

Gaschromatographische Untersuchungen über die Aromastoffe von Weinbeeren

III. Die Bedeutung des Standortes für die Aromastoffzusammensetzung der Rebsorte Riesling

von

A. RAPP und HELENE HASTRICH

Gas-chromatographic investigations on the aroma constituents of grape berries

III. Significance of the location for the aroma composition in the grapevine cultivar Riesling

S u m m a r y . — Capillary-chromatographic investigations of grape berries of the cv. Riesling have shown that independent on location the variety-specific aroma composition ("fingerprint patterns") is markedly to be found. However, within these aroma patterns ("coarse patterns"), quantitative graduations are still recognizable ("fine patterns") reproducing the typical character of the region (conditioned by location, soil and climate) and the different degree of maturity (the investigations range from 40 to 100 °Oe). When comparing with the cv. Morio-Muskat, it is markedly to be seen that several already selected "key substances" are suited for a characterization of the varieties even independent on maturity and location. It can be shown by means of the multiple discriminative analysis that these key substances allow a highly significant separation between the cvs. Riesling and Morio-Muskat.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit (5) konnten wir zeigen, daß sich die einzelnen Rebsorten in den Aromagrammen durch typische Aromamuster („Fingerprintmuster“) deutlich voneinander unterscheiden. Aus bestimmten Komponenten („Leitsubstanzen“) lassen sich Relationen errechnen, die für eine Sortencharakterisierung, auch bei unterschiedlichem Reifegrad, geeignet erscheinen. Das bearbeitete Traubenmaterial stammte hierbei von ein und demselben Standort (Geilweilerhof).

Die vorliegenden Untersuchungen sollen unsere bisherigen Erkenntnisse über Sortenunterschiede weiter vertiefen und insbesondere zeigen, ob das sortentypische Fingerprintmuster mit den für die einzelnen Sorten charakteristischen Leitsubstanzen auch unabhängig vom Standort deutlich ausgeprägt ist und somit eine grundlegende Voraussetzung für eine Sortencharakterisierung mit Hilfe der Gaschromatographie gegeben ist.

Material und Methoden

Für unsere Untersuchungen wurde zunächst die Rebsorte Riesling ausgewählt, da diese sehr weit verbreitet ist und in allen deutschen Weinbaugebieten angebaut wird. Während der Reifeperiode 1976 wurden an 9 verschiedenen Standorten (Geilweilerhof, Trier, Geisenheim, Würzburg, Winnenden, Blankenhornsberg, Ilbesheim, Birkweiler und Essingen) und 1977 an 6 verschiedenen Standorten (Geilweilerhof, Trier, Geisenheim, Würzburg, Winnenden und Blankenhornsberg) zu jeweils 2 Reifeterminen (beim Standort Geilweilerhof 4 bzw. 5 Reifeterminen) Proben geerntet¹⁾

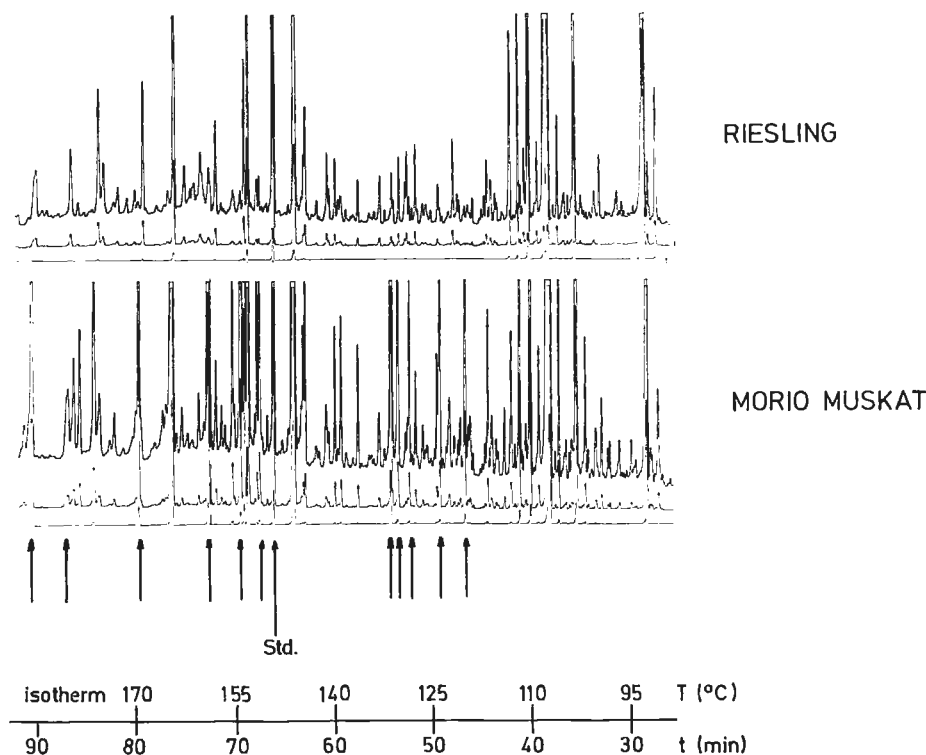


Abb. 1: Aromagramme von Weinbeeren der Rebsorten Riesling und Morio-Muskat. Jahrgang 1977. Trennsäule: Reoplex. Die Pfeile weisen auf Leitsubstanzen hin, die zur Unterscheidung der beiden Sorten geeignet sind. Std. = Standard.

Aromagrams of grape berries of the cvs. Riesling and Morio-Muskat. Vintage 1977. Column: Reoplex. The arrows indicate key substances which are suited for differentiation of the two cultivars. Std. = standard.

¹⁾ Für die großzügige und freundliche Bereitstellung des Probenmaterials möchten wir uns bei der Forschungsanstalt für Weinbau, Gartenbau, Getränketechnologie und Landespflege Geisenheim, der Landes-Lehr- und Versuchsanstalt für Weinbau, Gartenbau und Landwirtschaft Trier, der Bayerischen Landesanstalt für Wein-, Obst- und Gartenbau Würzburg, dem Staatlichen Weinbauinstitut Freiburg sowie den Winzerbetrieben VOLLMER (Winnenden), GRASSMÜCK (Birkweiler), SCHMITT (Ilbesheim) und HEUPEL (Essingen) bedanken.

Lesedaten und Standorte der untersuchten Rieslingproben
 Vintage data and locations of the investigated Riesling samples

Standort	Erntetermin	Mostgewicht °Oe	Titrierb. Säure ‰	Erntetermin	Mostgewicht °Oe	Titrierb. Säure ‰
Trier/Mosel	25. 08. 76	47,2	23,7	01. 09. 77	18,3	37,3
	19. 10. 76	72,9	10,5	19. 10. 77	53,9	19,9
Geisenheim/Rheingau	19. 08. 76	64,2	19,4	10. 08. 77	19,2	33,0
	12. 10. 76	99,0	10,0	23. 09. 77	59,6	23,6
Würzburg/Main	03. 09. 76	61,1	16,1	25. 08. 77	17,4	33,9
	25. 10. 76	88,4	10,6	12. 10. 77	67,8	15,9
Blankenhornsberg/ Kaiserstuhl	18. 08. 76	53,8	26,3	23. 08. 77	15,4	32,8
	06. 10. 76	92,0	12,3	06. 10. 77	64,2	19,8
Winnenden/Remstal	24. 08. 76	40,7	31,1	22. 08. 77	15,8	33,3
	06. 10. 76	75,7	13,5	19. 10. 77	63,8	17,8
Birkweiler/Oberhaardt	23. 09. 76	85,0	14,2	—	—	—
	14. 10. 76	81,3	12,9	—	—	—
Ilbesheim/Oberhaardt	20. 09. 76	94,6	12,8	—	—	—
	05. 10. 76	99,9	11,3	—	—	—
Essingen/Oberhaardt	20. 09. 76	76,1	15,7	—	—	—
	10. 10. 76	72,4	13,3	—	—	—
Geilweilerhof/Oberhaardt	26. 08. 76	59,6	25,0	22. 08. 77	14,2	30,0
	02. 09. 76	67,4	21,0	07. 09. 77	26,6	34,9
	10. 09. 76	74,3	16,6	21. 09. 77	49,8	27,4
	27. 09. 76	88,0	15,2	04. 10. 77	60,0	22,7
				27. 10. 77	71,7	16,6

(Tabelle). Aus 1 kg gesunder Weinbeeren wurden nach der von uns angegebenen Methode (6) die Aromastoffe angereichert und auf Glaskapillarsäulen (75 m LAC-3R-728 bzw. 90 m Reoplex 400: 1 ml Wasserstoff/min; 50–160 °C bei 1,5 °C/min) aufgetrennt.

Mit Hilfe der multiplen Diskriminanzanalyse wurde die Eignung einiger Komponenten zur analytischen Charakterisierung der Rebsorte Riesling gegenüber Morio-Muskat überprüft. Bei dem angewandten Rechenprogramm (BMD-07M) werden nach dem Verfahren des schrittweisen multiplen Aufbaues die Diskriminanzfunktionen errechnet. Bei jedem Schritt wird eine neue Variable in die Reihe der Diskriminanzvariablen aufgenommen. Mit dieser Methode kann auch bei einer relativ großen Variablenzahl diejenige Variablenkombination gefunden werden, die zu einer optimalen Unterscheidung führt.

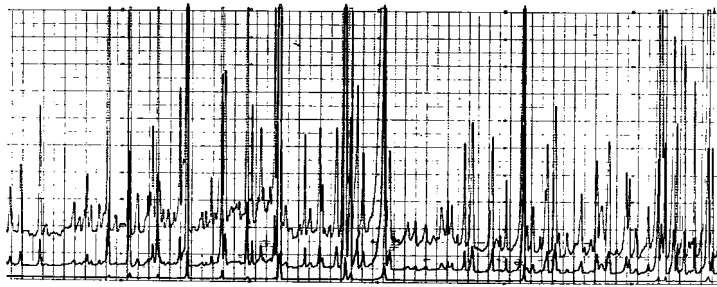
Ergebnisse und Diskussion

Unter den angegebenen analytischen Bedingungen (6) können aus den Aromakonzentraten von Weinbeeren während einer Analysenlaufzeit von etwa 180 min ca. 300 Peaks aufgetrennt werden. Dabei treten in der Quantität deutlich voneinander abweichende Komponenten (Leitsubstanzen) auf, mit deren Hilfe eine Charakterisierung der einzelnen Rebsorten möglich ist. In Abb. 1 sind solche Komponenten, die zur Unterscheidung der Rebsorten Riesling und Morio-Muskat geeignet sind, entsprechend markiert (Reoplex-Glaskapillarsäule; Aromagrammausschnitt, 30.—90. min).

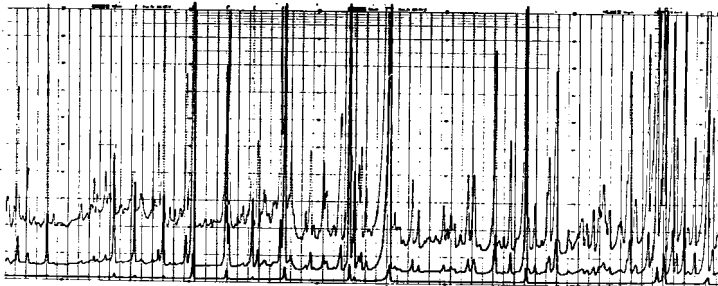
In Abb. 2 sind vergleichbare Ausschnitte (LAC-3R-728; 12.—82. min) aus den Aromagrammen von Rieslingproben (Jahrgang 1976), die aus der näheren Umgebung des Standortes Geilweilerhof stammen, einander gegenübergestellt. Obwohl die Proben von sehr verschiedenen Weinbaulagen mit anderem Klima und mit sehr unterschiedlicher Geländeneigung (Südhang, Nordhang, Ebene) und Bodenbeschaffenheit (Mergel, Verwitterungsschiefer, lehmige Keuperböden, vulkanische Tuffe mit Löß) stammen und ihr Reifegrad stark differiert (72—95 °Oe; dies entspricht Qualitätsstufen von Kabinett bis Auslese), ist eine recht gute Übereinstimmung vorhanden. Das für Riesling typische Fingerprintmuster, das sich, wie wir zeigen konnten (5), von dem der anderen untersuchten Sorten (Morio-Muskat, Silvaner, B-6-18) unterscheidet, ist deutlich zu erkennen. Die geringfügigen quantitativen Unterschiede bei einigen Komponenten in Abb. 2 waren zu erwarten. Denn die bekannte Tatsache, daß der Geschmack einer Sorte aus unterschiedlichen Lagen und bei unterschiedlichem Reifegrad differiert, muß auch im Aromagramm zum Ausdruck kommen.

Da infolge der sehr unterschiedlichen Geschmacks- und Geruchsschwellen der einzelnen Aromakomponenten den in geringer Konzentration vorliegenden Verbindungen eine größere Bedeutung zukommen kann als solchen, die wesentlich stärker konzentriert sind (vgl. 5), kann durch diese geringfügigen quantitativen Abstufungen im Aromamuster eine erkennbare organoleptische Veränderung hervorgerufen werden.

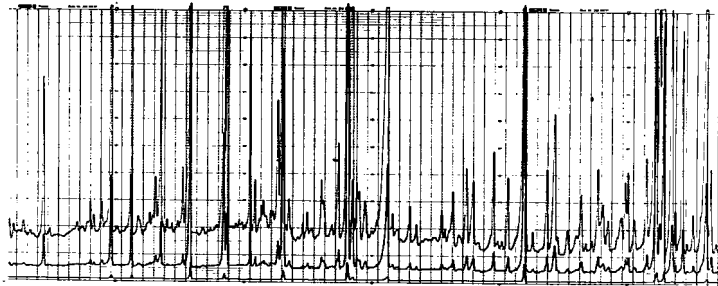
Auch bei den in Abb. 3 dargestellten vergleichbaren Aromagrammausschnitten — es ist ebenfalls die 12.—82. min der Trennung auf einer LAC-3R-728-Glaskapillarsäule abgebildet — von Rieslingproben des Jahrganges 1976 aus verschiedenen deutschen Anbaugebieten liegt eine gute Übereinstimmung im Aromamuster vor. Bedenkt man, daß es sich bei dieser Gegenüberstellung um Probenmaterial sehr unterschiedlicher Standorte und auch Reifegrade (40,7—64,2 °Oe) handelt, so überrascht die große Ähnlichkeit im Fingerprintmuster dieser verschiedenen Rieslingproben.



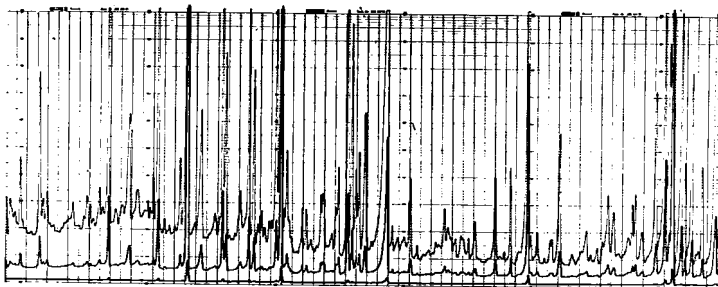
RIESLING
Geilweilerhof
27. 9. 76
88° Oe



RIESLING
Birkweiler
14. 10. 76
81,3° Oe



RIESLING
Ilbesheim
11. 10. 76
95,1° Oe



RIESLING
Knöringen
10. 10. 76
72,4° Oe

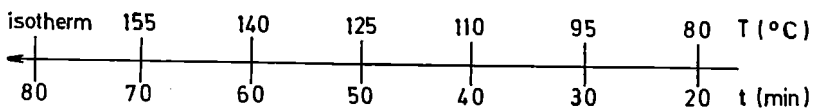


Abb. 2: Aromagramme von Weinbeeren der Rebsorte Riesling verschiedener Standorte. Jahrgang 1976. Trennsäule: LAC-3R-728.

Aromagrams of grape berries of the cv. Riesling of different locations. Vintage 1976. Co-column: LAC-3R-728.

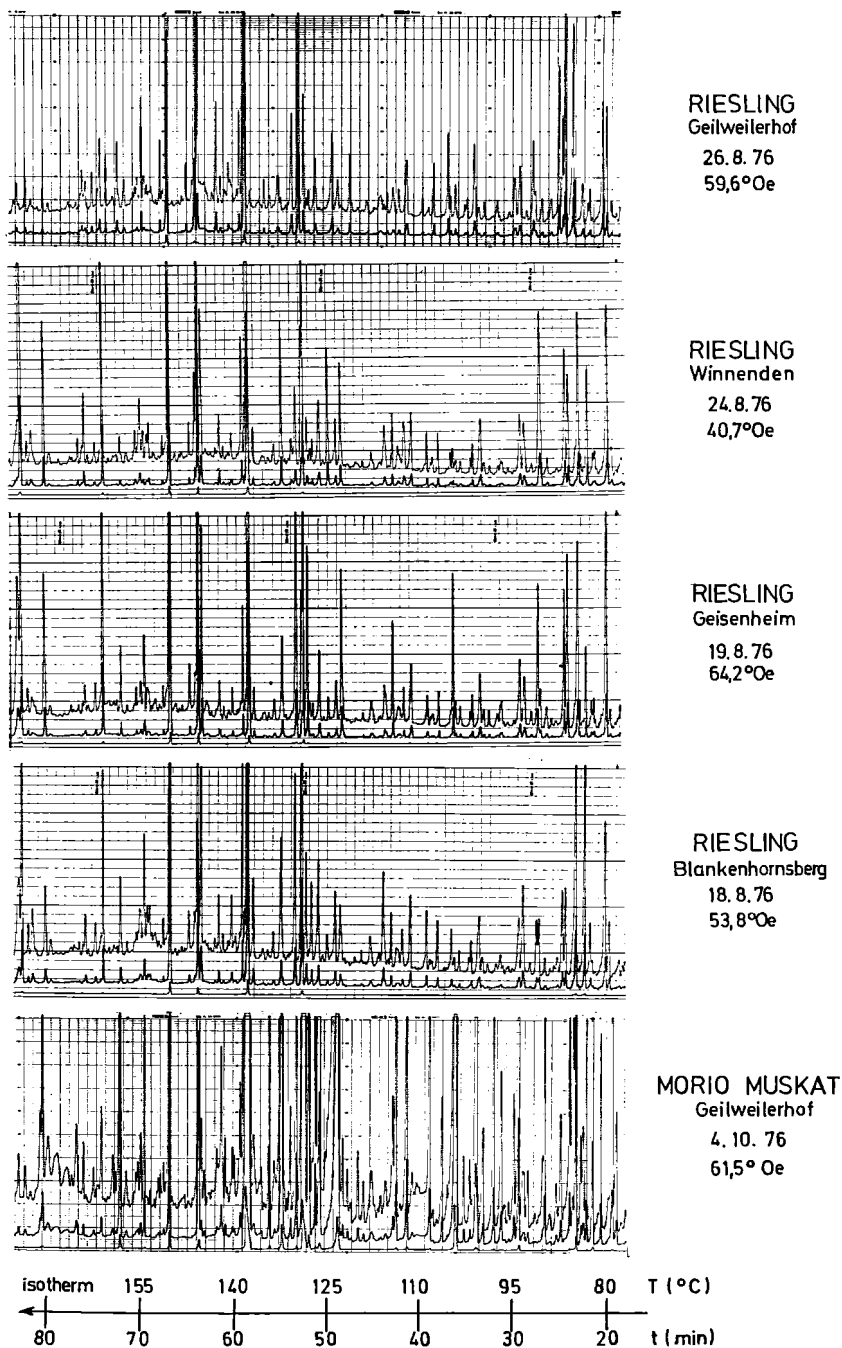


Abb. 3: Aromagramme von Weinbeeren der Rebsorten Riesling (verschiedene Standorte) und Morio-Muskat. Jahrgang 1976. Trennsäule: LAC-3R-728.

Aromagrams of grape berries of the cv. Riesling (different locations) and Morio-Muskat. Vintage 1976. Column: LAC-3R-728.

Auch die Untersuchungen von Rieslingproben des Jahrganges 1977, bei denen die Aromastoffe (auf einer Reoplex-Glaskapillarsäule aufgetrennt) kurz vor der Zuckereinlagerung (Abb. 4) und zum Zeitpunkt der Lese untersucht wurden, bestätigen sehr deutlich, daß bei allen Proben und unabhängig von der Herkunft das typische Aromamuster der Rebsorte Riesling vorliegt. Die in Abb. 4 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß schon vor Beginn der Zuckereinlagerung zahlreiche Aromastoffe in den Weinbeeren vorhanden sind und sich einige Komponenten, die auch bei den späteren Reifeterminen als Hauptkomponenten erscheinen, deutlich hervorheben.

Ein Peakmuster (Fingerprintmuster) ist nur dann zur Sortencharakterisierung brauchbar, wenn es durch exogene Einflüsse (Standort, Jahrgang, Reife usw. nur in Grenzen variiert. Wie weit diese Abstufungen innerhalb einer Sorte variieren dürfen, damit sortentypische Aromamuster noch erkennbar hervortreten, kann am besten bei der Gegenüberstellung der Aromagramme verschiedener Sorten veranschaulicht werden. Das in Abb. 3 und 4 ebenfalls gezeigte Fingerprintmuster von Morio-Muskat hebt sich deutlich von denjenigen der verschiedenen Rieslingproben ab. Bei Morio-Muskat treten einige typische Leitsubstanzen hervor, die eine deutliche Differenzierung dieser Sorte gegenüber den Rieslingproben verschiedener Standorte und Reifezustände zulassen. Da einige Aromakomponenten jedoch auch von Reife und Standort (Boden, Klima), der den jeweils typischen „Gebietscharakter“ bedingt, beeinflusst werden, sind innerhalb des sortentypischen Aromamusters („Grobmuster“) noch quantitative Abstufungen („Feinmuster“) erkennbar. Diese sind jedoch so geringfügig, daß, wie der Vergleich Riesling mit Morio-Muskat (Abb. 3 und 4) zeigt, das sortentypische Aromamuster kaum beeinflusst wird und somit eine Sortencharakterisierung möglich ist.

SLATER (10) hat bei Citrusölen verschiedener Herkünfte (Australien, Südafrika, Griechenland, Sizilien usw.) ebenfalls einander ähnliche Aromamuster nachgewiesen. Auch MACLEOD *et al.* (4) fanden bei Citrusölen der verschiedensten Regionen (Argentinien, Arizona, Kalifornien, Florida, Australien, Israel und Italien) keine signifikanten qualitativen Veränderungen; es waren lediglich geringe quantitative Unterschiede feststellbar. Bei einer Reihe anderer Produkte wurde ebenfalls ein für die Sorte typisches und von der Herkunft unabhängiges Muster gefunden (1, 11, 12).

Bei der alleinigen Betrachtung des Standortes Geilweilerhof erwiesen sich u. a. die Komponenten mit den Retentionszeiten 28, 31, 35, 50, 51, 52, 53, 54 und 58 (auf LAC-3R-728-Glaskapillarsäule) als typische Leitsubstanzen, die insbesondere herangezogen werden können, um zwischen den Sorten Morio-Muskat und Riesling zu unterscheiden (5). In Abb. 5 sind die Gehalte (Peakhöhen) einiger dieser Aromakomponenten von Rieslingproben (1976) verschiedener Standorte (Winnenden, Trier, Geisenheim, Würzburg und Geilweilerhof) und Reifegrade denjenigen von Morio-Muskat-Proben (1976; Standort Geilweilerhof) gegenübergestellt. Die Höhe der schwarz ausgemalten Säulen repräsentiert den Gehalt der einzelnen Komponenten bei einer Beerenreife von 40–64 °Oe. Die Gehaltsveränderung, die während des weiteren Reifeprozesses abläuft (bei Riesling bis 100 °Oe, bei Morio-Muskat bis 79 °Oe), wird durch die helle Säule dargestellt. Bei der Komponente 35 zeigt sowohl Riesling als auch Morio-Muskat mit zunehmender Reife einen deutlichen Gehaltsanstieg. Im Falle der Komponenten 53 und 58 ist bei Morio-Muskat ebenfalls eine Zunahme, bei allen Rieslingproben jedoch eine Gehaltsverminderung mit fortschreitender Reife zu beobachten. Innerhalb der verschiedenen Rieslingproben (Abb. 5: Säulen 1–5) liegt eine gute Übereinstimmung im Gehalt dieser Komponenten vor. Die Unterschiede gegenüber der Rebsorte Morio-Muskat (Säule 6) sind sehr deutlich ausgeprägt, womit eine Sortendifferenzierung selbst unter Berücksichtigung eines

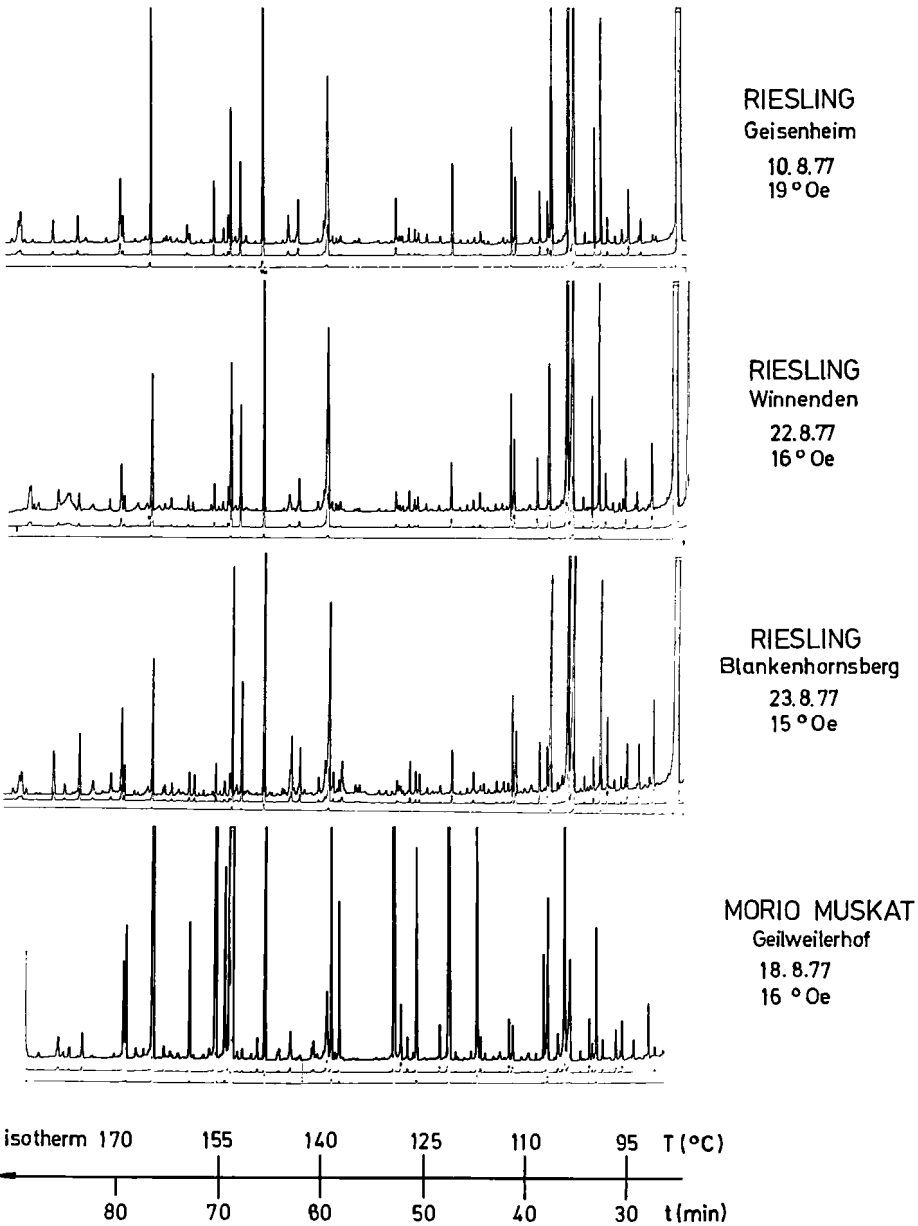


Abb. 4: Aromagramme von Weinbeeren der Rebsorten Riesling (verschiedene Standorte) und Morio-Muskat. Jahrgang 1977. Trennsäule: Reoplex.

Aromagrams of grape berries of the cvs. Riesling (different locations) and Morio-Muskat. Vintage 1977. Column: Reoplex.

Reifebereiches von 40—100 °Oe (unreif bis zum Reifegrad einer Auslese) und der Einbeziehung der verschiedensten Lagen deutscher Weinanbauggebiete mit diesen ausgewählten Komponenten (Leitsubstanzen) zwischen den Rebsorten Morio-Muskat einerseits und Riesling andererseits möglich ist. Bei einigen dieser markanten Leitsubstanzen handelt es sich um Linalool, Citronellol, Nerol und Geraniol. Das Vorkommen dieser Terpenalkohole als Traubenaromastoffe, insbesondere bei Muskat-sorten, wurde von einigen Autoren beschrieben (1, 2, 3, 7, 8, 9, 13, 14). Neben diesen hier dargestellten Komponenten gibt es im Gesamtchromatogramm noch eine ganze Reihe weiterer Peaks, die sich für eine Differenzierung der Rebsorten Riesling und Morio-Muskat ebensogut eignen.

Mit Hilfe der multiplen Diskriminanzanalyse wurden 27 Komponenten der Aromagramme, bei denen augenfällige Unterschiede zwischen Riesling und Morio-

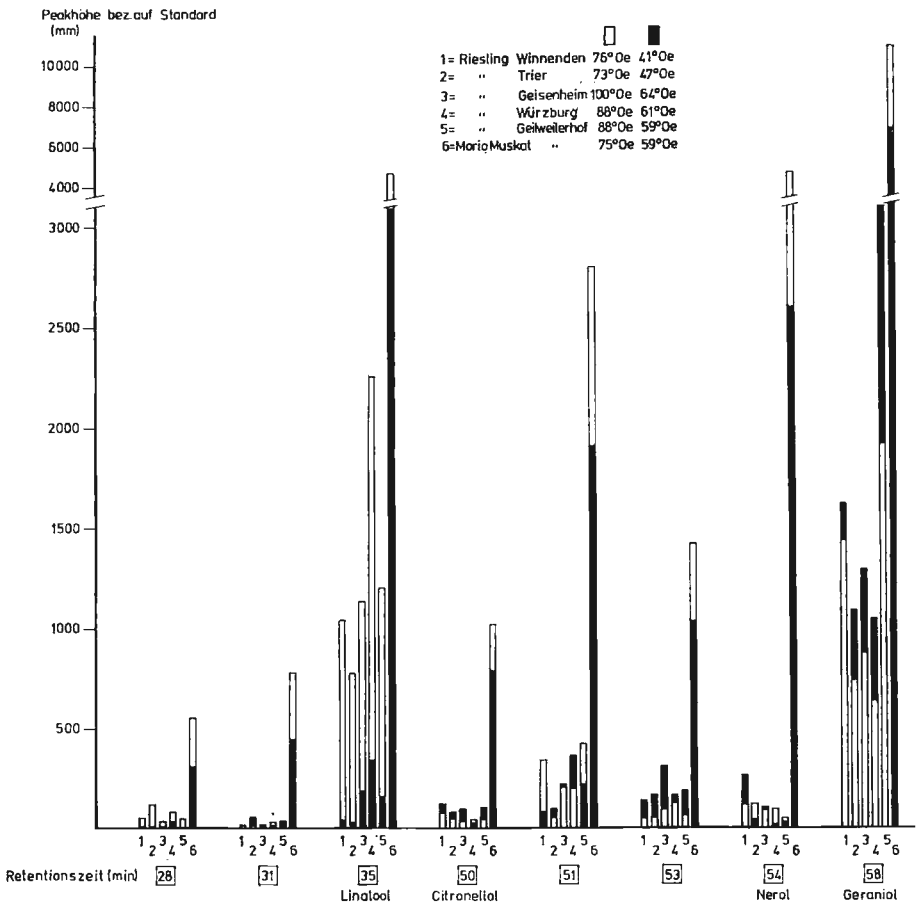


Abb. 5: Sortentypische Aromakomponenten (Leitsubstanzen) der Rebsorten Riesling (verschiedene Standorte) und Morio-Muskat. Jahrgang 1976. Peakhöhe in mm bezogen auf Standard.

Variety-specific aroma components (key substances) of the cvs. Riesling (different locations) and Morio-Muskat. Vintage 1976. Peak height in mm related to standard value.

Muskat (Leitsubstanzen) bestehen, auf ihre Eignung zur Sortendifferenzierung überprüft. Dieses Rechenverfahren kann zur Trennung verschiedener Gesamtheiten (Rebsorten) und zur Zuordnung fraglicher Elemente (einzelne Proben) eingesetzt werden. Die Trennung erfolgt durch eine Anzahl von Merkmalen (Aromastoffe) aus jeder Probe (15). In Abb. 6 ist die Trennung von Rieslingproben und Morio-Muskat anhand einiger Leitsubstanzen (Aromakomponenten) graphisch dargestellt. Das Ergebnis zeigt, daß mit den wenigen ausgewählten Komponenten schon nach 5 Rechenschritten eine sehr hoch signifikante Trennung zwischen den Rebsorten Riesling

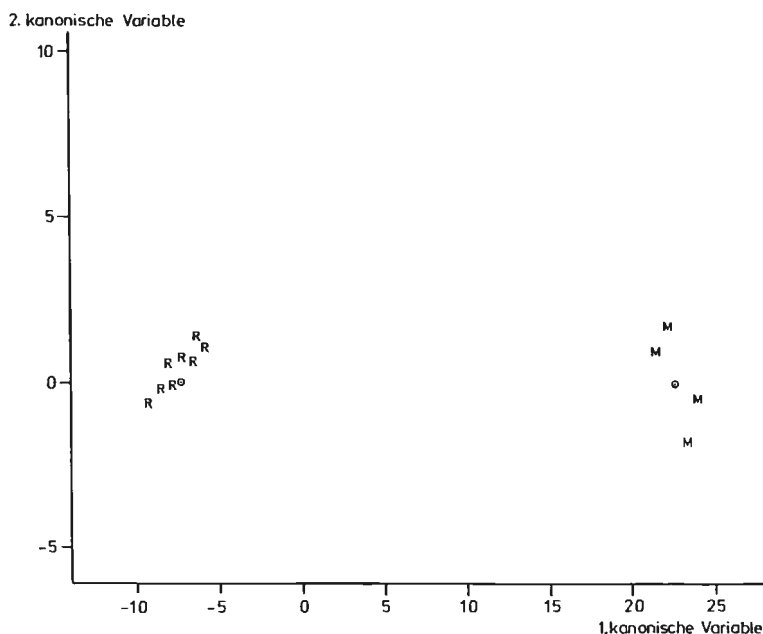


Abb. 6: Graphische Darstellung der Trennung von Riesling (R) und Morio-Muskat (M) anhand von Aromakomponenten. Abszisse: 1. kanonische Variable. Ordinate: 2. kanonische Variable. ⊙ = Mittelwerte der Sorten.

Diagram of the separation of Riesling (R) and Morio-Muskat (M) by aroma components. Abscissa: 1. canonical variable. Ordinate: 2. canonical variable. ⊙ = mean values of the varieties.

(unter Berücksichtigung aller deutschen Weinbaugebiete und einer Reifegraddifferenz von 40—100 °Oe) und Morio-Muskat (Standort Geilweilerhof; Reifebereich 59—79 °Oe) möglich ist. Die Abstände zwischen den Mittelwerten der beiden Rebsorten (Riesling: 1. kanonische Variable $-8,063$, 2. kanonische Variable $0,00$; Morio-Muskat: 1. kanonische Variable $22,228$, 2. kanonische Variable $0,00$) sind deutlich voneinander verschieden. Auch SCHREIER und Mitarbeiter (9) haben nach diesem Rechenprogramm mit den von ihnen ausgewählten Komponenten u. a. eine Differenzierung zwischen den Sorten Traminer und Morio-Muskat gefunden, nicht jedoch zwischen Riesling und Müller-Thurgau.

Zusammenfassung

Kapillarchromatographische Untersuchungen an Weinbeeren der Rebsorte Riesling haben ergeben, daß unabhängig vom Standort die sortentypische Aromastoffzusammensetzung („Fingerprintmuster“) deutlich ausgeprägt vorliegt. Innerhalb dieses Aromamusters („Grobmuster“) sind jedoch noch quantitative Abstufungen erkennbar („Feinmuster“), die den jeweils typischen „Gebietscharakter“ (durch Lage, Boden und Klima bedingt) sowie den unterschiedlichen Reifezustand (die Untersuchungen umfassen einen Reifebereich von 40—100 °Oe) widerspiegeln. Bei der Gegenüberstellung mit der Sorte Morio-Muskat ist deutlich zu erkennen, daß eine Reihe der bereits ausgewählten „Leitsubstanzen“ auch unabhängig von Reife und Standort für eine Sortencharakterisierung geeignet ist. Mit Hilfe der multiplen Diskriminanzanalyse kann gezeigt werden, daß mit diesen Leitsubstanzen eine hochsignifikante Trennung zwischen den Rebsorten Riesling und Morio-Muskat möglich ist.

Für die stets sorgfältige Mitarbeit bei der Auswertung der zahlreichen Aromagramme danken wir Frau H. JAHRAUS.

Literaturverzeichnis

1. CORDONNIER, R., 1973: L'arôme des vins. Rev. Franç. Oenol. 50, 15—26.
2. — — , 1974: L'arôme des vins. Progr. Agric. Vitic. 91, 286—293.
3. — — , 1974: L'arôme des vins. Progr. Agric. Vitic. 91, 320—329.
4. MACLEOD, W. D., MACFADDEN, W. H. and BUIGUES, N. M., 1966: Lemon oil analysis. II. Gasliquid chromatography on a temperature programmed, long open tubular column. J. Food Sci. 31, 591—594.
5. RAPP, A. und HASTRICH, H., 1976: Gaschromatographische Untersuchungen über die Aromastoffe von Weinbeeren. II. Möglichkeiten der Sortencharakterisierung. Vitis 15, 183—192.
6. — — , — — und ENGEL, L., 1976: Gaschromatographische Untersuchungen über die Aromastoffe von Weinbeeren. I. Anreicherung und kapillarchromatographische Auftrennung. Vitis 15, 29—36.
7. RIBÉREAU-GAYON, P., BOIDRON, J. N. and TERRIER, A., 1975: Aroma of Muscat grape varieties. J. Agricult. Food Chem. 23, 1042—1047.
8. SCHREIER, P., DRAWERT, F. und JUNKER, A., 1976: Gaschromatographisch-massenspektrometrische Differenzierung der Traubenaromastoffe verschiedener Rebsorten von *Vitis vinifera*. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 4, 154—157.
9. — — , — — , — — und REINER, L., 1976: Anwendung der multiplen Diskriminanzanalyse zur Differenzierung von Rebsorten an Hand der quantitativen Verteilung flüchtiger Weinhaltstoffe. Mitt. Klosterneuburg 26, 225—234.
10. SLATER, C. A., 1961: Citrus essential oils. I. Evaluation of natural and terpeneless lemon oil. J. Sci. Food Agricult. 12, 257—264.
11. SMITH, D. M., SHAKUM, W. and LEVI, L., 1963: Determination of botanical and geographical origin of spearmint oils by gaschromatographic and ultraviolet analysis. J. Agricult. Food Chem. 11, 268—276.
12. STAHL, W. H., SKARZYNSKI, J. N. and VOELKER, W. A., 1969: Differentiation of geographic origin of spices. Oregano by gaschromatography and thin layer chromatography. J. Assoc. Offic. Analyt. Chem. 52, 268—276.
13. TERRIER, A., 1972: Les composés terpéniques dans l'arôme des raisins et des vins de certaines variétés de *Vitis vinifera*. Thèse Univ. Bordeaux.
14. — — et BOIDRON, J. N., 1972: Identification des dérivés terpéniques dans les raisins de certaines variétés de *Vitis vinifera*. Connaiss. Vigne Vin 2, 147—160.
15. WEBER, E., 1967: Grundriß der biologischen Statistik. Gustav-Fischer-Verlag, Stuttgart.

Eingegangen am 24. 5. 1978

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