

DAS POTENTIAL ÖSTERREICHISCHER WEINE ZUR BILDUNG DER PETROLNOTE

CHRISTIAN PHILIPP¹, RECEP GÖK², SEZER SARI¹, FERDINAND REGNER¹, REINHARD EDER¹
und PETER WINTERHALTER²

¹HBLA und BA für Wein- und Obstbau, Abteilung Chemie
A- 3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74

²Technische Universität Braunschweig, Institut für Lebensmittelchemie
D-38106 Braunschweig, Schleinitzstraße 20
E-Mail: p.winterhalter@tu-braunschweig.de

Durch den Klimawandel sind die typisch-österreichischen fruchtbetonten Weiß- und Rotweine gefährdet. Nicht nur höhere Alkohol- und niedrigere Säuregehalte, sondern auch Veränderungen des Aromas sind zu erwarten. Eine Leitsubstanz von gereiften Weinen der Sorte 'Rheinriesling', 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN) verursacht in höheren Konzentrationen die Petrolnote und steht unter anderem auch im Zusammenhang mit der Klimaerwärmung. Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde eine am Institut für Lebensmittelchemie der TU Braunschweig in Deutschland entwickelte akkurate und robuste gaschromatographische Methode auf Basis eines Stabilisotopen-Verdünnungs-Assays (SIDA) zur Quantifizierung von TDN und den biogenetisch eng verwandten Vitispiran-Isomeren angewendet. Zur Evaluierung des Potential zur Bildung der Petrolnote wurden 102 österreichische Rheinriesling-Weine der Jahrgänge 1976 bis 2015 analytisch und sensorisch begutachtet. Dabei wurde festgestellt, dass die Petrolnote in österreichischen Rheinriesling-Weinen häufig auftritt und dass bereits nach zwei bis vier Jahren Lagerung in der Regel die Wahrnehmungsschwelle überschritten ist. Ein weiteres Ziel war ein Sortenvergleich zur Klärung der Frage, ob auch andere österreichische Paradesorten und Neuzüchtungen das Potential zur Bildung der Petrolnote haben. Dabei wurden 218 Weine auf den Gehalt von freiem und gesamtem TDN sowie freiem und gesamtem Vitispiran gemessen. Es hat sich gezeigt, dass die Neuzüchtung und Rheinriesling-Kreuzung 'Donauriesling' ebenfalls ein hohes Potential zur TDN-Bildung hat, aber auch Weine der Sorte 'Grüner Veltliner' unter Umständen eine Petrolnote entwickeln können. Interessanterweise hat sich gezeigt, dass auch die Sorte 'Blaufränkisch' vor allem in Bezug auf die hohen Konzentrationen an freien und gebundenen Vitispirane sowie gebundenem TDN auffällig war.

Schlagwörter: 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN), Vitispiran, 'Rheinriesling', 'Grüner Veltliner', 'Blaufränkisch', 'Donauriesling', SIDA/HS-SPME-GC-MS

The potential of Austrian wines for the formation of the petrol note (kerosene off-flavor). The typical Austrian fruity white and red wines are endangered by climate change. Not only higher alcohol contents and lower acidity but also changes in the aroma composition are expected. An indicator substance of aged wines of the variety 'Rheinriesling', 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (TDN), causes the petrol-note (or kerosene off-flavor) in higher concentrations and is related to global warming. Within the scope of this study, an accurate and robust gas chromatographic method based on a stable isotope dilution assay for the quantification of TDN and the biogenetically related isomeric vitispiranes, which was developed at the Institute of Food Chemistry at the TU Braunschweig in Germany was applied. 102 Austrian Rheinriesling wines of the vintages 1976 to 2015 were analytically and sensorily examined to evaluate the potential for the formation of the petrol-note. It was found that the petrol-note in Austrian Rheinriesling wines occurs frequently and that the perception threshold is usually exceeded after only two to four years of storage. A further aim was to compare varieties in order to clarify whether other Austrian varieties and new breedings also have the potential to develop the petrol note. In the course of this study, 218 wines were measured for the content of free and total TDN as well as free and total vitispiranes. It has been shown that the new Rheinriesling descendant 'Donauriesling' also has a high potential for the formation of petrol-note, but also wines of the variety 'Grüner Veltliner' can develop a petrol-note under certain conditions. Interestingly, it was found that the variety 'Blaufränkisch' was particularly noticeable with regard to the high concentrations of free and total vitispiranes and total TDN.

Keywords: 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (TDN); vitispirane, 'Rheinriesling', 'Grüner Veltliner', 'Blaufränkisch', 'Donauriesling', SIDA/HS-SPME-GC-MS

Die österreichische Weinbranche ist international bekannt für ihre fruchtbetonten Weißweine der Sorten 'Grüner Veltliner', 'Rheinriesling', 'Welschriesling', 'Chardonnay', 'Weißburgunder' und 'Sauvignon blanc' sowie für ihre Rotweine aus den Sorten 'Zweigelt' und 'Blafränkisch' (ÖSTERREICH WEIN, 2020). Durch die globale Klimaerwärmung ist die Produktion dieser typisch österreichischen Weine in Zukunft gefährdet. Neben höheren Alkoholgehalten und niedrigeren Säuregehalten führen auch Veränderungen in der Aromazusammensetzung der Weine zu einer veränderten Stilistik (EDER, 2019a und 2019b). Vor allem die Sorte 'Rheinriesling' ist aufgrund der Petrolnoten-Problematik durch den Klimawandel stark betroffen (GÖK, 2015; HIXSON et al., 2018; ZIEGLER et al., 2020). Die Sorte 'Rheinriesling' wird in Österreich auf etwa 2000 ha kultiviert, ist im Donauraum in Niederösterreich stark verbreitet, kommt jedoch in fast allen Weinbaugebieten Österreichs vor (ÖSTERREICH WEIN, 2020). Der Sortencharakter von Weinen der Sorte 'Rheinriesling' (in der Folge 'RR'), hängt von einer Reihe flüchtiger Verbindungen ab, darunter Monoterpenen und C₁₃-Norisoprenoiden. Einer der wichtigsten Aromastoffe für RR, 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN; Abb. 1A), ist ein C₁₃-Norisoprenoid mit einem "petrolähnlichen" Geruch. Die Verbindung wurde erstmals von SIMPSON (1978a und 1978b) als verantwortlich für die Petrolnote in gealterten RR-Weinen identifiziert. SACKS et al. (2012) berichten von höheren Konzentrationen an freiem TDN in RR gegenüber 'Cabernet franc', 'Chardonnay', 'Cabernet Sauvignon', 'Gewürztraminer', 'Grauburgunder', 'Blauburgunder' und 'Sauvignon blanc'. Die Gründe für das Auftreten von TDN in höheren Konzentrationen insbesondere bei RR-Weinen sind noch nicht vollständig geklärt. TDN fehlt in Trauben und Jungweinen und nimmt während der Gärung sowie während der Alterung des Weins stetig in seiner Konzentration zu, vorwiegend durch Hydrolyse und Umlagerung säurelabiler glykosidischer Carotinoid-Metabolite (WINTERHALTER, 1991; WINTERHALTER und GÖK, 2013; GÖK et al.,

2019). Ein Zusammenhang zwischen Klimaerwärmung und höheren Gehalten an Gesamt-TDN wurde festgestellt. Die Anfälligkeit der RR-Produktion für die Petrolnote nimmt daher zu (WINTERHALTER und GÖK, 2013; MARAIS, 2001; GÖK, 2015).

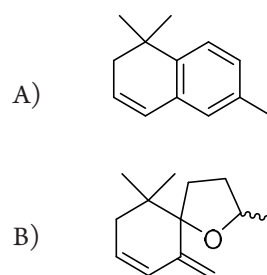


Abb. 1: Strukturformel
A) 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN);
B) Isomere Vitispirane

Der Geruchsschwellenwert für TDN in Wein wurde im Bereich von 20,0 µg/l angegeben (SIMPSON, 1978a und 1978b). Dabei kam die Methode von MEILGAARD (1975) zum Einsatz. Allerdings gab es in jüngster Vergangenheit eine Reihe von wissenschaftlichen Studien, die sich mit der genauen Bestimmung des Grenzwertes beschäftigten. Die Schwellenwerte werden zum Teil kontrovers diskutiert. Der Einfluss der Matrix (unter anderem Alkoholgehalt, Alter des Weines, Schwefelgehalt etc.) ist gravierend (ZIEGLER et al., 2019; TARASOV et al., 2020). Der Tabelle 1 ist ein Überblick über die verschiedenen Schwellenwerte zu entnehmen. Dabei wird zwischen der Wahrnehmungsschwelle (die Konzentration, ab der sich der Wein gegenüber einem nicht aufgestockten Wein verändert), Geruchsschwelle (die Konzentration, ab der der Deskriptor Petrol wahrgenommen wird) und Ablehnungsgrenze (die Konzentration, ab der man den Wein als fehlerhaft bezeichnet; auch Konsumentenakzeptanzschwelle genannt) unterschieden.

Tab. 1: Literaturüberblick über kontrovers diskutierte Schwellenwerte von TDN

Schwellenwert ($\mu\text{g/l}$)/Infos	Methode	Matrix	T ($^{\circ}\text{C}$)	Panel/Referenz
2^a	3-AFC Test	Modellwein; Chardonnay	k. A.	<u>trainiert</u> SACKS et al. (2012)
20,6a (Jahrgang 2010, NZ) 18,2a (Jahrgang 2011, USA)	3-AFC Test	RR 1 Jahr alt	23	<u>Konsumenten</u> ROSS et al. (2014)
3,1^a	3-AFC Test	RR 1 Jahr alt Ernte 2015	15	<u>trainiertes Panel</u> ZIEGLER et al. (2019)
14,7^a	3-AFC Test	RR Ernte 2015 1 Jahr alt	15	<u>Konsumenten</u> ZIEGLER et al. (2019)
3^a (10 mg freies SO_2) 4^a (40 mg freies SO_2)	Fragebogen und 3-AFC Test	junger RR	22	<u>untrainiertes Panel</u> TARASOV et al. 2020
20^b	k.A.	RR	k.A.	<u>k. A.</u> SIMPSON (1978)
11^b (10 mg freies SO_2) 12^b (40 mg freies SO_2)	Fragebogen und 3-AFC Test	junger RR	22	<u>untrainiertes Panel</u> TARASOV et al. (2020)
157^c (Jahrgang 2010, NZ) 82,4^c (Jahrgang 2011, USA)	Präferenztest	RR 1 Jahr alt	23	<u>Konsumenten</u> ROSS et al. 2014
60^c (1 Jahr alt, DE) 91^c (8 Jahr alt DE)	Präferenztest	RR 1 Jahr alt	23	<u>Konsumenten</u> ZIEGLER et al. (2019)
71^d (10 mg freies SO_2) 79^d (40 mg freies SO_2)	Fragebogen und 3-AFC Test	junger RR	22	<u>untrainiertes Panel</u> TARASOV et al. (2020)

^aWahrnehmungsschwelle; ^bGeruchsschwelle; ^cKonsumentenakzeptanzschwelle; ^dAblehnungsgrenze

NZ: Neuseeland; USA: Vereinigte Staaten; DE: Deutschland

k.A.: keine Angabe

Vitispiran (Abb. 1B), ein weiteres C13-Norisoprenoid, steht ebenfalls im Mittelpunkt der vorliegenden Studie. Die Geruchsschwelle der isomeren Vitispirane wurde von SIMPSON (1978b) mit 800,0 µg/l bestimmt. ZIEGLER (2019) bestimmte die Wahrnehmungsschwelle von Vitispiranen in RR-Wein bei 101,0 µg/l. TDN und Vitispirane sind biogenetisch eng verwandt. Durch Reduktion einer gemeinsamen Vorstufe entsteht Vitispiran. Es wird in der Literatur davon ausgegangen, dass durch die Reduktion mittels Hefen der Gehalt an potentiell TDN in Weinen gesenkt werden kann. Ein Teil der internationalen Forschung beschäftigt sich mit dieser Thematik (HERION et al., 1993; WINTERHALTER und GÖK, 2013; GÖK, 2015; GÖK et al., 2019). Während andere Autoren (MARAIS et al., 1992; SPONHOLZ und HÜHN, 1997; MILO und BLANK, 1998; FERREIRA et al., 2004; RUDY und SCHOLTEN, 2007; BINDON et al., 2007; LINSENMEIER et al., 2007; UGLIANO und MOIO, 2008; VINHOLES et al., 2009; CRUPI et al., 2010; KWASNIESKI et al., 2010; SACKS et al., 2012; MEYERS et al., 2013; ROSS et al., 2014; GREBNEVA et al., 2019.) TDN mit herkömmlichen gaschromatographischen Methoden ohne isotopenmarkierten internen Standard quantifizierten, konnten GÖK et al. (2019) eine robuste Stabilisotopen-Verdünnungs-Assay (SIDA)-Methodik entwickeln und die dafür notwendigen Standards und deuterierten Standards synthetisieren. Im Zuge dieser vorliegenden wissenschaftlichen Studie wurde die Methode nach GÖK et al. (2019) an der HBLA und BA für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg etabliert und validiert. Ziel dieser Arbeit war eine analytische und sensorische „Ist-Stand-Erhebung“ der Petrolnoten-Problematik für österreichische RR-Weine und ein Sortenvergleich zur Abschätzung der Anfälligkeit anderer österreichischer roter und weißer Sorten sowie diverser Neuzüchtungen.

MATERIAL UND METHODEN

Um die unterschiedlichen Ziele dieser Arbeit zu adressieren, wurden verschiedene Versuche durchgeführt: Zunächst wurde die SIDA/HS-SPME-GC-SIM-MS-Methode (englisch: Stable Isotope Dilution Assay / Head Space Solid Phase Micro Extraction Gas Chromatography Single Ion Mass Spectroscopy) zur Analyse von TDN und Vitispiranen etabliert und validiert. Danach wurden als zusätzlicher Validierungsschritt Proben (N = 25) sowohl in Österreich als auch in Deutschland analysiert. Die Konzentrationen von freiem TDN in österreichischen Weinen der Sorte 'RR' unterschiedlicher Jahrgänge werden anschließend mit den in der Fachliteratur kontrovers diskutierten Wahrnehmungsschwellen diskutiert. Diese Weine wurden im Anschluss sensorisch beurteilt. In einem weiteren Experiment erfolgte die Bestimmung von freiem und gesamtem TDN sowie der Vitispiran-Konzentrationen in Weinen verschiedener Rebsorten und Jahrgänge in Vergleich mit Weinen der Sorte 'RR'.

WEINE

Für die verschiedenen Versuche wurden in Summe 320 österreichische Weine unterschiedlicher Jahrgänge, Herkünfte und Rebsorten analysiert. Für die Validierung wurde ein RR-Wein aus Klosterneuburg des Jahrgangs 2015 verwendet. Für den Methodenvergleich wurden in Summe 25 RR-Weine der Jahrgänge 2010 bis 2015 verglichen, und für die Evaluierung, in welchem Ausmaß Petrolnoten in Österreich vorkommen, wurden in Summe 102 österreichische RR-Weine der Jahrgänge 1976 bis 2015 auf freie TDN-Konzentrationen analysiert und sensorisch beurteilt (Tab. 2).

Tab. 2: Verwendete RR-Weine für die Bestimmung der freien TDN-Konzentrationen und sensorische Beurteilung der Weine

Jahrgang	Kamptal	Kremstal	Wachau	Wagram	Traisental	Weinviertel	Summe
1976				1			1
1981				1			1
1984					1		1
1986					1		1
1988				1			1
1993				1	1		2
1996	1						1
1999				1			1
2000	1	1	1				3
2001				1			1
2002	1	1	1				3
2003	1	1	1	1			4
2004		1	1	1			3
2005	1	1	3	1			6
2006	1		1	2	1		5
2007	2	1		2	1		6
2008	2	1	2	2	1		8
2009	2	1	2	1	1		7
2010	1	1	1		1	1	5
2011	2		1	3	1		7
2012	2		1	3	1		7
2013	2	2	1	3	1		9
2014	2	1	1	2	1	2	9
2015	2	1	1	3	1	2	10
Summe	23	13	18	30	13	5	102

Für den Sortenvergleich der Gehalte an freiem und gebundenem TDN sowie freien und gebundenen isomeren Vitispiranen wurden ausschließlich Weine der Jahrgänge 2014 bis 2018 verwendet. Bei den Weißweinsorten wurden neben Weinen der Sorte 'RR', 'Grüner Veltliner', 'Welschriesling', 'Weißburgunder', 'Sauvignon blanc', 'Chardonnay', 'Müller-Thurgau' auch Weine der Neuzüchtungen 'Donauriesling' und 'Donauveltliner' und andere Veltliner-Kreuzungen analysiert. Bei den Rotweinsorten wurden Weine der Sorten 'Blaufränkisch' und 'Zweigelt' geprüft (Tab. 3).

CHEMIKALIEN

1,1,6 Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN), Vitispirane (als Isomergemisch), -TDN-d6, Vitispirane-d5 wurden in Deutschland an der TU Braunschweig synthetisiert (Gök, 2015; Gök et al., 2019). Das für die Analyse benötigte Natriumchlorid stammt von der Firma Sigma Aldrich (St. Louis, USA). Der für die Herstellung des Kunstweins (12 %vol. Ethanol, 4 g/l Weinsäure, pH 3,2 mit NaOH) verwendete Alkohol (99 %) stammt von der Firma AustrAlco (Österreichische Alkoholhandels-GmbH, Spillern, Österreich), die L-Weinsäure (>99,5 %) und Natronlauge (50 bis 52 % Lösung) kamen von der Firma Sigma Aldrich (St. Louis, USA). Das MilliQ-Wasser wird mit einer Synergy UV Ultrapure Type der Firma Merck-Millipore (Billerica, USA) hergestellt.

ETABLIERUNG DER QUANTIFIZIERUNGSMETHODE UND MESSUNG DER PROBEN

Die Quantifizierung von freiem TDN und der isomeren Vitispirane wurde wie in Gök et al. (2019) beschrieben in 20-ml-Glasfläschchen mit 4,5 ml Kunstwein und 0,5 ml Wein durchgeführt, in die 2 g Natriumchlorid und 50 µl des internen Standards (ISTD-Zielkonzentrationen: 0,43 µg/l TDN-d6 und 0,98 µg/l Vitispirane-d5) hinzugefügt worden waren. Zur Quantifizierung der hydrolytisch freigesetzten Verbindungen wurden 5 ml

der Weinprobe in einem 20 ml-Glasfläschchen, das mit einem PTFE-Septum ausgekleidet war, für 36 h bei 100 °C hydrolysiert. Nach dem Abkühlen wurden 50 µl der Probe in 4,95 ml Kunstwein für die Messung verwendet. An der TU Braunschweig erfolgte die Analyse mittels Trace 1300 Gaschromatograph und TSQ Duo Triple-Quadrupole Massenspektrometer (ThermoFisher Scientific, Waltham, USA) kombiniert mit einem TriPlus RSH Autosampler. Der GC war bestückt mit einer VF-WAXms Säule (30 m x 0,25 mm I.D. x 0,25 µm df; Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). An der HBLA und BA für Wein- und Obstbau wurde für die Analyse ein Agilent Gaschromatograph-Massenspektrometer (6890 N GC-System mit einem 5975 Inert

Tab. 3: Verwendete Weine für den Sortenvergleich

Jahrgang	Rheinriesling	Grüner Veltliner	Welschriesling	Weißburgunder	Sauvignon blanc	Chardonnay	Müller Thurgau	Donauveltliner	Donauriesling	div. Grüner Veltliner Kreuzungen	Zweigelt	Blaufränkisch	Summe
2014	4	4	4	4	4	4	1	1			4	4	34
2015	5	5	5	5	5	5	1	2			5	5	43
2016	5	5	5	5	5	5	1	1	1	3	5	5	46
2017	5	5	5	5	5	5	1	2	1	3	5	5	47
2018	5	5	5	5	5	5	2	1	2	3	5	5	48
Summe	24	24	24	24	24	24	6	4	7	9	24	24	218

Mass Selective Detector (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) mit einem CTC Analytics Autosampler (Zwingen, Schweiz) bestückt mit einer ZB-Wax plus Trennsäule (60 m x 0,25 mm I.D. 0,25 µm df) der Firma Phenomenex (Torrance, USA) verwendet. Die TDN- und Vitispiran-Gehalte wurden nach automatisierter Festphasenmikroextraktion (SPME) mittels GC-MS bestimmt. Die Adsorption an der PDMS-Faser (100 µm df; Sigma-Aldrich; St. Louis, USA) erfolgte bei 40 °C für 20 min im Kopfraumbereich des Vials. Die 5-minütige Desorption im Injektor erfolgte bei 250 °C und die Trennung im konstanten Heliumstrom (1,2 ml/min). Das Temperaturprogramm begann für 1 min isotherm bei 50 °C, stieg danach mit 10 °C/min auf 240 °C und blieb dort für 10 min stabil. Detektiert wurde mittels Massenspektrometer im SIM (selected ion monitoring)-Modus bei EI+, 70 eV und 250 °C. Als Quantifizierungsionen wurden m/z 157 (TDN), 163 (TDN-d6), 177 (Vitispirane) und 182 (Vitispirane-d5), als Qualifizierungsionen wurden m/z 142, 172 (TDN); 148, 178 (TDN-d6); 149, 192 (Vitispirane) und 154, 197 (Vitispirane-d5) gewählt.

KALIBRIERUNG UND VALIDIERUNG

Es wurde eine Kalibrationsreihe aus sieben Kalibrationspunkten in Kunstwein zwischen 0,05 und 5 µg/l aufgenommen, und daraus wurde die Methode für den kalibrierten Bereich nach dem Deutschen Institut für Normung (DIN 32645) validiert (Bestimmtheitsmaß R₂, Nachweisgrenze (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ)). Eine Methodenpräzision wurde durch achtmalige Messung eines Weines kalkuliert und als relativer Variationskoeffizient angegeben. Es wurde dabei in Österreich zwischen „intraday“- (innerhalb eines Tages) und „interday“- (zwischen zwei Tagen) Präzision unterschieden, in Deutschland wurde ausschließlich „intraday“ bestimmt. Für die Berechnung der Wiederfindung wurden demselben Wein fünf bekannte Konzentrationen an TDN-Standard zugesetzt und der Durchschnitt der relativen Wiederfindung angegeben. Die Validierung erfolgte sowohl auf dem Analysengerät in Österreich als auch in Deutschland. Zur weiteren Validierung wurden 25 Weine im Vergleich sowohl in Österreich als auch in Deutschland aus einer Flasche gemessen.

ANALYSE DER PROBEN

Alle Proben wurden als Duplikat aus derselben Flasche analysiert. Die RR-Proben für die sensorische Evaluierung wurden ausschließlich auf freies TDN gemessen. Die Analysen erfolgten im Sommer 2016. Die Weine für den Sortenvergleich wurden auf freies und gesamtes TDN sowie freie und gesamte Vitispiran-Isomere gemessen. Diese Analysen erfolgten im Winter 2019.

SENSORIK

Für die sensorische Überprüfung der 102 RR-Weine wurde ein Fachpanel bestehend aus sieben Experten (absolvierte Koster-Prüfung, mehrjährige Erfahrung bei der Beurteilung von Weinen, mehrjährige Erfahrung mit der Produktion von österreichischen Weißweinen, fünf männlich, zwei weiblich, Alter: 24 bis 63 Jahre) mit verschiedenen Konzentrationen an TDN (2, 5, 10, 20, 40, 100 µg/l) vor der Evaluierung der Weine geschult. Jeder Koster hatte Blindproben mit hohen TDN-Konzentrationen (ab 10 µg/l) mehrmals richtig erkannt. Allgemeine Weinfehler, wie oxidativ, aldehydig, essigstichig, Alterston etc. wurden nicht explizit geschult. Diesbezüglich galten die Kosterschulung und die Absolvierung der amtlichen Kosterprüfung als Basis.

Die Koster mussten die Proben beurteilen, ob sie eindeutig eine Petrolnote hatten, ob sie eindeutig keine Petrolnote hatten, ob eine Beurteilung aufgrund anderer Weinfehler nicht eindeutig möglich war bzw. ob eine Beurteilung aus anderen Gründen (zum Beispiel Unsicherheit) nicht eindeutig erfolgen konnte. Sofern andere Weinfehler vorlagen, mussten sie angeben, um welchen Weinfehler es sich dabei handelte. Die Beurteilung erfolgte im Punktesystem. Eindeutig Petrolnote wurde als +1 gerechnet, eindeutig keine Petrolnote als -1, nicht sicher als 0. Proben, die zumindest zweimal mit einem anderen Weinfehler bezeichnet wurden, kamen nicht zur Beurteilung und wurden demnach gestrichen. Zum Schluss wurden alle Punkte einer Probe addiert. Ab plus 4,0 sprach man von eindeutig Petrol, ab minus 4 von eindeutig kein Petrol.

In Blöcken zu je 15 Weinen wurden alle 102 RR-Wei-

ne zur Geruchs- und Geschmackskontrolle in Standard-Weißweingläsern leicht gekühlt (ca. 15 °C) einzeln eingeschenkt. Für die Beurteilung gab es kein Zeitlimit. Das heißt, jeder Koster konnte sein eigenes Tempo bestimmen. Erst nachdem die Probe vollständig evaluiert worden war, wurde die nächste Probe gereicht. Einzelne Proben wurden zur Validierung der Ergebnisse mehrfach serviert. Insgesamt wurden somit 120 Weine (inklusive 18 Wiederholer) beurteilt. Nach jedem Block wurde eine 15-minütige Pause eingehalten. Block 1 bis 4 wurden am ersten Kosttag beurteilt. Block 5 bis 8 am zweiten Kosttag. Am zweiten Kosttag wurden vor der Evaluierung so wie am ersten Kosttag die aufgestockten Schulungsproben zur Schulung gereicht.

STATISTIK UND DATENAUSWERTUNG

Die statistische Auswertung erfolgte mit SPSS 22.00 (IBM, New York, USA). Die Gehalte an freiem TDN in den 102 RR-Weinen der Jahrgänge 1976 bis 2015 wurden jahrgangsmäßig zusammengefasst und die Ergebnisse in Form einer Boxplot-Darstellung präsentiert und eine Auswahl der in der Literatur kontrovers diskutierten Schwellenwerte in Form von Linien eingezeichnet. Die Punktebewertung wurde ebenfalls jahrgangsmäßig zusammengefasst als Boxplot dargestellt. Außerdem wurden die sensorischen Ergebnisse mittels Spearman-Rho (nicht normalverteilte Daten) in Korrelation mit dem Gehalt an freiem TDN gesetzt. Weiters wurden mit den Proben, die mit eindeutig Petrol, und die Proben, die mit eindeutig kein Petrol beurteilt wurden, mittels Ausschließungsverfahren die obere und untere Grenze für die TDN-Konzentration definiert, die für die dementsprechende Beurteilung verantwortlich war. Mittels Kruskal-Wallis Test (keine normalverteilten Daten) und paarweisen Vergleiche (Mann-Whitney-U-Test) wurden signifikante Unterschiede zwischen den Sorten in Bezug auf den Ge-

halt an freiem TDN, freiem Vitispiran, Gesamt-TDN und Gesamt-Vitispiran berechnet. Die Daten wurden in Boxplot-Darstellung analog ihrer Rebsorte präsentiert. Eine kanonische Diskriminanzanalytik wurde verwendet, um den Sorteneffekt der freien TDN-, freien Vitispiran-, Gesamt-TDN- und Gesamt-Vitispiran-Konzentration gemeinsam visuell zu beurteilen.

ERGEBNISSE

KALIBRIERUNG, VALIDIERUNG UND VERGLEICH VON ZWEI EQUIPMENTS

Der Tabelle 4 sind die Validierungsergebnisse an beiden Standorten (Deutschland und Österreich) zu entnehmen. Die „interday“ Präzision wurde ausschließlich in Österreich aufgenommen. Gemessen wurde in 1:10 verdünnten Proben beim freien TDN bzw. beim freien Vitispiran mit einer erwarteten Konzentration von unter 40 µg/l TDN bzw. unter 20 µg/l Vitispiran und in 1:100 verdünnten Proben beim Gesamt-TDN bzw. Gesamt-Vitispiran mit einer erwarteten Konzentration von unter 400 µg/l TDN bzw. unter 200 µg/l Vitispiran, weshalb der Kalibrationsbereich sowohl in Österreich als auch in Deutschland sinnvoll gewählt wurde. Die niedrigste in der Literatur angegebene Wahrnehmungsschwelle für TDN liegt bei 2 µg/l (SACKS et al., 2012), was einerseits den unteren Kalibrationsbereich bestätigt, und andererseits für die guten Werte bei LOD bzw. LOQ spricht. In der quantitativen Aroma-Analytik ist die state of the art -Methode die SIDA (Stable-Isotope-Dilution Assay)-Methodik mit Stabilisotopen-markierten Standards. Durch Etablierung dieser Methodik konnten sehr gute Werte bei der Wiederfindung erreicht werden. Mit einer durchschnittlichen Wiederfindung von 95,9 % bis 108,6 % bei TDN bzw. 96,9 % bis 105,5 % bei Vitispiran und einer „intraday“- und „interday“-Präzision unter 5 % kann man von einer akkuraten Quantifizierung ausgehen.

Tab. 4: Validierung der Methode: Versuchsausstattung 1 in Deutschland und 2 in Österreich

	Deutschland (Versuchsausstattung 1) (nach Gök et al. 2019)		Österreich (Versuchsausstattung 2)	
	TDN	Vitispiran	TDN	Vitispiran
Kalibrationsbereich	0,04 – 4,12	0,02 – 2,09	0,05 – 5,01	0,05 – 5,23
R²	0,999	0,999	0,996	0,999
LOD (µg/l)	0,14	0,10	0,10	0,07
LOQ (µg/l)	0,48	0,33	0,38	0,27
Wiederfindung (%)	108,6 ± 9,9	105,5 ± 16,5	95,9 ± 2,0	96,9 ± 3,7
intraday Präzision (%)	2,07	3,92	4,89	1,89
interday Präzision (%)			4,99	4,12

Der Methodenvergleich von 25 in Österreich und Deutschland quantifizierten RR-Proben zeigt eine gute

Übereinstimmung (Abb. 2) mit einem hochsignifikanten ($p \leq 0,001$) positiven Korrelationsfaktor von 0,988.

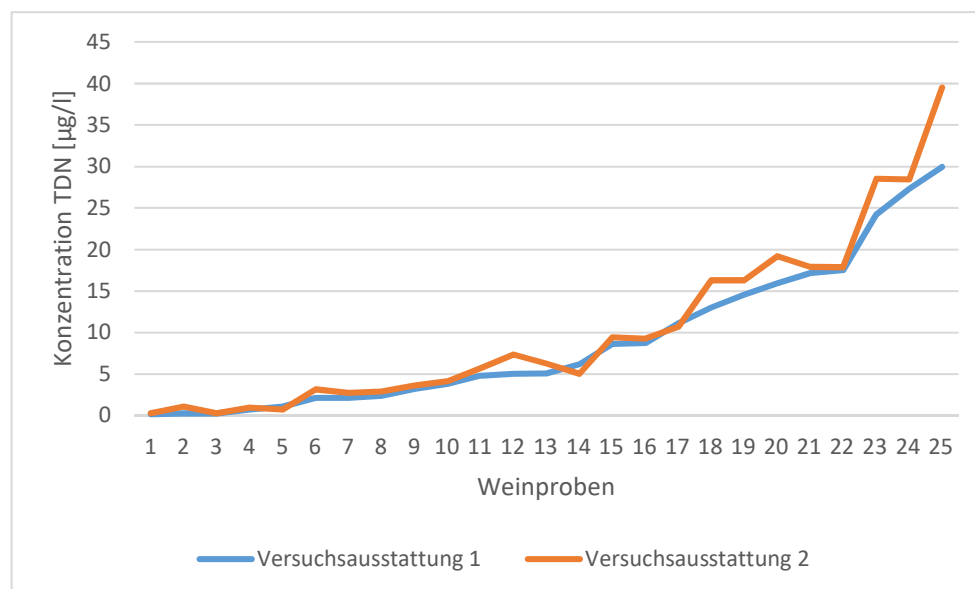


Abb. 2: Vergleich der in Deutschland und Österreich analysierten TDN-Konzentrationen (25 Weine)

SENSORISCHE UND ANALYTISCHE EVALU-
IERUNG VON PETROLNOTEN IN ÖSTERREI-
CHISCHEN RR-WEINEN DER JAHRGÄNGE
1976 BIS 2015

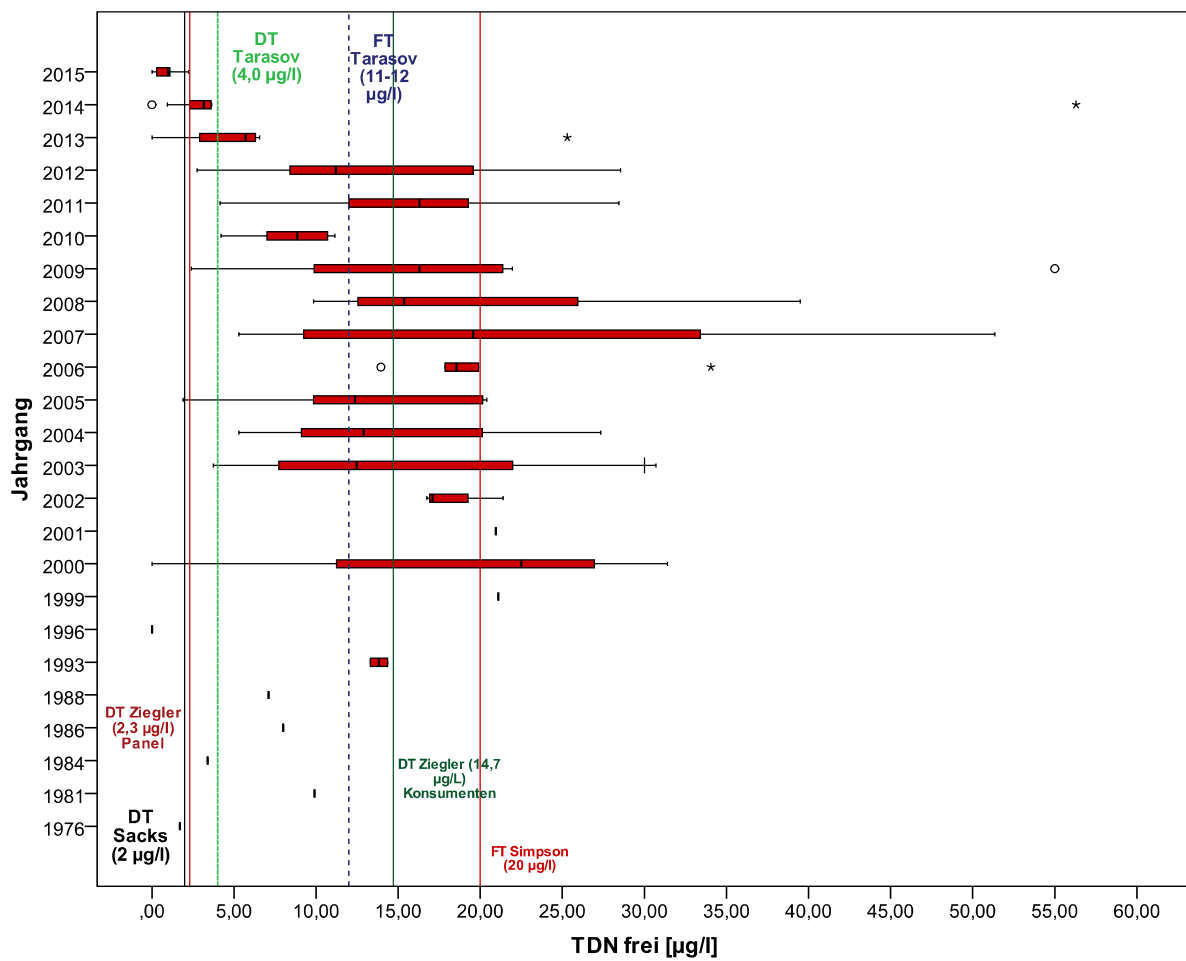


Abbildung 3: Boxplot-Darstellung der analysierten RR-Weine der Jahrgänge 1976 bis 2015 mit Schwellenwerten nach ZIEGLER et al. (2019), SACKS et al. (2012), TARASOV et al. (2020) und SIMPSON (1978); DT = Wahrnehmungsschwelle; FT = Geruchsschwelle

Der Abbildung 3 ist die Boxplot-Darstellung der analysierten RR-Weine der Jahrgänge 1976 bis 2015 zu entnehmen. Während die Weine des Jahrgangs 2015 zum Messzeitpunkt Konzentrationen zwischen $<0,38 \mu\text{g/l}$ und $2,25 \mu\text{g/l}$ hatten, zeigten Weine des Jahrgangs 2007 Konzentrationen über $50 \mu\text{g/l}$ freies TDN. Ebenfalls wurde im Jahr 2014 ein Extremwert von über $50 \mu\text{g/l}$ erreicht. Ein eindeutiger Anstieg der Gehalte an freiem TDN in den ersten Jahren der Lagerung von 2015 bis 2011 ist zu beobachten. Tendenziell stabilisierten sich die Gehalte mit gewissen Jahrgangsunterschieden (2010 niedrig, 2007 und 2000 hoch) auf hohem Niveau und nahmen mit den älteren Jahrgängen wieder etwas ab. Diese Aussage ist allerdings aufgrund der geringen Stichprobenanzahl bei den alten RR-Weinen nicht sehr aussagekräftig. Die verschiedenen Schwellenwerte aus der Literatur sind mit Querlinien eingezeichnet. Die Wahrnehmungsschwelle (DT) schwankt je nach Autor und Verkostungsteam (trainiertes Panel oder Konsumenten) von $2,0 \mu\text{g/l}$ (PANEL nach SACKS et al. (2012)) bis $14,7 \mu\text{g/l}$ (Konsumenten nach Ziegler et al. (2019)). Die Geruchsschwelle liegt nach TARASOV et al. (2020) je nach Schwefeldioxidgehalt bei 11 bis $12 \mu\text{g/l}$, nach SIMPSON (1978a und 1978b) erst bei $20 \mu\text{g/l}$. Diese doch beträchtlichen Unterschiede in den Konzentrationen machen die Interpretation der Ergebnisse etwas komplizierter. Kein Wein erreichte allerdings die Ablehnungsgrenze, die je nach Literatur zwischen 60 und $157 \mu\text{g/l}$ liegt (ZIEGLER et al. (2019); ROSS et al. (2014)). Dennoch scheint es so, dass die Wahrnehmungsschwelle, ab der eine Maskierung des Aromas erkennbar ist, ab dem Jahrgang 2014 oder sicher ab Jahrgang 2013 überschritten ist. Einige RR-Weine der Jahrgänge 2012 und 2011 und 2009 bis 1999 überschreiten die Grenze der Geruchsschwelle nach SIMPSON (1978a und 1978b).

Eine zusätzliche sensorische Evaluierung mittels trainierten Panels sollte Klarheit schaffen. Die Boxplot-Darstellung der sensorischen Ergebnisse (Gesamtpunkte) sind der Abbildung 4 zu entnehmen. Die sensorische Evaluierung der Weine ergab eine Gesamtpunktezahl durch Addierung der Einzelevaluierungen der Panelmitglieder. Ab einer Bewertung von -4 und kleiner wurden die Weine mehrheitlich nicht mit Petrolnoten assoziiert. Ab einer Bewertung von 4 und größer waren sich die Panelmitglieder mehrheitlich einig, dass die Weine eindeutig eine Petrolnote aufwiesen. Betrachtet man die Mediankonzentration (gekennzeichnet durch einen schwarzen Strich im Boxplot) zeigt sich, dass diese ab dem Jahrgang 2013 und älter über der grünen Schwelle für "eindeutig keine Petrolnote" liegt. Die Medianwerte der Jahrgänge 2012 und 2011 und 2009 bis 2001 (außer 2003 und 2004) sowie 1993 und 1976 lagen über der Schwelle für "mehrheitlich Petrol". Fehlende Jahrgänge sind aufgrund anderer Fehler erklärbar.

Zur weiteren statistischen Absicherung des Zusammenhangs von freien TDN-Konzentrationen und Verkostungsergebnissen wurde ein Spearman-Rho-Korrelationskoeffizient berechnet. Dieser wurde im hoch signifikanten Bereich ($p \leq 0,001$) mit $+0,686$ berechnet. Eine positive Korrelation ist dadurch gegeben. War das Sensorik-Ergebnis ≥ 4 , war der Gehalt an freiem TDN stets größer als $8 \mu\text{g/l}$. Umgekehrt zeigte keine Probe mit einem Sensorikergebnis ≤ -4 eine Konzentration an freiem TDN größer $8 \mu\text{g/l}$ TDN. Weine mit einer TDN-Konzentration $<5 \mu\text{g/L}$ wurden zu 72% mit mehrheitlich (≤ -4) als "keine Petrolnote" beurteilt, umgekehrt wurden 81% der Weine mit einem freien TDN-Gehalt $> 10 \mu\text{g/l}$ mit Petrolnote mehrheitlich (≥ 4) beurteilt.

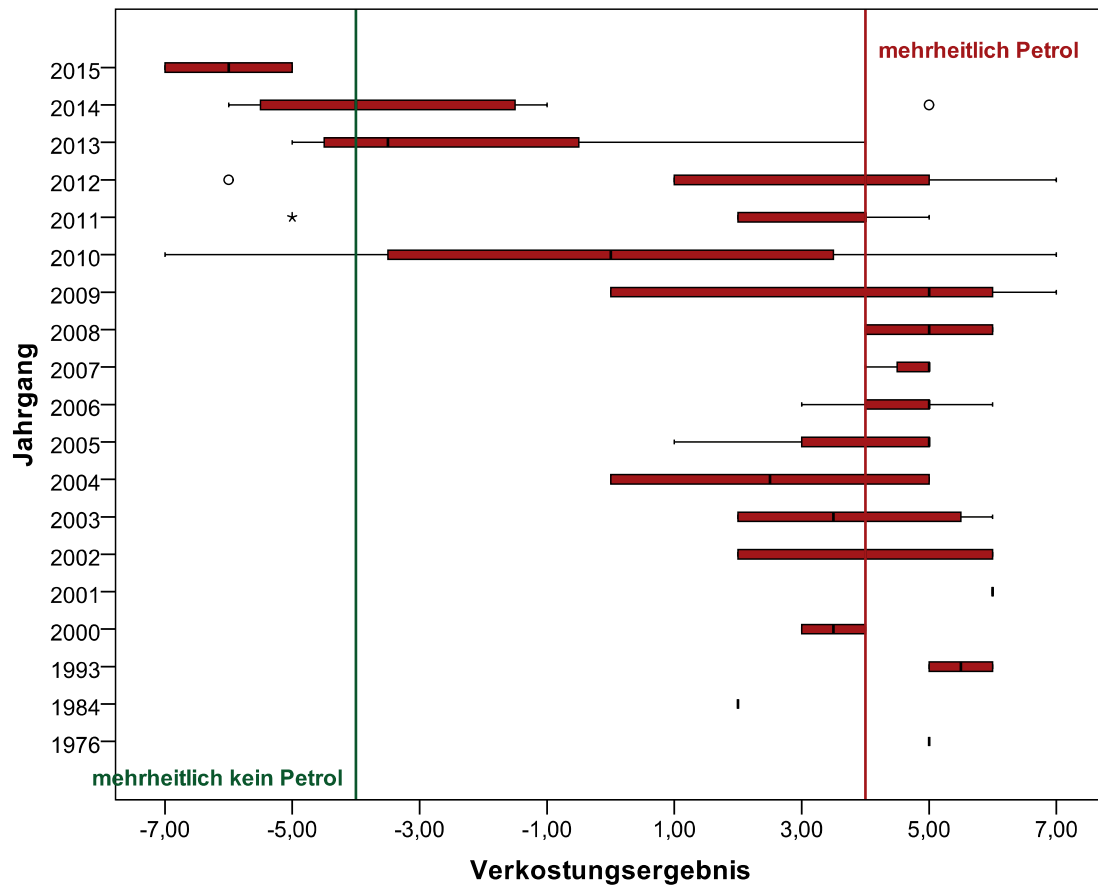


Abb. 4: Boxplot-Darstellung der analysierten RR-Weine der Jahrgänge 1976 bis 2015; anderwärtig fehlerhafte Weine (ab zwei negativen Urteilen) wurden aus der Statistik genommen (neues N = 78).

SORTENVERGLEICH

Verschiedene österreichische Paradesorten wurden auf den Gehalt an freiem TDN und Vitispiran sowie Gesamt-TDN und Gesamt-Vitispiran untersucht und

statistisch miteinander verglichen. Dazu wurden Weine der Jahrgängen 2014 bis 2018 evaluiert.

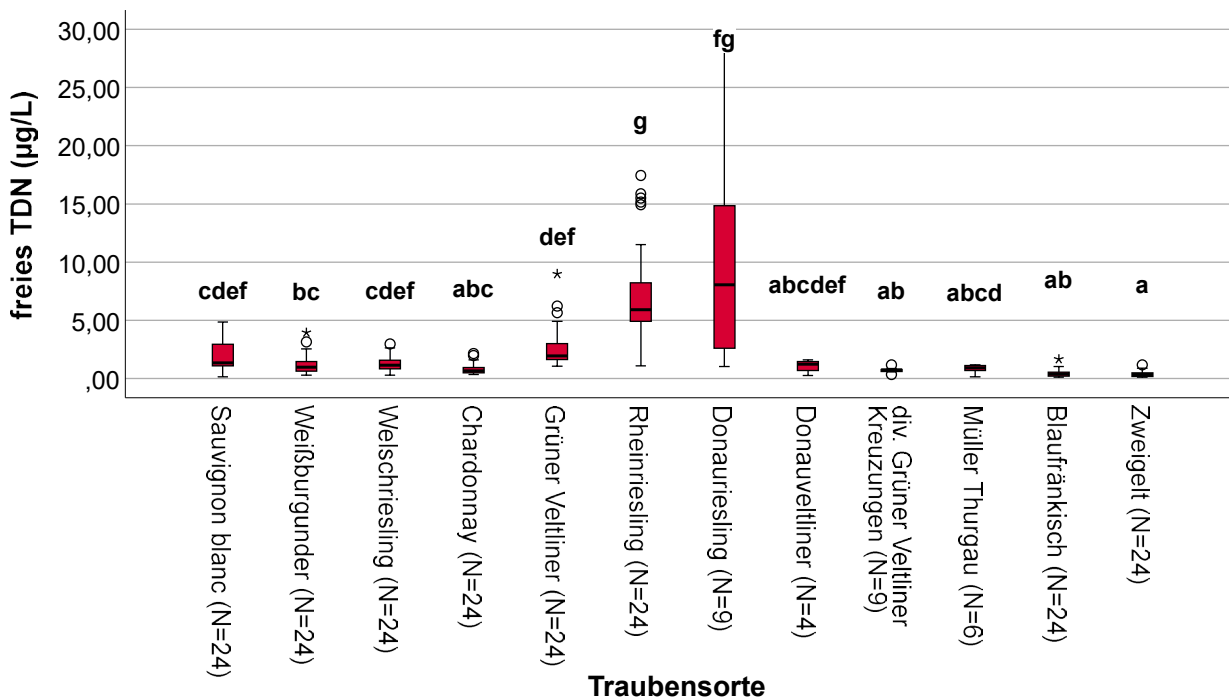


Abb. 5: Boxplot-Darstellung der freien TDN-Konzentrationen im Sortenvergleich (o Ausreißer; * Extremwerte); unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zwischen den Traubensorten auf dem Signifikanzniveau von 0,05 mittels Kruskal-Wallis-Test und paarweiser Vergleiche auf Basis des Mann-Whitney-U-Tests.

In der Abbildung 5 sind die freien TDN-Konzentrationen im Sortenvergleich dargestellt. Es wurden signifikante Unterschiede zwischen den Rebsorten (Kruskal-Wallis H: 145,048, DF = 11; $p < 0,001$) festgestellt. Die paarweisen Vergleiche ergaben signifikant höhere Konzentrationen auf dem Signifikanzniveau 0,05 an freiem TDN bei RR gegenüber allen Rebsorten außer 'Donauriesling'. 'Donauriesling' zeigte signifikant höhere Konzentrationen an TDN als 'Zweigelt', 'Blaifränkisch', die diversen Grüner Veltliner-Kreuzun-

gen, 'Chardonnay' und 'Weißburgunder' ('Pinot blanc'). Weiterhin zeigte 'Grüner Veltliner' signifikant höhere Konzentrationen als 'Chardonnay', 'Blaifränkisch' und 'Zweigelt'. Die Konzentrationen an freiem TDN waren außerdem signifikant höher bei 'Sauvignon blanc' und 'Welschriesling' gegenüber 'Blaifränkisch' und 'Zweigelt'. 'Weißburgunder' zeigte noch signifikant höhere Konzentrationen als 'Zweigelt'.

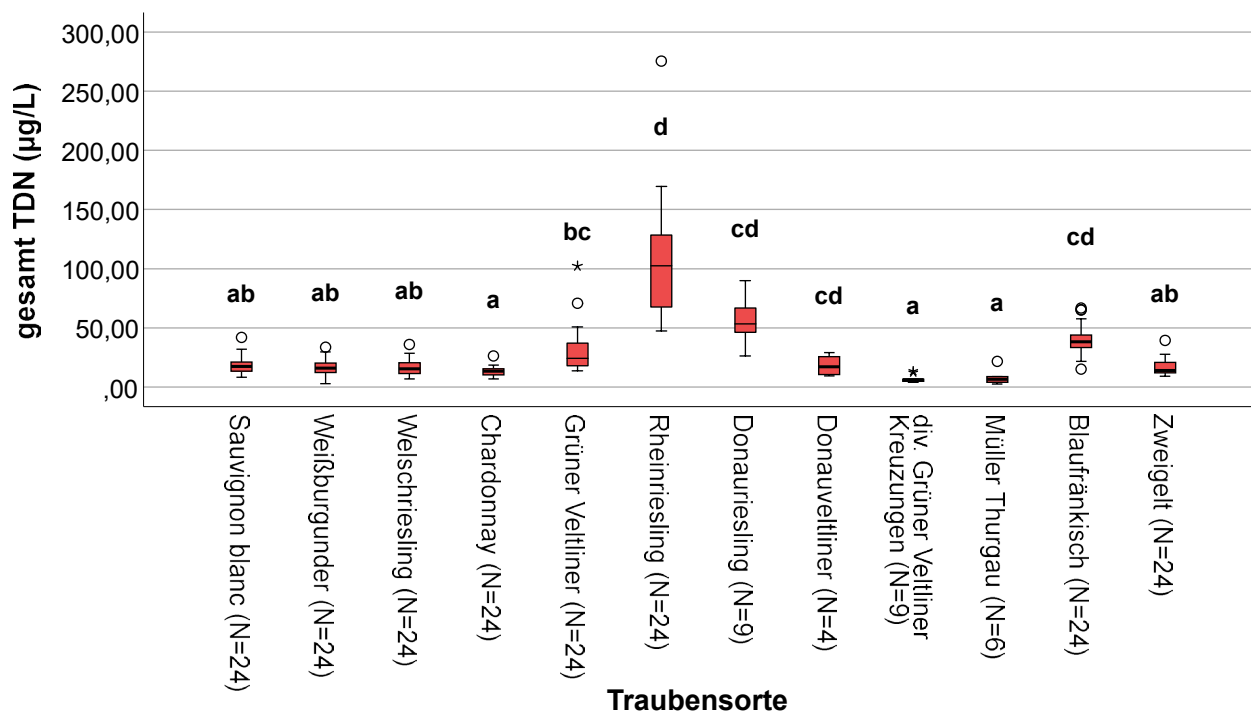


Abb. 6: Boxplot-Darstellung der Gesamt-TDN-Konzentrationen im Sortenvergleich o Ausreißer; * Extremwerte); unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zwischen den Traubensorten auf dem Signifikanzniveau von 0,05 mittels Kruskal-Wallis-Test und paarweiser Vergleiche auf Basis des Mann-Whitney-U-Tests.

Der Abbildung 6 sind die Gesamt-TDN-Konzentrationen zu entnehmen. Es wurden signifikante Unterschiede zwischen den Rebsorten (Kruskal-Wallis H: 149,549, DF = 11; $p < 0,001$) festgestellt. Die paarweisen Vergleiche ergaben signifikant höhere Konzentrationen auf dem Signifikanzniveau 0,05 an gesamtem TDN bei RR gegenüber allen Rebsorten außer 'Donauriesling', 'Donauveltliner' und 'Blaifränkisch'. 'Blaifränkisch' zeigte

signifikant höhere Konzentrationen an TDN gegenüber allen Rebsorten außer RR, 'Donauveltliner', 'Grüner Veltliner' und 'Donauriesling'. 'Donauriesling' zeigte signifikant höhere Konzentrationen gegenüber allen Rebsorten außer RR, 'Donauveltliner', 'Grüner Veltliner' und 'Blaifränkisch'. 'Grüner Veltliner' zeigte signifikant höhere Konzentrationen als 'Chardonnay', 'Müller-Thurgau' und die diversen neuen Grüner Veltliner-Kreuzungen.

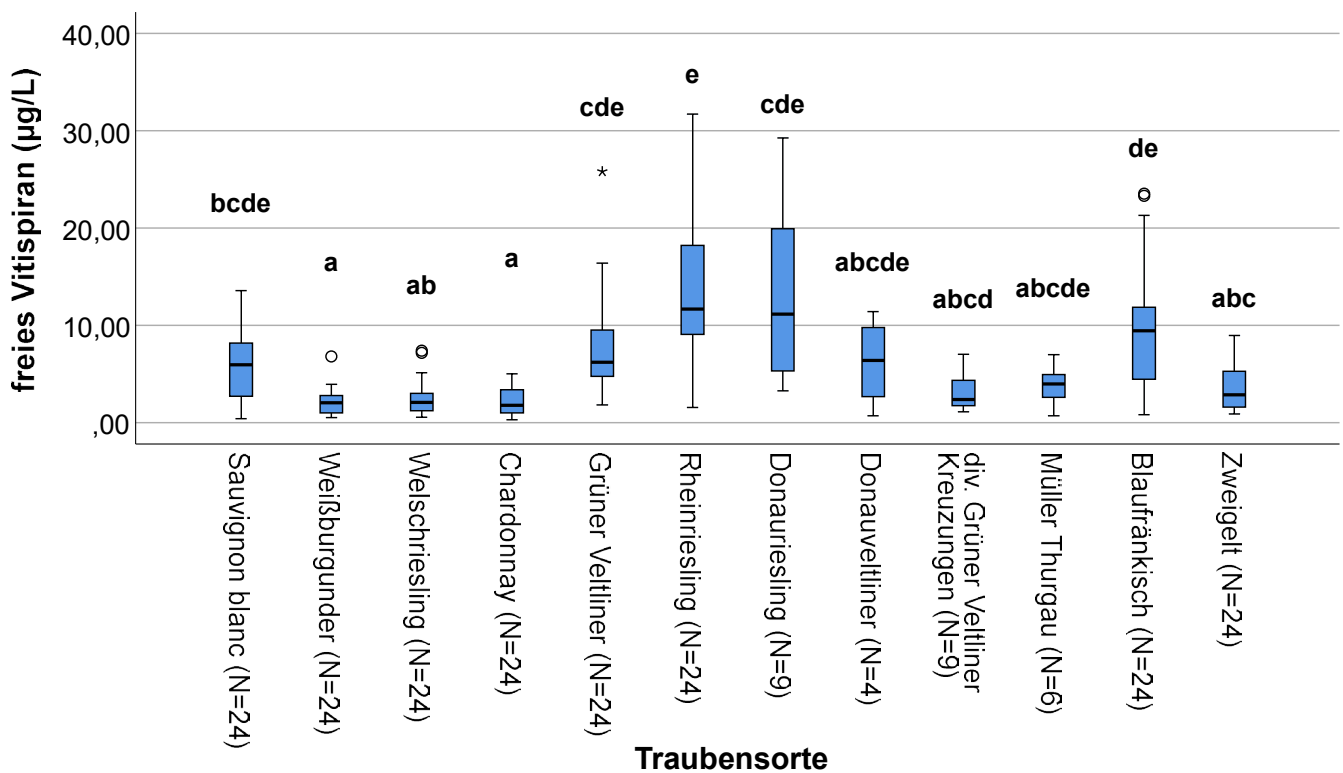


Abb. 7: Boxplot-Darstellung der freien Vitispiran-Konzentrationen im Sortenvergleich (o Ausreißer; * Extremwerte); unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zwischen den Traubensorten auf dem Signifikanzniveau von 0,05 mittels Kruskal-Wallis-Test und paarweiser Vergleiche auf Basis des Mann-Whitney-U-Tests.

Wie in Abbildung 7 ersichtlich, wurden signifikante Unterschiede zwischen den Rebsorten (Kruskal-Wallis H: 110,079, DF = 11; $p < 0,001$) an freien Vitispiran-Konzentrationen festgestellt. Die paarweisen Vergleiche ergaben signifikant geringere Konzentrationen an freiem Vitispiran bei 'Chardonnay' und bei 'Weißburgunder' ('Pinot blanc') gegenüber 'Sauvignon blanc', 'Grüner Veltliner', 'Blaufränkisch', 'Donauriesling' und RR, sig-

nifikant geringere Konzentrationen bei 'Welschriesling' gegenüber 'Grüner Veltliner', 'Blaufränkisch', 'Donauriesling' und RR, signifikant geringere Konzentrationen bei den diversen Grüner Veltliner-Kreuzungen gegenüber RR sowie signifikant geringere Konzentrationen bei 'Zweigelt' gegenüber 'Blaufränkisch' und Rheinriesling.

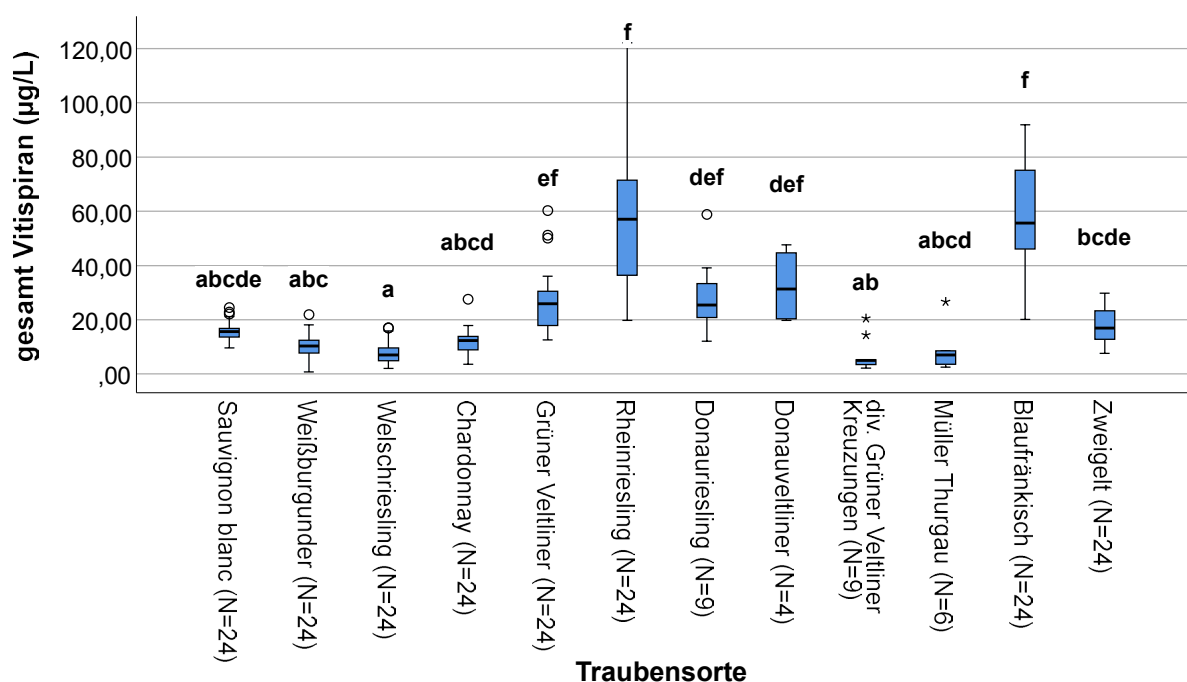


Abb. 8: Boxplot-Darstellung der Gesamt-Vitispiran-Konzentrationen im Sortenvergleich (o Ausreißer; * Extremwerte), unterschiedliche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zwischen den Traubensorten auf dem Signifikanzniveau von 0,05 mittels Kruskal-Wallis-Test und paarweiser Vergleiche auf Basis des Mann-Whitney-U-Tests.

Der Abbildung 8 ist die Boxplot-Darstellung der Gesamt-Vitispiran-Konzentrationen zu entnehmen. Signifikante Unterschiede zwischen den Rebsorten (Kruskal-Wallis H: 171,310, DF = 11; $p < 0,001$) wurden im Gehalt an Gesamt-Vitispiran-Konzentrationen festgestellt. Die paarweisen Vergleiche auf dem Signifikanzniveau 0,05 ergaben signifikant geringere Konzentrationen an Gesamt-Vitispiran zwischen den diversen Grüner Veltliner-Kreuzungen gegenüber 'Grüner Veltliner', 'Donauriesling', 'Donauveltliner', RR und Blaifränkisch-Weinen, signifikant geringere Kon-

zentrationen bei 'Welschriesling' gegenüber 'Zweigelt', 'Grüner Veltliner', 'Donauriesling', 'Donauveltliner', RR und 'Blaifränkisch', signifikant geringere Konzentrationen bei 'Müller Thurgau' und 'Chardonnay' gegenüber 'Grüner Veltliner', RR und 'Blaifränkisch', außerdem signifikant geringere Konzentrationen bei 'Weißburgunder' gegenüber 'Grüner Veltliner', 'Donauriesling', RR, 'Blaifränkisch' und signifikant geringere Konzentrationen bei 'Zweigelt' und 'Sauvignon blanc' gegenüber 'Blaifränkisch' und RR.

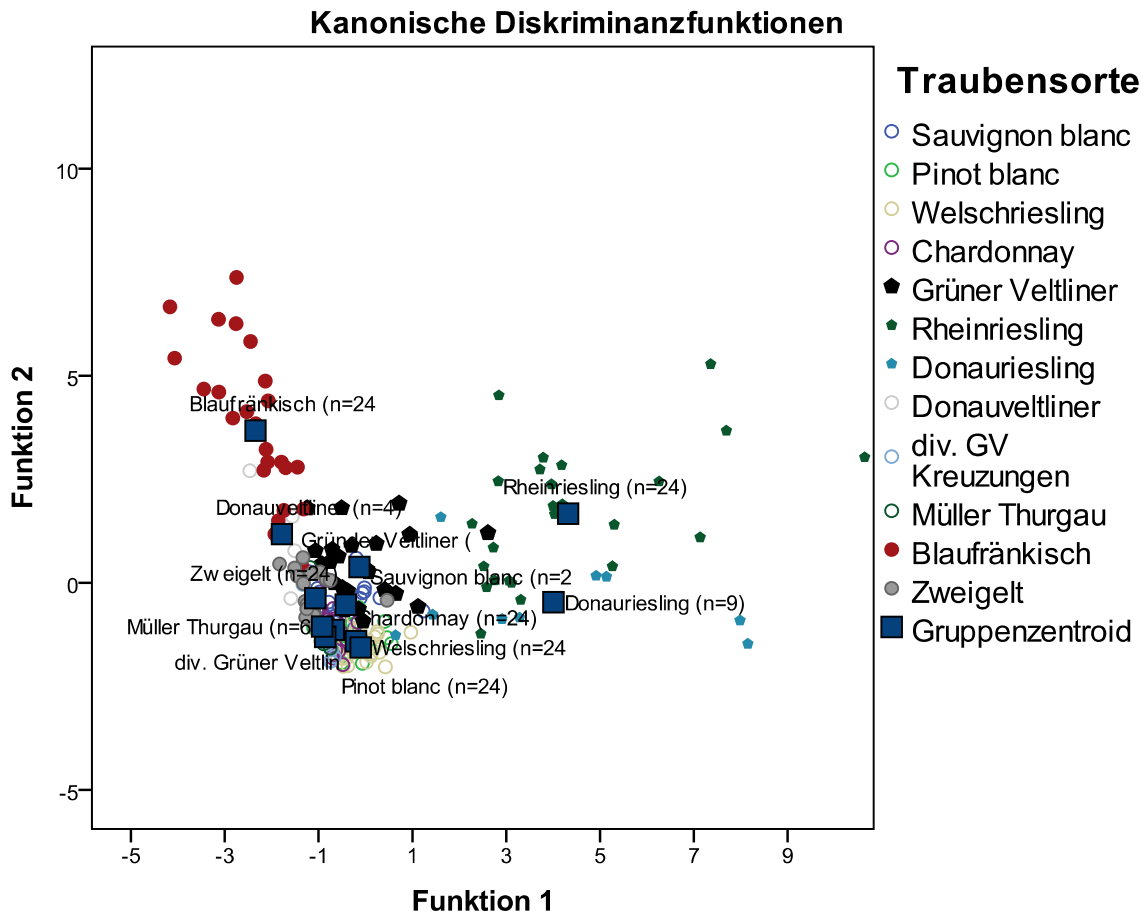


Abb. 9: Kanonische Diskriminanzanalyse mit Darstellung der Gruppenzentroide der Sorten

Die Sonderstellung von RR, 'Donauriesling' und 'Blaufränkisch' in Bezug auf die C13-Norisoprenoide Vitispiran und TDN ist der kanonischen Diskriminanzanalytik zuzuschreiben (Abb.9). Während die Funktion 1 eine Trennung auf Basis der freien TDN-Konzentrationen vermuten lässt, dürfte die Funktion 2 für eine Trennung aufgrund der Vitispiran-Konzentrationen verantwort-

lich sein. Demnach ist die Sonderstellung von 'Blaufränkisch' den hohen Konzentrationen an freiem und gebundenem Vitispiran geschuldet. Die Sonderstellung von RR und 'Donauriesling' beruht allerdings auf den hohen Gehalten von freiem TDN und Gesamt-TDN, während RR auch bei den Vitispiran-Konzentrationen hoch liegt.

DISKUSSION

Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit war eine analytische sowie sensorische Abschätzung der Petrol-Problematik in österreichischen Rheinriesling-Weinen verschiedener Jahrgänge und Herkunft. Ein weiteres Ziel war der Sortenvergleich zur Abschätzung der Neigung zur Petrolnote von anderen österreichischen Paradesorten und Neuzüchtungen. Die Etablierung der Methode war erfolgreich. Sowohl die Validierungsdaten als auch der Methodenvergleich bestätigen, dass eine akkurate Quantifizierung von TDN und Vitispiran mit beiden Geräteausstattungen möglich ist. Die im Rahmen der gegenwärtigen Arbeit erzielten Quantifizierungs- und Bestimmungsgrenzen lagen deutlich unter dem niedrigsten publizierten Wahrnehmungsschwellenwert von 2 µg/l (SACKS et al., 2012). 102 österreichische Rheinriesling-Weine der Jahrgänge 1976 bis 2015 wurden auf den Gehalt von freiem TDN untersucht und sensorisch evaluiert. Die Ergebnisse zeigten eindeutig, dass die Petrolnoten-Thematik in Österreich relevant ist. Bereits nach zwei bis vier Jahren Lagerung konnten Gehalte an freiem TDN erreicht werden, die deutlich über den Wahrnehmungsschwellenwerten für sensorische Panels (2 bis 4 µg/l), aber auch über der Wahrnehmungsschwelle für Konsumenten (14,2 µg/l) und in einzelnen Fällen über der konservativ ermittelten Geruchsschwelle von 20 µg/l lagen (ZIEGLER et al., 2019; SACKS et al., 2012; SIMPSON, 1978a und 1978b) (Abb. 3). Einzelne Ausreißer mit Gehalten über 50 µg/l konnten sogar im internationalen Vergleich mit Weinen aus deutlich wärmeren Anbauländern wie Australien mithalten. Diese Ausreißer sind auch höher als die höchsten Werte, die für deutschen Wein angegeben werden (GÖK, 2015). Auch die zusätzliche sensorische Evaluierung in der gegenständlichen Untersuchung bestätigte diese Aussage. Einerseits zeigte sich, dass eine signifikant positive Korrelation zwischen den sensorischen Ergebnissen (Identifizierung der Petrolnote) und den analytischen Ergebnissen erfolgte, wie bereits von SIMPSON (1978a und 1978b) erwähnt. Andererseits wurden viele Weine mit einer deutlichen Petrolnote (Verkostungsergebnis >4) beurteilt, was bestätigt, dass die Petrolnote in österreichischen Weinen der Sorte 'Rheinriesling'

nicht nur fallweise, sondern häufig vorkommt. Es sei jedoch erwähnt, dass keine Probe die in der Literatur kontrovers diskutierte und vom Kulturraum abhängige Ablehnungsgrenze von 60 µg/l (deutscher Jungwein; ZIEGLER et al., 2019) bis 157 µg/l (Neuseeland; ROSS et al., 2014) überschritt.

Der Sortenvergleich zeigte eine unterschiedliche Neigung der untersuchten Rebsorten zur Bildung höherer Konzentrationen an TDN und Vitispiran sowohl in freier als auch in gebundener Form (Abb. 5 bis 8). Während SACKS et al. (2012) im Sortenvergleich der internationalen Rebsorten betont, dass RR im Vergleich zu den anderen internationalen Sorten signifikant höhere Konzentrationen an freiem TDN bildet, zeigte sich im Zuge der vorliegenden Studie auch, dass die neue Klosterneuburger Rheinriesling-Züchtung 'Donauriesling' das Potential zur Bildung dieser Aromaeigenschaft hat. Auffällig sind auch höhere Konzentrationen an freiem TDN bei der Sorte 'Grüner Veltliner' (signifikant gegenüber 'Chardonnay', 'Blaifränkisch' und 'Zweigelt'). Mit den 10 µg/l als Extremwert dürfte das Aroma dieses Weines bereits durch TDN mitbestimmt sein (dieses Ergebnis wurde sensorisch nicht evaluiert). Allerdings zeigten Erfahrungsberichte von Winzern auch, dass die Petrolnoten-Thematik auch für 'Grüner Veltliner' relevant sein könnte. Ebenfalls zeigten die Sorten 'Sauvignon blanc' und 'Welschriesling' signifikant höhere Konzentrationen als die beiden Rotweine in der Untersuchung. Bereits in SACKS et al. (2012) sind tendenziell höhere Konzentrationen bei der Sorte 'Sauvignon blanc' erkennbar.

Die Ergebnisse der Gesamt-TDN-Bestimmung bestätigen einerseits die Neigung von Sorten wie 'Rheinriesling', 'Donauriesling' und in gewissen Maßen auch 'Grüner Veltliner' zur Bildung an TDN, andererseits verblüffen die Ergebnisse mit den hohen Gehalten bei der Sorte 'Blaifränkisch'. GÖK (2015) erwähnt, dass durch verlangsamte Freisetzung aus den zuckergebunden Vorstufen geringe freie TDN-Konzentrationen bei hohem Gesamt-TDN-Bildungspotential entstehen. Ursachen dafür können höhere pH-Werte, niedrigere Säurewerte, unterschiedliche Lagerbedingungen (höhere Temperaturen begünstigen die Freisetzung) oder eventuell Unterschiede im Stoffwechsel sein (MARAIS et al., 1992; RUDY und SCHOLTEN,

2007; GÖK, 2015). Interessanterweise bestätigten sowohl die freien als auch gebundenen Vitispiran-Konzentrationen in dieser Studie die Sonderstellung der Sorte 'Blaufränkisch'. Die Gesamt-Vitispiran-Konzentrationen bei der Sorte 'Blaufränkisch' waren demnach gleich (nicht signifikant unterschiedlich) wie die Ergebnisse der Sorte 'Rheinriesling'. Neben Weinen der Sorte 'Blaufränkisch' und 'Rheinriesling' dürften auch 'Donauriesling', 'Donauveltliner', 'Grüner Veltliner' und 'Sauvignon blanc' höhere Konzentrationen an freiem und gesamtem Vitispiran haben. Zusammenfassend zeigt die Diskriminanzanalytik eine Sonderstellung der Sorten 'Rheinriesling', 'Donauriesling' und 'Blaufränkisch' (Abb. 9).

FAZIT

Durch die Etablierung einer validen und robusten Methode zur Quantifizierung von TDN und einer großangelegten Studie mit über 102 RR-Weinen der Jahrgänge 1976 bis 2015 konnte eindeutig gezeigt werden, dass

die Petrolnoten in österreichischen Weinen der Sorte 'Rheinriesling' häufig vorkommen. Darüber hinaus hat sich im Sortenvergleich mit 218 Weinen gezeigt, dass auch andere Sorten, wie die Neuzüchtung 'Donauriesling', aber auch die österreichische Paradesorte 'Grüner Veltliner' im Vergleich zu anderen Sorten höheres TDN-Potential zeigen. Durch die drohende Klimaerwärmung könnte die Bildung von Petrolnoten sogar stärker werden.

DANKSAGUNG

Die Methode (Gök et al., 2019) wurde bei einem Studienaufenthalt von Christian Philipp an der TU Braunschweig erlernt und in Österreich an der HBLA und BA für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg etabliert. Ein Teil des Studienaufenthaltes an der TU Braunschweig wurde durch Gelder der Stiftung-Weinforschung des Vereins Österreichischer Önologen und Weinforscher (VÖstÖF) finanziert, wofür wir uns bedanken möchten.

LITERATUR

- BINDON, K. A., DRY, P. R. AND LOVEYS, B. R. 2007: Influence of plant water status on the production of C13-norisoprenoid precursors in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon grape berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(11): 4493-4500.
- CRUPI, P., COLETTA, A. AND ANTONACCI, D. 2010: Analysis of carotenoids in grapes to predict norisoprenoid varietal aroma of wines from Apulia. *Journal of agricultural and food chemistry* 58(17): 9647-9656.
- EDER, R. 2019a: Weinbereitung im Klimawandel. *Der Winzer* 8: 6-9
- EDER, R. 2019b: Klimawandel und Weinfehler. *Der Winzer* 9: 10-13
- FERREIRA, A. C. S. AND DE PINHO, P. G. 2004: Nor-isoprenoids profile during port wine ageing—influence of some technological parameters. *Analytica Chimica Acta* 513(1): 169-176.
- GÖK, R. 2015: Einfluss von Hefen auf die glykosidisch gebundenen Aromavorstufen und Untersuchungen zur Vermeidung der TDN-Fehlnote in Riesling. In: P. Winterhalter (ed). *Dissertation an der TU Braunschweig*. Verlag Dr. Hut, 2015
- GÖK, R., BECHTLOFF, P., ZIEGLER, M., SCHMARR, H. G., FISCHER, U. AND WINTERHALTER, P. 2019: Synthesis of Deuterium-Labeled 1, 1, 6-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene (TDN) and Quantitative Determination of TDN and Isomeric Vitispiranes in Riesling Wines by a Stable-Isotope-Dilution Assay. *Journal of agricultural and food chemistry* 67(22): 6414-6422.
- GREBNEVA, Y., BELLON, J. R., HERDERICH, M. J., RAUHUT, D., STOLL, M. AND HIXSON, J. L. 2019: Understanding Yeast Impact on 1, 1, 6-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene Formation in Riesling Wine through a Formation-Pathway-Informed Hydrolytic Assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 67(49): 13487-13495.

- HERION, P., FULL, G., WINTERHALTER, P., SCHREIER, P. AND BICCHI, C. 1993: Enantiodifferentiation of isomeric vitispiranes. *Phytochemical Analysis* 4(5): 235-239.
- HIXSON, J. O. S. H., GREBNEVA, Y., GLAMEYER, N., VOLLMER, K., BLACK, C., KRSTIC, M. AND HERDERICH, M. 2018: Shedding light on the modulation of key Riesling wine aroma compounds in a changing climate. In XV Weurman Flavour Research Symposium. S. 19-24. – Graz: Verlag der Technischen Universität Graz, 2018
- KWASNIEWSKI, M. T., VANDEN HEUVEL, J. E., PAN, B. S. AND SACKS, G. L. 2010: Timing of cluster light environment manipulation during grape development affects C13 norisoprenoid and carotenoid concentrations in Riesling. *Journal of agricultural and food chemistry* 58(11): 6841-6849.
- LINSENMEIER, A. W. AND LÖHNERTZ, O. 2007: Changes in norisoprenoid levels with long-term nitrogen fertilisation in different vintages of *Vitis vinifera* var. Riesling wines. *South african journal of enology and viticulture* 28(1): 17-24.
- MARAIS, J., VAN WYK, C. J. AND RAPP, A. 1992: Effect of Storage Time, Temperature and Region on the Levels of 1, 1, 6-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene and other Volatiles, and on Quality of Weisser Riesling Wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic* 13: 33-44.
- MARAIS, J. 2001: Carotenoid-derived aroma compounds. *Am. Chem. Soc* 802: 273-284.
- MEILGAARD, M. C. 1975: Flavour chemistry of beer. Part I: Flavour interaction between principal volatiles. *Technol. Q. Master Brew. Assoc. Am.* 12: 107-117.
- MEYERS, J. M., SACKS, G. L. AND HEUVEL, J. E. V. 2013: Glycosylated aroma compound responses in 'Riesling' wine grapes to cluster exposure and vine yield. *HortTechnology* 23(5): 581-588.
- MILO, C. AND BLANK, I. 1998: Quantification of impact odorants in food by isotope dilution assay: Strength and limitations. In: Mussinan, C. J., Morello, M. J., (Eds.): *Flavor Analysis, Developments in Isolation and Characterization. ASC Symposium Series 705*: S. 250-259. – Washington: American Chemical Society
- Österreich Wein. 2020: <https://www.oesterreichwein.at/> (zuletzt zugegriffen 28.07.2020)
- ROSS, C. F., ZWINK, A. C., CASTRO, L. AND HARRISON, R. 2014: Odour detection threshold and consumer rejection of 1, 1, 6-trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene in 1-year-old Riesling wines. *Australian journal of grape and wine research* 20(3): 335-339.
- RUDY, H. AND SCHOLTEN, G. 2007: Petrolnote im Riesling entgegenwirken. *Der Deutsche Weinbau* 62 (18): 32-34.
- SACKS, G. L., GATES, M. J., FERRY, F. X., LAVIN, E. H., KURTZ, A. J. AND ACREE, T. E. 2012: Sensory threshold of 1, 1, 6-trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene (TDN) and concentrations in young Riesling and non-Riesling wines. *Journal of agricultural and food chemistry* 60(12): 2998-3004.
- SIMPSON, R. F. 1978: 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene: an important contributor to the bottle aged bouquet of wine. *Chem. Ind.* 1: 37.
- SIMPSON, R. F. 2016: Aroma and compositional changes in wine with oxidation, storage and ageing. *VITIS-Journal of Grapevine Research* 17(3): 274.
- SPONHOLZ, W. R. AND HÜHN, T. 1997: Einflussfaktoren von Klonenmaterial und verwendetem Hefestamm auf die Alterung von Riesling Weinen. *Wein-Wissenschaft* 52(2): 103-108.
- TARASOV, A., GIULIANI, N., DOBRYDNEV, A., SCHUESSLER, C., VOLOVENKO, Y., RAUHUT, D. AND JUNG, R. 2020: 1, 1, 6-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene (TDN) Sensory Thresholds in Riesling Wine. *Foods* 9(5): 606.
- UGLIANO, M. AND MOIO, L. 2008: Free and hydrolytically released volatile compounds of *Vitis vinifera* L. cv. Fiano grapes as odour-active constituents of Fiano wine. *Analytica chimica acta* 621(1): 79-85.
- VINHOLES, J., COIMBRA, M. A. AND ROCHA, S. M. 2009: Rapid tool for assessment of C13 norisoprenoids

in wines. *Journal of Chromatography A* 1216(47): 8398-8403.

WINTERHALTER, P. 1991: 1, 1, 6-Trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene (TDN) formation in wine. 1. Studies on the hydrolysis of 2, 6, 10, 10-tetramethyl-1-oxaspiro [4.5] dec-6-ene-2, 8-diol rationalizing the origin of TDN and related C13 norisoprenoids in Riesling wine. *Journal of agricultural and Food Chemistry* 39(10): 1825-1829.

WINTERHALTER, P. AND GÖK, R. 2013: TDN and β -Damascenone: Two important carotenoid metabolites in wine. In: *Carotenoid Cleavage Products*. S. 125-137. – Washington: American Chemical Society.

ZIEGLER, M. 2019: 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN) in Riesling-Sensorische Relevanz und Minimierungsstrategien. Ph.D. Thesis – Kaiserslautern: Technische Universität Kaiserslautern, 2019

ZIEGLER, M., GÖK, R., BECHTLOFF, P., WINTERHALTER, P., SCHMARR, H. G. AND FISCHER, U. 2019: Impact of matrix variables and expertise of panelists on sensory thresholds of 1, 1, 6-trimethyl-1, 2-dihydronaphthalene known as petrol off-flavor compound in Riesling wines. *Food Quality and Preference* 78: 103735.

ZIEGLER, M., WEGMANN-HERR, P., SCHMARR, H. G., GÖK, R., WINTERHALTER, P. AND FISCHER, U. 2020: Impact of rootstock, clonal selection, and berry size of *Vitis vinifera* sp. Riesling on the formation of TDN, vitispiranes, and other volatile compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68(12): 3834-3849.

Eingelangt am 10. September 2020