

Schwarze Johannisbeeren und grüner Paprika im Cabernet?

Durch die Variation von Rebsorte, Herkunft, Alter und weinbaulichen wie kellerwirtschaftlichen Faktoren findet man in Wein eine faszinierende Bouquet-Vielfalt. Die wichtigsten Aromastoffe analytisch zu erkennen ist besonders dann sehr schwierig, wenn es sich um geruchsintensive Substanzen handelt, die nur in äusserst geringen Mengen vorkommen. Schon in den 70er Jahren fand man heraus, dass die Substanz IBMP (2-Isobutyl-3-methoxypyrazin) in Cabernet Sauvignon ab zirka 10 Milliardstel Gramm pro Liter einen Geruch nach grünem Paprika bewirkt. Seit Mitte der 90er Jahre entdeckte man eine Reihe von schwefelhaltigen Aromastoffen (Mercaptane), die in ähnlich geringen Mengen für fruchtige Geruchsnuancen nach Cassis, Passionsfrucht oder Grapefruit, aber auch für die Röstaromen verantwortlich sein können.

RAINER AMANN, STAATLICHES WEINBAUINSTITUT FREIBURG

In jeder Frucht, jedem Gewürz und jeder Blume, aber auch in zubereiteten Lebensmitteln wie Kaffee, Braten oder Wein kann man Hunderte von flüchtigen Inhaltsstoffen finden, wenn man genügend empfindlich analysiert. Meistens ist es schwierig, durch Kombination von Sensorik und Analytik die für den Geruch wichtigsten Substanzen zu erkennen. Das liegt daran, dass die Konzentration (also die Menge eines Aromastoffs pro kg oder pro Liter) alleine noch nichts über dessen Bedeutung aussagt. Entscheidend ist das Verhältnis von Konzentration zu Geruchsschwelle, der Aromawert. Substanzen, bei denen der Aromawert am höchsten ist, sind für den Geruch am wichtigsten.

Bei Wein kann man die Geruchsschwelle ermitteln, indem man die Substanz in verschiedenen Konzentrationen einem neutralen Wein zusetzt. In einem bouquetreichen Muskateller liegt sie für die gleiche Substanz deutlich höher (das heisst man müsste mehr zusetzen, um sie wahrzunehmen), weil andere Aromastoffe den Geruch stärker überdecken. In Wasser liegt sie entsprechend niedriger als im Wein. Trotzdem verwendet man in der Sensorik gerne die Ge-

ruchsschwellenwerte in Wasser, weil das Medium exakter definiert ist. Ausserdem findet man die Wasser-Schwellenwerte von Substanzen oft in der Literatur.

Manchmal ist der Geruch eines Lebensmittels stark von einer einzigen Substanz geprägt. Allein diese Substanz in Wasser gelöst reicht in solchen Fällen aus, um das Lebensmittel zu erkennen. Dazu gehören zum Beispiel Zimt (prägender Aromastoff: Zimtaldehyd), Vanille (Vanillin), Bittermandel/Marzipan/Amaretto (Benzaldehyd), Gewürznelke (Eugenol) oder grüner Paprika (2-Isobutyl-3-methoxypyrazin). Dass auch in solchen Fällen weitere Aromastoffe am Geruch beteiligt sind, kennt man aus dem Alltag am besten von der Vanille. Vanillezucker, der nur reines Vanillin enthält, riecht weniger gut als eine Vanilleschote.

In der Praxis gelingt es aber aus mehreren Gründen häufig nicht, die wichtigsten Aromastoffe zu ermitteln. Zunächst ist es viel einfacher, in einem Lebensmittel hunderte Komponenten zu identifizieren, als ihre genaue Konzentration zu bestimmen. Ein noch grösseres Problem ist oft, dass man zwar viele Stoffe identifiziert hat, aber einen oder mehrere ganz wichtige noch gar nicht kennt. Das passiert besonders dann, wenn geringe Mengen von sehr geruchsintensiven Substanzen den Duft entscheidend mitprägen, wie es bei vielen Weinen der Fall ist.

Woher kommen die Aromastoffe des Weins?

Man kann die Aromastoffe des Weins nach der Zugehörigkeit zu verschiedenen chemischen Substanzklassen oder nach ihrer Herkunft ordnen. Bei der Einteilung nach Herkunft werden oft vier Gruppen unterschieden:

- traubeneigene Aromastoffe
- Aromastoffe aus der Traubenverarbeitung (Pressen, Einmischen etc.)
- Gäraromen
- Lageraromen

Sehr geruchsintensive schwefelhaltige Aromastoffe der Passionsfrucht sind nach neueren Untersuchungen vermutlich auch für das Bouquet mancher Weine von Bedeutung. (Foto: Fritz Fankhauser, FAW)



Für viele Aromastoffe ist die Zuordnung zu einer dieser vier Gruppen eindeutig. Fruchtig riechende Ester der Essigsäure mit verschiedenen Alkoholen entstehen bei der Gärung und nehmen während der Lagerung ab. Sie gehören also zu den Gäraromen. Aromastoffe, die aus Holzfässern (insbesondere aus neuen Barriques) herausgelöst werden, sind Lageraromen. Dazu gehören zum Beispiel das Eichenlacton (Geruchseindruck: Kokos), Vanillin und Eugenol. Häufig ist jedoch keine so eindeutige Zuordnung möglich. So entstehen bei der Gärung aus Ethanol und verschiedenen Säuren Ethylester. Der Gehalt vieler Ethylester nimmt bei der Weinalterung oft stark zu, sodass sie gleichzeitig zu den Gär- und zu den Lageraromen gerechnet werden können.

Noch wesentlich komplizierter ist die Situation bei einem Grossteil der Aromastoffe, die zum Sortentyp beitragen. Hierzu gehört zum Beispiel das blumige, an Maiglöckchen erinnernde Linalool. In Trauben von Muskatsorten liegt Linalool bereits in freier Form vor und prägt neben weiteren Substanzen aus der Gruppe der Terpene das Traubenbouquet. Zum Teil wird das Linalool aber auch erst während der Gärung und der Weinlagerung aus geruchlosen Vorstufen freigesetzt, sodass sein Gehalt vom Most zum Wein zunimmt. Im Lauf der Weinalterung entstehen dann aus Linalool das würzige Terpeneol und der Linaloolgehalt nimmt dadurch wieder ab. Das für den Petrolton von altem Riesling verantwortliche TDN (1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin), das auch zu den Terpenen gehört, ist eindeutig den Lageraromen zuzuordnen, weil es in jungen Weinen nicht in geruchlich relevanten Mengen vorkommt. Trotzdem ist sein Gehalt ganz wesentlich durch die Rebsorte bestimmt.

Wonach riecht ein Wein?

Der Sensoriker beantwortet die Frage, wonach ein bestimmter Wein riecht, indem er beschreibt, welche Gerüche von Gewürzen, Blumen, Früchten oder ganz anderen Dingen (Leder, Pferdeschweiss, Teer) er darin wiederfindet. Der Analytiker will zusätzlich wissen, warum zum Beispiel der eine Wein nach grünem Paprika und der andere nach schwarzer Johannisbeere riecht, also welche chemischen Substanzen den Geruch bewirken.

Hohe Traubenqualität ist eine wichtige Voraussetzung für ein gutes Weinbouquet. Trotzdem spielen die in der Traube bereits frei (d.h. riechbar) vorhandenen Aromastoffe häufig keine grosse Rolle für das Bouquet des Weins. Auch die vegetativen Aromen aus der Traubenverarbeitung, die wesentlich zum Mostgeruch beitragen, sind für das Weinbouquet von geringer Bedeutung. Wichtiger sind meistens die Gäraromen sowie sortenspezifische Aromastoffe, die in der Traube noch in gebundener, geruchlich nicht wahrnehmbarer Form vorliegen und erst bei der Weinbereitung freigesetzt werden. Sowohl die Veränderung der Gäraromen als auch die Freisetzung und Umwandlung von Traubenaromen trägt zur Änderung des Weinbouquets im Lauf der Reifung bei. Bei vielen Sorten sind die Kenntnisse über sortenspezifische Aromastoffe noch gering oder ganz unerforscht. Dies trifft auf die wichtigsten Schweizer Sorten Chasselas, Pinot noir und Gamay zu.

In der Tabelle sind einige Aromastoffe aufgelistet, die im Wein eine wichtige Rolle spielen. Die Liste zeigt, dass die Geruchsschwellenwerte von Milligramm pro Liter (mg/L) über Mikrogramm (1 Mikro-

Geruchsschwellenwerte von Aromastoffen des Weins.

Substanz	Geruchsbeschreibung	Medium zur Ermittlung der Geruchsschwelle	Geruchsschwelle (Milligramm/L)
Benzaldehyd	Marzipan, Bittermandel	Weisswein	3
Isoamylacetat (= Essigsäureisoamylester)	Eisbonbon (Komponente des Kaltgäraromas)	Weisswein	1
4-Vinylguajacol	blumig, Gewürznelke (Komponente des Gewürztraminer-Bouquets)	Wasser Wein	0,03 0,4
Vanillin	Vanille (Komponente des Barrique-Bouquets)	Wasser	0,02
Linalool	blumig, Maiglöckchen (Komponente des Muskateller-Bouquets)	Wasser 12% Ethanol	0,006 0,025
TDN (= 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin)	Petrolton von altem Riesling	Wein	0,02
Anthranilsäuremethylester	Orangenblüten, Vitis labrusca Trauben	Wasser	0,003
AAP (= 2-Aminoacetophenon)	Kirschlorbeerblüte, Akazienblüte (an «Untypischer Alterungsnote» beteiligt)	Wein	0,001
Ethanthiol (= Ethylmercaptan)	fäkalisch, Verwesung (Böckser)	Wasser Wein	0,000'008 0,001
3-Mercaptohexanol	Passionsfrucht, Grapefruit	Wasser 12% Ethanol	0,000'017 0,000'060
TCA (= 2,4,6-Trichloranisol)	muffig (typischer Korkton)	Wein	0,000'010
IBMP (= 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin)	grüne Paprika (Komponente des Cabernet-Bouquets)	Wasser Wein	0,000'002 0,000'010
MMP (= 4-Mercapto-4-methyl-2-pentanon)	schwarze Johannisbeere (Komponente des Scheurebe-Bouquets)	Wasser 12% Ethanol	0,000'000'1 0,000'000'8
Furfurylmercaptan	Röstaroma	12% Ethanol	0,000'000'4
Benzylmercaptan	brenzlich, rauchig, Feuerstein	12% Ethanol	0,000'000'3

gramm = 0,001 mg = 1 millionstel Gramm) bis zu Nanogramm (1 Nanogramm = 1 milliardstel Gramm) pro Liter reichen. Da die Werte aus verschiedenen Quellen stammen, sind die zur Ermittlung der Schwellenwerte verwendeten Medien nicht gleich.

Schon lange ist bekannt, dass sehr geruchsintensive Substanzen für einige Weinfehler wie Kork, Bockser oder Mäuselton verantwortlich sind. So reichen bei den meisten Weinen 4 bis 10 Milliardstel Gramm TCA (2,4,6-Trichloranisol) pro Liter aus, um einen leichten Korkton zu erzeugen. In den letzten Jahren wurde aber immer deutlicher, dass es auch viele geruchsintensive Aromastoffe gibt, die in äusserst geringen Konzentrationen positiv zum Weinbouquet beitragen.

Wie kommt der grüne Paprika in den Cabernet?

Bereits seit dem Jahr 1969 weiß man, dass IBMP (= 2-Isobutyl-3-methoxy-pyrazin) der prägende Aromastoff der grünen Paprikaschote ist. Einige Jahre später wurde die Substanz in Cabernet Sauvignon und in den 80er Jahren auch in Cabernet franc, Merlot und Sauvignon blanc gefunden. IBMP gehört zu den geruchsintensivsten Weinaromastoffen, die man kennt. In Rotwein liegt die Geruchsschwelle bei 10 bis 15 Nanogramm pro Liter. Die Analyse sortenreiner Rotweine ergab, dass der Durchschnittsgehalt bei den Cabernet-Sorten höher liegt als beim Merlot. Entsprechend ist der Geruchseindruck «grüner Paprika» beim Merlot auch seltener wahrnehmbar (de Boubée et al. 2000).

Cabernet Sauvignon, Cabernet franc und Sauvignon blanc sind gleichzeitig die Sorten, bei denen man das MMP (= 4-Mercapto-4-methyl-2-pentanon) als Verursacher des Cassis-Bouquets entdeckte. Tatsächlich kann man von allen drei Sorten Weine finden, die einseitig entweder deutlich nach grünem Paprika oder nach schwarzer Johannisbeere riechen. Beide Aromen können aber auch parallel wahrnehmbar sein. Ebenso gibt es von allen drei Sorten Weine, in denen diese Aromen wegen zu niedrigen Konzentrationen oder durch Einbindung in ein komplexes Gesamtroma gar nicht «herausriechbar» sind.

IBMP, der prägende Aromastoff der grünen Paprika, beeinflusst auch das Aroma vieler Weine. (Foto: Vera Küffer, SZOW)



Aus Baden-Württemberg stammt eine Reihe von Neuzüchtungen, die Cabernet Sauvignon als «Vater» (Weinsberger Sorten) oder «Mutter» (pilzresistente Freiburger Sorten) enthalten. Bei einigen dieser früh reifenden Neulinge findet man häufiger die Geruchs-komponente «grüner Paprika», zum Beispiel beim Cabernet Cubin (Lemberger × Cabernet Sauvignon) oder beim Cabernet Carol (Cabernet Sauvignon × Solaris).

Unklar ist, wie stark die Ausprägung der Komponente «grüner Paprika» sein darf, um von Konsumenten nicht als negativ eingestuft zu werden. Von Fachleuten wird ein sehr ausgeprägter, einseitiger Geruch nach grünem Paprika in der Regel abgelehnt, während eine dezente Note in Kombinationen mit anderen Aromen überwiegend positiv bewertet wird. Die Ablehnung einer starken Ausprägung beruht auch darauf, dass sie für Fachleute ein Hinweis auf unreifes Lesegut ist. Das für den Geruch verantwortliche IBMP liegt im Gegensatz zu vielen anderen für das Sortenbouquet wichtigen Aromastoffen schon in der Traube frei vor. Untersuchungen in Bordeaux zeigten, dass sein Gehalt während der Reifung etwa parallel zum Äpfelsäure-Gehalt abnimmt. Somit ist ungenügende Reife tatsächlich ein wesentlicher Faktor für das Auftreten ausgeprägter Paprika-Noten. Dagegen ist IBMP offenbar nicht an grünen, vegetativen Noten bei Weinen aus unreifem Lesegut anderer Sorten beteiligt.

Neuentdeckungen bei den Weinaromen

Mercaptane sind äusserst übel riechende Schwefelverbindungen. Chemisch sind sie mit dem nach faulen Eiern riechenden Schwefelwasserstoff (H₂S) verwandt. Schon lange ist bekannt, dass Ethylmercaptan an den meisten Bocksern beteiligt ist. Diese Substanz ist in Wein ab etwa einem millionstel Gramm wahrnehmbar und riecht auch in den niedrigsten Konzentrationen sehr unangenehm.

Im Verlauf der letzten zehn Jahre gelang es mit aufwendigen Analysemethoden eine Reihe von anderen Mercaptanen in Wein zu entdecken, die ganz erstaunliche Eigenschaften haben. Als Reinsubstanzen, aber selbst noch, wenn man ein Milligramm in einem Liter Wasser löst, riechen sie äusserst unangenehm. In sehr starker Verdünnung ändert sich der Geruchseindruck aber komplett: Sie riechen dann nach schwarzer Johannisbeere (Cassis), Maracuja (Passionsfrucht), Grapefruit oder Röstkaffee.

Die neuste Entdeckung (Tominaga et al. 2003 a u. b) ist das Benzylmercaptan. Seine Geruchsschwelle in 12% wässrigem Ethanol liegt bei 0,3 Nanogramm pro Liter. In Chardonnay fand man durchschnittlich 30 ng, in Sauvignon blanc oft Mengen um 10 ng, in alten Champagnern teilweise weit über 100 ng. Der Geruch wird von den Autoren mit rauchig beziehungsweise empyreumatisch (brennlich) beschrieben. Ähnliche Geruchsbeschreibungen (z.B. «Feuerstein») findet man gerade bei Sauvignon blanc häufig, daher stammt auch sein anderer Name – Blanc fumé. Die Herkunft der Substanz ist noch unklar.

Besser erforscht ist inzwischen das Furfurylmercaptan. Sein Vorkommen in Wein wurde erstmals vor

drei Jahren beschrieben (Marchand et al. 2000), zuvor war es als wichtigster Bestandteil des Röstaromas von Kaffee bekannt. Die in Wein gefundenen Mengen lagen bisher immer deutlich unter einem millionstel Gramm pro Liter. Trotzdem nimmt man an, dass es wegen der äusserst niedrigen Geruchsschwelle (Tabelle) eine wichtige Rolle bei Röstaromen spielen könnte. Furfurylmercaptan ist kein sortenspezifischer Aromastoff, sondern entsteht bei der Lagerung in Barriques. Aus den Holzfässern wird Furfural herausgelöst und ein Teil des Furfurals wird durch Reaktion mit schwefelhaltigen Weinhaltstoffen zu Furfurylmercaptan umgesetzt (Blanchard et al. 2001).

MMP (4-Mercapto-4-methyl-2-pentanone) wurde als Komponente identifiziert, die in vielen Sauvignon blanc und manchen Cabernet Sauvignon Weinen ein an schwarze Johannisbeeren oder Buchsbaum erinnerndes Bouquet verursacht (Darriet et al. 1995). Guth (1997) fand heraus, dass MMP auch das oft sehr ausgeprägte Cassis-Aroma der Sorte Scheurebe, einer aus Silvaner × Riesling gekreuzten Sorte, verursacht. Anders als bei der Paprikanote sind für den Cassis-Ton in Frucht und Wein verschiedene Substanzen verantwortlich. MMP konnte zwar im Buchsbaum, aber nicht in der schwarzen Johannisbeere nachgewiesen werden. Bei ihr ist ein dem MMP chemisch eng verwandtes Mercaptan (4-Methoxy-2-mercapto-2-methylbutan) der wichtigste Aromastoff.

3-Mercaptohexanol (Geruch nach Passionsfrucht + Grapefruit) und dessen Essigsäureester 3-Mercaptohexylacetat (Passionsfrucht + schwarze Johannisbeere) konnten ebenfalls in vielen Weinen nachgewiesen werden (Bouchilloux et al. 1998). Beide Aromastoffe waren auch zuvor als geruchsprägende Komponenten der Passionsfrucht bekannt. Besonders hohe Gehalte an Mercaptohexanol fand man in elsässischen Gewürztraminern (bis zu drei Mikrogramm/L).

Die drei genannten Mercaptane mit fruchtigem Aroma kommen bereits in der Traube vor. Dort sind sie an die Aminosäure Cystein geknüpft und werden erst während der Gärung aus diesen geruchlosen Verbindungen frei gesetzt. Klare Vorstellungen darüber, wie der Gehalt durch weinbauliche Faktoren (z.B. Traubenreife) beeinflusst wird, bestehen bisher nicht. Sicher wird man in den nächsten Jahren noch viel Neues über die bereits entdeckten und vielleicht auch über in Wein bisher noch nicht nachgewiesene Mercaptane erfahren.



Literatur

Blanchard L., Tominaga T. und Dubourdiu D.: Formation of Furfurylthiol Exhibiting a Strong Coffee Aroma during Oak Barrel Fermentation from Furfural Released by Toasted Staves, J. Agric. Food Chem., 49, 4833–4835, 2001.

de Boubée D.R., van Leeuwen C. und Dubourdiu D.: Organoleptic Impact of 2-Methoxy-3-isobutylpyrazine on Red Bordeaux and Loire Wines. Effect of Environmental Conditions on Concentrations in Grapes during Ripening, J. Agric. Food Chem., 48, 4830–4834, 2000.

Bouchilloux P., Darriet P., Henry R., Lavigne-Cruége V. und Dubourdiu D.: Identification of Volatile and Powerful Odorous Thiols in Bordeaux Red Wine Varieties, J. Agric. Food Chem., 46, 3095–3099, 1998.

Darriet P., Tominaga T., Lavigne-Cruége V., Henry D. und Dubourdiu D.: Identification of a powerful aromatic component of Vitis vinifera var. Sauvignon wines, 4-mercapto-4-methylpentan-2-one, Flavour Fragrance J., 10, 385–392, 1995.

Guth H.: Quantitation and Sensory Studies of Character Impact Odorants of Different White Wine Varieties, J. Agric. Food Chem., 45, 3027–3032, 1997.

Marchand S., de Revel G. und Bertrand A.: Approaches to Wine Aroma: Release of Aroma Compounds from Reactions between Cysteine and Carbonyl Compounds in Wine, J. Agric. Food Chem., 48, 4890–4895, 2000.

Tominaga T., Guimbertau G. und Dubourdiu D.: Role of Certain Volatile Thiols in the Bouquet of Aged Champagne Wines, J. Agric. Food Chem., 51, 1016–1020, 2003.

Tominaga T., Guimbertau G. und Dubourdiu D.: Contribution of Benzenemethanethiol to Smoky Aroma of Certain Vitis vinifera L. Wines, J. Agric. Food Chem. 51, 1373–1376, 2003.

Weitere Literaturangaben sind beim Autor (rainer.amann@wbi.bwl.de) erhältlich.

Auch Cassis-Aromen kommen im Wein vor. (Foto: Jacob Rüegg, FAW)

RÉSUMÉ

Du cassis et du poivron vert dans le Cabernet?

Les cépages et les origines variables, les influences dues à la durée du stockage, aux différentes techniques de culture et de vinification confèrent au vin des bouquets d'une diversité fascinante. Bien que chaque vin contienne des centaines de composants volatils, on suppose qu'une poignée à peine détermine l'empreinte gustative du vin et que les autres contribuent simplement à l'arrondir. Le dépistage des substances aromatiques s'avère particulièrement difficile lorsqu'il s'agit de substances d'une odeur intense et qui ne sont présentes qu'en quantités infimes. Dès les années 70, on découvrit à Bordeaux que la substance MPIB (= méthoxy-3-pyrazine-2-isobutyle) provoquait dans le Cabernet Sauvignon une odeur de poivron vert en concentrations à partir d'environ dix milliardièmes de gramme par litre. Et c'est encore à Bordeaux que l'on décela vers le milieu des années 90 une série de substances aromatiques sulfureuses (mercaptan) dont des quantités tout aussi infimes suffisaient à créer des nuances olfactives fruitées de cassis, maracuja ou grapefruit, ainsi que des arômes de torréfaction.