

Über Inhaltsstoffe von Mosten und Weinen

VI. Bildung von Hexanol als Stoffwechselprodukt der Weinhefen sowie durch Reduktion von Hexen-2-al-1 während der Hefegärung

von

F. DRAWERT, A. RAPP und W. ULRICH

Schon geringe Mengen Hexylalkohol (Hexanol-1) sind im Wein geschmacklich wahrzunehmen. Setzt man z. B. einem neutral schmeckenden Wein 1 μ l/ Hexanol zu, so tritt eine Geschmacksänderung schon deutlich hervor, die sich mit steigenden Mengen verstärkt und bei einer Konzentration von 100 μ l/l den Wein ungenießbar macht. Der durch Hexanol bedingte Geschmack erinnert an den in der Praxis gebräuchlichen Begriff des Holzgeschmackes.

Bei der gaschromatographischen Untersuchung der Aromastoffe des Weines fanden wir unter den zahlreichen Alkoholen das Hexanol in unterschiedlichen Mengen. Neben den bekannten Fuselölkomponenten wie iso-Butanol und Gärungsamylalkohol, deren spezifischer Beitrag zum geschmacklichen Gesamteindruck eines Weines allgemein diskutiert wird, ist dieser C_6 -Alkohol — als höherer Alkohol eine der Fuselölkomponenten — bislang kaum beachtet worden. Hexylalkohol ist eine der Komponenten, die im Gaschromatogramm von Aromakonzentraten aus Weinen in der Regel deutlich hervortreten.

In Anbetracht der intensiven und spezifischen Geschmacks- und Geruchseigenschaften ist der Bildungsweg des Hexanols von Interesse. Wie wir in Modellgärversuchen nachweisen konnten, wird Hexylalkohol in geringen Mengen von gärenden Weinhefen gebildet (B in Abb. 1). Es ist aber auch anzunehmen, daß Hexen-2-al-1 (Hexenal), der im Traubenmost vorkommende einfach ungesättigte C_6 -Aldehyd, durch gärende Hefen zum entsprechenden Alkohol reduziert wird. Der Beweis für diese Annahme konnte durch Modellgärversuche erbracht werden.

Versuchsdurchführung

Modellgärversuche (1):

Je 850 ml steriles Nährmedium nach L. J. WICKERHAM (2) werden mit gleichen Mengen einer von Schrägagar abgeschwemmten Suspension von *Saccharomyces cerevisiae* Stamm H₂ beimpft.

Versuch 1 (B in Abb. 1): Kontrolle (Nährmedium + Hefe).

Versuch 2 (C in Abb. 1): Nährmedium + Hefe und sofort Zugabe von 40 μ l Hexenal.

Versuch 3: Nährmedium + Hefe und sofort Zugabe von 40 μ l Hexenal. Nach 3 Tagen Gärung werden weitere 20 μ l Hexenal zugegeben (sofortiger Zusatz von 60 μ l bewirkt eine Hemmung der Hefen).

Gärdauer: 20 Tage bei 25° C.

Aufarbeitung: Die Hefen werden abzentrifugiert und 250 ml des Überstandes nach Zusatz von je $1 \mu\text{l}$ Oktanol-1 (innerer Standard) mit 60 ml Pentan/Methylenchlorid (2 : 1) im Flüssig-Extraktor 12 h extrahiert. Das Lösungsmittel wird bei 50° Badtemperatur über eine VIGREUX-Kolonne bis zu einem Rückstandsvolumen von ca. 0,5 ml entfernt, das gaschromatographisch untersucht wird.

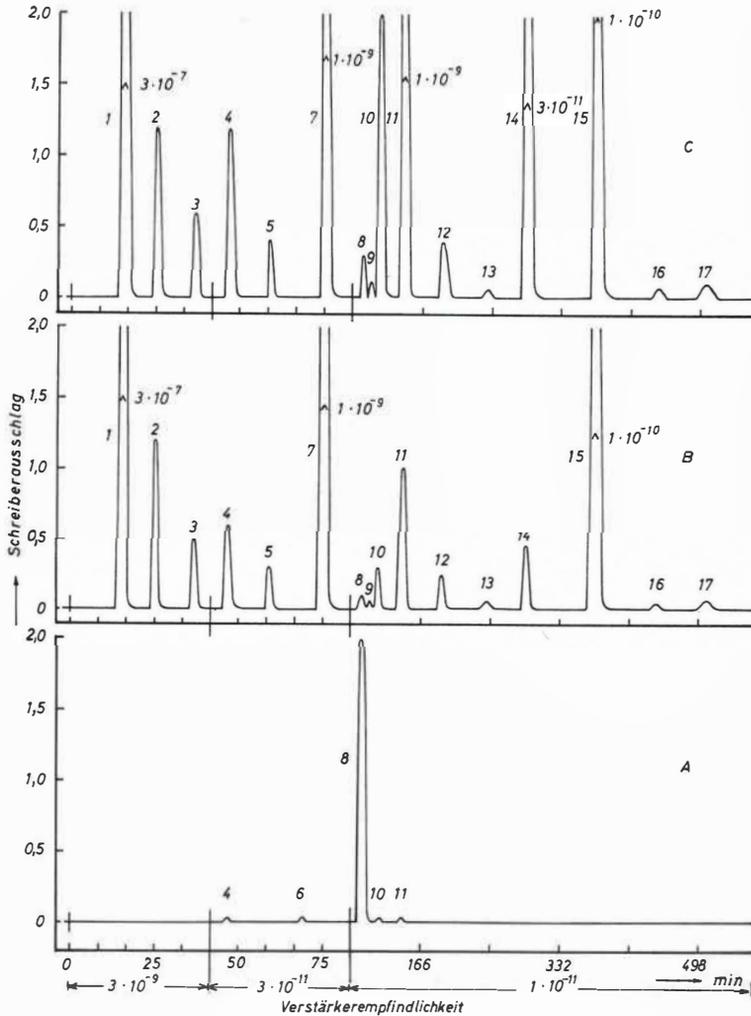


Abb. 1: Gaschromatogramme der Gärversuche 1 = B (Kontrolle bestehend aus Nährmedium + Hefe), 2 = C (Nährmedium + Hefe + $40 \mu\text{l}$ Hexen-2-al-1) und von Hexen-2-al-1 = A.

1 = Pentan (Extraktionsmittel) + Acetaldehyd; 2 = Methylenchlorid (Extraktionsmittel) + Methanol + Äthanol + iso-Propanol; 3 = Propanol-1 + Butanol-2 + Buttersäure-äthylester; 4 = iso-Butanol + Hexanal; 5 = Butanol-1 + Pentanol-2 + Valeriansäure-äthylester; 6 = Heptanal; 7 = Gärungsamylalkohol + Capronsäure-äthylester; 8 = Hexen-2-al-1 + Pentanol-1; 9 = *; 10 = Heptanol-2 + Önanthensäure-äthylester + Oktanal; 11 = Hexanol-1; 12 = Oktanol-2 + Caprylsäure-äthylester; 13 = *; 14 = *; 15 = Oktanol-1; 16 = *; 17 = Caprinsäure-äthylester.

(* Noch nicht sicher identifiziert)

Gaschromatographie: Universal-Gaschromatograph der Firma Siemens mit Flammenionisationsdetektor (FID). Trennsäule: 1,7 m 20 Gew.-% Carbowax 4000-Monostearat auf Kieselgur (säuregewaschen; 65–80 mesh bei 145°), dahintergeschaltet 3,4 m 20 Gew.-% Carbowax 1550 auf Kieselgur bei 110° (Mehrstufentechnik; vgl. F. DRAWERT und A. RAPP, Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur **88**, 267 (1964). Edelstahlrohre vom inneren Durchmesser 6 mm. Trägergas: Reinstwasserstoff. 100 ml/min, davon 25 ml zum FDI (Strömungsteilung). Eingangsdruck 1,3 atm. Probemenge: 10 µl. Gaschromatogramme und Verstärkerempfindlichkeit: Zu vergleichende Substanz-Peaks sind bei gleicher Verstärkerempfindlichkeit aufgezeichnet worden (Abszisse Abb. 1). Falls zur Aufnahme einer Bande auf eine andere Empfindlichkeit geschaltet wurde, wird dies neben den Peaks 1–17 (Abb. 1) angegeben.

Ergebnisse

In Abb. 1 werden die Gaschromatogramme der Versuche 1 (B) und 2 (C) dem des Hexenals (A) gegenübergestellt. Rechnet man die Peakhöhen auf die Höhe des Standards (Oktanol-1) in Versuch 1 (B; Kontrolle; 45 mm bei Verstärkerempfindlichkeit $3 \cdot 10^{-10}$) um, so ergeben sich vergleichbare Zahlenwerte, die das Ausmaß der Reduktion von Hexenal wiedergeben (Tabelle 1).

Tabelle 1
Relative Peakhöhen der in Abb. 1 dargestellten Chromatogramme

Versuch	Peak-Nr.				
	4	7	8	10	11
Versuch 1 (B in Abb. 1)	60	100	2	3	1
Versuch 2 (C in Abb. 1)	85	90	2	2	90
Versuch 3	140	110	2	3	140

Der Zahlenvergleich bringt zum Ausdruck, daß z. B. die zu den Peaks Nr. 7, 8 und 10 gehörenden Substanzen durch Zugabe von Hexenal nicht oder nur unwesentlich beeinflußt werden. Peak 4, der neben iso-Butanol Hexenal (gesättigter C₆-Aldehyd durch nicht vollständige Reduktion des Hexenals) enthält, nimmt der zugegebenen Menge an Hexenal entsprechend zu. Ebenso Peak 11 (Hexanol). Die gleiche Versuchsdurchführung erlaubt durch Vergleich von Chromatogramm B und C eine Differenzierung zwischen iso-Butanol und Hexenal (Peak 4), die unter den genannten gaschromatographischen Bedingungen nicht voneinander getrennt werden. Chromatogramm A zeigt, daß Hexenal auch im Wasserstoffstrom (Trägergas) die Trennsäule unter den angegebenen experimentellen Voraussetzungen unverändert passiert.

Somit ist bewiesen, daß ein Bildungsweg von Hexanol auf der Reduktion von Hexenal durch gärende Hefen beruht.

Hexenal entsteht bei der Aufbereitung von Früchten durch enzymatische Oxydation in beträchtlichen Mengen und gelangt so in die Preßsäfte. Wir haben dessen enzymatische Bildung bei Äpfeln (3) und neuerdings auch bei Traubenbeeren gaschromatographisch nachgewiesen (4).

Zusammenfassung

Der Bildungsweg des Fuselölkohols Hexanol in Modellgärversuchen wurde gaschromatographisch untersucht. Hexanol macht sich schon in Mengen von 1 μ l/l Wein geruchlich und geschmacklich bemerkbar und erinnert an den sog. Holzgeschmack eines Weines. Es entsteht während der Hefegärung als Stoffwechselprodukt der Hefen und noch stärker infolge Reduktion durch gärende Hefen, wenn den Gärversuchen Hexen-2-al-1 (Hexenal) zugegeben wird. Hexenal gelangt infolge enzymatischer Oxydationen je nach Reife und Aufbereitung der Trauben in unterschiedlicher Menge in die Traubenmoste. Weitere Bildungswege für Hexanol sind möglich. Sie werden derzeit untersucht.

Herrn Professor Husfeld danken wir sehr für die stete Förderung unserer Arbeiten.

Literaturverzeichnis

1. DRAWERT, F., A. RAPP UND W. ULRICH: Über die Bildung von organischen Säuren durch Weinhefen. I. Quantitative Beziehungen zwischen Stickstoffquelle, Hefestamm und L-Äpfelsäurebildung in Modellgärversuchen. *Vitis* 5, 20—23 (1965).
2. WICKERHAM, L. J.: Taxonomy of yeasts. *Techn. Bull.* 1029, Dept. Agricult., Washington, D. C. (1951).
3. DRAWERT, F., W. HEIMANN, R. EMBERGER UND R. TRESSL: Enzymatische Bildung von Hexen-2-al-1 und Hexenal-1 bei der Aufarbeitung von Äpfeln. *Z. Naturforschg.* 20 b, 497—498 (1965).
4. DRAWERT, F., W. HEIMANN, R. EMBERGER UND R. TRESSL, im Druck.

Eingegangen am 19. 10. 1965

Dr. F. DRAWERT
Forschungs-Institut für Rebenzüchtung
Geilweilerhof
Siebeldingen ü. Landau/Pfalz