Tätigkeit ist der Versuch der Nachweisbarkeit von neuen, technologisch extrem ausgereiften synthetischen und/oder naturidenten Aromastoffen im Wein mittels gaschromatographischer Methoden. Um eventuelle olfaktorische „Auffälligkeiten“ im Weinaroma festzustellen, soll ergänzend überprüft werden, in wie weit der subjektive Geruchseindruck mit den analytisch erhaltenen Daten korreliert.

Einleitung:

Die Probenvorbereitung zur Untersuchung flüchtiger Inhaltsstoffe im Wein ist mit zeit- und lösungsmittelintensiven Aufarbeitungen verbunden. Zur Herstellung von Aromaextrakten werden meist die Headspace-Technik, die Flüssig-Flüssig-Extraktion, die simultane Destillation/Extraktion und die Wasserdampfdestillation eingesetzt. Neben einem hohen Zeit- und Personalaufwand (eine Analyse kann mehrere Stunden dauern) und Lösungsmittelverbrauch sind hier auch die Probleme der schlechten Matrixabtrennung (Flüssig-Flüssig-Extraktion) und der Artefaktbildung im Fall der thermischen Verfahren zu nennen. Für ein in der Weinaromaanalytik tätiges Laboratorium ist es folglich aus ökonomischen als auch ökologischen Gründen wichtig, nach Alternativen zu suchen, mit denen sich die oben erwähnten Nachteile minimieren oder nach Möglichkeit sogar beseitigen lassen.

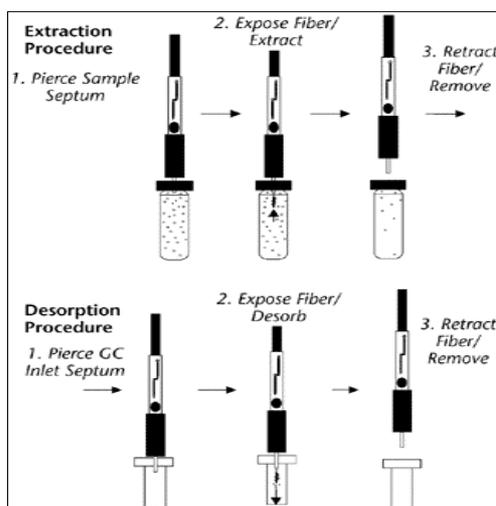


Abb. 1: Probennahme mit der SPME

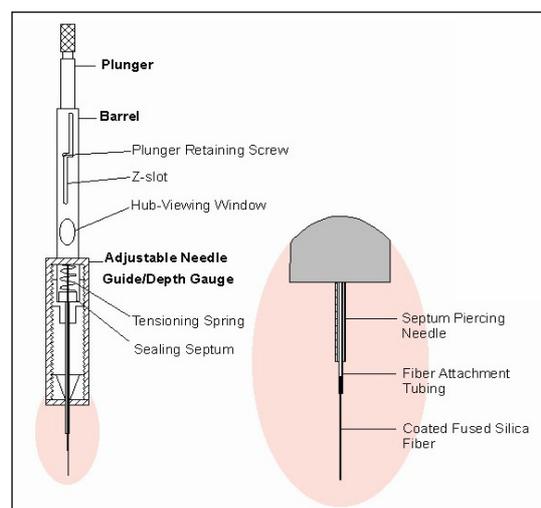


Abb. 2: Schematische Darstellung einer SPME-Einheit

Die erst vor wenigen Jahren entwickelte Solid-Phase Microextraction (SPME) minimiert bzw. besitzt die Nachteile der zuvor genannten Techniken nicht. Bei diesem relativ neuen Extraktionsverfahren handelt es sich um eine voll automatisierbare Anreicherungstechnik (Abb. 1), die ohne den Einsatz von organischen Lösungsmitteln auskommt. Ferner werden nur wenige Milliliter an Probe benötigt und der Zeitbedarf für eine Analyse kann - einschließlich der anschließenden Gaschromatographie - sogar auf weniger als eine Stunde verringert werden.

Ein weiterer Vorteil dieser Technik besteht in der mehrfachen Verwendung der zur Extraktion benötigten Fasern (Abb. 2) und der unterschiedlichen Selektivitäten aufgrund verschiedener Faserbeschichtungen. Demzufolge stellt die Solid-Phase Microextraction eine effiziente Alternative zu konventionellen Extraktionsverfahren in der Aromastoffanalytik dar.

Material und Methodik:

Untersucht wurden Weine, die entweder von der Kostkommission oder der Kellereiinspektion für auffällig hinsichtlich ihrer Aromaausprägung befunden wurden. Für die Isolierung der Aromastoffe der Weinproben wurde die SPME-Technik (Solid-Phase Microextraction) eingesetzt. Die anschließende Analytik erfolgte mittels GC/MS-Kopplung. Die erhaltenen Massenspektren wurden durch Vergleich mit Bibliotheksspektren identifiziert. Bei nicht eindeutigen Aussagen wurden Reinsubstanzen koinjiziert bzw. unbekannte Substanzen mittels Retentionszeitenvergleich identifizierter Reinsubstanzen bestimmt.

Herstellung der Aromaextrakte:

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 Gleichgewichtseinstellung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase erfolgte unter 15-minütigem Rühren bei konstanten 25°C. Die anschließende Extraktion der Aromakomponenten wurde im Headspace unter 30-minütigem Rühren (25°C) an einer 2cm 50/30µm DVB/Carboxen/PDMS-SPME-Faser durchgeführt. 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 1,12 ml/min

Injektordruck: 4 psi bei 50 °C

Injektortemperatur: 230 °C, Splitless 1 min

Temperaturprogramm: 50 °C (6min) / 4 °C/min. / 230 °C (10min)

Elektronen-Energie: 70 eV

Scan-Bereich: 35-220 amu

Detektortemperatur: 250 °C

Ergebnisse und Diskussion:

Abbildung 3 zeigt das Aromaprofil eines sensorisch auffälligen Rotweines. Bei der näheren Untersuchung der einzelnen Aromakomponenten wurden 3 Substanzen identifiziert, die unüblich hohen Gehalte aufwiesen. Dabei handelte es sich um 2-Phenylethanol, Eugenol und Menthon. Während 2-Phenylethanol eine Hauptkomponente im Weinaroma darstellt, wurde Eugenol, das ebenfalls als Weinaromakomponente auftritt, in einer Konzentration gefunden, die bei Rotweinen absolut ungewöhnlich ist. Menthon hingegen stellt einen weinfremder Aromastoff dar. Durch den Nachweis von Menthon über das Massenspektrum (Abb. 4), konnte eine eindeutige unerlaubte Aromatisierung (Aromaverfälschung) in diesem Rotwein festgestellt werden.

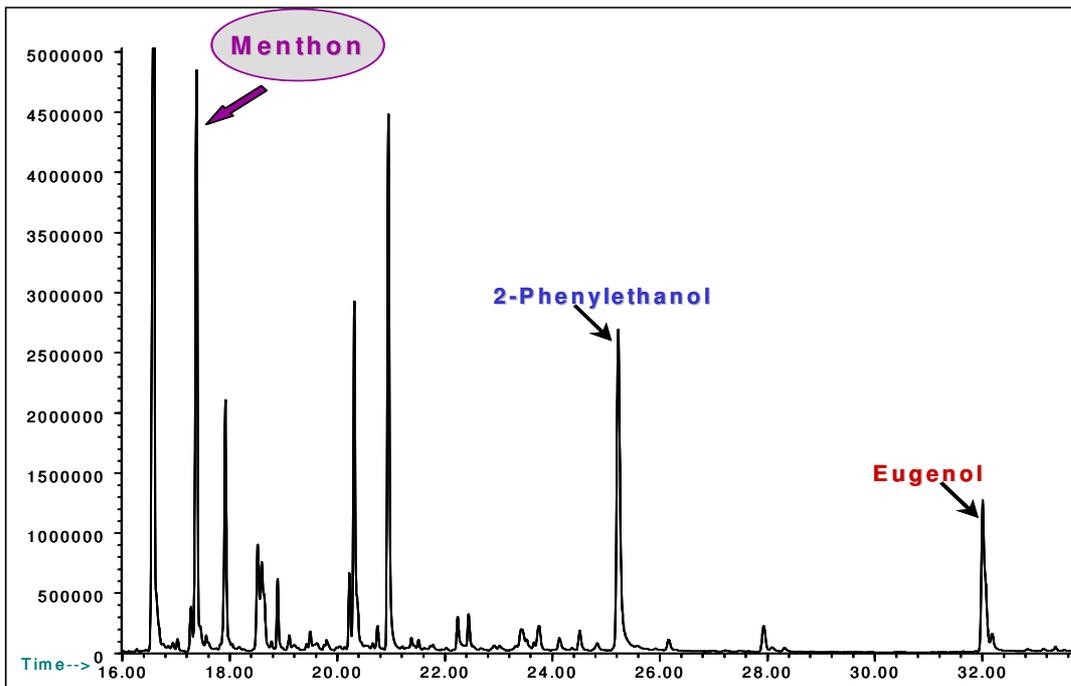


Abb. 3: SPME-GC/MS-Chromatogramm eines unerlaubt aromatisierten Rotweines

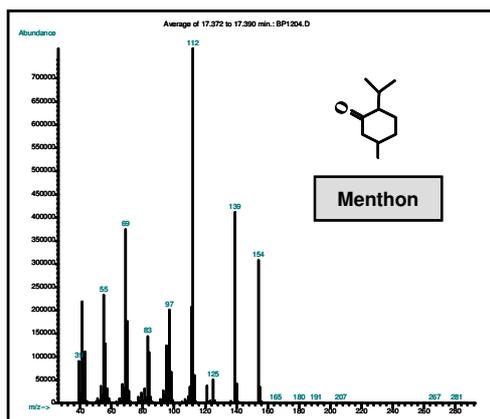


Abb. 4: Massenspektrum von Menthon

Abbildung 5 zeigt das Aromaprofil eines im Ausland kommerziell erhältlichen Chardonnay-Aromakonzentrates. Die olfaktorische Beurteilung dieser Probe ergab ein angenehm fruchtiges, intensiv nach grünen Äpfel riechendes Aroma. Bei der analytischen Untersuchung wurden neben weinüblichen Inhaltsstoffen 2-Hexenal mit einer Konzentration von ca. 250 mg/l identifiziert.

2-Hexenal kommt normalerweise nur in Mostproben (Abb. 6) vor, während Linalool, eine weitere Hauptkomponente in diesem Aromakonzentrat, sowohl im Wein als auch im Most nativ vorkommt.

Beim Versetzen eines Chardonnay-Weines mit diesem Konzentrat mit der vom Hersteller angegebenen Verdünnung (1:1000) konnte eine positive Veränderung im Weinaroma (angenehmes, zartes Fruchtaroma) beobachtet werden. Im SIM-Modus (Single Ion Mode) des Massenspektrometers war 2-Hexenal in diesem versetzten Wein eindeutig nachweisbar. Der Nachweis von 2-Hexenal könnte somit als Indiz für eine eventuell unerlaubte Zugabe von Fremdaromen zum Wein gewertet werden.

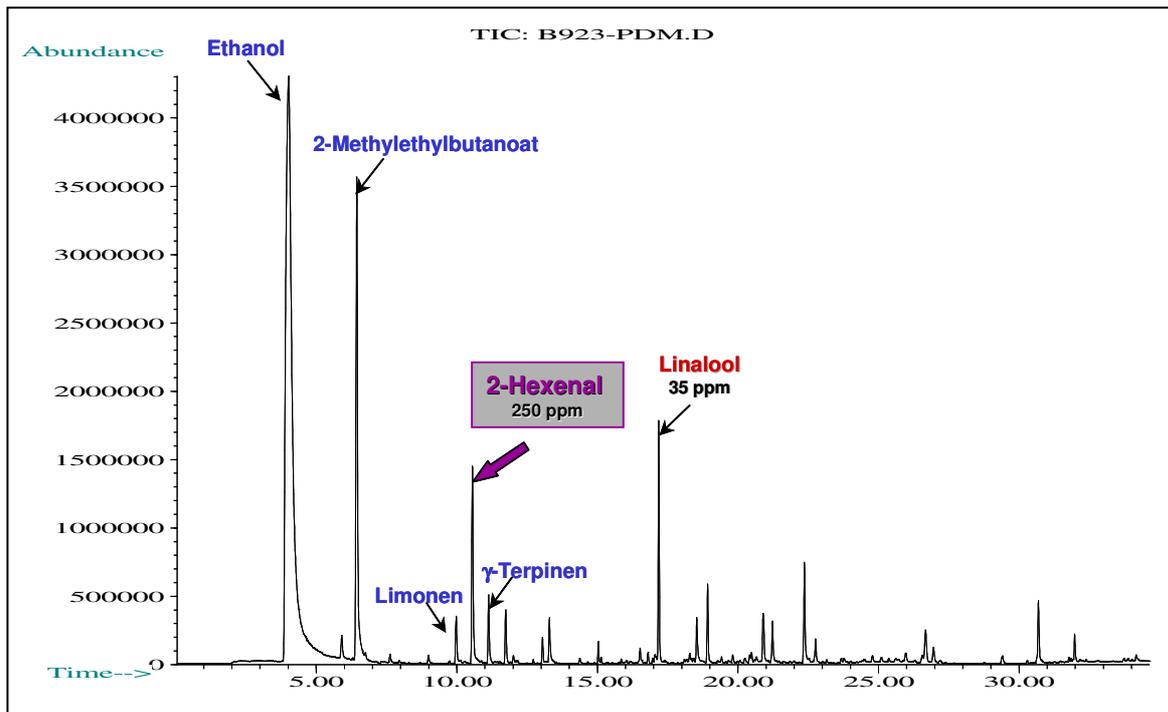


Abb. 5: SPME-GC/MS-Chromatogramm eines künstlichen Chardonnay-Aromakonzentrats

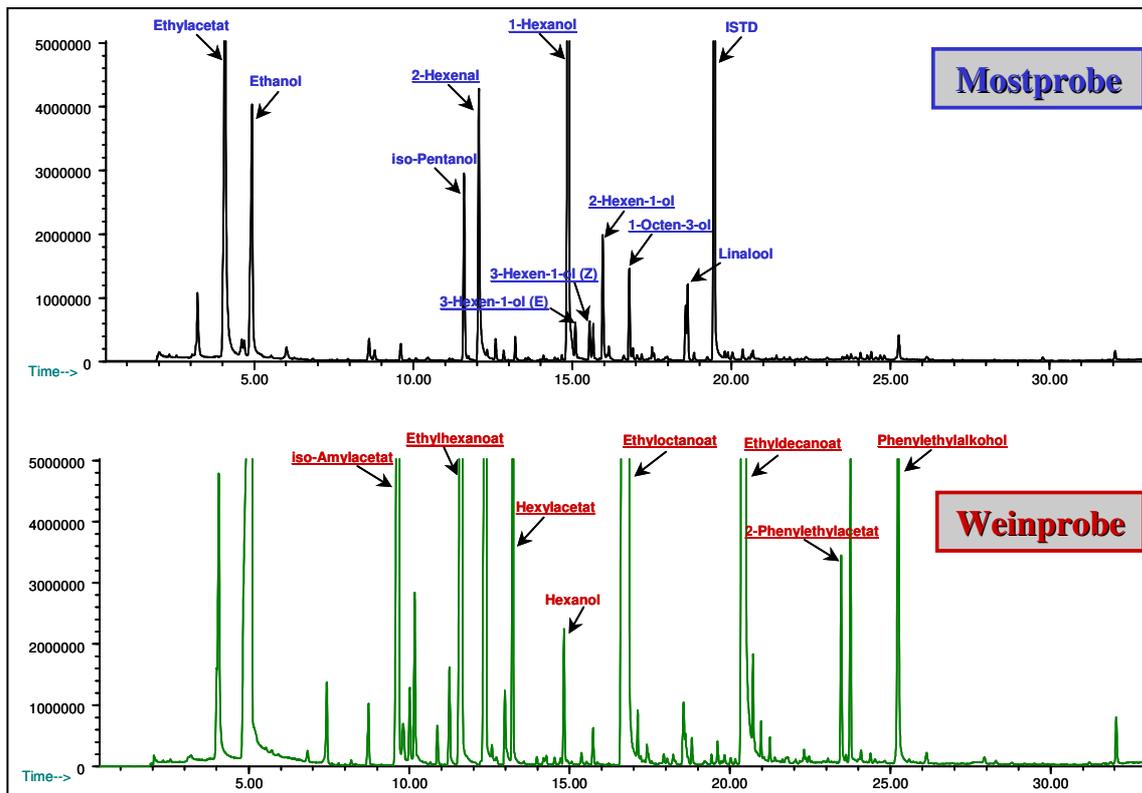


Abb. 6: Vergleich von Aromasubstanzen zwischen einer Wein- und Mostprobe

Zusammenfassung:

In den letzten Jahren geht der Trend immer mehr zu fruchtigen und aromaintensiven Weinen und da diese nicht immer mit erlaubten Mitteln produziert werden können, gewinnt der Einsatz einer schnellen und leistungsfähigen Screening-Methode zum Nachweis von

verbotenen Aromazusätzen im Wein zunehmend an Bedeutung. Die Ergebnisse zeigten, dass mit der SPME in Verbindung mit der GC/MS-Technik schnelle und leistungsfähige Analysemethoden zur Bestimmung von relevanten Aromakomponenten im Wein erarbeitet werden konnten, um Weinverfälschungen aufzuklären.

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)

De la Calle Garcia D., Reichenbächer M., Danzer K., Hurlbeck C., Bartsch C.
Investigations on wine bouquet components by solid-phase microextraction-capillary gas chromatography (SPME-CGC) using different fibers
Journal of High Resolution Chromatographie 20, 665-668 (1997)