

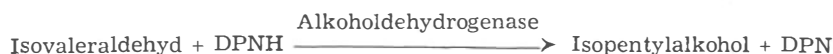
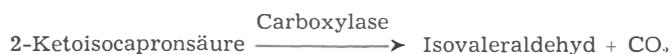
Über den Gehalt von Isoamylalkohol und Isobutylalkohol in Weinen von Kulturrebensorten und Neuzüchtungen

VON

F. RADLER

Von den Hefen wird der Zucker nicht ausschließlich zu Äthylalkohol umgesetzt. Als Nebenprodukte der alkoholischen Gärung werden eine Reihe von Verbindungen gebildet, die sich meist von Zwischenprodukten der Gärung ableiten wie Glycerin, Acetaldehyd, Brenztraubensäure, Essigsäure u. a. Einige weitere Gärungsnebenprodukte lassen sich nicht ohne weiteres von den Zwischenprodukten der Glykolyse ableiten, sondern werden im Verlauf des Stoffwechsels von den Hefezellen gebildet. Zu diesen Stoffen gehören die sogenannten Fuselölalkohole. Sie sind neben Glycerin ein mengenmäßig wesentlicher Bestandteil der Gärungsnebenprodukte und können in Mengen von etwa 1% des Äthylalkohols bei der Gärung entstehen. Das sogenannte Fuselöl besteht im wesentlichen aus den höheren Alkoholen, Isoamylalkohol (etwa 50—80%) und geringeren Mengen von Isobutylalkohol (15—40%), daneben kommen noch in unbedeutenderen Mengen aktiver Amylalkohol und Isopropylalkohol vor. Alle weiteren Verbindungen treten nur in so geringen Mengen auf, daß sie kaum eine Bedeutung haben dürften.

Seit den klassischen Untersuchungen von EHRlich (1904, 1909) ist bekannt, daß Isoamylalkohol und Isobutylalkohol durch Dekarboxylierung und Desaminierung aus den Aminosäuren Leucin und Valin gebildet werden. Auf Grund der neuesten Untersuchungen von PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1959) muß jedoch angenommen werden, daß Isoamylalkohol und Isobutylalkohol nicht nur entsprechend der Theorie von EHRlich aus Leucin und Valin gebildet werden, sondern daß beträchtliche Mengen dieser Alkohole auch aus anderen Aminosäuren entstehen und daß diese Alkohole auch direkt aus Zucker gebildet werden können, wie schon vorher von GENEVOIS und LAFON (1957) angenommen worden war. Demgegenüber fanden SPANYER und THOMAS (1956), daß eine annähernd lineare Beziehung zwischen Leucingehalt des Mediums und der Fuselölmenge besteht, die von der Hefe gebildet wird. Auf Grund von Versuchen mit zellfreien Extrakten von *Saccharomyces cerevisiae* konnte SENTHES-HANMUGANATHAN (1960) nachweisen, daß Hefe Fuselalkohole nach folgendem allgemein gültigen Schema bildet:



α -Ketoglutar säure konnte durch keine andere Ketosäure ersetzt werden. Der Gehalt an Leucin und Valin im Traubenmost reicht nicht aus, um die Bildung von Isoamylalkohol und Isobutylalkohol im Wein zu erklären (LAFON-LAFOURCADE und PEYNAUD 1959); es ist daher zu vermuten, daß Transaminierungen bei der Bildung der höheren Alkohole eine wesentliche Rolle spielen.

Über den Gehalt an höheren Alkoholen in Weinen oder Weindestillaten liegen bereits eine Reihe von Untersuchungen vor. Es seien hier lediglich die Arbeiten von GUYMON und HEITZ (1952), VILLFORTH und SCHMID (1953, 1954) und PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1958) erwähnt. Sofern nicht größere Mengen von Weindestillaten aufgearbeitet wurden (siehe SEIFERT 1938, VOGT 1958) sind in Weinen die Fuselölalkohole in der Regel in ihrer Summe bestimmt worden. Nach den bisherigen Untersuchungen beträgt der Gesamtfuselölalkoholgehalt in Weinen etwa 0,2 — 0,6 ml je Liter Wein, bzw. 2 — 4 ml je Liter Äthylalkohol. PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1958) fanden in 42 Rotweinen einen Gesamtgehalt an höheren Alkoholen von 285 — 550 mg je Liter und in 33 Weißweinen 157 — 437 mg je Liter. PEYNAUD und GUIMBERTEAU haben die Methode zur Bestimmung von Fuselölalkoholen verbessert, so daß es ihnen möglich war, die beiden Hauptbestandteile Isoamylalkohol und Isobutylalkohol getrennt zu bestimmen. In acht Rotweinen wurden von ihnen 205 — 356 mg Isoamylalkohol und 66 — 200 mg Isobutylalkohol festgestellt; in acht Weißweinen 110 — 234 mg Isoamylalkohol und 42 — 120 mg Isobutylalkohol je Liter. Der Anteil des Isobutylalkohols am Gesamtgehalt der höheren Alkohole schwankte zwischen 20,0 und 49,4 %.

Die sogenannten Fuselölalkohole sind als geschmacklich wirksame Substanzen nicht nur ein wesentlicher Faktor des Gärbucketts des Weines, sondern es handelt sich bei ihnen auch um pharmakologisch wirksame Verbindungen. Über die Wirkung der Fuselölalkohole auf den Menschen sind dem Verfasser keine Angaben bekannt. Nach dem Gesetz von RICHARDSON, das allerdings nur in qualitativer Hinsicht gültig ist, steigt die physiologische Wirkung aliphatischer Alkohole mit zunehmender Kettenlänge. Aus einer Vielzahl von Untersuchungen kann gefolgert werden, daß Amylalkohol mit 5 C-Atomen mindestens etwa 4 — 10 mal wirksamer ist, als der gewöhnliche Äthylalkohol. Nach älteren Angaben in HEFFTER (1923) werden beispielsweise Eiweißsubstanzen unter bestimmten Voraussetzungen von 16 — 18 Vol.-% Äthylalkohol, 4 — 6 Vol.-% Butylalkohol und 2 — 4 Vol.-% Amylalkohol gefällt; eine 2 %ige Lösung von Äthylalkohol vermindert die verdauende Kraft von Pepsin um 6 %, Propylalkohol um 13 %, Butylalkohol um 29 %, Amylalkohol um 69 %; eine Lösung von 6 % Äthylalkohol hat die gleiche Desinfektionskraft gegen *Staphylococcus aureus* und Milzbrandsporen wie 4 % Propylalkohol, 2 % Butylalkohol oder 1 % Amylalkohol; die Oxydationsvorgänge bei Gänseerythrocyten werden durch 7,3 Gew.-% Äthylalkohol, 4,8 Gew.-% Isopropylalkohol, 1,1 Gew.-% n-Butylalkohol und 0,4 Gew.-% Gärungsamylalkohol auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ des normalen Wertes herabgesetzt. Nach MUNCH und SCHWARTZE (siehe HEUBNER und SCHÜLLER 1936) beträgt die Dosis lethalis für Kaninchen bei Eingabe per os bei Äthylalkohol 12,5 ccm/kg, n-Propylalkohol 3,5 ccm/kg, Isopropylalkohol 10,0 ccm/kg, n-Butylalkohol 4,25 ccm/kg, Isobutylalkohol 3,75 ccm/kg und Isoamylalkohol 4,25 ccm/kg.

Da im Wein normalerweise die Fuselölalkohole nur in einer Menge von etwa $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{500}$ der Menge an Äthylalkohol vorkommen, ist ihre toxikologische Bedeutung im Vergleich zum Äthylalkohol gering. Ein höherer Gehalt an Fuselölalkoholen im Wein ist jedoch unerwünscht.

Die bisherigen Untersuchungen über den Gehalt an Fuselölalkoholen im Wein wurden fast ausschließlich an kommerziellen Weinen von Kulturrebensorten durchgeführt. Der Gehalt an höheren Alkoholen von Weinen von Hybridenreben, also von Reben die im Verlauf der Resistenzzüchtung durch interspezifische Kreuzungen von Arten innerhalb der Gattung *Vitis* entstanden sind, wurde bisher noch nicht näher untersucht. Nur von PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1958) sind Analysen bekannt, die in drei nicht näher bezeichneten roten Hybridenweinen 295, 385 und 435 mg höhere Alkohole je Liter festgestellt haben.

Wenn auch völlig sicher ist, daß die Fuselölalkohole von den Weinhefen gebildet werden, so hat dennoch die Zusammensetzung des Gärsubstrates, also des Traubenmostes einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung der unerwünschten höheren Alkohole im Wein. Es soll daher die Frage untersucht werden, ob sich Weine von neuen Rebensorten, die im Lauf der Züchtung aus interspezifischen Kreuzungen entstanden sind, in ihrem Gehalt an Fuselölalkoholen von Weinen herkömmlicher Kulturreben oder neuer Rebensorten der Art *Vitis vinifera* (Europäerneuzuchten) wesentlich unterscheiden.

Material und Methoden

1. Die untersuchten Weine stammten ausschließlich aus dem Versuchskeller der Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof. Die Traubenlese war zur üblichen Zeit erfolgt. Da bei den meisten Sorten nur kleinere Mengen an Traubenmost zur Verfügung standen, erfolgte der Weinausbau in kleineren Gärballons. Die Kellerbehandlung entsprach den gesetzlichen Vorschriften.
2. Der Gehalt an Äthylalkohol wurde nur näherungsweise aus dem Brechungsindex des Weines und der direkten Extraktbestimmung berechnet, analog der Formel von TABARIÉ (VOGT 1953) und dem Vorschlag von WOLF (1953).
3. Die Bestimmung der höheren Alkohole Isoamylalkohol und Isobutylalkohol:

Infolge der Reaktionsträgheit ist die Bestimmung der höheren Alkohole schwierig. Zweifelsohne ist die Gasphasenchromatographie das eleganteste Verfahren zur Analyse der höheren Alkohole. Sicher werden in Kürze Methoden verfügbar sein, die es erlauben, alle Alkohole im Wein entweder nach vorangegangener chemischer Umwandlung (BAYER, KUPFER und REUTHER 1958) oder mit Hilfe der Reaktionsgaschromatographie (DRAWERT 1960) zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Für die Untersuchung von Weinen und anderen Gärungsprodukten ergibt sich jedoch bisher die Schwierigkeit, die sehr kleinen Mengen höherer Alkohole aus der wässrigen Phase anzureichern und zu trennen. Für die hier dargestellten Untersuchungen ist ein rein chemisches Verfahren benutzt worden.

Im Laufe der Zeit sind zahlreiche Methoden zur Bestimmung der Fuselölalkohole vorgeschlagen worden. In jedem Fall ist als erster Analysenschritt eine Trennung von den meist reaktionsfähigeren Begleitstoffen erforderlich. Aus wässriger Lösung können die höheren Alkohole mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden. Dieses Verfahren ist sehr langwierig und mit großen Verlusten verbunden (PEYNAUD und GUIMBERTEAU 1958). Durch Destillation können die Fuselölalkohole mit besserem Erfolg abgetrennt werden, wenn auch eine 100 % Destillation aus theoretischen Gründen kaum möglich sein

dürfte. Es gehen jedoch bei der Destillation nur die Alkohole bis zu 5 C-Atomen in größeren Mengen ins Destillat über. Dies ist ausreichend, da bekannt ist, daß Alkohole mit mehr als 5 C-Atomen im Wein nur in äußerst geringen Mengen vorkommen (SEIFERT 1938, VOGT 1958, RIBEREAU-GAYON und PEYNAUD 1958). Zur möglichst weitgehenden Überführung der höheren Alkohole bis einschließlich Isoamylalkohol ist die Destillation eines größeren Wasservolumens erforderlich. Mit der sehr empfindlichen Reaktion nach KOMAROWSKI-FELLENBERG können höhere Alkohole auch in sehr verdünnten Lösungen nachgewiesen und bestimmt werden. Die höheren Alkohole werden in stark verdünnter wässriger Lösung mit einem großen Überschuß an konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dabei entsteht durch Wasserabspaltung wahrscheinlich eine einfach ungesättigte Verbindung (FELLENBERG 1910, SNELL und SNELL 1953), die mit einem aromatischen Aldehyd (z. B. Salicylaldehyd, Furfural, Dimethylaminobenzaldehyd oder Vanillin) eine orange bis karminrote Färbung unbekannter Zusammensetzung gibt. Bisher wurden mit dieser Reaktion die sogenannten Fuselölalkohole in verschiedenen Modifikationen gemeinsam bestimmt (SNELL und SNELL 1953, PENNIMAN, SMITH und LAWSHE, 1937, LAFON und COULLAUD 1956, VILLFORTH und SCHMID 1953).

Kürzlich haben PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1958) die Reaktion nach KOMAROWSKI-FELLENBERG näher untersucht und dabei festgestellt, daß Isoamylalkohol und Isobutylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure und Dimethylaminobenzaldehyd Färbungen mit unterschiedlicher spektraler Zusammensetzung ergeben. Beide Alkohole geben ein Extinktionsmaximum bei 530 $m\mu$ und Isobutylalkohol außerdem ein Maximum bei 440 $m\mu$. Durch Messung der Extinktion bei 440 $m\mu$ und 530 $m\mu$ mit einem empfindlichen Spektralphotometer konnten beide Alkohole nebeneinander bestimmt werden. Die besondere Schwierigkeit der Methode liegt darin, daß die Farbreaktion nicht bis zu einem Endpunkt abläuft, sondern unterbrochen werden muß. Außerdem ist die Reaktion von der Qualität der verwendeten konzentrierten Schwefelsäure stark abhängig. Dennoch konnte eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ erzielt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die von PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1958) beschriebene Methode in etwas modifizierter Form angewandt. Die Messung der Absorptionsspektren der Färbungen, die von verschiedenen höheren Alkoholen nach Reaktion mit H_2SO_4 -Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens gegeben werden, bestätigte die Beobachtungen von PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1958), siehe Abb. 1. Isobutylalkohol zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei 440 $m\mu$ und ein Minimum bei 470 $m\mu$ während das Absorptionsspektrum der Färbung von Isoamylalkohol in diesem Bereich kaum eine Änderung aufweist. PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1958) berücksichtigten bei der Bestimmung der beiden Alkohole nur die Absorptionen bei 440 und 530 $m\mu$. Es ist jedoch zweckmäßiger die für Isobutylalkohol charakteristische Extinktionsdifferenz zwischen 440 und 470 $m\mu$ zu verwenden. Für die gemeinsame Bestimmung von Isoamyl- und Isobutylalkohol muß ein Eichdiagramm aufgestellt werden. Lösungen mit bekanntem Gehalt an Isoamyl- und Isobutylalkohol werden mit dem Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens umgesetzt. Die Extinktionen der Färbungen werden bei 440, 470 und 530 $m\mu$ gemessen. Die Extinktionsdifferenz zwischen 440 und 470 $m\mu$ wird auf der Abszisse, die Extinktionen bei 530 $m\mu$ werden auf der Ordinate eines Diagramms eingetragen. Man erhält so ein Eichdiagramm (Abb. 2), mit dessen Hilfe man den Gehalt an Isoamylalkohol und Isobutylalkohol in Lösungen unbekannter Zusammensetzung graphisch bestimmen kann.

Voruntersuchungen haben gezeigt, daß selbst die dreifache Menge an Glycerin, wie sie normalerweise im Wein vorkommt, die Bestimmung der beiden Alkohole nicht stört. Unter den unten beschriebenen Destillationsbedingungen gehen Isoamylalkohol und Isobutylalkohol fast vollständig in das Destillat über. Wird bei der Untersuchung von Wein der Rückstand ein zweites Mal destilliert, so sind im zweiten Destillat nur Spuren von höheren Alkoholen nachzuweisen, so daß angenommen werden kann, daß die Destillation genügend vollständig ist. — Wie die Absorptionsspektren der höheren Alkohole zeigen (siehe Abb. 1), reagieren Propanol und Isopropanol mit dem

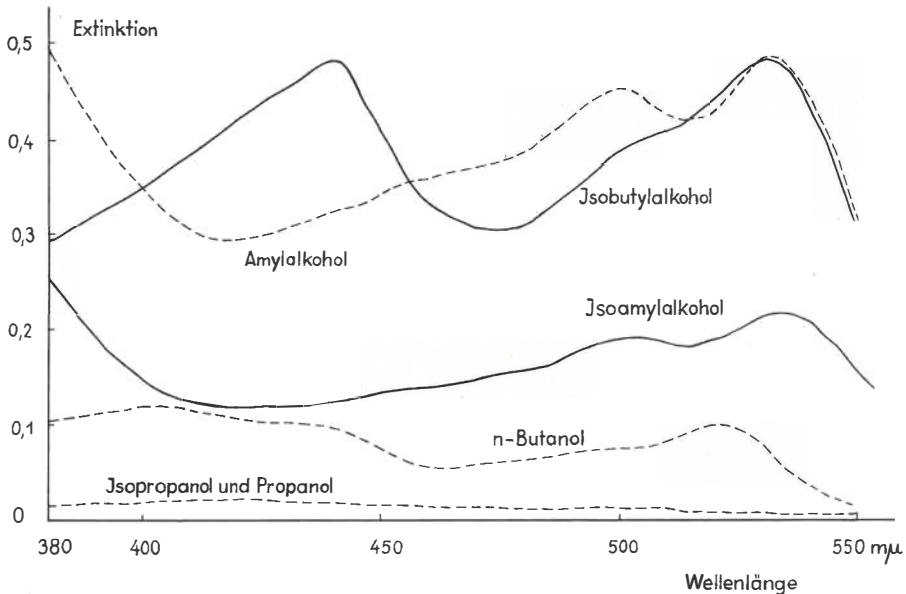


Abb. 1 Die Absorptionsspektren von höheren Alkoholen (je $0,15 \mu$ l) nach Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd $0,05 \%$ ig in konzentrierter Schwefelsäure.

Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens nicht. n-Butylalkohol gibt eine schwache Reaktion, kommt aber im Wein praktisch nicht vor. Amylalkohol hat bei $530 m\mu$ die gleiche Extinktion wie Isobutylalkohol, im übrigen ähneln sich die Spektren von Amylalkohol und Isoamylalkohol. Im Vergleich zu Isobutyl- und Isoamylalkohol kommt Amylalkohol im Fuselöl nur in geringer Menge vor. (HAEHN 1952). Ein ungewöhnlich hoher Gehalt an Amylalkohol im Wein würde bei der unten angegebenen Bestimmungsmethode einen zu hohen Gehalt an Isoamylalkohol vortäuschen.

Gemeinsame Bestimmung von Isoamylalkohol und Isobutylalkohol:

10 ml Untersuchungslösung werden zur Überführung von Aldehyden und Ketonen in nicht flüchtige Verbindungen mit 1 ml 1% ig. Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein mit etwa 2 n Natronlauge neutralisiert. Nach Zusatz von 25 ml Wasser werden in einem einfachen Destillationsapparat mit senkrecht absteigendem Liebigkühler von ca. 30 cm Länge und nur kurzem senkrecht aufsteigendem Rohr,

das zur Verhinderung eines Rücklaufes mit Asbestschnur umwickelt ist, 25 ml in einen Meßkolben abdestilliert. Von dem auf 25 ml aufgefüllten Destillat wird genau 1 ml in ein 30 mm weites Reagensglas abgefüllt und mit 20 ml Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens (0,05 %ig. in konzentrierter, chemisch reiner Schwefelsäure) versetzt. Die Zugabe der konzentrierten Schwefelsäure erfolgt am zweckmäßigsten mit einem automatischen Abfüllkolben. Während der langsamen Zugabe der ersten ml wird das Reagensglas in ein Eisbad gehalten. Anschließend wird der ganze Analysensatz von 10 — 15 Bestim-

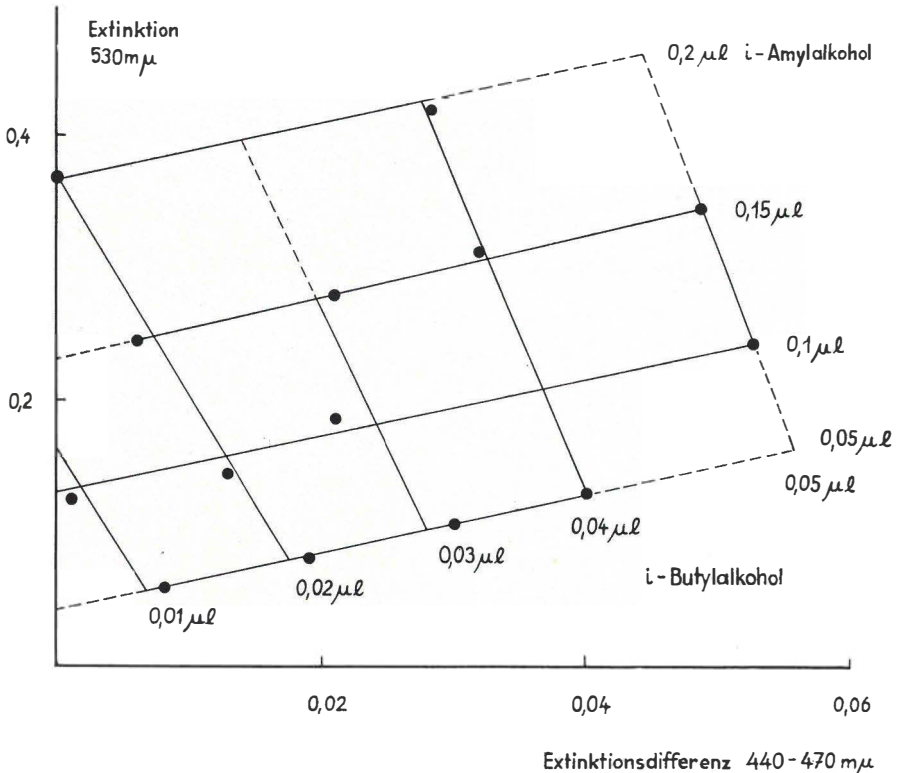


Abb. 2 Beispiel eines Eichdiagramms für die gemeinsame, kolorimetrische Bestimmung von Isobutylalkohol und Isoamylalkohol auf Grund der Extinktionsdifferenz bei 440 — 470 mμ und der Extinktion bei 530 mμ der Färbung die nach Reaktion mit H₂SO₄ — Dimethylaminobenzaldehyd erhalten wird.

mungen und den erforderlichen Kontrollen genau 20 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad gestellt. Danach wird im Eisbad abgekühlt und die Extinktion bei den Wellenlängen 530 mμ, 470 mμ und 440 mμ gegen den entsprechenden Blindwert mit einem empfindlichen Spektralphotometer in 10 — 20 mm Küvetten gemessen. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das ZEISS Spektralphotometer PMQ II verwendet. Die Farbintensität verändert sich innerhalb von 30 Minuten nicht wesentlich. Die Auswertung erfolgt

mit Hilfe eines Eichdiagramms entsprechend Abb. 2, Seite 213, das für jede Schwefelsäure neu hergestellt werden muß. Bei jeder Analysenserie werden einige Vergleichsproben untersucht und bei Abweichungen vom Eichdiagramm wird dies bei der Auswertung berücksichtigt. Es erfordert einige Übung bis reproduzierbare Analysenwerte erhalten werden. Eine gleichmäßige Zugabe des Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens erscheint wesentlich. Tabelle 1 zeigt ein Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Bestimmungsmethode an je drei getrennt durchgeführten Bestimmungen der Fuselölkohole von drei Weinen.

Tabelle 1

Reproduzierbarkeit der Bestimmung von Isobutyl- und Isoamylalkohol in Weinen

Wein	Extinktion 530 $m\mu$	Extinktions- differenz	Isoamyl- alkohol ml/Liter	Isobutyl- alkohol ml/Liter
Kö 48 - 43	0,144	0,016	0,20	0,05
	0,133	0,017	0,18	0,05
	0,138	0,017	0,19	0,05
Sbl. 1 - 47 - 29	0,155	0,015	0,22	0,05
	0,146	0,015	0,21	0,05
	0,153	0,015	0,22	0,05
Sbl. 5 - 24 - 20	0,157	0,020	0,21	0,06
	0,157	0,021	0,21	0,06
	0,164	0,019	0,22	0,06

Ergebnisse und Diskussion

Mit der beschriebenen Analysenmethode wurde der Gehalt an Isoamylalkohol und Isobutylalkohol von 110 Weinen der Jahrgänge 1955 — 1959 untersucht. Die Weine stammten von 20 Sorten von *Vitis vinifera* (Europäerreben: Riesling (6), Sylvaner (5), Portugieser (4), Müller-Thurgau (2), Morio-Muskat (5) und 15 weiteren Europäerneuzuchten) und 13 Sorten, bei denen im Laufe des Züchtungsweges zur Erzielung der Resistenz gegen Plasmopara und Reblaus Wildsorten der Gattung *Vitis* eingekreuzt worden sind (Hybridenreben). Tabelle 2 enthält einige Ergebnisse der Bestimmung der Fuselölkohole. Die Gehalte an höheren Alkoholen sind in ml je Liter Wein angegeben; die Umrechnung ist leicht möglich. Das spezifische Gewicht von Isoamylalkohol ist 0,813 und von Isobutylalkohol ist 0,805. In Tabelle 2 sind sämtliche extremen Typen enthalten. Im übrigen ist nur eine Auswahl angeführt, da die Darstellung des gesamten Materials aus räumlichen Gründen nicht sinnvoll erscheint. Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse im folgenden nach verschiedenen Gesichtspunkten aufgliedert und untersucht worden. Selbstverständlich ist für die Berechnungen das gesamte Material verwendet worden.

Tabelle 2

Der Gehalt einiger Weine verschiedener Rebensorten
an den Fuselölalkoholen Isoamylalkohol und Isobutylalkohol.

Rebensorten	Jahr- gang	K ²⁾	Gesamt- gehalt an höheren Alko- holen ml/Liter	Isoamyl- alkohol ml/Liter	Isobutyl- alkohol ml/Liter	ml höhere Alkohole je 100 ml Äthyl- alkohol
Europäerreben						
Riesling	1956	N 20 %	0,29	0,23	0,06	0,260
	1957	N 25 %	0,23	0,15	0,08	0,219
	1958	N 25 %	0,26	0,24	0,02	0,239
	1959	n	0,16	0,12	0,04	0,123
Sylvaner Cand.	1959	n F	0,35	0,29	0,06	
	1956	N 20 %	0,26	0,18	0,08	0,300
	1957	N 20 %	0,23	0,16	0,07	0,190
	1958	N 20 %	0,24	0,20	0,04	0,210
Müller-Thurgau	1959	n	0,14	0,12	0,02	0,100
	1958	n F	0,53	0,38	0,15	
	1959	n F	0,47	0,38	0,09	
Morio-Muskat	1956	N 10 %	0,27	0,18	0,09	0,229
	1957	N 25 %	0,36	0,22	0,14	0,261
	1958	T	0,17	0,15	0,02	0,149
	1959	n	0,67	0,50	0,17	0,572
	1959	n F	0,57	0,45	0,12	
Gf. 33-13-113	1956	n	0,10	0,08	0,02	0,086
	1957	T	0,16	0,10	0,06	0,139
	1958	n	0,12	0,09	0,03	0,101
	1959	n	0,43	0,35	0,08	0,438
Gf. 31-9-17 ¹⁾	1956	N 10 %	0,24	0,18	0,06	0,210
	1957	N 15 %	0,36	0,27	0,11	0,290
	1958	N 10 %	0,27	0,20	0,07	0,240
Gf. IV-26-4 ¹⁾	1957	N 15 %	0,24	0,16	0,08	0,192
	1958	N 20 %	0,21	0,14	0,07	0,170
Portugieser	1955	T	0,19	0,13	0,06	
	1956	T	0,17	0,13	0,04	0,140
	1957	N 10 %	0,26	0,17	0,09	0,210
	1958	N 10 %	0,36	0,27	0,09	0,310
Hybridenreben						
FS. 4-201-39	1956	N 25 %	0,31	0,24	0,07	0,242
	1957	N 25 %	0,29	0,23	0,06	
	1958	N 25 %	0,33	0,19	0,14	0,268
	1959	n	0,21	0,16	0,05	0,127
Kö. 48-43	1956	n	0,23	0,15	0,08	0,210
	1957	n	0,23	0,15	0,08	
	1958	n	0,23	0,19	0,04	0,175
	1959	n	0,11	0,09	0,02	0,089
Sbl. 1-47-29	1956	n	0,20	0,18	0,02	0,190
	1957	N 20 %	0,27	0,22	0,05	
	1958	N 15 %	0,30	0,24	0,06	0,231
	1959	n	0,14	0,11	0,03	0,130
Sbl. 2-19-58	1956	n	0,21	0,19	0,02	0,186
	1957	n	0,22	0,19	0,03	0,169
	1958	n	0,23	0,19	0,04	0,160
	1959	n	0,20	0,15	0,05	0,125
Sbl. 3-39-51 ¹⁾	1957	N 25 %	0,58	0,40	0,18	0,500
	1958	N 20 %	0,63	0,48	0,15	0,510
	1959	n	0,47	0,30	0,17	0,271
A-23-7 ¹⁾	1957	N 25 %	0,25	0,16	0,09	0,231
	1958	N 25 %	0,23	0,15	0,08	0,173
	1959	n	0,25	0,17	0,08	0,204

¹⁾ Rotweine ²⁾ Kellerbehandlung: T = Trockenzuckerung, N = Naßzuckerung, n = ohne Behandlung (natur), F = Faßausbau.

In Tabelle 3 werden Weine von Europäerreben mit Weinen von Hybridenreben verglichen. Im Gesamtgehalt an höheren Alkoholen besteht nur eine geringfügige Differenz zwischen beiden Weingruppen; diese Differenz ist mit einem P-Wert von 44 % in keiner Weise signifikant. Das gleiche gilt, wenn man

Tabelle 3

Vergleich des Gehaltes an höheren Alkoholen in Weinen von Europäerreben und Nachkommen aus interspezifischen Kreuzungen (Hybriden).

	Mittelwert	$\pm m$	Extremwerte	P-Wert %
Europäerreben (n = 63):				
Höhere Alkohole gesamt ml/l	0,253	$\pm 0,014$	0,10—0,67	44
Isoamylalkohol ml/l	0,189	—	0,08—0,50	
Isobutylalkohol ml/l	0,065	—	0,02—0,17	
° Oechsle	71,1	$\pm 2,6$	38—121	0,1
ml höhere Alkohole je 100 ml Äthylalkohol	0,180	—	0,09—0,44	
Hybriden (n = 46):				
Höhere Alkohole gesamt ml/l	0,268	$\pm 0,014$	0,10—0,63	
Isoamylalkohol ml/l	0,203	—	0,08—0,48	
Isobutylalkohol ml/l	0,065	—	0,02—0,18	
° Oechsle	88,0	$\pm 3,0$	64—139	
ml höhere Alkohole je 100 ml Äthylalkohol	0,205	—	0,09—0,51	

die Gehalte an Isoamylalkohol und Isobutylalkohol getrennt betrachtet. Diese Ergebnisse lassen also keinerlei signifikanten Unterschied im Gehalt an den wichtigsten Fuselölalkoholen Isoamylalkohol und Isobutylalkohol zwischen Weinen von Europäerreben und sogenannten Hybriden erkennen. Auch bei Berechnung der höheren Alkohole auf den Gehalt an Äthylalkohol werden keine gesicherten Unterschiede erhalten. Der einzige erkennbare Unterschied zwischen den beiden untersuchten Weingruppen besteht im Zuckergehalt der Moste bei der Lese. Der höhere Zuckergehalt (88,0° Oechsle) der Hybridenweine gegenüber den Europäerweinen (71,1° Oechsle) ist statistisch gesichert.

Recht aufschlußreich ist die Zusammenstellung der Ergebnisse getrennt nach einzelnen Jahrgängen. Da von den meisten Rebensorten Weine von verschiedenen Jahrgängen untersucht wurden, sind die Ergebnisse trotz der geringen Zahl der im einzelnen Jahr untersuchten Weine vergleichbar. Die Tabelle 4 läßt erkennen, daß die Jahrgangsunterschiede offenbar größer sind, als die Unterschiede zwischen den untersuchten Weinen von Europäer- und Hybridenreben. In Tabelle 4 ist ebenso wie in den folgenden Zusammenstellungen nur der Gesamtgehalt an höheren Alkoholen angegeben, da bei einer getrennten Betrachtung von Isoamylalkohol und Isobutylalkohol die gleichen

Ergebnisse erzielt werden. Im Jahrgang 1959 wurde bei den Weinen von Europäerreben im Mittel ein höherer Gehalt an Fuselölalkoholen beobachtet als bei den Weinen von Hybridenreben, doch ist dieser Unterschied mit einem P-Wert von 6,3 % nicht gesichert. Die in den anderen Jahrgängen beobachteten Unterschiede sind noch unsicherer.

Tabelle 4

Vergleich des Gesamtgehaltes an höheren Alkoholen (ml je Liter) von Weinen verschiedener Jahrgänge von Europäerreben und Nachkommen aus interspezifischen Kreuzungen (Hybriden).

	Mittelwert	$\pm m$	Extremwerte	n	P-Wert %
Europäerreben					
Jahrgang 1956	0,205	$\pm 0,016$	0,10—0,25	17	—
Jahrgang 1957	0,243	$\pm 0,017$	0,15—0,36	13	21,0
Jahrgang 1958	0,241	$\pm 0,025$	0,16—0,53	16	17,5
Jahrgang 1959	0,328	$\pm 0,041$	0,14—0,67	15	6,3
Hybriden					
Jahrgang 1956	0,211	$\pm 0,006$	0,11—0,31	8	—
Jahrgang 1957	0,289	$\pm 0,030$	0,22—0,58	11	—
Jahrgang 1958	0,295	$\pm 0,030$	0,20—0,63	13	—
Jahrgang 1959	0,230	$\pm 0,028$	0,10—0,47	13	—

Tabelle 5

Vergleich des Gesamtgehaltes an höheren Alkoholen (ml je Liter) von Rotweinen und Weißweinen von Europäerreben und Nachkommen aus interspezifischen Kreuzungen (Hybriden).

	Mittelwert	$\pm m$	Extremwerte	n	P-Wert %
Europäerreben					
Weißwein	0,258	$\pm 0,019$	0,10—0,67	45	—
Rotwein	0,241	$\pm 0,012$	0,17—0,36	18	—
Hybriden					
Weißwein	0,248	$\pm 0,009$	0,10—0,35	37	7,9
Rotwein	0,350	$\pm 0,056$	0,20—0,63	9	—

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß Rotweine einen etwas höheren Gehalt an Fuselölalkoholen haben als Weißweine (GUYMON und HEITZ 1948; VILLFORTH und SCHMID 1953, 1954; PEYNAUD und GUIMBERTEAU 1958). Für Europäerweine ist dieser Unterschied am vorliegenden Material nicht zu erkennen, siehe Tabelle 5; vielleicht ist dies auf die geringe Qualität der untersuchten Europäerrotweine zurückzuführen. Während die Hybridenweißweine sich von den Europäerweißweinen nicht in ihrem Gehalt an höheren Alkoholen unterscheiden, zeichnen sich die Hybridenrotweine durch einen etwas höheren Gehalt an Fuselölalkoholen aus. Die Differenz des Gehaltes an höheren Alkoholen zwischen weißen und roten Weinen von Hybridenreben ist statistisch nicht zu sichern. Der beobachtete Unterschied entspricht den Ergebnissen von PEYNAUD und GUIMBERTEAU (1958), die in französischen Rotweinen einen um etwa 30% höheren Gehalt an Fuselölalkoholen als in Weißweinen feststellten.

Tabelle 6

Vergleich des Gesamtgehaltes an höheren Alkoholen (ml je Liter) in Weinen von wurzelechten und gepfropften Reben von Europäersorten und Nachkommen aus interspezifischen Kreuzungen (Hybriden).

	Mittelwert	$\pm m$	Extremwerte	n	P-Wert %
Gesamtes Material					
wurzelecht	0,239	—	0,10—0,63	62	—
gepfropft	0,252	—	0,11—0,67	34	—
Europäersorten					
wurzelecht	0,210	$\pm 0,0095$	0,10—0,36	36	6,0
gepfropft	0,265	$\pm 0,027$	0,11—0,67	20	
Hybriden					
wurzelecht	0,278	$\pm 0,021$	0,10—0,63	26	5,7
gepfropft	0,235	$\pm 0,007$	0,11—0,47	14	

Besonders interessant ist der Vergleich des Gesamtgehaltes an höheren Alkoholen in Weinen von wurzelechten und gepfropften Reben, siehe Tabelle 6. Bei der Betrachtung des gesamten Materials ist kein Unterschied zu erkennen. Auch Weine von gepfropften Europäerrebensorten haben keinen sicher nachweisbar höheren Gehalt an Fuselölalkoholen als Weine von wurzelechten Europäerreben.

Von VILLFORTH und SCHMID (1953, 1954) und auch VOGT (1958) war beobachtet worden, daß durch Zusatz von Zucker bei der Gärung der Gehalt an Fuselölalkoholen bei Weinen etwas ansteigt. In Tabelle 7 sind die hier untersuchten Weine nach der Art der Kellerbehandlung zusammengestellt.

*) Durch die Zuckering wurde der Zuckergehalt dieser Moste auf 85 — 90° Oechsle erhöht.

Aus dem gesamten Material läßt sich jedoch kein eindeutiger Einfluß der Art der Verbesserung ablesen*). Für die Weine von Europäerreben ist eine sichere Korrelation zwischen Höhe der Zuckering, indirekt also auch zwischen dem Zuckergehalt des Mostes und dem Gehalt an höheren Alkoholen im Wein nachzuweisen. Niedriger Zuckergehalt der Moste bei der Lese ist eindeutig mit einem höheren Gehalt an Fuselölkoholen im Wein korreliert. Der Korrelationskoeffizient ist 0,55, der Zufallshöchstwert für $P = 0,27\%$ ist 0,446. Die Korrelation ist damit bei dem vorliegenden Material gesichert. Für die Weine von Hybridenreben war diese Beziehung zwischen Mostqualität und Gehalt an höheren Alkoholen nicht festzustellen, was vermutlich auf die allgemein bessere Ausreife der Trauben zurückgeführt werden kann.

Tabelle 7

Der Einfluß der Kellerbehandlung auf den Gesamtgehalt an höheren Alkoholen (ml je Liter) von Weinen von Europäerreben und Nachkommen aus interspezifischen Kreuzungen (Hybriden).

	Mittelwert-	$\pm m$	Extremwerte	n
Europäerreben				
ohne Behandlung („natur“)	0,268	$\pm 0,035$	0,10 — 0,67	20
Trockenverbesserung	0,183	$\pm 0,008$	0,15 — 0,25	11
Naßverbesserung bis 15 %	0,257	$\pm 0,015$	0,19 — 0,36	12
Naßverbesserung 16 — 25 %	0,223	$\pm 0,012$	0,19 — 0,36	18
Hybriden				
ohne Behandlung („natur“)	0,239	$\pm 0,012$	0,10 — 0,47	29
Trockenverbesserung	0,265	—	—	2
Naßverbesserung bis 15 %	0,250	—	—	2
Naßverbesserung 16 — 25 %	0,335	$\pm 0,038$	0,23 — 0,63	12

Abschließend soll nochmals betont werden, daß die im Wein vorkommenden Mengen an Fuselölkoholen nur als Geschmackstoffe eine Rolle spielen. In pharmakologischer Hinsicht dürfte die Wirkung der höheren Alkohole im Wein im Verhältnis zu der 200 bis 400fachen Menge Äthylalkohol unbedeutend sein. Zwischen Weinen von sogenannten Hybridenreben und Weinen von Europäerreben war kein Unterschied im Gehalt an den an sich unerwünschten Fuselölkoholen nachweisbar. Aus den umfangreichen Untersuchungen geht vielmehr hervor, daß Jahrgangsunterschiede, die Art der Verbesserung und vielleicht auch die Pfropfung der Reben einen Einfluß auf den Gehalt der Weine an Fuselölkoholen ausüben können. — Sehr interessant wäre es, einmal die Wirkung der Stickstoffdüngung der Reben auf die Fuselölkoholbildung im Wein zu untersuchen, was im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Zusammenfassung

Der Gehalt von 110 Weinen von Europäerreben und Hybriden an den Fuselölkohlen Isoamylalkohol und Isobutylalkohol wurde nach Destillation kolorimetrisch bestimmt. Zwischen den Weinen der beiden untersuchten Rebengruppen konnte kein Unterschied nachgewiesen werden. Die Weine von Europäerreben hatten im Mittel einen Gehalt von 0,19 ml Isoamylalkohol und 0,065 ml Isobutylalkohol je Liter, der Gesamtgehalt an höheren Alkoholen variierte zwischen 0,10 und 0,67 ml je Liter Wein. In Weinen von Hybridenreben wurden im Durchschnitt 0,20 ml Isoamylalkohol und 0,065 ml Isobutylalkohol je Liter gefunden, die Extremwerte des Gesamtgehaltes an höheren Alkoholen waren 0,10 und 0,63 ml je Liter. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß der an sich geringe und höchstens in geschmacklicher Hinsicht wirksame Gehalt an Fuselölkohlen im Wein vom Jahrgang, von Kellerbehandlungsmaßnahmen und vielleicht auch von der Pfropfung der Reben beeinflusst werden kann. Eine Selektion von Rebenneuzüchtungen auf einen besonders niedrigen Gehalt an Fuselölkohlen im Wein erübrigt sich, da keine Unterschiede zwischen Europäerrebensorten und resistenten Neuzüchtungen bestehen.

Literaturverzeichnis

- BAYER, E., G. KUPFER und K. H. REUTHER: Anwendung der Gaschromatographie zur Analyse künstlicher Aromastoffe. *Z. analyt. Chem.* **164**, 1 (1958).
- DRAWERT, F.: Anwendung der Gaschromatographie zur Qualitätsbeurteilung von Weinen und Mosten. *Vitis* **2**, 171—177 (1960).
- EHRlich, F.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 1909 (1904).
- — : *Landw. Jahrb.* **38**, Erg. 5, 289 (1909).
- FELLENBERG, T. von: Über die Farbenreaktion nach Komarowsky. *Chem. Ztg.* **34**, 791—792 (1910).
- GENEVOIS, L. et M. LAFON: Origine des huiles de fusel dans la fermentation alcoolique. *Chimie et Industrie* **78**, 323—326 (1957).
- GUYMON, J. F. and J. E. HEITZ: The fusel oil content of california wines. *Food. Technol.* **6**, (9) 359—362 (1952).
- HAEHN, H.: *Biochemie der Gärungen*. Berlin 1952.
- HEFFTER, A.: *Handbuch der experimentellen Pharmakologie*. Berlin 1923.
- HEUBNER, W. und J. SCHÜLLER: *Handbuch der experimentellen Pharmakologie*. 1936.
- LAFON, J. et P. COUILLAUD: *Ann. inst. natl. rech. agron. Ser. E* **5**, 417—428 (1956).
- LAFON-LAFOURCADE, S. et E. PEYNAUD: Dosage microbiologique des acides aminés des moûts de raisin et des vins. *Vitis* **2**, 45—56 (1959).
- PENNIMAN, W. B. D., D. C. SMITH and E. J. LAWSHE: Determination of higher alcohols in distilled liquors. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **9**, 91 (1937).
- PEYNAUD, E. et G. GUIMBERTEAU: Sur la teneur des vins en alcools supérieurs. Estimation séparée des alcools isobutylique et isoamylique. *Ann. Fals. Fraud.* **51**, 70—80 (1958).
- — et — — : Mécanismes de la formation des alcools supérieurs au cours de la fermentation alcoolique. *C. R. Sci. (Paris)* **248**, 868—870 (1959).
- RIBERAU-GAYON J. et E. PEYNAUD: *Analyse et contrôle des vins*. Paris et Liege 1958.
- SEIFERT, W.: *Die Chemie des Mostes und Weines*. Wiesbaden 1938.
- SENTESHANMUGANATHAN, S.: The mechanism of the formation of higher alcohols from amino acids by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biochem. J.* **74**, 568—576 (1960).
- SNELL, F. D. and C. T. SNELL: *Colorimetric methods of analysis. III*. New York, Toronto, London 1953.
- SPANYER, J. W. and A. T. THOMAS: Pilot-plant study of utilization of leucine by *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Agr. Food. Chem.* **4**, 866—868 (1956).

- VILLFORTH, F. und W. SCHMID: Über höhere Alkohole im Wein. (I) Dtsch. Weinbau, Wiss. Beih. 7, 161—170 (1953).
— — : Über höhere Alkohole im Wein (II). Dtsch. Weinbau, Wiss. Beih. 8, 107—121 (1954).
VOGT, E.: Weinchemie und Weinanalyse. Handbuch der Kellerwirtschaft. Bd. III. Stuttgart 1958.
WOLF, O.: Die Möglichkeiten zur Bestimmung des Alkohols. Weinblatt 1953, 56.

eingegangen am 31. 7. 1960