

Charakterisierung der Birnenaromatik von Österreichischem Weißburgunder (Pinot blanc) hinsichtlich Typizität und Qualität / Characterization of the pear-aroma profile and its impact on the quality and typicity of Austrian Pinot blanc wines

Christian Philipp, Eder Phillip, Walter Brandes, Ferdinand Regner, Elsa Patzl-Fischerleitner, and Reinhard Eder

Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau, Wienerstraße 74, 3400 Klosterneuburg, Austria

Abstract. Austria is the third largest Pinot blanc producing country in the world. Pinot blanc is cultivated on 1916,5 ha of vineyards, which corresponds to 4.3% of the Austrian wine-growing area and 12.3% of the world production of Pinot blanc (15,493 ha). Only in Germany (4794 ha; 30.9%) and in Italy (3086 ha; 19.9%) more Pinot blanc is cultivated. The bouquet of dry Austrian Pinot Blanc is usually discreet, with a predominance of pear and apple flavors, these often coming together with a walnut aroma and a hint of flower (acacia flowers) and herbs. The taste is delicate and full-bodied; it shows fruity sweetness and a slight acidity, and the aftertaste is moderately lemony. Aged wine often reveals notes of honey and almond. Ethyl trans-2-cis-4-decadienoate is well known as an impact compound in fresh and processed pear products. This substance had not been noticed in wine until now. In the course of this study, the content of ethyl trans-2-cis-4-decadienoate and other pear aromas (isoamyl acetate, methyl trans-geranoate, ethyl hexanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, ethyl dodecanoate) in different Austrian Pinot blanc wine samples were analyzed directly in wine using HS-SPME-SIM-MS. According to the results the wines contain a relevant quantity of ethyl trans-2-cis-4-decadienoate. The concentrations in the considered wines ranged from $>0,036$ to $4.04 \mu\text{g/L}$. With the use of a BET-3-Alternative-Forced-Choice-Process, the detection threshold was calculated for this compound. The threshold value was estimated to be at a concentration of $2 \mu\text{g/L}$. These data support the view that this volatile substance is partially relevant for the aroma of the analyzed wines. The aroma substances were selected according to a consumer study and the so-called "pear-specific odour-activity" was calculated through two different systems. The results of the study showed, however, that the perceived pear flavor in Pinot blanc wines is a result of the interplay of some of the analyzed aromas. It has also been confirmed that the pear flavor is important for the typicity and quality of the Austrian Pinot blanc wines.

Zusammenfassung. Österreich ist mit einer Anbaufläche von 1.914 ha das drittgrößte Weißburgunderproduzierende Land der Welt. Diese Fläche entspricht 4,3% der österreichischen Weinbaufläche und 12,3% der Weltanbaufläche von Weißburgunder (15.493 ha). Nur in Deutschland (4.794 ha, 30,9%) und in Italien (3.086 ha; 19,9%) wird mehr Pinot blanc angebaut. Das Aroma von trockenem Weißburgunder ist in der Regel diskret, mit vorherrschenden Birnen- und Apfelaromen, diese kommen oft mit einem Nussaroma und einem Hauch von Blüten (Akazienblüten) und Kräutern zusammen. Der Geschmack ist zart und vollmundig. Gereifte Weine zeigen oft Honig- und Mandelnoten. Ethyl-trans-2-cis-4-decadienoat ist bekannt als Leitaroma in frischen und verarbeiteten Birnenprodukten. Diese Verbindung wurde bis jetzt nicht in Wein beschrieben. Im Rahmen dieser Studie wurde der Gehalt an Ethyl-trans-2-cis-4-Decadienoat und anderen Ethyl- und Methyl-ester der cis-trans-Isomere der Decadiensäure sowie andere mit Birne assoziierten Aromen (Isoamylacetat, Methyl-trans-Geranoat, Ethylhexanoat, Ethyloctanoat, Ethyldecanoat und Ethyldodecanoat) in österreichischen Weißburgunderproben direkt in Wein mit HS-SPME-SIM-MS analysiert. Bei den Analysen konnten relevante Quantitäten an Ethyl-trans-2-cis-4-decadienoat gefunden werden. Die Konzentrationen der untersuchten Weine lagen zwischen $>0,036$ und $4,04 \mu\text{g/L}$. Ein vorangegangener Test zur Feststellung des Wahrnehmungsschwellenwertes nach dem BET-3-Alternative-Forced-Choice-Verfahren ergab bei dieser Verbindung einen Wert von $2 \mu\text{g/L}$. Somit ist der Aromastoff teilweise relevant für den Charakter der untersuchten Weine. Die Aromen wurden nach einer Konsumentenstudie ausgesucht und die sogenannte "birnenspezifische Odour Activity Value" nach zwei Verfahren berechnet. Im Zuge der sensorischen und analytischen Studien konnte festgestellt werden, dass ein Zusammenspiel einiger analysierten Aromen für den Charakter, die Qualität und die Typizität des Birnenaromas verantwortlich ist. Es hat sich auch bestätigt, dass das Birnenaroma für die Qualität und Typizität der österreichischen Weißburgunder wichtig ist.

1. Einleitung

Auch unter dem Namen Pinot Blanc (CH, FR), Pinot Chardonnay, Weißer Burgunder (DE), Pinot Bianco (IT), Klevner (AT), Rulandské bílé (CZ), Fehér burgundi (HU) und Beli pinot (SL) bekannt, handelt es sich beim Weißburgunder um eine sehr alte autochthone Rebsorte aus Frankreich. Die Burgundersorte ist durch spontane Mutation des Grauen Burgunders entstanden und bereits seit Beginn des 14. Jahrhunderts bekannt [1,2]. Seine erste Erwähnung fand der Weißburgunder im Jahr 1895 im Burgund. Bis zur Weingartenerhebung 1999 wegen seiner Ähnlichkeit zum Chardonnay in Österreich noch gemeinsam kultiviert und vinifiziert, verliert der Weißburgunder vor allem in seinem Ursprungsgebiet zunehmend an Bedeutung [3–5].

Der Weißburgunder wird vorwiegend in Deutschland, Italien, Österreich, und Frankreich angebaut. In Österreich hat der Weißburgunder 2015 eine Anbaufläche von 1.916,5 ha. Die Verbreitung der Sorte liegt somit bei einem Anteil von 6,3% im Hinblick auf die Weißweinfläche von 30.502 ha [5].

Seine Anbaufläche ist seit seiner ersten Erfassung 1999 in Österreich etwa gleichbleibend [5]. In Deutschland hingegen ist ein kontinuierlicher Anstieg der Rebfläche zu beobachten. Im Juli 2015 sind es bereits 4.973 ha (Veränderung seit 2014: plus 179 ha) [7].

Bekannte Weißburgunder entstehen in Österreich vor allem in der Südsteiermark, im Vulkanland Steiermark, im Weinviertel, in Wien und Klosterneuburg, im nördlichen Burgenland (Leithaberg DAC) und auch in der Thermenregion. Der Weißburgunder ist jedoch in allen Weinbaugebieten Österreichs vertreten [5].

1.1. Weinqualität, Typizität und Aroma

Für eine gute Weinqualität des Weißburgunders sind hohe Mostgewichte und eine gute Lage erforderlich. Seine besten Weine sind finessenreich und fruchtig, gelegentlich leicht nussig. Das Aroma eines typischen Österreichischen Weißburgunders lässt Birne, Apfel, Quitte, Banane, Aprikose, Karamell und Zitrusfrüchte erkennen. Gereifte Weine erinnern an frisches Brot und können durch Barriqueausbau und längere Flaschenreife an Dichte und Struktur gewinnen. Der Weiße Burgunder zeigt keine große Intensität, jedoch kommen seine Primäraromen bei jugendlichen Weinen perfekt zum Ausdruck. Sein Geschmackseindruck ist als junger, schlanker Wein eher neutral. Seine dezente Art macht ihn daher zum idealen Cuvépartner. Der Weißburgunder genießt nicht denselben Ruf wie Grauburgunder oder Chardonnay, kann aber unter optimalen Bedingungen ebenso interessante Weine hervorbringen. Er zeigt bei hoher Reife wesentlich weniger Säure als Chardonnay, welche Eigenschaft häufig als seine Schwachstelle beschrieben wird [1,8].

Einen großen Teil der Weinqualität bestimmen die Aromastoffe. Sie prägen sich dem Verbraucher wesentlich ein und beeinflussen somit die Bereitschaft, den Wein zu trinken oder abzulehnen. In der Weinaroma-Forschung fand in den letzten drei Jahrzehnten eine rasante Entwicklung statt. Weltweit wurden wichtige Erkenntnisse zur Charakterisierung von sortentypischen Aromen (typischen Aromen) erarbeitet und dank leistungsfähiger Analysemethoden weiterhin neue Aromastoffe entdeckt [9].

Tabelle 1. Verteilung der Weißburgunder-Rebfläche international (abs. und rel.) [6].

Anbauland	Fläche in ha	rel. Anteil an Weltanbaufläche
Deutschland¹	4794	30,9%
Italien²	3086	19,9%
Österreich²	1914	12,4%
Frankreich²	1292	8,3%
Tschechien²	732	4,7%
Russland²	695	4,5%
Slowenien²	525	3,4%
Slowakei²	523	3,4%
Moldavien²	350	2,3%
Ukraine²	338	2,2%
Gesamt	15493	

¹ Daten von 2010

² Daten von 2014

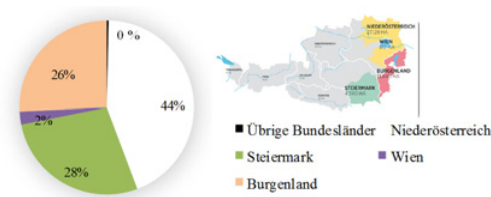


Abbildung 1. Anbaufläche Weißburgunder (Eigendarstellung) [5].

Obwohl das Aroma im Wein von vielen hunderten Einzelverbindungen (größer als 1200 Verbindungen) geprägt ist, sind nur wenige dieser Substanzen für das tatsächlich wahrgenommene Aroma verantwortlich. Die Gesamtkonzentration aller Aromastoffe liegt bei etwa 0,8 bis 1,2 g/l (ca. 1% des Ethanol-Gehaltes), wobei die Gehalte einzelner Substanzen zum Teil in einem Bereich von 10^{-3} bis 10^{-10} g/l liegen [10,11]. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die unterschiedlichen Substanzklassen wie Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern, Ethern, Aromaten, Terpenen, Lactonen, Schwefel- und Stickstoffverbindungen zuzuordnen sind [10–12].

Für die Beschreibung des Beitrags zur Intensität von Aromastoffen wird der Begriff der Geruchsaktivität definiert. Geruchsaktivitätswert (Odour Activity Value) ist ein Maß der Bedeutung einer spezifischen Verbindung zu dem Geruch einer Probe. Sie wird als das Verhältnis zwischen der Konzentration der einzelnen Substanz in einer Probe und der Schwellenkonzentration dieser Substanz berechnet [39].

1.2. Birnenaroma von Weinen

Die Birnenaromatik in Wein wird bisher mit den Aromastoffen Isoamylacetat [9], Ethylpentanoat [12], Hexylacetat [13,14], Ethyl-Isobutyrat [15], Methyl-trans-Geranoat [13], Ethyloktanoat [14], Isoamyl-octanoat [13] und Butylbutyrat [16,17] in Verbindung gebracht. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sowohl kurzkettige als auch langkettige Ester mit birnenähnlichem Aroma beschrieben werden.

Ethyl-trans-2-cis-4-Decadiensäure (t2c4E) ist ein essentieller Bestandteil des typischen Aromas in Birnen und deren Produkten [18]. Neben diesen bereits erwähnten Ester der trans-2-cis-4-Decadiensäure, welcher in Schalen

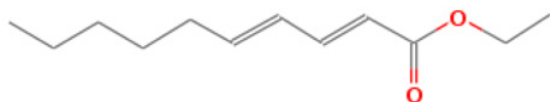


Abbildung 2. Chemische Struktur von 2,4-Decadienoat Ethylester [23].

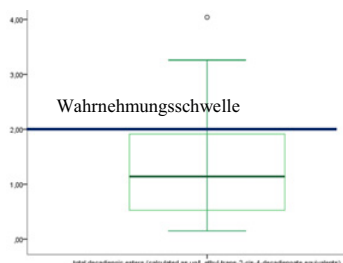


Abbildung 3. Boxplot-Darstellung der Ethyl-trans-2-cis-4-decadienoat Equivalente in österreichischen Weißburgundern.

und überreifen Birnenfrüchten nachgewiesen werden kann, ist auch Ethyl-trans-2-trans-4-Decadiensäure ein wertbestimmender Ester von Birnenprodukten. Erst in der Maische überreifer Früchte kann dieser quantifiziert werden [18,20]. T2c4E wird durch die Gärung und Lagerung von Birnenprodukten nicht wesentlich verändert [21].

Im Wein von Trauben aus *Vitis vinifera* wurden diese Ester bisher nicht beschrieben, aber in Trauben von *Vitis lambrusca* Reben (Concord und Niagara) und Elvira (*Vitis lambrusca* x *Vitis riparia*) wurden Konzentrationen zwischen 10 und 300 µg/L Ethyl-trans-2-trans-4-decadienoat und t2c4E gefunden [19].

T2c4E hat einen charakteristischen Geschmack nach Birne und ein leicht fruchtiges Aroma. Die langkettige Esterverbindung ist aufgrund ihrer geringen Polarität schwer oder nicht in Wasser löslich. Ihre Aromacharakteristik wird folgend beschrieben: Süße reifer Birne, cremig, dicht und fruchtig, grüne, zum Teil auch fleischige Nuancen [22].

2. Material und methoden

2.1. Proben

Jeweils sechs kommerziell erhältliche Proben (100% Weißburgunder), aus sechs bedeutenden Weißburgunder-Anbaugebieten Österreichs (Steiermark, Wien, Leithaberg, Wagram, Weinviertel und Thermenregion) von insgesamt 36 Winzern wurden für diese sensorischen und analytischen Untersuchungen verwendet. Die 36 Weine wurden vorwiegend für den österreichischen Markt produziert, besitzen alle eine staatliche Prüfnummer und wurden somit als Qualitätswein in Verkehr gebracht. Alle Weine stammen vom Jahrgang 2015. Alle Weine wurden von den Produzenten als gebiets- und sortentypisch beschrieben.

2.2. Sensorische Beurteilungen der Proben

Das sensorische Experten- Panel setzte sich aus insgesamt 14 Männern und 10 Frauen im Alter von 18 bis 91 Jahren zusammen. Alle Mitglieder des Panels konnten eine einschlägige Fach-Expertise in Bezug auf Weinverkostungen vorweisen (staatliche abgelegte Prüfung für amtliche Prüfweinkosten). Die Proben wurden in vier Kommissionen als Duplikat (1. Durchgang mit

Herkunftsangabe, 2. Durchgang ohne Herkunftsangabe) auf einer unstrukturierten Skala (0–10 cm) nach folgenden deskriptiven Kriterien bewertet: Fruchttintensität, merkbarer Holzeinsatz, Karamellnoten, Brotnoten, Nussnoten, Kräuternoten, Birnenaromatik und Typizität. Des Weiteren wurde das Gesamturteil der Weine mittels 20 Punkte-Schema (10 – 12 Punkte = einfacher Wein; 12 – 14 Punkte = guter Wein; 14 – 16 Punkte = sehr guter Wein; 16 – 18 Punkte = ausgezeichnete Wein; 18 – 20 = absoluter Spitzenwein) ermittelt. Bis 18 Punkte war die Vergabe von nur ganzen Punkten möglich, ab 18 Punkte waren auch halbe Punkteschritte erlaubt. Die Weine wurden bei 15 °C temperiert. Es wurden jeweils sechs Weine aus sechs unterschiedlichen Regionen gleichzeitig in 23 cl Standardweingläser eingeschenkt.

2.3. Verwendete Chemikalien

Alkohol (99%) wurde von der FA AustrAlco (Österreichische Alkoholhandels-GmbH) bezogen. Die chemischen Standards wurden von der Fa. Merck (Deutschland), Fa. Roth (Österreich), Fa. Riedel-de Haen (Deutschland), Fa. Fluka (USA), Fa. Aldrich (USA) und der Fa. Schuchardt (Deutschland) gekauft und wiesen alle die maximal erhältliche Konzentration auf (95% – 99.5%). Alle nicht käuflich erhältlichen Standards wurden durch Eigensynthese hergestellt [24,25]. Das für die Aromaanalysen verwendete wasserfreie Kaliumdihydrogenphosphat stammte von der Fa. Zeller (Österreich).

2.4. Konsumentenstudien zur Auswahl der potentiellen Birnenaromen

Diese Studie wurde mit 81 Konsumenten (davon 32 Frauen) aus drei Altersgruppen (18–30 Jahre, 31–50 Jahre, über 50 Jahre) durchgeführt. Dazu wurden 100 Wein-Hauptaromasubstanzen aus folgenden Stoffklassen eingesetzt: Ester-Verbindungen, volatile Phenole, Carbonsäuren, höhere Alkohole, Terpene, Carbonyl-Verbindungen, Norisoprenoide, Lactone und schwefelhaltige Verbindungen. Die Teilnehmer mussten intuitiv entscheiden, ob eine Aromasubstanz (in 10% alkoholischer Lösung) nach Birne riecht. Die Verkostung wurde in 23 cl Standard-Weingläsern durchgeführt. Die Konzentrationen der untersuchten Substanzen sind dem Ergebnissteil zu entnehmen. Eine Verbindung wurde in dieser Studie als potentielles Birnenaroma klassifiziert, wenn die Substanz zumindest von zwei Konsumenten aus jeder Altersgruppe bzw. von mindestens neun Konsumenten gesamt (>10%) als Birnenaroma beschrieben wurde.

2.5. Evaluierung der ausgewählten Aroma-substanzen mittels Expertenverkostung

Zur weiteren Evaluierung und Absicherung der ausgewählten Aromen wurde die Typizität (0–100% typisch) der von den Konsumenten ausgewählten Aromen mittels sechs Experten (langjährige Erfahrung in Weinforschung und Weinverkostung) bewertet. Die Aromen wurden in einer Blindverkostung analog ihrer Typizität bewertet.

2.6. Sensorische Bestimmung der Wahrnehmungsschwelle (detection-threshold)

Die Wahrnehmungsschwelle wurden mittels “best estimated threshold Dreieckstest” (BET – 3 AFC) in 10%

alkoholischer Lösung als Duplikat durchgeführt [26]. Für diese Tests wurden insgesamt drei verschiedene Experten-Panels (amtliche Prüfnummern Koster- Panels) verwendet. Eine definierte Menge an Aromasubstanz in 10% alkoholischer Lösung musste in einem blind angelegten Dreieckstest von einer Nullprobe (10% alkoholische Lösung) unterschieden werden. Dieses Verfahren wurde mit insgesamt fünf ansteigenden Aromakonzentrationen wiederholt. Die "Detection-threshold" wurde nach Formel (1) berechnet.

$$BET_{single} = \sqrt{C_a \cdot C_b}$$

$$BET_{average} = \phi BET_{single} \quad (1)$$

C_a = Konzentration die gerade noch erkannt wird
 C_b = Konzentration die gerade nicht mehr erkannt wird.

2.7. Quantitative Analysen der evaluierten Aromen mittels HS-SPME-GC-MS

5,00 ml der zu analysierenden Proben wurden mit 1 g NaH_2PO_4 und 5 μl einer internen Standardmischung (Ethyl-2-decenoat, 20 $\mu\text{g/L}$ Endkonzentration) und in einem Head-Space-Vial (20 ml) mit einem Magnet-rührknochen in den Autosampler (CombiPal Probengeber – CTC Analytics (Schweiz)) gestellt. Als Probeaufgabesystem wurde Head-Space-Solid-Phase-Micro-Extraction (HS SPME) mit einer 65 μm PDMS/DVB, Fused Silica 24 Ga Faser (Fa. Supelco/ Sigma Aldrich, USA) gewählt. Mit einer 6890 N Serie II Gaschromatograph der Fa. Agilent (USA) und einem massenselektiver Detektor 5975 der Fa. Agilent (USA) wurden die 36 Weine analog nach der von Philipp et al. [45] beschriebenen Methode als Duplikat analysiert.

2.8. Berechnung der "birnenspezifischen Odour-Activity Value"

Die "birnenspezifischen" Odour- Activity Values" wurden für jede "Birnenaroma-Gruppe" (siehe Kapitel 3.6) nach Formel (2) berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden im Kapitel 3.4 und 3.5 diskutiert und fortan als System 1 bezeichnet.

$$OAV_{Birnengruppe} = \sum_{Aroma\ 1}^{Aroma\ x} OAV_{Aroma} \cdot Typizität_{Aroma} \quad (2)$$

2.9. Statistische Berechnungen der Ergebnisse

Bei den Verkostungsergebnissen der Proben wurde nach erfolgter ANOVA basierend auf Kruskal-Wallis-Friedmann mit LSD-Test (Least significant Difference, auf dem Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$) gearbeitet. Hierbei betrachtet man die mindeste Differenz zweier Mittelwerte, die gerade noch signifikant ist.

Für die Evaluierung und Überprüfung des Systems 1 und einiger weiterführender Diskussionen werden die sensorischen Ergebnisse der 36 untersuchten Proben statistisch mit den berechneten "Odour Activity Values" und den analysierten Aromakonzentrationen verglichen. Die Ergebnisse wurden sowohl einer bivariaten Pearson-Korrelationsanalyse auf einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ als auch einer Hauptkomponentenanalyse mit

Tabelle 2. Ergebnisse der Konsumentenbefragungen – Auswahl der Aromen(n=81).

Aromasubstanz Zugesetzte Konzentration	$\mu\text{g/L}$	Anzahl ja Stimmen			
		Gr. 1	Gr. 2	Gr. 3	Gesamt
Ethyl-trans2-cis4-decadienoat	200	22	17	17	56
trans-3-Methyl-2-hexenoic acid (Methyl-trans-Geranoat)	200	16	10	9	35
Isoamylacetat	200	8	20	7	35
Hexylacetat	1000	5	3	0	8
Ethylhexanoat	400	4	7	2	13
Ethyl-octanoat	500	2	2	2	6
Isoamyl-octanoat	400	8	9	0	17
Butylbutyrat	200	5	1	0	6
Ethylpentanoat	200	0	2	3	5
Ethyldecanoat	400	8	14	8	30
Ethyl-dodecanoat	400	7	20	13	40

einer Promax Rotation ($\kappa = 4000$) und einer Reduktion auf 2 Hauptkomponenten unterzogen. Die Ergebnisse werden als Ladungsdiagramm und Streudiagramm präsentiert. Diese statistischen Auswertungen erfolgten mit IBM – SPSS Statistics 22 (Fa. International Business Machines Corporation, USA).

3. Ergebnisse und diskussion

3.1. Ergebnisse der Konsumentenstudie

Eine Studie mit insgesamt 81 Konsumenten (3 Altersgruppen) wurde durchgeführt, um festzustellen, welche der Aromastoffe einen Beitrag zur Birnenaromatik leisten können (Tabelle 2).

Eindeutig als Birnenaroma wurde t2c4E, Methyl-trans-Geranoat, Isoamylacetat, Ethyl-dodecanoat und Ethyldecanoat erkannt ($\geq 1/3$ der befragten Konsumenten erkannten die Substanzen als Birnenaroma). Ebenfalls haben die Aromastoffe Ethyl-octanoat, Ethylhexanoat und Isoamyl-octanoat die Kriterien erfüllt (Kapitel 2.4). Bemerkenswert ist, dass die in der Literatur erwähnten Aromastoffe Butylbutyrat, Ethylpentanoat und Hexylacetat unter den befragten Konsumenten nicht als birnenspezifisch beurteilt wurden [12–17]. Genauso interessant ist die Tatsache, dass Ethyldecanoat, Ethyl-dodecanoat und Ethylhexanoat bis jetzt nicht als Birnenaroma beschrieben wurden.

Um den Nachteil der geringeren Reproduzierbarkeit von Konsumentenstudien zu minimieren, wurde versucht die Probandenanzahl möglichst groß und repräsentativ über alle Altersgruppen und beiden Geschlechter zu verteilen. Außerdem wurde darauf geachtet, dass bei der Verkostung genügend Zeit für die Adaption des Geruchssinnes gegeben war [29,30].

3.2. Ergebnisse der Expertenverkostung und ermittelte Geruchsschwelle für die ausgewählten Aromen

Zur weiteren Absicherung, Diskussion und Bewertung der Typizität der ausgewählten Aromen wurde diesbezüglich mittels sechs Experten eine deskriptive Studie durchgeführt. Die ausgewählten Aromen sind von der

Tabelle 3. Ergebnisse der Expertenbefragung/ Wahrnehmungsschwellen nach BET Verfahren.

Aromasubstanz	Durchschnittliche Typizität [%]						Detection threshold μg/L
	T1	T2	T3	T4	T5	Ges.	
Ethyl-trans2-cis4-decadienoat	28	36			16	80	2
trans-3-Methyl-2-hexenoic acid (Methyl-trans-Geranoat)			48	10		58	8
Isoamylacetat					52	52	30
Ethylhexanoat	10			4	38	52	14
Ethylactanoat		42		16		58	80
Isoamylactanoat	2	22	6			30	28
Ethyldecanoat			26	14	40		70
Ethyldecanoat		18	2	16	36		88

Charakteristik sehr verschieden, daher wurden fünf Hauptgruppen definiert: Überreife Birne (T1); frische Birne (T2); gekochte, verarbeitete Birne (T3); tropische Birnendrops (T4); ölig wachsig birnig (T5).

Vergleicht man die Ergebnisse der Tabelle 2 mit Tabelle 3 fällt zunächst auf, dass in beiden Studien t2c4E die höchste Bewertung erhielt. Isoamylactanoat wurde bei beiden Verfahren als wenig aromatisch bewertet, aber wenn dann als frische Birne beschrieben. Der Aromastoff Ethylhexanoat erhielt bei den Experten die höchste Bewertung in Bezug auf die Typizität "ölig, wachsig, birnig" wurde aber von den Konsumenten mit nur 13 von 81 Stimmen fast nicht als birnentypisch erkannt. Ethylactanoat erreichte bei den Experten die höchste Typizität für "frische Birne", wurde aber von den Konsumenten kaum als birnentypisch erkannt.

3.3. Ergebnisse der Aromanalysen

Neben den relevanten Aromaverbindungen Isoamylacetat, Ethylhexanoat, Ethylactanoat, Isoamylactanoat, Ethyldecanoat, Methyl-trans-Geranoat, Ethyldecanoat und t2c4E wurden analog zu Philipp et al. [45] und weiteren Autoren [24,25] ebenfalls andere Methyl- und Ethylester der Cis-Trans-Isomere der Decadiensäure in 36 österreichische Weine der Sorte Weißburgunder vom Jahrgang 2015 bestimmt.

Die Konzentrationen an Isoamylacetat, Ethylhexanoat, Ethylactanoat und Ethyldecanoat sowie Ethyldecanoat entsprechen durchschnittlichen Angaben aus der Literatur [13,31,37].

Trans-3-Methyl-2-hexenoic acid (Methyl-trans-Geranoat) wurde das erste Mal in österreichischen Weinen detektiert. Mit einer Konzentration bis 2,46 μg/L entspricht dieser Wert den Angaben der Literatur. Antalik und Kollegen [13] haben in französischen Rotweinen bis 0,83 μg/L gefunden. Dieser Stoff ist aber vor allem in Gewürztraminer und einigen Süßweinen, wie zum Beispiel Coteaux du Layon aus der Rebsorte Chenin, in hohen Konzentrationen enthalten. Der Nachweis von Methyl-trans-Geranoat in Weißburgunder ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Konzentration dieser Verbindung von der Sorte und einigen enzymatischen Aktivitäten abhängt [13,38].

Im Zuge dieser Studie ist die Detektion von Ethyl- und Methylestern der Decadiensäure in Wein

Tabelle 4. Gehalte der Aromastoffe in 36 Weinen der Sorte Weißburgunder.

Substanz	Min [μg/L]	Max [μg/L]	Mittelwert [μg/L]	StdAbw. [μg/L]
Isoamylacetat	242,64	3886,40	1933,19	880,14
Ethylhexanoat	281,92	1367,20	741,68	256,03
Ethylactanoat	113,94	2207,63	1409,73	410,03
Ethyldecanoat	240,59	1224,97	778,62	238,67
Isoamylactanoat	0,83	3,65	2,19	0,74
Methyl-trans-Geranoat	n.d.	2,46	0,36	0,45
Ethyldecanoat	2,02	73,23	35,06	22,84
Ethyl-trans2-cis4-decadienoat				
Ethyl-cis2-trans4-decadienoat* ¹	>0,036	4,04	1,24	0,81
Methyl-cis2-cis4-decadienoat* ¹				
Ethyl-cis2-cis4-decadienoat* ¹				

*¹ Berechnet als Ethyl-trans2-cis4-decadienoate Äquivalente [45].

gelungen. Die österreichischen Weißburgunder-Weine beinhalten Konzentrationen von >0,036 bis 4,04 μg/L. Die ebenfalls festgestellte Wahrnehmungsschwelle liegt bei 2 μg/L (Tabelle 3). Daher kann diese Verbindung im geringen Ausmaß partiell zur Aromatik der untersuchten Weine beitragen. Ein Großteil der untersuchten Proben lag in Bezug auf diese Substanz jedoch unter der Wahrnehmungsschwelle. Die Geruchsschwelle, ab der man "Birne" anspricht, liegt wesentlich höher. Sie wurde mit einer individuell hohen Streuung und einer geringen Reproduzierbarkeit von BET_{single} 20–400 μg/L festgestellt. Die hohe Streuung erklärt sich eventuell dadurch, dass t2c4E nicht für alle Menschen sofort als Birne empfunden wird.

3.4. Birnenspezifische - Odour-Activity-Values

Die "birnenspezifischen Odour activity values" ergaben sich aus der mathematischen Zusammenführung der analytischen und sensorischen Aromastudien dieser Arbeit. Die Durchschnittswerte der birnenspezifischen OAVs über die 36, in Philipp et al. [45] diskutierten Weine, sind grafisch als "sensorisch-analytisches Typogramm" in Abbildung 4 dargestellt. Die Aromastoffe Isoamylacetat, Ethylhexanoat und Ethylactanoat tragen im Durchschnitt mit OAV Werten über 10 zur Birnenaromatik bei [45]. Alle drei Aromastoffe sind von der Charakteristik sehr unterschiedlich.

Isoamylacetat prägt primär den Begriff der Birnendrops. Dieser Aromastoff wird in der Literatur häufig auch als Kaltgärraroma mit einem Charakter von Banane, Drops und Birne beschrieben [9,13,42]. Der Aromastoff Ethylhexanoat wird in der Literatur häufig mit den Begriffen Apfelschale, grüner Apfel [13], süß, fruchtig [42] in Verbindung gebracht. Der starke Beitrag zur Aromagruppe "ölig – wachsig – birnig" kann über die Assoziation der wachsigem Apfel- oder Birnenschale erklärt werden. Ethylactanoat wird in der gängigen Literatur als Birne [14] oder Ananas, süß und Banane [41] und Ethyldecanoat als fruchtig [13,42] beschrieben. Alle anderen detektieren Aromasubstanzen zeigten im Durchschnitt eine "birnenspezifische Odour-Activity" unter

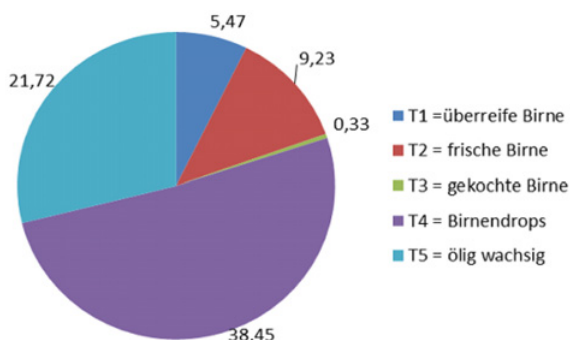


Abbildung 4. Sensorisch-analytisches Typogramm der Birnenaromatik im weiteren Sinn (Durchschnitt aus 36 Weinen der Sorte Weißburgunder).

eins. Das bedeutet aber keineswegs, dass sie nicht synergistisch zum empfundenen Aroma beitragen können. In einigen Studien wurde bereits gezeigt, dass das Vorhandensein einiger Aromastoffen das Empfinden anderer Aromastoffe beeinflussen kann [40, 43]. Ein Blick auf das "sensorisch-analytische Typogramm" der Birnenaromatik zeigt auch, dass mit dieser Abbildung 4 nicht nur das klassisch nach reifer Birne riechende Aroma abgedeckt wird – sondern versucht wird, den Begriff "Birne im Wein" etwas weiter zu fassen. Dies wiederum rechtfertigt den hohen Gesamtwert der "birnen-spezifischen Odour Activity Value" für den Durchschnitt der analysierten österreichischen Weißburgunder von 75,21.

3.5. Diskussion der kalkulierten Odour-Activity-Values mit den Ergebnissen der sensorischen Überprüfung der Weine

Die Hauptkomponentenanalyse (Abb. 5) mit allen analytischen, kalkulierten und sensorisch ermittelten Daten diente zur Diskussion des Systems 1 der "birnenspezifischen Odour Activity Values". Hierfür reicht die Präsentation der Ladungsdiagramme, um gegensätzliche Korrelationen zwischen den Ergebnissen zu veranschaulichen. Je näher die Punkte zueinander liegen, desto größer ist die Korrelation zwischen ihnen. Der dickmarkierte rote Cluster der "birnenspezifischen Odour Activity Value" sollte, sofern das System 1 geeignet ist, die empfundene Birnenaromatik zu beschreiben, neben dem dicken violettmarkierten Deskriptor Birne in Abb.5 liegen (0,093 → keine Korrelation aus Tabelle 5). Tatsächlich zeigte die Hauptkomponentenanalyse, dass die "birnenspezifische Odour Activity Value" stark von den Aromastoffen Ethylactanoat, Isoamylactanoat und Ethyldecanoat in die entgegengesetzte Richtung verschoben wurde. Das verwendete Experten-Panel sprach hingegen eher auf die Verbindungen Isoamylacetat, Ethyldecanoat, Methyltrans-Geranoat und die Decadiensäureester an. Die kalkulierten "birnenspezifischen Odour Activity Values" konnten nicht verwendet werden, um den Deskriptor Birne zu beschreiben. Die kalkulierten "birnen-spezifischen Odour Activity Values" dienen, wie bereits erwähnt, zur grafischen Darstellung eines sehr weit gefassten Begriffes "Birne im Wein".

Die violett präsentierte Deskriptoren stehen für die Verkostungsergebnisse. Interessant ist, dass es offensichtlich drei Gruppen (blaue Kreise, grüne Schrift) gibt. Die eine Gruppe beschreibt vor allem reife Weißburgunder.

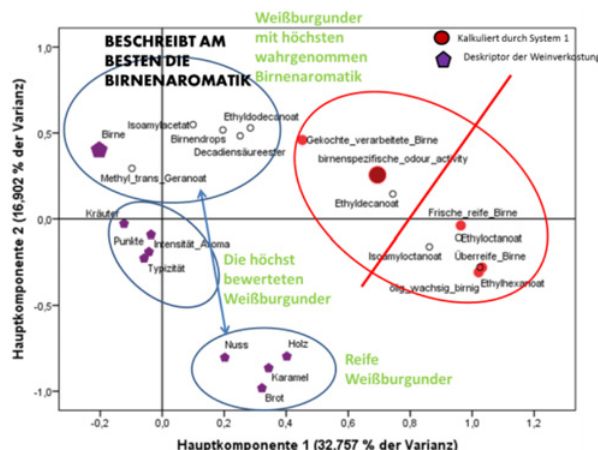


Abbildung 5. Hauptkomponentenanalyse – System 1.

Tabelle 5. Pearson-Korrelationsdaten im System 1.

Wechselwirkung	Pearson Korrelationsfaktor	Signifikanz
Birne – Birnen	0,093	0,596
Odour Activity		
Birne – Typizität	0,514	0,002*
Birne – Qualität	0,646	0,000*
Kräuter – Birne	-0,046	0,799
Kräuter – Typizität	0,327	0,055
Qualität – Typizität	0,856	0,000*
Holz – Typizität	0,019	0,913
Holz – Karamel	0,525	0,001*
Karamel – Typizität	0,410	0,014*

* Signifikant.

Sie sind geprägt von den Deskriptoren Holz, Nuss, Karamell und Brot. Auf der anderen Seite steht, völlig unabhängig davon, der Deskriptor Birne. Es scheint so, dass reife Weißburgunder wenig durch die Aromastoffe der Birne beschrieben werden. Dazwischen liegt ein Cluster mit den Deskriptoren Gesamtintensität des Aromas, Gesamtpunkte und Typizität. Diese drei Eigenschaften der Weine korrelierten miteinander (Tabelle 5).

Das verwendete Experten-Panel war sich darüber einig, dass die höchst bewerteten Weißburgunder gleichzeitig die typischen Weißburgunder sind. Offensichtlich werden typische österreichische Weißburgunder eher vom Deskriptor Birne (0,514*) und Karamell (0,410*) beschrieben, als von den Deskriptoren Holz (0,019) und Kräuter (0,327). Etwas überraschend ist auch die hohe Korrelation (0,646*) zwischen Birne und Qualität, was sich am ersten Blick nicht durch die Abbildung 5 erklären lässt.

Im nächsten Schritt (Abb. 6) wurden die Störgrößen (Ethyldecanoat, Isoamylactanoat, Ethylactanoat und Ethylhexanoat) und zusätzlich die starke Gewichtung von Isoamylacetat aus dem System entfernt und die "birnenspezifische Odour Activity Value" neu berechnet (System 2). Der Durchschnittswert für österreichischen Weißburgunder lag danach bei einer "birnenspezifischen Odour Activity Value" im engeren Sinne (System 2) bei 10,58 (2,16 – 19,91).

Die Pearson-Korrelationsanalyse (Tabelle 6) ergab eine mittlere signifikante Korrelation zwischen der deskriptiven Birne und der "birnenspezifischen Odour Activity Value" (System 2). Diese Korrelation spiegelte sich aber nicht mit den Deskriptoren Typizität und Qualität. Das System

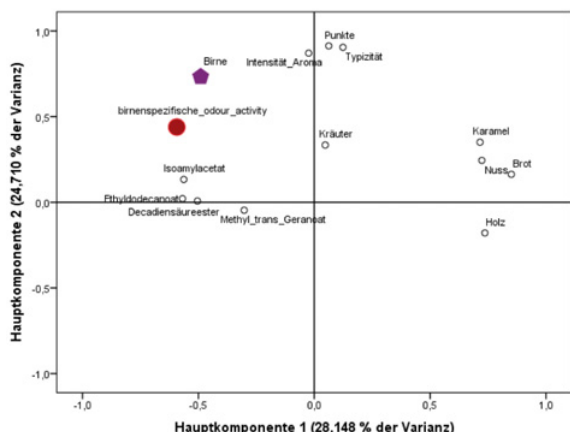


Abbildung 6. Hauptkomponentenanalyse nach Eliminierung der Störgrößen- System 2.

Tabelle 6. Pearson-Korrelationsdaten im System 2.

Wechselwirkung	Pearson Korrelationsfaktor	Signifikanz
Birne – Birnen	0,491	0,003*
Odour Activity		
Birnen Odour	0,213	0,219
Activity – Typizität		
Birnen Odour	0,237	0,171
Activity – Qualität		
Birne – Typizität	0,514	0,002*
Birne – Qualität	0,646	0,000*
Decadiensäureester – Birne	0,055	0,752
Ethyldodecanoat – Birne	0,106	0,543
Isoamylacetat – Birne	0,178	0,307
Methyl-trans-Geranoat – Birne	0,130	0,457

* Signifikant.

2 – eine Wechselwirkung zwischen den Aromastoffen Isoamylacetat, Ethyldodecanoat, Decadiensäureester und Methyl-trans-Geranoat - konnte in eingeschränktem Maße zur Beschreibung der Birnenaromatik der in dieser Studie untersuchten Weine beitragen.

Keine der Reinstoffe alleine ergab eine Korrelation zur empfundenen Birnenaromatik – nur im System miteinander funktionierte es. Interessant ist die Tatsache, dass die Konzentrationen von den Decadiensäureestern, Ethyldodecanoat und Methyl-trans-Geranoat in den analysierten Weinen unter der Wahrnehmungsschwelle lagen, dies könnte eventuell ein weiteres Indiz dafür sein, dass auch Aromastoffe unter der Wahrnehmungsschwelle, das Empfinden beeinflussen können [40,43].

3.6. Einfluss der Birnenaromatik auf die Qualität und die Typizität

Die Korrelationsanalyse der empfundenen Birnenaromatik mit der Typizität und Qualität hat eine signifikant-mittelhohe Korrelation ergeben (Tabellen 5 und 6). Die Abbildungen 7 bis 9 zeigen, dass eine Clusterung nach Qualität und Typizität möglich und eine Clusterung nach Intensität der empfundenen Birnenaromatik angedeutet ist. Sie zeigt aber auch, dass eine signifikant höhere Birnenaromatik nicht automatisch eine ausgezeichnete Gesamtbewertung bedeutet und umgekehrt.

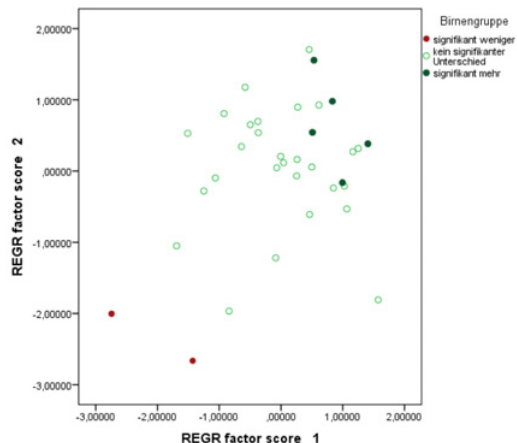


Abbildung 7. Scoreplot nach Birnengruppen (System 2).

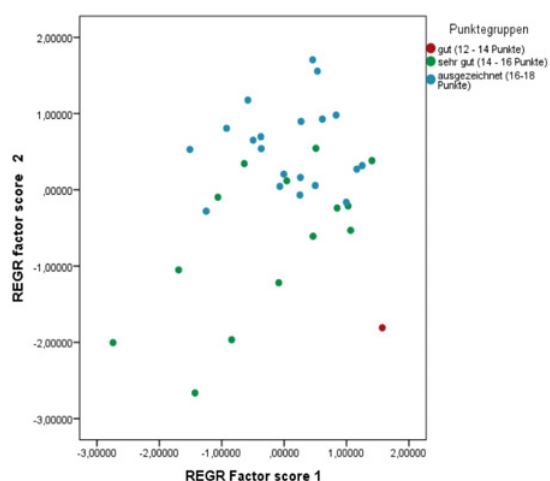


Abbildung 8. Scoreplot nach Gesamtbewertung (System 2).

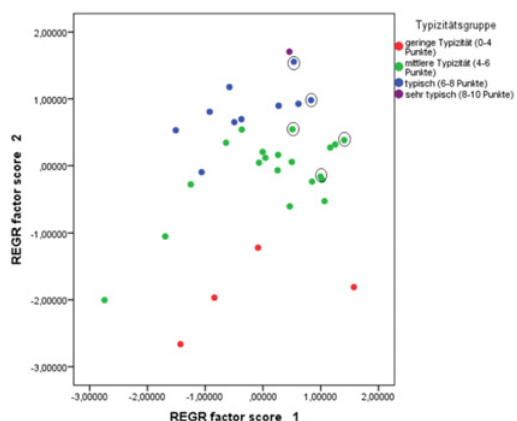


Abbildung 9. Scoreplot nach Typizität (System 2).

Der Deskriptor Typizität ist in diesem Fall gleich zu verstehen wie die Qualität. Das heißt, die Birnenaromatik beeinflusst die Typizität (0,514*) in gewissen Maße, aber es bedeutet nicht, dass Weine mit besonders hoher Typizität auch die höchste Birnenaromatik aufweisen.

Literatur

[1] F. Regner, K. Hanak, C. Eisenheld, *Verzeichnis der österreichischen Rebsorten und deren Klone*, 71–72 (2015)

- [2] J. Robinson, J. Harding, J. Jouillamoz, *Wine Grapes*, 806–821 (2012)
- [3] Statistik Austria, *Weingartengrunderhebung* (1999)
- [4] D. Ehrlich, S. Braun. *Das Rebsorten ABC – Reben und ihre Weine* (2005)
- [5] Statistik Austria, *Weingartengrunderhebung* (2015)
- [6] Deutsches Weininstitut, *Deutscher Wein: Statistik 2015/2016* (2017)
- [7] H.R. Schultz, M. Stoll, *Deutsches Weinbaujahrbuch* (2016)
- [8] J. Schmid, F. Manty, B. Linder, R. Ries, E. Rühl, H. Konrad, E. Schönhals, E. Bleser, K. Schaller *Geisenheimer Rebsorten und Klone* (2009)
- [9] G. Styger, B. Prior, F. Bauer, *J Ind Microbiol Biotchnol* **38**, 1145–1159 (2011)
- [10] R. Woller, G. Würdig, *Handbuch der Lebensmitteltechnologie - Chemie des Weines* (1989)
- [11] A. Rapp, H. Mandery, *Experientia* **8** (1986)
- [12] L. Jakob, *Lexikon der Önologie – Kellerwirtschaft, Weinchemie, Weinrecht* (2012)
- [13] G. Antalík, M. C. Perello, G. de Revel, *Food Chem* **121**, 1236–1245 (2010)
- [14] M.G. Álvarez, C. G. Barreiro, B. Cancho-Grande, J. Simal-Gándara, *Food Chem* **129**, 890–898 (2011)
- [15] J. Lozano, J.P. Santos, P. José, M. Aleixandre, I. Sayago, J. Gutiérrez, M.C. Horrillo, *IEEE Sensors J.* **6**, 173–178 (2006)
- [16] E. Mehinagic, G. Royer, R. Symoneaux, F. Jourjon, C. Prost, *J Agric Food Chem* **54**, 2678–87 (2006)
- [17] C. A. de March, S. E. Ryu, G. Sicard, C. Moon, J. Golebiowski, *Flavour Frag J* **30**, 342–361 (2015)
- [18] W.G. Jennings, *J Food Sci* **26**, 564–568 (1961)
- [19] P. Schreier, J.H. Paroschy. *Can Insi Food Sci Technol* **14**, 112–118 (1981)
- [20] M. Gössinger, H. Sämann, R., Baumann, W. Patzl, K. Vogl, *Mitt Klosterneuburg* **53**, 184–194 (2003)
- [21] L. Adam, N. Christoph, G. Versini, *Kleinbrennerei* **47**, 188–199 (1995)
- [22] G. Burdock, *Handbook of Flavor Ingredients* (2009)
- [23] Nist, *2,4-decadienoic acid, ethylester (E,Z)* (2016)
- [24] W. Brandes, M. Karner, R. Eder, *Mitt Klosterneuburg* **57**, 63–82 (2007)
- [25] W. Brandes, M. Karner, R. Eder, *Mitt Klosterneuburg* **53**, 103–112 (2003)
- [26] M. Czerny, Ma. Christlbauer, Mo. Christlbauer, A. Fischer, M. Granvogel, M. Hammer, C. Hartl, N.M. Hernandez, P. Schieberle, *Eur Food Res Technol* **228**, 265–273 (2008)
- [27] M. Kolb, A. Bahr, S. Hippich, W. Schulz *Hydrochimica et Hydrobiologica* **21**, 308–311 (1993)
- [28] Arbeitsausschuss chemische DIN, *DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze: Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung* (1994)
- [29] H.T. Lawless, H. Heymann. *Sensory Evaluation of Food* (2010)
- [30] H.T. Lawless, *Laboratory Exercises for Sensory Evaluation* (2013)
- [31] R. Lopez, M. Aznar, J. Cacho, V. Ferreira, *J Chromatogr A* **966**, 167–177 (2002)
- [32] S. J. Pérez-Olivero, M. L. Pérez-Pont, J. E. Conde, and J. P. Pérez-Trujillo, *J Analytical Methods in Chemistry*, 1–10 (2014)
- [33] C.H. Xu, G.S. Chen, Z.H. Xiong, Y.X. Fan, X.C. Wang, Y. Liu, *Trends Anal Chem* **80**, 12–29 (2016)
- [34] M.A. Pozo-Bayón, E. Pueyo, P.J. Martín-Álvarez, M.C. Polo, *J Chromatogr A* **922**, 267–275 (2012)
- [35] X. Yang, T. Peppard, *J. Agric. Food Chem.* **42**, 1925 (1994)
- [36] R.R. Villamor, C.F. Ross, *Annu Rev Food Sci Technol* **4**, 1–20 (2013)
- [37] C. Ortega, R. Lopez, J. Cacho, V. Ferreira, *J Chromatogr A* **923**, 205–214 (2001)
- [38] G. Versini, A. Rapp, A. Dalla Serra, U. Pichler, M. Ramponi, (1994). *Vitis* **33**, 139–142 (1994)
- [39] I. L. Francis, J. L. Newton, *Aust J Grape Wine Research* **11**, 114–126 (2005)
- [40] Ferreira, V., & Cacho, J. *Identification of impact odorants of wines*. In M. Victoria Moreno-Arribas, M. Carmen Polo (Eds.), *Wine chemistry and biochemistry*, 393–415 (2009)
- [41] L. Fariña, V. Villar, G. Ares, F. Carrau, E. Dellacass, E. Eduardo, *Food Research International* **69**, 244–255 (2015)
- [42] J.A. Pino, S. Tolle, R. Gök, P. Winterhalter, *Food Chemistry* **132**, 1436–1441 (2012)
- [43] A. de-la-Fuente-Blanco, M.P. Sáenz-Navajas, V. Ferreira, *Food Chemistry* **210**, 107–114 (2016)
- [44] Kromidas, Stavros, ed. *Handbuch Validierung in der Analytik* (2011)
- [45] C. Philipp, P. Eder, W. Brandes, E. Patzl-Fischerleitner, R. Eder, *Mitt Klosterneuburg* (to be published)