

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Siebeldingen

Institut für Lebensmittelchemie, Universität Karlsruhe

Untersuchungen über den Einfluß der Entsäuerung mit Calciumcarbonat auf die flüchtigen Inhaltsstoffe von Traubenmost und Wein¹⁾

von

A. RAPP, W. RIETH und H. ULLEMEYER

Investigations on the influence of deacidification with calciumcarbonate on the volatile constituents of grape must and wine

S u m m a r y: Changes in the volatile constituents of musts and wines occurring during their chemical deacidification with calciumcarbonate were examined by use of GC-MS techniques. Owing to a change in pH, caused by CaCO₃ addition, an increase in the concentration of some monoterpenes, which are essential for the specific aroma of the varieties Morio-Muskat and Gewürztraminer, could be observed. This increase, concerning the monoterpene alcohols citronellol, nerol, geraniol and others, is due to the enzymic hydrolysis of terpene glycosides present in must and wine.

Key words: must, wine, deacidification, acidity, flavour, constituent.

Einleitung

Der Säuregehalt prägt als maßgebliche Geschmackskomponente entscheidend das Gesamtaroma des Weines. Verantwortlich dafür sind die in den Weinbeeren vorkommende L-(–)-Äpfelsäure und L-(+)-Weinsäure. Ihre Gehalte sind abhängig von der Rebsorte, vom Jahrgang und Reifezustand der Beeren.

Ein harmonischer Säuregehalt ist vor allem bei spätreifenden Rebsorten von Natur aus nicht in jedem Jahr zu erwarten. In der überwiegenden Zahl der Jahrgänge sind die Säuregehalte so hoch, daß eine mehr oder weniger starke Säureminderung vorgenommen werden muß. Die im Rahmen unserer Arbeit durchgeführten Untersuchungen befassen sich ausschließlich mit den während der chemischen Entsäuerung (mit CaCO₃) beim Most und Wein ablaufenden Veränderungen der Aromastoffzusammensetzung.

Material und Methoden

Untersuchungsmaterial

Traubenmoste und Weine der Rebsorten Morio-Muskat, Gewürztraminer und Riesling der Qualitätsstufen Q. b. A., Spätlese und Auslese aus den Jahren 1982 und

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von W. RIETH, Universität Karlsruhe, 1984.

1983 aus der Gebietswinzergenossenschaft Rietburg eG (Rhodt/Rheinpfalz) und einem Weingut (Kröv/Mosel-Saar-Ruwer).

Aufarbeitung und Extraktion der Aromastoffe

Die Most- und Weinproben wurden nach der Entnahme aus den Gärgebinden in 5-l-Glasballons bzw. 1-l-Standzylindern entsäuert. Neben einer unbehandelten Kontrolle wurden folgende Entsäuerungsvarianten durchgeführt:

Entsäuert um 2,0 g/l; 4,0 g/l; 6,0 g/l; total²⁾.

Nach Zugabe des CaCO₃ wurde mehrmals gründlich gemischt und nach einer Reaktionszeit von 2 h der Niederschlag bei der Mostentsäuerung wegen der schlechten Filtrierbarkeit mit einer Laborzentrifuge mit Durchlaufrotor (Junior 15 000, Firma Heraeus-Christ) bei 10 000 U/min abgetrennt, während bei der Weinentsäuerung der Niederschlag durch ein Faltenfilter abfiltriert wurde. Die Temperatur während der Entsäuerung betrug etwa 20 °C.

Die Most- und Weinproben wurden anschließend mit Actidion (15 mg/l), Kochsalz (100 g/l) und Natriumfluorid (2,5 g/l) versetzt (inhibiert).

Zur Extraktion der Aromastoffe wurden jeweils 250 ml Probe in einer von RAPP *et al.* (10) beschriebenen Extraktionsapparatur mit 65 ml einer Mischung aus Monofluor-trichlormethan und Dichlormethan (9 + 1, v/v) während einer Zeitdauer von 20 h bei einer Wasserbadtemperatur von 30 °C extrahiert. Die Extraktionsmittel wurden zuvor über eine Kolonne (l = 1,8 m; i. D. = 4,5 cm) rektifiziert.

Als interner Standard wurde 1,0 ml einer 0,02%igen ethanolschen Decanol-3/Octanol-3-Lösung auf 250 ml Most bzw. Wein vor der Extraktion zugegeben.

Die Aromaextrakte wurden bis zur Analyse bei -25 °C aufbewahrt.

System	A	B	C
Geräte:	Siemens Chromatographen		Packard
	L 350	L 402	Modell 430
Integrator:			Systemintegriert
Detektor:	FID	FID	FID
Schreiber:	Rikadenki Multi-Pen Recorder (R 10 Serie)		Abimed Modell 300
Papiervorschub:	0,5 cm/min	0,5 cm/min	0,5 cm/min
Trägergas:	H ₂ (reinst)	H ₂ (reinst)	H ₂ (reinst)
Split:	1 : 32	1 : 25	1 : 32
Injektorblock- temperatur:	200 °C	200 °C	200 °C
Detektortemperatur:	200 °C	200 °C	200 °C
Temperatur- programm:	50—170 °C bei 1,5 °C/min	50—170 °C bei 1,5 °C/min	50—170 °C bei 1,5 °C/min
Glaskapillarsäule:	Reoplex 400 l = 60 m; i. D. = 0,25 mm	CW 20 M l = 50 m; i. D. = 0,25 mm	Reoplex 400 l = 62 m; i. D. = 0,25 mm
Injektionsvolumen:	1,0 µl	1,5 µl	1,0 µl

²⁾ Bei Total- oder vollständiger Entsäuerung wurde die stöchiometrische Menge an CaCO₃ zugesetzt, die erforderlich ist, um die als Weinsäure berechnete titrierbare Gesamtsäure zu fällen.

Konzentrierung und Auftrennung der Aromastoffe

Unmittelbar vor der Analyse wurden von den Aromaextrakten etwa 30 ml entnommen und an einer wassergekühlten Vigreux-Kolonne auf ein Volumen von 50—100 µl eingeeengt und erneut auf -25 °C gekühlt. Von diesem erhaltenen Aromaextrakt wurden 1,5—2,0 µl mit einer gekühlten Mikroliterspritze in das Spliteinlaßsystem des Gaschromatographen injiziert.

Die gaschromatographische Auftrennung des Aromaextraktes erfolgte auf verschiedenen Glaskapillaren unterschiedlicher Polarität.

Identifizierung der Aromastoffe

Die Identifizierung der Aromastoffe erfolgte durch Vergleich der Retentionsdaten der entsprechenden Referenzsubstanzen sowie mit Hilfe der Massenspektrometrie (direkte Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie).

Gerät:	Finnigan 3200 mit INCOS-System
Trägergas:	He
Temperaturprogramm:	50—160 °C bei 2 °C/min
Glaskapillarsäule:	Carbowax 20 M, l=60 m, i. D.=0,25 mm
Injektionsvolumen:	je 1 µl bei 200 °C Injektionstemperatur
Anregungsenergie:	70 eV

Tabelle 1

pH- und Säure-Werte der einzelnen Entsäuerungsstufen von Morio-Muskat- und Riesling-Most - Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz

pH and acid values of the several deacidification variants of Morio-Muskat and Riesling musts - 1982 vintage, Q.b.A., Palatinate

	Entsäuert um (g/l)				
	0	2,0	4,0	6,0	Total
	Morio-Muskat				
pH	3,4	3,6	4,3	5,5	6,0
Tit. Gesamtsäure berechnet als Weinsäure ¹⁾	7,3	4,9	2,2	0,5	0,1
	Riesling				
pH	3,2	3,6	4,0	4,7	5,9
Tit. Gesamtsäure berechnet als Weinsäure ¹⁾	8,5	4,9	3,7	1,7	0,2

¹⁾ Das entsäuerte Probenmaterial war bis zur Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure tiefgefroren. Der mitausgefallene Weinstein erklärt die etwas niedrigen Gesamtsäurewerte.

Ergebnisse und Diskussion

Verhalten einzelner Aromakomponenten während der Mostentsäuerung

In Tabelle 1 sind die pH- und Säure-Werte der einzelnen Entsäuerungsstufen eines 1982er Morio-Muskat- und Riesling-Mostes aufgeführt.

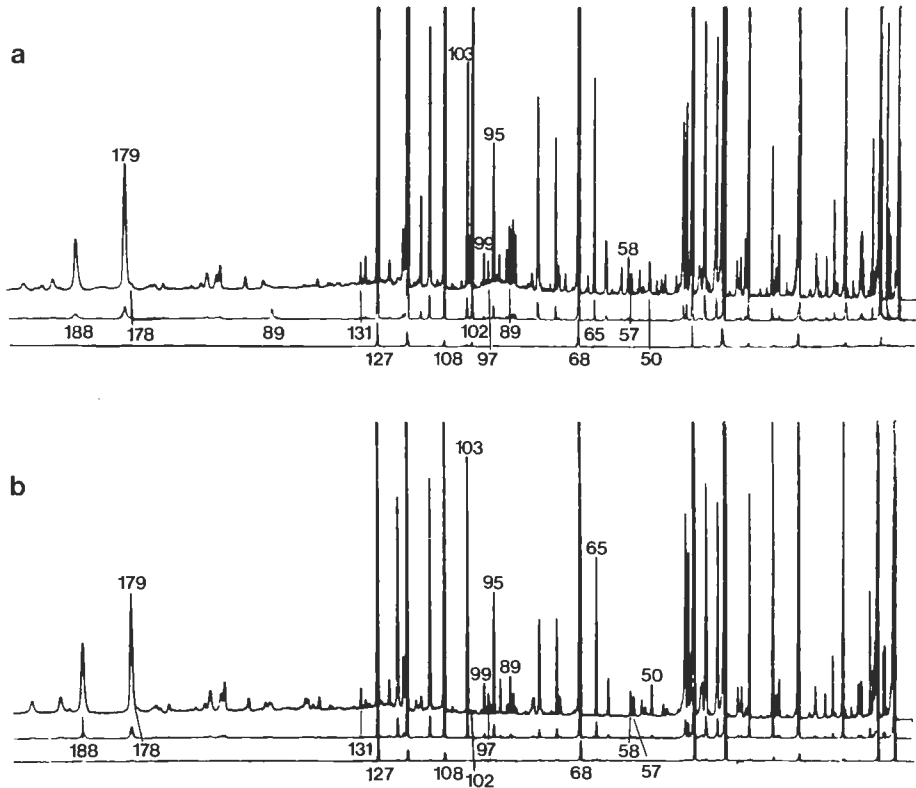


Abb. 1: Chromatogrammausschnitte (Glaskapillare Reoplex 400) von Aromaextrakten aus Morio-Muskat-Mosten (Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz). — a) Unbehandelt (Kontrolle), b) vollständig entsäuert.

50 = trans-Linalooloxid (furanoid)	103 = Nerol
57 = cis-Linalooloxid (furanoid)	108 = Geraniol
58 = Neroloxid	127 = 3,7-Dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol (Terpendiol-I)
65 = Linalool	131 = 3,7-Dimethyl-1-octen-3,7-diol (Hydroxylinaleol)
S 68 = Decanol-3 (Standard)	178 = (Z)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1,7-diol (Hydroxynerol)
74 = Hotrienol	179 = trans-Geraniumsäure
89 = α -Terpineol	188 = (E)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1,7-diol (Hydroxygeraniol)
95 = trans-Linalooloxid (pyranoid)	
97 = Citronellol	
99 = cis-Linalooloxid (pyranoid)	
102 = Capronsäure	

Chromatogram sections (glass capillaries Reoplex 400) of aroma extracts from Morio-Muskat musts (1982 vintage, Q.b.A., Palatinate). — a) Untreated (control), b) completely deacidified. For peak numbers see German text.

Abb. 1 zeigt Aromagrammausschnitte eines Traubenmostes der Rebsorte Morio-Muskat vor und nach vollständiger Entsäuerung; bei den mit Ziffern markierten Komponenten handelt es sich um Monoterpene. Von den sehr verschiedenartigen Bukettstoffen des Trauben-, Most- und Weinaromas interessierten vor allem die Terpenverbindungen und insbesondere die Monoterpenalkohole, deren Verhalten bei der sukzessiven Entsäuerung verfolgt wurde.

Abb. 2 zeigt die Konzentrationsänderungen einiger Monoterpenalkohole in Abhängigkeit vom pH-Wert bei den einzelnen Entsäuerungsstufen. Die Gehalte für Geraniol, Nerol und Citronellol steigen mit zunehmenden pH an und erreichen nach vollständiger Entsäuerung Werte, die etwa 35 % über denen der nicht entsäuerten Kontrolle liegen.

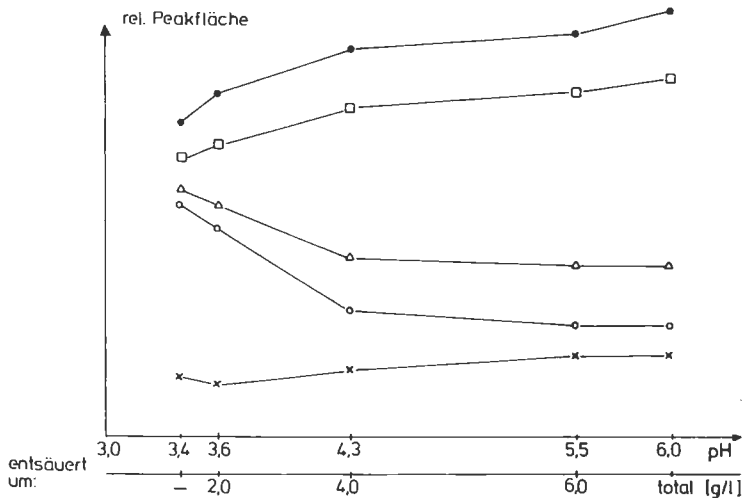


Abb. 2: Einfluß der Mostentsäuerung auf die Monoterpenalkohole bei Morio-Muskat (Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz). — ● = Geraniol (rel. Peakfläche × 6), □ = Nerol (rel. Peakfläche × 2), Δ = Linalool (rel. Peakfläche × 3), ○ = α-Terpineol (rel. Peakfläche), × = Citronellol (rel. Peakfläche).

Influence of must decarboxylation on terpene alcohols of Morio-Muskat (1982 vintage, Q.b.A., Palatinate). — Relative peak areas are shown. For further explanations see German text.

Bei zwei weiteren Entsäuerungsversuchen von 1983er Morio-Muskat- und Gewürztraminer-Mosten, bei denen jeweils nur die total entsäuerte Probe untersucht wurde, stiegen die Werte auf das Doppelte bis Dreifache der ursprünglichen Gehalte an. Mit Ausnahme der trans-Geraniensäure waren die prozentualen Zunahmen umso größer, je höher das Mostgewicht, d. h. der Reifegrad der Trauben, war (Tabelle 2, Abb. 3).

Bei den untersuchten Riesling-Proben 4 und 5 (Abb. 3) waren dagegen keine Gehaltsanstiege festzustellen.

Nach WILLIAMS *et al.* (18) sind Nerol, Geraniol und Linalool als Aglykone Bestandteile von Disaccharidglykosiden, die sie aus Mosten und Weinen von Muscat of Alexandria und Riesling isolierten (Abb. 4).

Um die Spaltung dieser Terpenglykoside im Traubenmost zu erklären, werden zwei Möglichkeiten diskutiert:

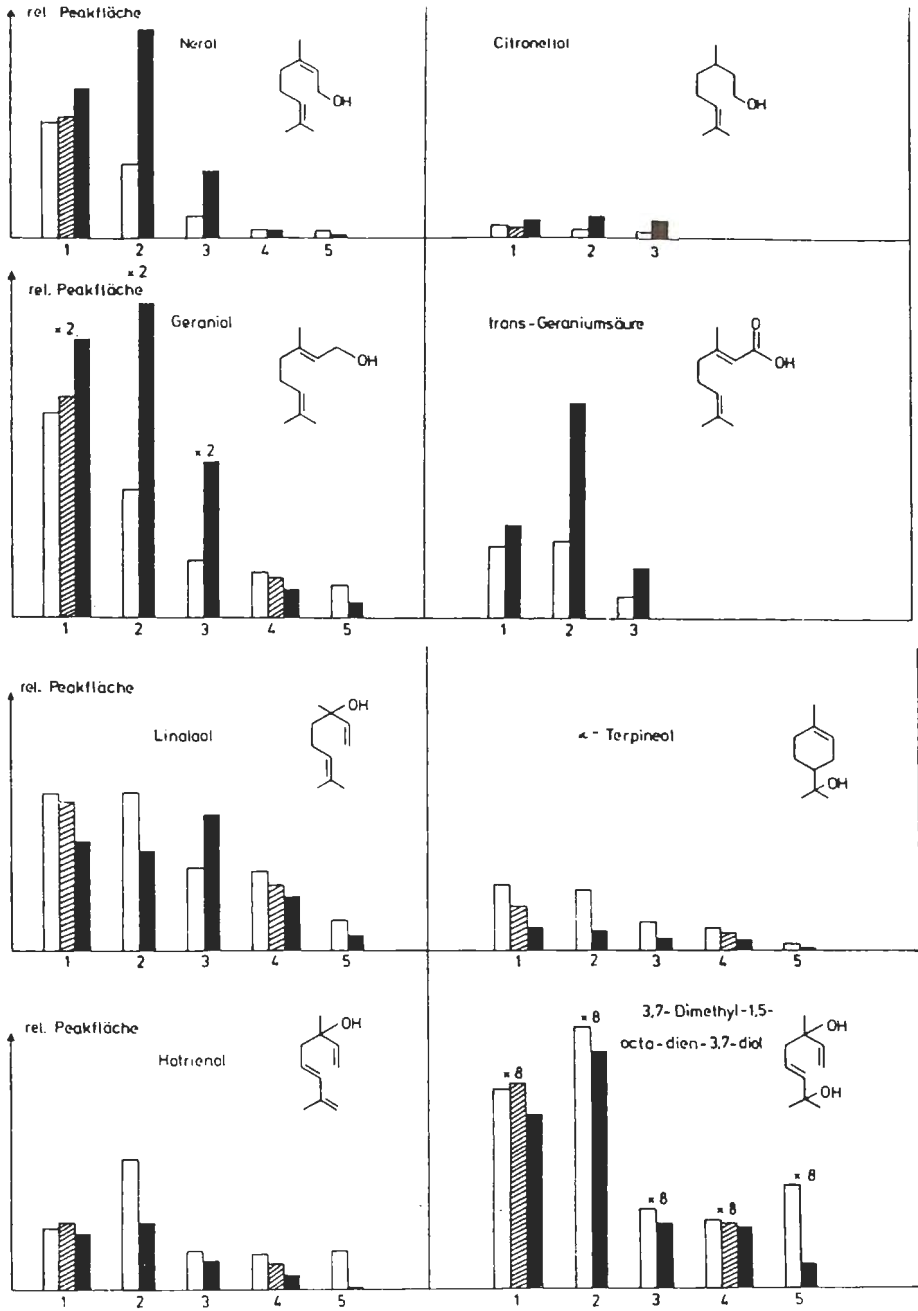


Abb. 3: Einfluß der Mostentsäuerung auf Terpenalkohole und trans-Geraniumsäure bei verschiedenen Rebsorten. — □ = Kontrolle, ▨ = um 2,0 g/l entsäuert, ■ = total entsäuert. 1 = 1982er Morio-Muskat Q.b.A., Rheinpfalz, 2 = 1983er Morio-Muskat Q.b.A., Rheinpfalz, 3 = 1983er Gewürztraminer Auslese, Rheinpfalz, 4 = 1982er Riesling Q.b.A., Rheinpfalz, 5 = 1983er Riesling Spätlese, Mosel-Saar-Ruwer.

Tabelle 2

Prozentualer Anstieg einiger Monoterpene von Morio-Muskat- und Gewürztraminer-Most nach Totalentsäuerung · Rheinpfalz

Percentage increase of several monoterpenes of Morio-Muskat and Gewürztraminer musts after total deacidification · Palatinate

	Morio-Muskat Q.b.A.		Gewürztraminer Auslese
	1982	1983	1983
°Oe	60	70	103
Citronellol	38	160	200
Nerol	30	171	187
Geraniol	36	144	168
trans-Geraniumsäure	30	183	113

1. Säurehydrolyse

Die Freisetzung der Aglykone erfolgt schon unter milden Säurebedingungen, also bei pH-Werten (3,0—3,5), wie sie bei Traubenmost und Wein vorkommen (18, 19). Für diese Säurehydrolyse sprechen auch die z. T. beachtlichen Gehalte an α -Terpineol, die einige Autoren (11, 17) in Muskat-Mosten fanden, da α -Terpineol nur einen in „Spuren vorliegenden glykosidischen Praecursor“ (18) in den entsprechenden Beeren hat. α -Terpineol läßt sich durch säurekatalytische Cyclisierung aus Linalool, Geraniol und Nerol darstellen. Die Säurehydrolyse dieser Terpenglykoside erklärt auch den Anstieg von Geraniol, Nerol und Linalool eines Morio-Muskat-Mostes im Verlauf der Hefegärung (8).

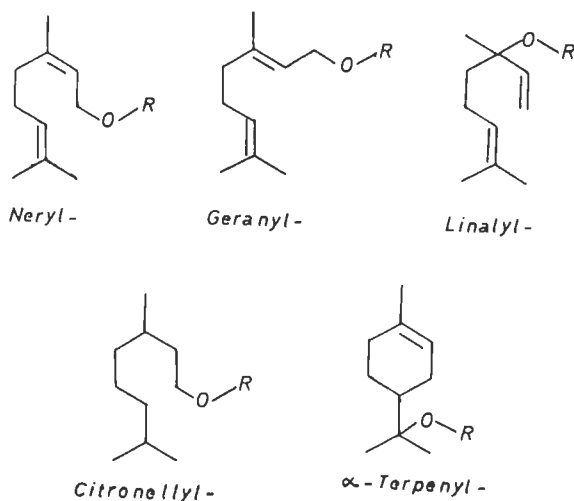
2. Enzymatische Hydrolyse

Spezifische endogene Glykosidasen, die nach CORDONNIER und BAYONOVE (3) in Traubenmost vorliegen, bewirken nach Optimierung der Enzymbedingungen (pH und Temperatur) eine Spaltung der Praecursoren und somit einen Anstieg der Monoterpenalkohole Geraniol und Nerol (1).

Die höchsten Gehalte wurden in nicht pasteurisierten Mosten (Muscat de Frontignan und Muscat d'Alexandrie) beobachtet, deren pH mit Natronlauge auf 5,0 eingestellt wurde, wobei die Temperatur 30 °C und die Standzeit 24 h betrug. Waren die Moste dagegen pasteurisiert, wurde keine Zunahme der Gehalte festgestellt. Erst durch die Zugabe eines Enzymextraktes stiegen die Werte für Geraniol und Nerol wieder an. Die im Rahmen unserer Aufgabenstellung untersuchten Moste waren, mit Ausnahme von Probe 5 (Abb. 3 und 5) alle kurzzeiterhitzt.

Die thermische Stabilität von β -Glucosidasen ist in erster Linie vom pH, dem Wassergehalt des Mediums und der Konzentration des Enzymextraktes abhängig (7). So werden zwar beispielsweise in einer wäßrigen Lösung (60 °C/0,6 min/pH 3,0) 90 % der

Influence of must deacidification on terpene alcohols and trans-geranium acid of several grape cultivars. — □ = Control, ▣ = deacidified by 2.0 g/l, ■ = totally deacidified. Relative peak areas are shown. For further explanations see German text.



$R = \beta$ -D-glucopyranosid

= Rutinosid (6- α -D-rhamnopyranosyl- β -D-glucopyranosid

= 6-O- α -L-arabinofuranosyl- β -D-glucopyranosid

Abb. 4: Terpenglykoside in Mosten und Weinen von Muscat of Alexandria und Riesling nach WILLIAMS *et al.* (18).

Terpene glycosides in musts and wines from Muscat of Alexandria and Riesling cvs. according to WILLIAMS *et al.* (18).

β -Glucosidasen (Emulsin) inaktiviert, doch ist auch bekannt, daß Enzyme und andere Proteine durch Adsorption an feste Teilchen oder durch Verbindungen mit anderen Inhaltsstoffen (Schutzkolloide) in kolloidaler Lösung vor der thermischen Inaktivierung geschützt werden können (7). Obwohl die untersuchten Moste vor der KZE-Behandlung separiert wurden, waren sie noch deutlich getrübt und zeigten nach zwei-stündigem Stehen ein Trubdepot. Es sollte also möglich sein, daß trotz Pasteurisationstemperaturen (87 °C/90 sec/pH 3,4) in einem trüben Most noch eine β -Glucosidasenaktivität vorhanden ist. Dafür sprechen unsere Ergebnisse bei der Mostentsäuerung, bei denen wir durch den zunehmenden pH-Wert einen Anstieg in den Gehalten der glykosidisch gebundenen Terpene feststellen konnten. Diese von uns bei Morio-Muskat und Gewürztraminer beobachtete Gehaltszunahme einiger Monoterpenalkohole steht in Übereinstimmung mit der von BAYONOVE *et al.* (1), CORDONNIER und BAYONOVE (3) und GUNATA (6) beschriebenen enzymatischen Hydrolyse von glykosidisch gebundenen Terpenen in Traubensäften verschiedener Muskatsorten.

Eine nach einigen Monaten Lagerdauer (-30 °C) bei den Proben 2—13 (Abb. 3 und 5) durchgeführte Aktivitätsbestimmung mit p-Nitrophenol- β -D-Glucopyranosid als Substrat (2) war negativ. Dieser Aktivitätsverlust kann durch die Lagerdauer der Proben bis zur enzymatischen Bestimmung bedingt sein. Denn ein zum gleichen Zeit-

punkt wiederholter Entsäuerungsversuch bei Probe 2 führte zu keinem Gehaltsanstieg der glykosidisch gebundenen Monoterpenalkohole.

Auf eine glykosidische Vorstufe von Citronellol haben bereits WILLIAMS *et al.* (18) hingewiesen. GUNATA (6) fand diesen glykosidischen Praecursor sowohl in Trauben von Muskat- als auch Nichtmuskat-Sorten. Der Konzentrationsanstieg von Citronellol während der Entsäuerung (Abb. 2) wird daher auf die enzymatische Spaltung des Terpenglykosids zurückgeführt. β -Glykoside von Citronellol wurden auch bereits neben Geraniol und Nerol aus einer Hybride der Tee-Rose isoliert (5).

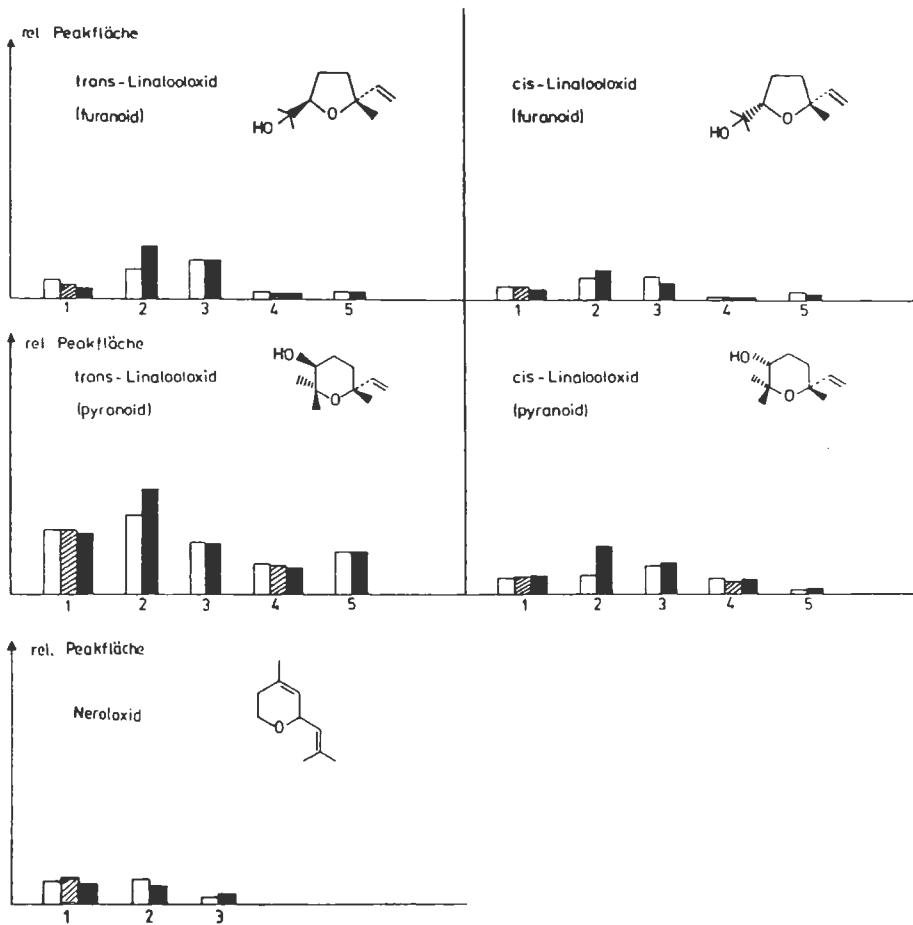


Abb. 5: Einfluß der Mostentsäuerung auf die Terpenoxide bei verschiedenen Rebsorten. — □ = Kontrolle, ▨ = um 2,0 g/l entsäuert, ■ = total entsäuert. 1 = 1982er Morio-Muskat Q.b.A., Rheinpfalz, 2 = 1983er Morio-Muskat Q.b.A., Rheinpfalz, 3 = 1983er Gewürztraminer Auslese, Rheinpfalz, 4 = 1982er Riesling Q.b.A., Rheinpfalz, 5 = 1983er Riesling Spätlese, Mosel-Saar-Ruwer.

Influence of must deacidification on the terpene oxides of several grape cultivars. — □ = control, ▨ = deacidified by 2.0 g/l, ■ = totally deacidified. Relative peak areas are shown. For further explanations see German text.

Bei der *trans*-Geraniumsäure, deren Verhalten nur bei Totalentsäuerung verfolgt wurde, stieg der Gehalt bis fast um das Zweifache (Tabelle 2, Abb. 3). Für diesen Anstieg, ebenso wie für die lineare Konzentrationszunahme während der Gärung (8) gibt es noch keine befriedigende Erklärung.

Die Gehalte für Linalool und α -Terpineol nehmen im Verlauf der Entsäuerung ab (Abb. 2). Der Kurvenverlauf beider Verbindungen ist, abgesehen von den unterschiedlichen Konzentrationen, sehr ähnlich. Obwohl Linalool zu den Aglykon-Monoterpenalkoholen gehört (18), konnte mit steigendem pH keine Konzentrationszunahme beobachtet werden (Ausnahme Probe 3, s. Abb. 3). Ähnliche Ergebnisse wurden auch von BAYONOVE *et al.* (1) in nichtpasteurisierten Mosten erhalten. Nach pH-Einstellung auf 5,0 konnten sie keine signifikante Veränderung des Linaloolgehaltes feststellen. Möglicherweise zeigen β -Glykosidasen eine geringere Enzymaktivität bei Glykosiden, deren Bindung über ein tertiäres Kohlenstoffatom erfolgt (z. B. Linalool, α -Terpineol; vgl. auch Abb. 4) (6).

Die Werte für 3,7-Dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol (Terpendiol-I) verändern sich kaum während der Entsäuerung. Eine Ausnahme bildet Probe 5 (Abb. 3). Bei diesem nichtpasteurisierten Riesling-Most wurde nach vollständiger Entsäuerung eine Konzentrationsabnahme um 75 % beobachtet.

Hotrienol, das formal aus 3,7-Dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol und 3,7-Dimethyl-1,7-octadien-3,6-diol (Terpendiol-II) durch Dehydratation abgeleitet werden kann, verhält sich analog dem entsprechenden Diol 3,7-Dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol. Auch hier war die größte Abnahme bei Probe 5 mit 90 % zu verzeichnen (Abb. 3).

Andere Monoterpendiole, wie sie von Mandery (8) in Traubenmost gefunden wurden, konnten wegen ihrer geringen Konzentration während der Entsäuerung nicht verfolgt werden.

Tabelle 3

pH- und Säure-Werte der einzelnen Entsäuerungsstufen von Morio-Muskat- und Riesling-Wein · Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz

pH and acid values of the several deacidification variants of Morio Muskat and Riesling wine · 1982 vintage, Q.b.A., Palatinate

	Entsäuert um (g/l)					Total ¹⁾
	0	2,0	4,0	6,0		
	Morio-Muskat					
pH	3,1	3,6	4,0	4,7	5,2	5,4
Titrierbare Gesamtsäure, berechnet als Weinsäure ²⁾	7,0	4,5	3,2	1,5	0,8	0,5
	Riesling					
pH	3,0	3,5	3,8	4,4	4,8	5,0
Titrierbare Gesamtsäure, berechnet als Weinsäure ²⁾	8,0	5,0	3,9	2,2	2,0	1,3

¹⁾ 2 Parallelen.

²⁾ Vgl. Fußnote bei Tabelle 1.

Abb. 5 zeigt einige Terpenoxide nach Entsäuerung um 2,0 g/l und nach vollständiger Mostentsäuerung. Die Konzentrationen dieser Verbindungen sind, abgesehen von Probe 2, recht konstant.

Die bei der Entsäuerung von Riesling-Mosten verfolgten Terpene zeigten — soweit ihre Konzentrationen eine Auswertung des Gaschromatogramms erlaubten — mit Ausnahme von Nerol und Geraniol ein ähnliches Verhalten wie die der untersuchten Morio-Muskat- und Gewürztraminer-Moste.

Capronsäure, die schon als native Komponente im Traubenmost vorkommt, wird durch die Mostentsäuerung sukzessiv als Ca-Verbindung gefällt. Nach Totalentsäuerung war diese Verbindung im Chromatogramm nicht mehr nachzuweisen (Abb. 1 b).

Auswirkungen der Weinentsäuerung auf die flüchtigen Aromastoffe

Entsprechend der Mostentsäuerung wurde auch bei den einzelnen Entsäuerungsvarianten des Weines verfahren. In Tab. 3 sind jeweils die pH- und Säurewerte bei den verschiedenen Entsäuerungsstufen aufgeführt.

Von den in sehr geringen Konzentrationen vorkommenden Säuren des Weinaromas, wie sie von DRAWERT *et al.* (4) und SCHREIER *et al.* (13) in Weinen nachgewiesen wurden, konnten durch die angewandte Extraktionsmethode nur die C₂-, iso-C₄-, C₄-, iso-C₅-, C₆-, C₈- und C₁₀-Alkancarbonsäuren sowie die trans-Geraniumsäure angereichert werden. Die höchsten Gehalte der von den Hefen (*Saccharomyces cerevisiae*) unter den Bedingungen der Weinbereitung gebildeten Fettsäuren weist die Essigsäure auf (15). Die Gehalte liegen zwischen 300 und 400 mg/l (14). Diese Säure wird durch kohlen-sauren Kalk (CaCO₃) erst nach der Wein-, Äpfel- und Milchsäure gefällt (16).

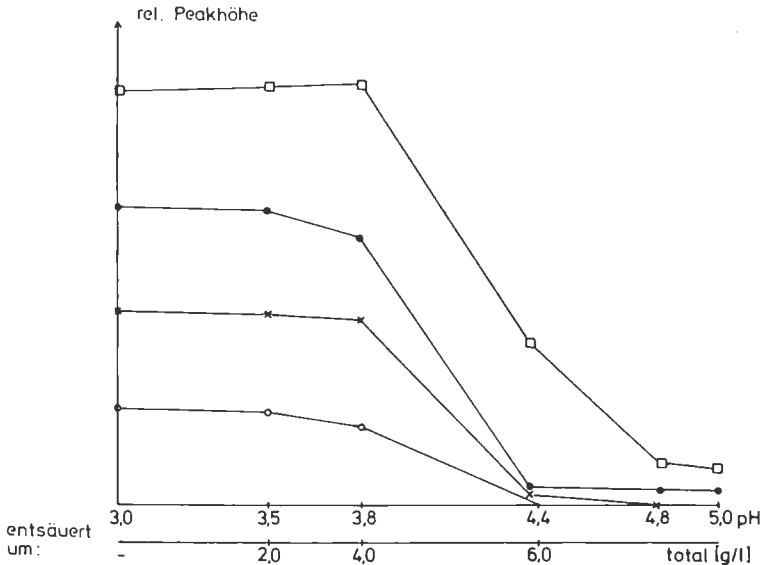


Abb. 6: Einfluß der Weinentsäuerung auf die Fettsäuren bei der Sorte Riesling (Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz). — ● = i-Buttersäure (rel. Peakhöhe × 2), ○ = n-Buttersäure (rel. Peakhöhe × 2), × = i-Valeriansäure (rel. Peakhöhe × 2), □ = Capronsäure (rel. Peakhöhe × 1,33).

Influence of wine deacidification on the fatty acids of the cultivar Riesling (1982 vintage, Q.b.A., Palatinate). — Relative peak heights are shown. For further explanations see German text.

Tabelle 4

Relative Peakflächen von Mono- und Diethylsuccinat nach stufenweiser Entsäuerung eines Riesling-Weines · Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz

Relative peak areas of mono- and diethyl succinate after gradual deacidification of a Riesling wine · 1982 vintage, Q.b.A., Palatinate

	Entsäuert um (g/l)					Total ¹⁾
	0	2,0	4,0	6,0		
pH	3,0	3,5	3,8	4,4	4,8	5,0
Monoethylsuccinat	45	28	11	n.n.	n.n.	n.n.
Diethylsuccinat	5,6	4,4	2,5	1,2	0,9	0,9

¹⁾ 2 Parallelen.

n.n. = Nicht nachweisbar.

Das Verhalten einiger Alkancarbonsäuren nach unterschiedlicher Entsäuerung ist in Abb. 6 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Gehalte der Fettsäuren erst ab einem pH-Wert von 4,0 abnehmen, wobei sich die Konzentrationsabnahme mit steigender C-Zahl verringert. Die höheren geradkettigen homologen Capryl- und Caprinsäuren werden durch CaCO₃ nicht gefällt. Hier wurde sogar eine Konzentrationszunahme bis zu einem pH-Wert von 4,4 beobachtet (Abb. 7).

Die Gehalte der entsprechenden Ethylester nehmen dagegen mit zunehmendem Entsäuerungsgrad ab. Sie werden mit steigendem pH aus dem Veresterungsgleichgewicht entfernt (Abb. 7). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Mono- und Diethyl-ester der Bernsteinsäure (Tabelle 4). Monoethylsuccinat ist bereits bei einer Entsäuerung um 6,0 g/l im Chromatogramm nicht mehr nachweisbar.

Die Konzentrationen der Ester der höheren Alkohole (Acetate) werden durch die mit der Weinentsäuerung verbundene pH-Verschiebung nicht beeinflusst. Tabelle 5

Tabelle 5

Relative Peakflächen einiger Acetate nach stufenweiser Entsäuerung eines Riesling-Weines · Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz

Relative peak areas of several acetates after gradual deacidification of a Riesling wine · 1982 vintage, Q.b.A., Palatinate

	Entsäuert um (g/l)					Total ¹⁾
	—	2,0	4,0	6,0		
pH	3,0	3,5	3,8	4,4	4,8	5,0
i-Butylacetat	53	52	51	56	57	59
i-Amylacetat	614	618	601	622	587	633
Hexylacetat	44	45	47	43	49	49
2-Phenylethylacetat	115	118	112	111	103	106

¹⁾ 2 Parallelen.

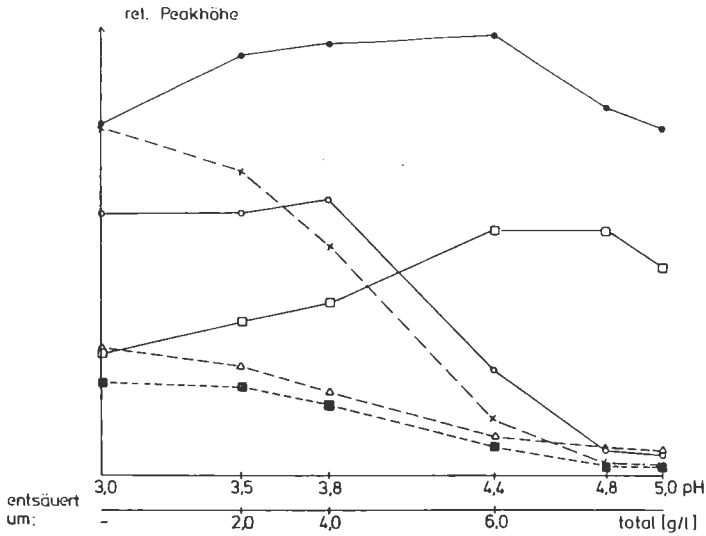


Abb. 7: Einfluß der Weinentsäuerung auf die Fettsäuren und ihre Ethylester bei der Sorte Riesling (Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz). — ○ = Capronsäure (rel. Peakhöhe × 2), ● = Caprylsäure (rel. Peakhöhe × 2,5), □ = Caprinsäure (rel. Peakhöhe), △ = Capronsäureethyl ester (rel. Peakhöhe × 2), × = Caprylsäureethyl ester (rel. Peakhöhe), ■ = Caprinsäureethyl ester (rel. Peakhöhe).

Influence of wine deacidification on the fatty acids and their ethyl esters of the cultivar Riesling (1982 vintage, Q.b.A., Palatinate). — Relative peak heights are shown. For further explanations see German text.

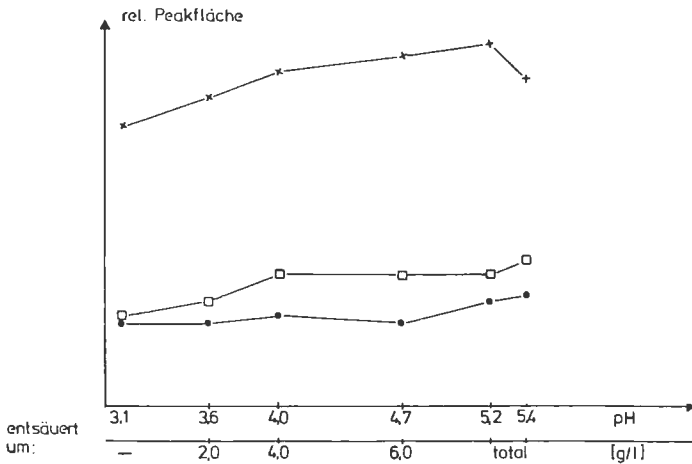


Abb. 8: Einfluß der Weinentsäuerung auf die Monoterpenalkohole bei Morio-Muskat (Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz). — × = Citronellol (rel. Peakfläche), □ = Nerol (rel. Peakfläche × 2), ● = Geraniol (rel. Peakfläche × 6).

Influence of wine deacidification on the monoterpene alcohols of Morio Muskat (1982 vintage, Q.b.A., Palatinate). — Relative peak areas are shown. For further explanations see German text.

zeigt das Verhalten einiger Acetate in den unterschiedlichen Entsäuerungsstufen. Durch eine mögliche Ca-Acetatbildung bei höheren pH-Werten — die entsprechenden Säuren mit höherer C-Zahl erfahren von pH 4,0 an eine Konzentrationsabnahme (s. Abb. 6) — werden die Gehalte der untersuchten Acetate nicht beeinflusst, da die während der Gärung gebildete Essigsäure über das Säure/Ester-Gleichgewicht hinaus gebildet wird (9).

Die bereits bei der Mostentsäuerung beobachteten Gehaltsanstiege einiger Monoterpenalkohole konnten auch bei der Weinentsäuerung beobachtet werden. Abb. 8 zeigt den Konzentrationsverlauf der Monoterpenalkohole in Abhängigkeit vom pH-Wert bei den unterschiedlichen Entsäuerungsvarianten. Nach vollständiger Entsäuerung betrug die Gehaltszunahme beim Citronellol 30 %. Die Gehalte für Geraniol stiegen um 35 % und für Nerol um 58 %.

Die Konzentrationsanstiege dieser Monoterpenalkohole im Verlauf der Weinentsäuerung sind durch mögliche β -Glykosidaseaktivität im Jungwein erklärbar, die von den Hefen während der Gärung freigesetzt wird. Im Bereich des pH-Optimums des Enzymsystems (bei Most-Glykosidase pH 5 (vgl. (6)) werden dann die höchsten Gehalte der als Disaccharidglykoside im Wein vorliegenden Terpene (18) gemessen. Die Gehalte der beiden tertiären Monoterpenalkohole Linalool und α -Terpineol zeigten bei der Morio-Muskat-Probe keine signifikanten Veränderungen. Bei einem untersuchten Riesling-Wein wurde jedoch eine sukzessive Gehaltsabnahme beobachtet, wie aus Tab. 6 zu sehen ist.

Tabelle 6

Relative Peakhöhen der Monoterpenalkohole Linalool und α -Terpineol eines Riesling-Weines nach stufenweiser Entsäuerung · Jahrgang 1982, Q.b.A., Rheinpfalz

Relative peak heights of the monoterpene alcohols linalool and α -terpineol of a Riesling wine after gradual deacidification · 1982 vintage, Q.b.A., Palatinate

	Entsäuert um (g/l)					Total ¹⁾
	0	2,0	4,0	6,0		
pH	3,0	3,5	3,8	4,4	4,8	5,0
Linalool	7,6	6,8	6,2	5,8	5,6	5,6
α -Terpineol	3,1	2,4	1,8	1,6	1,5	1,3

¹⁾ 2 Parallelen.

Die Konzentrationen der übrigen, bereits bei der Mostentsäuerung verfolgten Terpene bleiben bei der Weinentsäuerung recht konstant.

Aus einem Modell-Entsäuerungsversuch (Tabelle 7) wird deutlich, daß sich die Gehalte der Monoterpene in einem pH-Bereich zwischen 3,1 und 5,5 nicht verändern. Lediglich die Konzentration der trans-Geraniensäure nimmt mit zunehmender Entsäuerung ab.

Dieser Versuch zeigt, daß die beobachteten Konzentrationsänderungen einiger Monoterpenalkohole bei der Most- und Weinentsäuerung auf enzymatische Reaktionen der Glykon-Monoterpenalkohole zurückzuführen sind.

Tabelle 7

Relative Peakflächen einiger terpenoider Verbindungen nach stufenweiser Entsäuerung einer Modellösung · 10 % Ethanol + 8 ‰ titrierbare Gesamtsäure (Weinsäure : Äpfelsäure = 1 : 1,2)

Relative peak areas of several terpenoid compounds after gradual deacidification of a model solution · 10 % ethanol + 8 ‰ titratable total acidity (tartaric acid : malic acid = 1 : 1.2)

	Entsäuert um (g/l)				
	0	2,0	4,0	6,0	8,0
pH	3,1	3,4	3,6	4,9	5,5
Linalool	17,8	17,7	16,9	17,9	17,9
Geraniol	4,8	4,6	4,9	5,0	4,7
Nerol	3,6	3,4	3,5	3,5	3,5
Citronellol	6,5	6,3	6,5	6,4	6,1
α -Terpineol	1,6	1,5	1,6	1,5	1,6
Hotrienol	6,6	6,6	6,1	6,3	6,3
trans-Geraniumsäure	2,0	1,9	1,7	0,3	0,5
Terpendiol-I	4,3	4,4	4,3	4,6	4,0
Terpendiol-II	3,3	3,2	3,3	3,5	3,3
trans-Linalooloxid (f)	2,2	2,3	2,2	2,3	2,2
cis-Linalooloxid (f)	2,3	2,3	2,2	2,3	2,2
cis-Linalooloxid (p)	1,9	1,8	1,9	1,9	1,8
Neroloxid	2,3	2,4	2,3	2,4	2,3

Zusammenfassung

Mit Hilfe der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analysetechnik wurden die während der chemischen Entsäuerung mit Calciumcarbonat bei Most und Wein ablaufenden Veränderungen in der Aromastoffzusammensetzung untersucht. Durch die pH-Verschiebung infolge des CaCO_3 -Zusatzes wurde bei den untersuchten Morio-Muskat- und Gewürztraminer-Proben eine Konzentrationszunahme einiger der für das sortentypische Aroma bedeutsamen Monoterpenkomponenten beobachtet. Dieser Gehaltsanstieg von Citronellol, Nerol, Geraniol u. a. ist auf die enzymatische Hydrolyse der in Traubenmost und Wein vorliegenden Terpenglykoside zurückzuführen.

Literatur

1. BAYONOVE, C.; GUNATA, Z.; CORDONNIER, R.; 1984: Mise en évidence de l'intervention des enzymes dans le développement de l'arôme du jus de Muscat avant fermentation: la production des terpénols. Bull. O.I.V. 57, 741—758.
2. Boehringer Mannheim GmbH; 1980: Testvorschrift 5156. Bestimmung der β -Glucosidase. Ausg. Oktober.
3. CORDONNIER, R.; BAYONOVE, C.; 1974: Mise en évidence dans la baie de raisin, variété Muscat d'Alexandrie, de monoterpènes liés par une ou plusieurs enzymes du fruit. C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. D 278, 3387—3390.

4. DRAWERT, F.; SCHREIER, P.; SCHERER, W.; 1974: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung flüchtiger Inhaltsstoffe des Weines. *Z. Lebensm.-Untersuch. u. Forsch.* **155**, 342—347.
5. FRANCIS, M.J.O.; ALLCOCK, C.; 1969: Geraniol β -D-glucoside; occurrence and synthesis in rose flowers. *Phytochem.* **8**, 1339—1347.
6. GUNATA, Z.; 1984: Recherches sur la fraction liée de nature glycosidique de l'arôme du raisin. Thèse, Univ. des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.
7. HAIMAN, D. R.; KNIGHT, D. J.; 1967: β -Glucosidase-activity in canned plums. *J. Food Technol.* **2**, 241—248.
8. MANDERY, H.; 1983: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen flüchtiger Inhaltsstoffe des Traubenmost- und Weinaromas: Auswirkung der Süßung auf die Aromastoffzusammensetzung. Diss., Univ. Karlsruhe.
9. NORDSTRÖM, K.; 1964: Studies on the formation of volatile esters in fermentation with brewer's yeast. *Svensk Kemisk Tidskrift* **76**, 510—543.
10. RAPP, A.; HASTRICH, H.; ENGEL, L.; 1976: Gaschromatographische Untersuchungen über die Aromastoffe von Weinbeeren. I. Anreicherung und kapillarchromatographische Auftrennung. *Vitis* **15**, 29—36.
11. RIBÉREAU-GAYON, P.; BOIDRON, J. N.; TERRIER, A.; 1975: Aroma of muscat grape varieties. *J. Agricult. Food Chem.* **23**, 1042—1047.
12. RIETH, W.; 1984: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchungen flüchtiger Inhaltsstoffe des Weinaromas: Einfluß oenologischer Verfahren und Behandlungsstoffe auf die Aromastoffzusammensetzung. Diss., Univ. Karlsruhe.
13. SCHREIER, P.; DRAWERT, F.; JUNKER, A.; 1976: Identification of volatile constituents from grapes. *J. Agricult. Food Chem.* **24**, 331—336.
14. SPONHOLZ, W.-R.; DITTRICH, H. H.; HAAS, F.; WÜNSCH, B.; 1981: Die Bildung von flüchtigen Fettsäuren durch *Saccharomyces*-Hefen während der Vergärung von Traubenmost. *Z. Lebensm.-Untersuch. u. Forsch.* **173**, 297—300.
15. SUOMALAINEN, H.; LEHTONEN, M.; 1980: Ursprung des Aromas in alkoholischen Getränken. *Die Nahrung* **24**, 49—61.
16. VOGT, E.; 1970: Weinchemie und Weinanalyse. Handbuch der Kellerwirtschaft, Bd. 3. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
17. WILLIAMS, P.; STRAUSS, C. R.; WILSON, B.; 1980: Hydroxylated linalool derivatives as precursors of volatile monoterpenes of muscat grapes. *J. Agricult. Food Chem.* **28**, 766—771.
18. — — — — —; MASSY-WESTROPP, R. A.; 1982: Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes and wines. *Phytochemistry* **21**, 2013—2020.
19. — — — — —; 1982: Studies of the hydrolysis of *Vitis vinifera* monoterpene precursor compounds and model terpene- β -D-glucosides. *J. Agricult. Food Chem.* **30**, 1219—1223.

Eingegangen am 15. 8. 1985

Prof. Dr. A. RAPP
BFA für Rebenzüchtung
Geilweilerhof
D 6741 Siebeldingen