Beitrag zur Charakterisierung des potenziellen C₁₃-Norisoprenoid-Fingerprints von Trauben der Rebsorte Blaufränkisch anhand verschiedener burgenländischer Standort-Rieden-Kombinationen

Christian Philipp^{*1}, Nikolaus Schlögl¹, Recep Gök², Peter Winterhalter² und Reinhard Eder¹ ¹Höhere Bundeslehranstalt für Wein- und Obstbau Klosterneuburg A-3400 Klosterneuburg, Wienerstraße 74 ²Institut für Lebensmittelchemie Technische Universität Braunschweig Schleinitzstr. 20 D-38106 Braunschweig

*1christian.philipp@weinobst.at

Zusammenfassung

Bei der Rebsorte Blaufränkisch handelt es sich um eine in Österreich und auf dem internationalen Markt aufstrebende Rebsorte, zu der es bis dato jedoch sehr wenig wissenschaftliche Literatur gibt, auf deren Basis evidenzbasierte weinbauliche und önologische typizitäts- und qualitätssteigernde Entscheidungen getroffen werden können. Allerdings haben Vorstudien gezeigt, dass für die Rebsorte C₁₃-Norisoprenoid-Profile interessant sind, insbesondere dürften die Gehalte an Vitispiran im Vergleich zu anderen Sorten hoch sein. Im Zuge dieser Arbeit wurden zu fünf verschiedenen Zeitpunkten Blaufränkisch-Trauben vom Jahrgang 2021 entnommen (Beginn: Véraison; Ende: Lese) und hinsichtlich der Gehalte an C₁₃-Norisoprenoiden analysiert. Des Weiteren wurden zwölf verschiedene Blaufränkisch Standort-Rieden-Kombinationen, verteilt über das gesamte Burgenland (Österreich), ausgewählt, um mögliche Einflussfaktoren auf den Gehalt an C₁₃-Norisoprenoiden bei Trauben der Sorte Blaufränkisch für Folgetudien zu erkennen. Die Faktoren Entblätterung, Temperatur, Ausdünnung und Bodenmanagement wurden dabei einbezogen.

Schlagwörter: Vitispiran, β -Jonon, β -Damascenon, 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin, Standort-Rieden-Kombinationen

Abstract

Blaufränkisch is an upcoming grape variety on the national and international market. To date, there is very little research on the grape variety available on the evidence base of which viticultural and oenological decisions can be made to enhance its typicity and quality. However, preliminary studies have shown that C_{13} -norisoprenoid profiles are of interest for the grape variety. In the course of this study, Blaufränkisch grapes were sampled at five different times (beginning: véraison; end: harvest) and analyzed with respect to bound C_{13} -norisoprenoids. Furthermore, twelve different Blaufränkisch site-vineyard combinations, distributed over the entire Burgenland (Austria), were selected in order to identify possible factors influencing the content of C_{13} -norisoprenoids in grapes of the Blaufränkisch variety for subsequent studies. The factors defoliation, temperature, green harvest and soil management were included.

Einleitung

Bei der Rebsorte Blaufränkisch handelt es sich Österreich um eine in und auf dem internationalen Markt aufstrebende Rebsorte. Mit einer ausgepflanzten Fläche von 2.597,13 ha nimmt sie 5,8 % der österreichischen Rebfläche ein und ist somit nach dem Rotburger (Zweigelt) die zweit wichtigste Rotweinrebsorte (Österreich Wein, 2023) Österreichs. Bis dato gibt es zur Rebsorte Blaufränkisch sehr wenig wissenschaftliche Literatur, auf deren Basis evidenzbasierte weinbauliche und önologische typizitätsund qualitätssteigernde Entscheidungen getroffen werden können. Nach Antalick (2022)spielen neben einigen Monoterpenen auch die C13-Norisoprenoide eine Rolle im Sortenaroma. Die C13-Norisoprenoide werden der Klasse der Terpene untergeordnet und besitzen ein Kohlenstoffskelett aus 13 Kohlenstoffatomen, weshalb sie auch als C13-Norisoprenoide bezeichnet werden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um sehr markante Aromastoffe in Trauben und Weinen (BAUMES et al., 2002; RAZUNGLES et al., 1996). Sie entstammen dem Abbau der Carotinoide, diese werden bereits prä-Véraison gebildet und post-Véraison zu C13-Norisoprenoiden und Apocarotinoiden degradiert (FANCIULLINO et al., 2014; FRASER et al., 1994; RAZUNGLES et al., 1998; YOUNG et al., 2016). Die Konzentration der C₁₃-Norisoprenoide steigt sukzessive mit fortschreitender Beerenreife an. Ein Großteil der C13-Norisoprenoide liegt nach der Bildung in der Glykosid-Form vor. Erst während der Gärung bzw. präfermentativ sorgen sogenannte Glykosidasen für die Abspaltung des Zuckerrestes. Diese Abspaltung und weitere chemische Reaktionen führen dazu, dass die Substanzen volatil werden und den für die sensorische Wahrnehmung ermittelten Schwellenwert überschreiten (SEFTON et al., 1993; MATHIEU et al., 2005). Die freien C13-Norisoprenoide erscheinen blumig und fruchtig (DUNLEVY et al., 2009; MATHIEU et al., 2005; ROBINSON et al., 2014; WINTERHALTER & SCHREIER, 1994). Die Wahrnehmungsintensität variiert je nach Konzentration der einzelnen Verbindungen. Als ein Vertreter der C13-Norisoprenoide ist das β-Damascenon zu nennen, dessen Geruch stark mit Äpfeln, Rosen, Trockenfrüchten, Honig, exotischen Früchten oder tropischen Blumen assoziiert wird. Die Substanz β-Jonon zeigt sich hingegen als

himbeerartig, blumig oder unspezifisch fruchtig. Die beiden genannten C₁₃-Norisoprenoide sind in den meisten Rebsorten enthalten (ROBINSON et al., 2014; SEFTON et al., 2011). β-Damascenon und β-Jonon intensivieren den fruchtigen Charakter eines Weines und sind in der Lage, grün-grasige, aber auch fruchtige Aromen zu maskieren (ESCUDERO et al., 2007; PINEAU et al., 2007). Wie bereits erwähnt, variiert die aromatische Wahrnehmung der C₁₃-Norisoprenoide je nach vorhandener Konzentration. Liegen diese Substanzen in niedrigen Konzentrationen vor, dringt eher die Beerenobst-Aromatik in den Vordergrund. liegen sie in erhöhten Konzentrationen vor, eher das Zwetschken- bzw. Trockenobstaroma. Die Gehalte an C₁₃-Norisoprenoiden können während der Weinreife fluktuieren, dies ist auf Temperatur-, SchwefeldioxidpH-Wertund abhängige Reaktionen zurückzuführen (SEFTON et al., 2011). Im direkten Vergleich zu den Substanzen β-Damascenon und β-Jonon entstehen die anteilsmäßig größten Mengen der beiden anderen C₁₃-Norisoprenoide, Vitispiran und 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN), erst im Zuge der Vinifikation und Weinreife. Es kann angenommen werden, dass Vitispiran und TDN über die verwandten Präkursoren, jedoch über verschiedene Zwischenstufen während der Entstehung gebildet werden. Hefeeigene Enzyme sind in der Lage, die Umwandlung der Vorstufen zu beeinflussen. Konkret können spezielle Hefen die weitere Bildung von TDN inhibieren und die Bildung von Vitispiran während der Weinalterung forcieren (FISCHER et al., 2017; GÖк, 2015). Bei den Carotinoiden handelt es sich um photoprotektive Substanzen, deren **Biosynthese** von Phytochromen reglementiert wird (CAZZONELLI & POGSON, 2010). In sonnigen Phasen werden mehr Carotinoide synthetisiert als in bewölkten (DÜRING & DAVTYAN, 2002; JOUBERT et al., 2016; YOUNG et al., 2016). Es wurde gezeigt, dass die Synthese der Carotinoide nicht allein durch die Temperatur gesteuert wird, sondern eine Reihe von externen Faktoren eine Rolle spielen können. Dieser Aspekt ist besonders für praktizierende WinzerInnen hinsichtlich der Vermeidung von Sonnenbrandschäden von Relevanz. Wenn nämlich spät in der Saison stark entblättert wird, so ist die Beere sehr plötzlich hohen Temperaturen und einer starken Sonnenexposition ausgesetzt. Die Beeren können in dieser Situation nicht mit einer rapiden Synthese von Carotinoiden reagieren, was die

Mitteilungen Klosterneuburg 73 (2023): 136–151

von Sonnenbrandschäden Bildung stark begünstigt. Klarerweise gibt es bezüglich der Sonnenbrandanfälligkeit Sortenunterschiede, beispielsweise verfügen sonnenbrandgefährdete Rebsorten über eine geringe Konzentration an Flavonolen in der Beerenschale, sonnenbrandanfällige Rebsorten reagieren gar mit einer Degradation anstatt einer Synthese von Carotinoiden (MERZLYAK et al., 2002; KOLB et al., 2003). Andere Studien verweisen darauf, dass durch eine erhöhte Sonnenexposition nicht nur die Synthese von Carotinoiden prä-Véraison, sondern auch deren Abbau post-Véraison gefördert wird (BAUMES et al., 2002: RAZUNGLES et al., 1998; SCHULTZ, 2000; YOUNG et al., 2016). In der Studie von LEE et al. (2007) wird darauf verwiesen, dass eine zu intensive Entblätterung zu einer Reduktion der C13-Norisoprenoide führen kann. Mögliche Gründe für diesen Sachverhalt werden in der Studie nicht genannt. Aus einer Studie von RISTIC et al. (2010) geht hervor, dass die Konzentration an vorhandenen C₁₃-Norisoprenoiden von der Beschattung bzw. Lichtexposition gar nicht tangiert wird. Laut SAVOI et al. (2016) sind die Carotinoide bei geringer Wasserverfügbarkeit und einem schwächeren Triebwachstum in geringerer Konzentration vorhanden, was damit begründet wird, dass deren Abbau zu C13-Norisoprenoiden bei Sonnenexposition möglicherweise stärkerer scheint vermehrt bei Trockenheit gebildet zu werden (OU et al., 2010). Bezüglich der Nährstoffversorgung des Bodens scheint die Synthese der C13-Norisoprenoide bei guter N-Versorgung vermehrt abzulaufen. Es konnte festgestellt werden, dass die Bildung von β-Damascenon vermehrt bei höheren Kaliumgehalten im Boden forciert wird (YUAN et al., 2018). Abgesehen von diesen Einflussfaktoren spielt die Rebsorte eine entscheidende Rolle im Gehalt der verschiedenen C13-Norisoprenoide. Während TDN vorwiegend in Weißweinen die bekannte Petrolnote verursacht (Simpson, 1978), spielen die anderen C13-Norisoprenoide in anderen Rebsorten eine gewichtigere Rolle. Nur wenige Studien beschäftigten sich mit den Gehalten in österreichischen Weinen. Gök (2015)untersuchte einige österreichische Rheinriesling-Weine, während Philipp et al. (2020) einen Sortenvergleich für den Gehalt an freiem und

gebundenem TDN und Vitispiran veröffentlichte und zeigte, dass Blaufränkisch im Vergleich zu anderen österreichischen Rebsorten außergewöhnlich hohe Gehalte an Vitispiran (frei und gebunden) haben. Dieses Phänomen wurde bis dato nicht weiter verifiziert. Außerdem wurden in der Studie Philipp et al. (2020) abgesehen von TDN keine anderen C₁₃-Norisoprenoide berücksichtigt. Da der zeitliche Verlauf bei der Bildung der verschiedenen C13-Norisoprenoide in der Traube entscheidend, und auch hinsichtlich der TDN-Forschung interessant sein könnte, wird im Zuge der vorliegenden Arbeit ein zeitlicher Verlauf bei der Bildung der verschiedenen C13-Norisoprenoide in der Blaufränkisch-Traube aufgenommen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, aufgrund verschiedener Herkünfte von Trauben potentielle Einflussfaktoren auf den Gehalt an C₁₃-Norisoprenoiden in Blaufränkisch für weitere Untersuchungen zu identifizieren.

Material und Methoden

Allokation & Darstellung der einzelnen Standort-Rieden-Kombinationen

Für den Versuchsteil wurden insgesamt zwölf Standort-Rieden-Kombinationen ausgewählt. Diese erstrecken sich über die wesentlichsten Blaufränkisch kultivierenden Regionen des Burgenlandes mit Ausnahme der Region Rosalia. Die Wahl der Anzahl der einzelnen Standort-Rieden-Kombinationen erfolgte in den Gebieten einerseits je nach Blaufränkisch-Anteil an der burgenländischen Blaufränkisch-Gesamtrebfläche und andererseits wurden auch kultivierungstechnisch kleinere Gebiete mit Blaufränkisch-DAC-Status, wie z. Β. das Weinbaugebiet Eisenberg, miteinbezogen. Zusammengefasst wurden im Mittelburgenland vier, am Leithagebirge zwei, im Weinbaugebiet Neusiedlersee zwei und am Eisenberg vier Standort-Rieden-Kombinationen ausgewählt. Diese wurden mittels Google-Earth (http://www.google.com/earth/index.html) (zuletzt zugegriffen am 06.05.2023) in Abbildung 1 visualisiert.



Abbildung 1: Darstellung aller beprobten Standort-Rieden-Kombinationen

Durchführung der Traubenprobenentnahmen

Die für die Traubenprobenentnahme ausgewählten Standort-Rieden-Kombinationen werden allesamt konventionell bewirtschaftet und als Hochkultur erzogen. Zusatzinformationen bezüglich der Bewirtschaftungsweise sind in der Tabelle 1 dargestellt. Für die Darstellung der Entwicklung dieser Substanzen von der Véraison bis zur Ernte wurde nur die Standort-Rieden-Kombination Lutzmannsburg Schwemmer ausgewählt. Begonnen wurde mit der Traubenprobenentnahme am 06.08.2021 (Véraison). In 14-tägigen Intervallen wurden jeweils drei randomisiert und repräsentativ

ausgewählte Trauben von 3 Rebstöcken entnommen. Von den restlichen Standorten wurden die Proben ausschließlich vor der Ernte gezogen. Die jeweiligen ganzen Trauben wurden einzeln und schonend in Plastiktüten verpackt und vakuumiert. Im Zuge des Verpackungsprozesses wurden die Trauben in ihrer Integrität nicht tangiert, was eine Lagerung bei -22 °C durchaus legitimiert, da die meisten biochemischen Reaktionen erst nach einem Integritätsverlust ablaufen (Abbildung 2). Die abschließende Entnahme fand am Tag der Lese, dem 03.10.2021, mit Ausnahme der Standort-Rieden-Kombinationen Andau Prädium und Andau Entenseefeld, an welchen bereits am 29.09.2021 gelesen worden war, statt.



Abbildung 2: Vakuumierte Traubenproben vor dem Einfrieren bei -22 °C

Tabelle 1: Ermittelte Zusatzinformationen zur Bewirtschaftungsweise der einzelnen Blaufränkisch-Standort-Rieden-Kombinationen

Standort & Riede	Unterlage	Entblätterung	Begrünung/Bodenlockerung	Ausdünnung
Leithaprodersdorf, Geisbühel	Kober 5BB	moderat	Begrünung	Nein
Sankt Georgen, Feurer	Kober 5BB	moderat	Begrünung	Nein
Andau, Prädium*	Kober 5BB	sehr intensiv	Boden offen	Ja
Andau, Entenseefeld*	SO4	sehr intensiv	Boden offen	Ja
Neckenmarkt, Sonnensteig	SO4	moderat	Begrünung	Ja
Neckenmarkt, Neuberg	SO4	moderat	Begrünung	Ja
Horitschon, Lauspil	Kober 5BB	moderat	Alternierend	Nein
Lutzmannsburg, Schwemmer	Kober 5BB	moderat	Alternierend	Nein
Rechnitz, Grenzgarten	SO4	moderat	Begrünung	Ja
Rechnitz, Rosengarten	SO4	moderat	Begrünung	Ja
Gaas, Hochkugel	Kober 5BB	moderat	Begrünung	Ja
Gaas, Janoschberg	Kober 5BB	moderat	Begrünung	Ja

*Standort-Rieden-Kombinationen werden mittels Tröpfchenbewässerung bewässert

Analytik der C13-Norisoprenoide nach der säurekatalytischen Hydrolyse

Die Quantifizierung der C₁₃-Norisoprenoide nach der sauren Hydrolyse in den Blaufränkisch-Traubenproben erfolgte nach der von KUNERT. (2017) verwendeten Screening-Methode. Dabei wurde eine repräsentative Beerenprobe versprödet, exakt 5,0 g Pulveraliquot in ein 20 mL Glasfläschchen überführt, 10 mL 100 % Methanol zugegeben und für 16 h am Laborschüttler des Typs KS 15 B (VWR, Darmstadt, Deutschland) extrahiert. Der methanolische Extrakt wurde anschließend 10 min bei 6000 U/min zentrifugiert.

Im darauffolgenden Schritt wurden 2 mL des Überstandes mit 3 mL Dinatriumhydrogenphosphat-Zitronensäure-Puffer (McIlvaine-Puffer; pH 3,2) versetzt.

Carotinoide werden im Verlauf der Traubenreife zunehmend zu C13-Norisoprenoiden abgebaut, was dazu führt, dass die Konzentration an Carotinoiden sukzessive mit voranschreitender Traubenreife abnimmt und die der C13-Norisoprenoide zunimmt (FANCIULLINO et al., 2014; FRASER et al., 1994; RAZUNGLES et al., 1988; YOUNG et al., 2016). Die schematische Darstellung dieses Prozesses ist aus der Abbildung 3 ersichtlich. Es gilt zu betonen, dass ein Großteil der C13-Norisoprenoide (Ausnahme ß-Jonon) in diesem Stadium glykosyliert vorliegen (BAUMES et al., 2002; RAZUNGLES et zunehmenden al., 1996). Um den Konzentrationstrend im Verlauf

der Traubenreife darzustellen, wurden die an Glucose oder andere Zucker gebundenen C13-Norisoprenoide im Zuge der Probenvorbereitung mittels Hitze freigesetzt. Konkret wurden die methanolischen Extrakte bei 100 °C für 24 h bei pH 3,2 (McIlvaine-Puffer) säurekatalisiert hydrolysiert (GÖK, 2015).



Abbildung 3: Schematische Abbildung der Entstehung von TDN, Vitispiran, ß-Damascenon und ß-Jonon (n = 3): CCDs; *engl. carotenoid cleavage dioxygenase*, "Carotinoidspaltende Dioxygenasen".

Erfasst werden sollte das gesamte (freie und gebundene) TDN, das gesamte (freie und gebundene) Vitispiran, das gesamte (freie und gebundene) β -Damascenon und das β -Jonon. Nach dem Abkühlen wurde den Proben 2,0 g Natriumchlorid und 50,0 μ L der

internen Standards $[^{2}H_{4}]\beta$ -Damascenon (Zielkonzentration: 5,0 µg/L), $[^{2}H_{3}]\beta$ -Jonon (Zielkonzentration: 5,0 µg/L), $[^{2}H_{5}]1,1,6$ -Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin

(TDN; Zielkonzentration: 5,0 μ g/L) und [²H₅]Vitispiran (Zielkonzentration: 5,0 μ g/L) zugefügt. Alle verwendeten Chemikalien stammten von der Firma Carl Roth (Karlsruhe, Deutschland).

Die markierten Referenzsubstanzen ?-Damascenon und 2-Jonon wurden von der Firma Eptes Sàrl (Vevey, Schweiz) bezogen. TDN, Vitispiran und deuterierte Vitispiran sowie deuteriertes TDN wurden in Eigensynthese hergestellt (Gök, 2015). Die Messung der Proben mittels erfolgte eines Trace-1300-Gaschromatographen und TSQ-Duo-Triple-Quadrupole-Massenspektrometers

(ThermoFisher Scientific, Waltham, USA), kombiniert mit einem TriPlus-RSH-Autosampler zur automatisierten Festphasenmikroextraktion (engl. solid phase micro extraction, SPME).

Adsorption Die an der **PDMS-Faser** (polydimethylsiloxan, 100 µm df; Sigma-Aldrich; St. Louis, USA) wurde bei 40 C für 20 min im Kopfraumbereich des Vials durchgeführt. Die 5minütige Desorption im Injektor erfolgte bei 250 °C und die Trennung im konstanten Heliumstrom (1,2 mL/min). Der GC war mit einer ZB-Wax plus Trennsäule (60 m x 0,25 mm I.D. 0,25 µm df) (Phenomenex, Torrance, USA) ausgestattet. Das Temperaturprogramm begann für eine Minute isotherm bei 50 °C, stieg danach mit 10 °C/min auf 240 °C und blieb für 10 min isotherm. Die Detektion erfolgte mittels Massenspektrometer im MRM-Modus (multiple reaction monitoring) bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV (Elektronenstoßionisation, EI) und einer Temperatur von 250 °C. Die Massenübergänge der zu detektierenden C13-Norisoprenoide sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Substanz	Massenübergänge		
	[m/z]		
	192 → 168		
Vitispiran	$192 \rightarrow 148$		
	$177 \rightarrow 121$		
ρ Janan	192 → 149		
p-1011011	$177 \rightarrow 162$		
	157 → 129		
	172 → 157		
	190 → 175		
β-Damascenon	$190 \rightarrow 157$		
	$190 \rightarrow 117$		

Tabelle 2: Massenübergänge der detektierten C13-Norisoprenoide

Statistische Auswertung

Die Daten wurden mittels SPSS 22.0 (IBM, USA) statistisch ausgewertet. Die Konzentrationen der einzelnen C_{13} -Norisoprenoide wurden mittels Shapiro-Wilk-Tests auf Normalverteilung und mittels Levene-Tests auf Varianzhomogenität überprüft. Wurde eine Normalverteilung und Varianzhomogenität festgestellt, so konnte eine einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) mit anschließendem Tukey-HSD Post Hoc Test durchgeführt werden, um einerseits signifikante Unterschiede mittels ANOVA zu determinieren und andererseits exakt mittels Tukey-HSD Post Hoc Test zu lokalisieren. Für Korrelationen wurde die Pearson-Korrelation herangezogen.

Ergebnisse und Diskussion

ß-Jonon und gebundene C₁₃-Norisoprenoide: Veränderungen im Zuge des Reifeverlaufs

Den Abbildungen 4-7 sind die untersuchten C₁₃-Norisoprenoidgehalte im zeitlichen Verlauf zu entnehmen.



Abbildung 4: Gesamtes Vitispiran zu den verschiedenen Traubenprobenentnahmezeitpunkten. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch signifikante Unterschiede (p < 0,05) (n = 3); Standort-Rieden-Kombination Lutzmannsburg Schwemmer

Hinsichtlich des Parameters gebundenes Vitispiran, dessen Entwicklung in Abbildung 4 dargestellt ist, ist festzuhalten, dass dessen Konzentration im Verlauf der Reife sukzessive zunimmt. Die höchste Konzentration wurde zum Lesezeitpunkt festgestellt.

Beim Parameter gebundenes Vitispiran findet beinahe eine Verdopplung zwischen den Traubenprobenentnahmezeitpunkten

0 (Veraison) und 58 Tage (Lese) statt. Interessant ist auch der Konzentrationsbereich dieser Substanz. Zum Zeitpunkt der Lese wurden knapp 200 μg/kg Beeren detektiert. Diese Konzentration erscheint im direkten Vergleich zu anderen Rebsorten hoch (EGGERS et al. 2006), demnach könnte diese Substanz ein markantes Charakteristikum der Rebsorte Blaufränkisch darstellen, was die Aussage von PHILIPP (2020) bestätigen würde. Bei der Substanz β-Jonon, deren Verlauf in Abbildung 5 dargestellt ist, ist ebenfalls ein sukzessiv zunehmender Trend zu beobachten. Diese Substanz liegt in den Trauben in einem deutlich geringeren Konzentrationsbereich vor. Erneut ist im Verlauf der Reife eine sich annähernd verdoppelnde Konzentration bis zum Lesezeitpunkt ersichtlich. Diesem zunehmenden Trend folgen auch die Substanzen TDN und β -Damascenon (Abbildung 5 und Abbildung 6). Beim Parameter TDN scheint die Zunahme im Zuge der Reife nicht so stark ausgeprägt zu sein, wie bei den anderen detektierten gebundenen C13-Norisoprenoiden. Bei der Substanz β -Damascenon ist erneut eine annähernde Verdopplung der Konzentration im Bereich zwischen 0 (Véraison) und 58 Tage (Lese) zu erkennen.

Generalisiert betrachtet weisen alle detektierten C13-Norisopenoide zu jedem Entnahmezeitpunkt eine geringe Standardabweichung auf, was auf eine gute Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse hindeutet. Der zunehmende Trend, welcher bei allen drei C13-Norisoprenoiden (Vitispiran, TDN und ß-Damascenon) festgestellt wurde, deckt sich mit den Aussagen verschiedener Studien, die diesem Thema veröffentlicht wurden zu (BAUMES et al., 2001; DUNLEVY et al., 2009; FANCIULLINO et al., 2014; FRASER et al., 1994; KLEE, 2010; LEWINSOHN et al., 2005; MATHIEU et al., 2005; MENDES-PINTO, 2009; RAZUNGLES et al., 1988; ROBINSON et al., 2014; SCHWAB et al., 2008; SEFTON et al., 2011; WINTERHALTER & SCHREIER, 1994; YOUNG et al., 2016).



Abbildung 5: Gehalte an β -Jonon zu den verschiedenen Traubenprobenentnahmezeitpunkten. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch signifikante Unterschiede (p < 0,05) (n = 3); Standort-Rieden-Kombination Lutzmannsburg Schwemmer



Abbildung 6: Gehalte an gesamtem TDN zu den verschiedenen Traubenprobenentnahmezeitpunkten. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch signifikante Unterschiede ((p < 0,05) (n = 3)



Abbildung 7: Gehalte an gesamten β -Damascenon zu den verschiedenen Traubenprobenentnahmezeitpunkten. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch signifikante Unterschiede (p < 0,05) (n = 3); Standort-Rieden-Kombination Lutzmannsburg Schwemmer

Blaufränkisch-Trauben: Analysen zum Lesezeitpunkt

Die Ergebnisse der einzelnen detektierten C13-Norisoprenoide an den unterschiedlichen Probenahmestandorten sind der Abbildung 8. Abbildung 9, Abbildung 10 und Abbildung 11 zu entnehmen. Gesamtheitlich betrachtet gibt es zwischen den einzelnen Standort-Rieden-Kombinationen einige hochinteressante signifikante Unterschiede. Grundsätzlich können mehrere Gründe für die Variabilität der Gehalte an einzelnen C13-Norisoprenoiden diskutiert werden. Bei den Standort-Rieden-Kombinationen Andau Prädium und Andau Entenseefeld wurde eine sehr starke Entblätterung im Spätsommer vorgenommen (Persönliche Mitteilung Harald Scheiblhofer). Die Ergebnisse der C13-Norisoprenoide Vitispiran (>200µg/kg) und ß-Damascenon (>80mg/kg) deuten auf einen durch die Entblätterung ausgelösten konzentrationssteigernden Effekt hin. Es stellt sich allerdings als durchaus interessant heraus, dass diese stark entblätterten Standort-Rieden-Kombinationen im Vergleich zu allen anderen Kombinationen, deren Entblätterungsintensität als moderat eingestuft verhältnismäßig wurde. geringe bzw. durchschnittliche Gehalte an TDN (<30µg/kg) aufweisen. Hinsichtlich Variabilität des hervorrufenden Parameters Sonnenexposition ist die Studienlage nicht ganz eindeutig. Beispielsweise verweisen einige Studien darauf, dass durch eine erhöhte Sonnenexposition, ausgelöst durch Entblätterung, einerseits der Gehalt an Carotinoiden erhöht und andererseits auch die Degradation dieser forciert wird, was in einer vermehrten Akkumulation von C13-Norisoprenoiden in den Beeren resultiert (BAUMES et al., 2002; RAZUNGLES et al., 1998; SCHULTZ, 2000; YOUNG et al., 2016). Eine andere Studie hingegen verweist darauf, dass eine zu intensiv durchgeführte Entblätterung zu einer Reduktion der C13-Norisoprenoide führt (LEE et al., 2007). Eine weitere Studie zu diesem Thema kommt zum Ergebnis, dass der Gehalt an C13-Norisoprenoiden zur Gänze nicht von der Lichtexposition tangiert wird (RISTIC et al., 2010). Daraus könnte die Hypothese abgeleitet werden, dass bei der Rebsorte Blaufränkisch bei vorherrschenden höheren Konzentrationen an Vitispiran, β-Damascenon und β-Jonon geringere

Konzentrationen an TDN in den Beeren vorhanden sind. Betrachtet man jedoch die Standort-Rieden-Kombination Rechnitz Grenzgarten, so könnten die Gehalte an Vitispiran, β-Damascenon und TDN mit Zahlen (?) als verhältnismäßig hoch und die Konzentration an β-Jonon als verhältnismäßig niedrig eingestuft werden. Dies deutet ebenfalls auf eine mögliche Korrelation zwischen diesen Substanzen hin. Den genannten Vermutungen wurde mittels Pearson-Korrelationen nachgegangen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Ergebnisse der Quantifizierung zeigen, dass
ß-Damascenon und TDN hochsignifikant positiv (r = 0,461), β -Damascenon und β-Jonon hochsignifikant negativ (r = -0,537) und TDN und β -Jonon signifikant negativ (r = -0,411) miteinander korrelieren. Bei der Substanz Vitispiran scheint mit Ausnahme der Standort-Riedenes. Kombination Leithaprodersdorf Geisbühel, einen Nord-Süd-Trend zu geben. Konkret sind die Gehalte im Norden (Gehalte 138-291 µg/kg) verhältnismäßig höher als im Süden (144-205 µg/kg). Gleiches gilt auch für die Substanz TDN. reverser Form ausgeprägt zu sein. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Konzentrationen an β-Jonon von 1-4 µg/kg im Südburgenland potenziell etwas höher sind als im Rest des Bundeslandes (<2µg/kg). Dies könnte für die oftmals beschriebene Veilchen-Note in den südburgenländischen Blaufränkisch-Weinen durchaus eine mögliche Begründungsgrundlage darstellen. Die Gehalte der Substanz B-Damascenon scheinen über das gesamte beprobe Gebiet zu fluktuieren. Die höchsten Gehalte wurden bei den Standort-Rieden-Kombinationen Andau Prädium (81 µg/kg), Andau Entenseefeld (88 µg/kg) und Rechnitz Grenzgarten (75 µg/kg) festgestellt. Die beiden Kombinationen in Andau wurden stark entblättert, während die Kombination Rechnitz Grenzgarten moderat entblättert wurde. Die verhältnismäßig höheren Gehalte der Kombination Rechnitz Grenzgarten könnten darauf zurückzuführen sein, dass hier ein Schutz der Hagelnetz zum Laubwände angebracht wurde, welches klarerweise das Mikroklima in der Laubwand beeinflusst. Konkret erwärmt sich dieses Hagelschutznetz bei starker Sonnenexposition, diese Wärme überträgt sich auch auf die darunter befindlichen Trauben. Das

Netz könnte auch der Grund dafür sein, dass sich die Standort-Rieden-Kombinationen in Rechnitz (Grenzgarten & Rosengarten) signifikant hinsichtlich der Gehalte jedes gemessenen C13-Norisoprenoids voneinander unterscheiden (Abbildung 8-11). Bezüglich der weinbaulichen Beschaffenheit unterscheiden sich diese in Rechnitz befindlichen Rieden nur marginal. Die restlichen zusammengehörigen Kombinationen (Leithaprodersdorf Geisbühel – Sankt Georgen Feurer; Andau Prädium – Andau Entenseefeld; Neckenmarkt Sonnensteig – Neckenmarkt Neuberg; Horitschon Lauspil – Lutzmannsburg Schwemmer: Gaas Hochkugel Gaas _ Janoschberg) weisen eine annähernde Homogenität hinsichtlich der Konzentrationen der einzelnen C13-Norisoprenoide auf. Besonders deutlich ist diese Homogenität bei den beiden Gaas Kombinationen (Hochkugel & Janoschberg) und bei den mittelburgenländischen Kombinationen ersichtlich, während sich die Kombinationen Leithaprodersdorf Geisbühel und Sankt Georgen Feurer als sehr heterogen darstellen. Nach persönlicher Absprache mit dem bewirtschaftenden Winzer verwies dieser darauf, dass sich der Betrieb in Umstellung auf den biologischen Weinbau befindet und die Standort-Leithaprodersdorf **Rieden-Kombination** Geisbühel im Versuchsjahr große Probleme hinsichtlich Oidium bereitete. Die Kombination Feurer war von hohem Oidium-Druck nicht betroffen. Des Weiteren erwähnte der Winzer, dass der Klon der Standort-Rieden-Kombination Sankt Georgen Feurer höherwertiger sei als jener der Kombination Leithaprodersdorf Geisbühel. Eine genaue gesamtheitliche Erhebung der Klone der einzelnen Standort-Rieden-Kombination konnte leider aufgrund der nicht vorhandenen Daten bei dem einzelnen WinzerInnen nicht durchgeführt werden. Der Winzer, der die Kombinationen Leithaprodersdorf Geisbühel und Sankt Georgen bewirtschaftet, schätzt des Weiteren die Kalkgehalte an beiden Standorten als sehr heterogen ein. Konkret weist der Boden der Kombination Leithaprodersdorf Geisbühel einen deutlich geringeren Kalkgehalt auf als jener der Kombination Sankt Georgen Feurer. Bezüglich einer möglichen Einordnung der Ergebnisse kann gesagt werden, dass die Resultate der Studien von BAUMES et al. (2002); RAZUNGLES et al. (1998); SCHULTZ (2000); YOUNG et al. (2016) ähnliche Trends wie jene dieser Arbeit zeigten und reproduziert werden

konnten. Diese Studien zeigten. dass es multikausale Zusammenhänge zwischen verschiedenen Faktoren und der C13-Norisoprenoid-Konzentration gibt und nicht ausschließlich die Sonneneinstrahlung und die Entblätterung ausschlaggebend sind. Hingegen konnten die Ergebnisse der Studien von LEE et al., (2007) und RISTIC et al., (2010), nämlich, dass Trauben, die am stärksten exponiert wurden (alle Seiten- und Primärblätter wurden entfernt) die höchsten Konzentrationen von TDN aufwiesen, in dieser Arbeit nicht reproduziert werden. Bezugnehmend auf den Parameter Temperatur deutet die Studienlage darauf hin, dass ß-Damascenon und β -Jonon in ihrer Synthese nur bedingt durch den Faktor Temperatur beeinflusst werden (CAPUTI et al., 2011). Diese Annahme kann durch die Ergebnisse dieser Arbeit weder noch entkräftet bekräftigt werden, da signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Standort-Rieden-Kombinationen hinsichtlich der Gehalte einzelner C13-Norisoprenoide festgestellt wurden. Es ist jedoch Umgebungstemperatur nicht die für biochemische Prozesse verantwortlich, sondern die Beerentemperatur per se. Letztere wird wiederum durch die Entblätterungsintensität stark beeinflusst. Man erkennt, dass die Beschaffenheitscharakteristika in sich stark verwoben sind und Auswirkungen einzelner Charakteristika nicht einheitlich zuordenbar sind. Als weitere Variable kann die Traubenausdünnung genannt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten durchaus auf einen mäßigen konzentrationssteigernden Effekt auf die einzelnen C13-Norisoprenoide bei Standort-Rieden-Kombinationen, an denen eine Traubenausdünnung vorgenommen wurde, hin. Hinsichtlich des Einflusses des Wasserhaushalts wurde in gewissen Studien beobachtet, dass Carotinoide bei geringer Wasserverfügbarkeit nur geringfügig in den Beeren präsent sind, C13-Norisoprenoide hingegen deutlich vermehrt. Die Studienlage deutet demnach auf eine vermehrte Degradation von Carotinoiden zu C13-Norisoprenoiden bei Wassermangel hin (SAVOI et al., 2016). In einer Publikation wird gezielt die Substanz β-Damascenon hervorgehoben, welche anscheinend bei Trockenheit verstärkt gebildet wird (OU et al., 2010). Die Ergebnisse dieser Arbeit können diese Annahmen nicht bestätigen, da gerade die beiden bewässerten Andau-Kombinationen die höchsten Gehalte an β-Damascenon aufweisen. Ansonsten ist bei den einzelnen Bodencharakteristika ersichtlich, dass nahezu alle anderen Böden der verschiedenen Standort-Rieden-Kombinationen über eine gute Wasserversorgung und Wasserspeicherkapazität verfügen. Die burgenländischen Böden werden grundsätzlich als tiefgründig bezeichnet, weshalb eher seltener starke Wasserengpässe angetroffen werden können.



Abbildung 8: Gesamtes Vitispiran der Proben der verschiedenen Standort-Rieden-Kombinationen zum Lesezeitpunkt. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch signifikante Unterschiede (p < 0,05) (n = 3)



Abbildung 9: β -Jonon-Gehalte der Proben der verschiedenen Standort-Rieden-Kombinationen zum Lesezeitpunkt. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch signifikante Unterschiede (p < 0,05) (n = 3)



Abbildung 10: Gesamtes TDN der Proben der verschiedenen Standort-Rieden-Kombinationen zum Lesezeitpunkt. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch signifikante Unterschiede (p < 0,05) (n = 3)



Abbildung 11: Gesamtes β -Damascenon der Proben der verschiedenen Standort-Rieden-Kombinationen zum Lesezeitpunkt. Unterschiedliche Buchstaben bedeuten statistisch signifikante Unterschiede (p < 0,05) (n = 3)

Tabelle 3: Korrelationen zw.	einzelnen C ₁₃ -Norisoprenoiden
------------------------------	--

[µg/kg Trauben]	ß-Damascenon	TDN	Vitispiran	ß-Ionon
	Pearson-Korrelation	1	,461**	0,250	-,537**
ß-Damascenon	Signifikanz (2-seitig)	-	0,006	0,153	0,001
	Ν	36	36	36	36
TDN	Pearson-Korrelation	,461**	1	-0,023	-,411*
	Signifikanz (2-seitig)	0,006	-	0,895	0,016
	Ν	36	36	36	36
Vitispiran	Pearson-Korrelation	0,250	-0,023	1	0,046
	Signifikanz (2-seitig)	0,153	0,895	-	0,797
	Ν	36	36	36	36
ß-Jonon	Pearson-Korrelation	-,537**	-,411*	0,046	1
	Signifikanz (2-seitig)	0,001	0,016	0,797	-
	Ν	36	36	36	36

Korrelationen zw. einzelnen C12-Norisonrenoiden

**. Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

*. Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Schlussfolgerung

Im Zuge der vorliegenden wissenschaftlichen Abhandlung wurde die Neigung der Rebsorte Blaufränkisch die Substanz Vitispiran in höheren Quantitäten zu bilden, bestätigt. Die Zunahme der C₁₃ Norisoprenoide im zeitlichen Verlauf der Traubenreifung konnte ebenfalls bei Blaufränkisch, beobachtet werden. Anhand verschiedener Standort-Rieden-Kombinationen konnten mögliche Einflussfaktoren auf die Bildung von C₁₃ Norisoprenoiden identifiziert werden. Konkret wurde im Zuge der Auswertung festgestellt, der Ergebnisse dass die Konzentration an C13 Norisoprenoiden mit hoher Wahrscheinlichkeit von der Entblätterungsstrategie beeinflusst wird. Auch wurden Temperatur abseits die der Entblätterung, die Traubenausdünnung und die Bodenbearbeitung im Weingarten als mögliche Einflussfaktoren identifiziert.

Literatur

Antalick, G. 2022: State of the art of Blaufränkisch wine composition. Vortrag bei Blaufränkisch-Symposium. Ledina-Slowenien 24.045.2022.

Baumes, R., Wirth, J., Bureau, S., Gunata, Y., Razungles, A. 2002: Biogeneration of C13norisoprenoid compounds: experiments supportive for an apo-carotenoid pathway in grapevines. Analytica Chimica Acta, 458(1): 3–14.

Caputi, L., Carlin, S., Ghiglieno, I., Stefanini, M., Valenti, L., Vrhovsek, U., Mattivi, F. 2011: Relationship of changes in rotundone content during grape ripening and winemaking to manipulation of the 'peppery' character of wine. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(10): 5565–5571.

Cazzonelli, C. I., Pogson, B. J. 2010: Source to sink: regulation of carotenoid biosynthesis in plants. Trends in Plant Science, 15(5): 266-274.

Düring, H., Davtyan, A. 2002: Developmental changes of primary processes of photosynthesis in sun-and shade-adapted berries of two grapevine cultivars. VITIS-Geilweilerhof, 41(2): 63-68.

Eggers, N. J., Bohna, K., Dooley, B. 2006: Determination of vitispirane in wines by stable isotope dilution assay. American Journal of Enology and Viticulture, 57(2): 226232.

Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., Ferreira, V. 2007: Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55(11): 4501–4510.

Fanciullino, A. L., Bidel, L. P. R., Urban, L. 2014: Carotenoid responses to environmental stimuli: integrating redox and carbon controls into a fruit model. Plant, Cell & Environment, 37(2): 273– 289.

Fischer, U., Ziegler, M., Gök, R., Bechtloff, P., Wacker, M., Schmarr, H. G., Winterhalter, P. 2017: Petrolfehlnote in Rieslingweinen -Pflanzenphysiologische, chemische und sensorische Ansätze zur Minimierung; 2017. FEI-Jahrestagung. Institut für Weinbau und Oenologie, DLR Rheinpfalz.

Fraser, P. D., Truesdale, M. R., Bird, C. R., Schuch, W., Bramley, P. M. 1994: Carotenoid biosynthesis during tomato fruit development (evidence for tissue-specific gene expression). Plant Physiology, 105(1): 405–413.

Gök, R. 2015: Einfluss von Hefen auf die glykosidisch gebundenen Aromavorstufen und Untersuchungen zur Vermeidung der TDN-Fehlnote in Riesling. Verlag Dr. Hut.

International Organization of Vine and Wine 2010: OIV/OENO Resolution 390/2010.

International Organization of Vine and Wine 2013 OIV/OENO Resolution 478/2013.

Joubert, C., Young, P. R., Eyéghé-Bickong, H. A., Vivier, M. A. 2016: Field-grown grapevine berries use carotenoids and the associated xanthophyll cycles to acclimate to UV exposure differentially in high and low light (shade) conditions. Frontiers in Plant Science, 7: 786.

Kolb, C. A., Kopecký, J., Riederer, M., Pfündel, E.
E. 2003: UV screening by phenolics in berries of grapevine (Vitis vinifera). Functional Plant Biology, 30(12): 1177–1186.

Kunert, A.-K. 2017: Methodenentwicklung zur Quantifizierung von Carotinoiden in Kartoffeln und Weißwein-Trauben. Verlag Dr. Hut.

Lee, S. H., Seo, M. J., Riu, M., Cotta, J. P., Block, D. E., Dokoozlian, N. K., Ebeler, S. E. 2007: Vine microclimate and norisoprenoid concentration in Cabernet Sauvignon grapes and wines. American Journal of Enology and Viticulture, 58(3): 291– 301.

Mathieu, S., Terrier, N., Procureur, J., Bigey, F., Günata, Z. 2005: A carotenoid cleavage dioxygenase from Vitis vinifera L.: functional characterization and expression during grape berry development in relation to C13norisoprenoid accumulation. Journal of Experimental Botany, 56(420): 2721–2731.

Mendes-Pinto, M. M. 2009: Carotenoid breakdown products the norisoprenoids in wine

aroma. Archives of Biochemistry and Biophysics, 483(2): 236–245.

Merzlyak, M. N., Solovchenko, A. E., Chivkunova, O. B. 2002: Patterns of pigment changes in apple fruits during adaptation to high sunlight and sunscald development. Plant Physiology and Biochemistry, 40(6-8): 679–684.

Ou, C., Du, X., Shellie, K., Ross, C., Qian, M. C. 2010: Volatile compounds and sensory attributes of wine from cv. Merlot (Vitis vinifera L.) grown under differential levels of water deficit with or without a kaolin-based, foliar reflectant particle film. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58(24): 12890–12898.

Philipp, C., Goek, R., Sari, S., Regner, F., Eder, R., Winterhalter, P. 2020: The potential of Austrian wines for the formation of the petrol note (kerosene off-flavor). Mitteilungen Klosterneuburg, 70(3): 198–218.

Pineau, B., Barbe, J. C., Van Leeuwen, C., Dubourdieu, D. 2007: Which impact for β damascenone on red wines aroma? Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55(10): 4103– 4108.

Razungles, A. J., Babic, I., Sapis, J. C., Bayonove, C. L. 1996: Particular behavior of epoxy xanthophylls during veraison and maturation of grape. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44(12): 3821–3825.

Razungles, A. J., Baumes, R. L., Dufour, C., Sznaper, C. N., Bayonove, C. L. 1998: Effect of sun exposure on carotenoids and C13norisoprenoid glycosides in Syrah berries (Vitis vinifera L.). Sciences des Aliments (France).

Ristic, R., Bindon, K., Francis, L. I., Herderich, M. J., Iland, P. G. 2010: Flavonoids and C13norisoprenoids in Vitis vinifera L. cv. Shiraz: relationships between grape and wine composition, wine colour and wine sensory properties. Australian Journal of Grape and Wine Research, 16(3): 369–388.

Robinson, A. L., Boss, P. K., Solomon, P. S., Trengove, R. D., Heymann, H., Ebeler, S. E. 2014: Origins of grape and wine aroma. Part 1. Chemical components and viticultural impacts. American Journal of Enology and Viticulture, 65(1): 1–24.

Savoi, S., Wong, D. C., Arapitsas, P., Miculan, M., Bucchetti, B., Peterlunger, E., Castellarin, S. D. 2016: Transcriptome and metabolite profiling reveals that prolonged drought modulates the phenylpropanoid and terpenoid pathway in white grapes (Vitis vinifera L.). BMC Plant Biology, 16(1): 1–17.

Schultz, H. 2000: Climate change and viticulture: a European perspective on climatology, carbon dioxide and UV-B effects. Australian Journal of Grape and Wine Research, 6(1): 2–12.

Sefton, M. A., Francis, I. L., Williams, P. J. 1993: The volatile composition of Chardonnay juices: a study by flavor precursor analysis. American Journal of Enology and Viticulture, 44(4): 359– 370.

Sefton, M. A., Skouroumounis, G. K., Elsey, G. M., Taylor, D. K. 2011: Occurrence, sensory impact, formation, and fate of damascenone in grapes, wines, and other foods and beverages. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(18): 9717–9746.

Simpson, R. F. 1978: 1,1,6-Trimethyl-1,2dihydronaphthalene: an important contributor to the bottle-aged bouquet of wine. Chem. Ind. 1: 37.

Winterhalter, P., Schreier, P. 1994: C13-Norisoprenoid glycosides in plant tissues: an overview on their occurrence, composition and role as flavour precursors. Flavour and Fragrance Journal, 9(6): 281–287.

Young, P. R., Eyeghe-Bickong, H. A., du Plessis, K., Alexandersson, E., Jacobson, D. A., Coetzee, Z., Vivier, M. A. 2016: Grapevine plasticity in response to an altered microclimate: Sauvignon Blanc modulates specific metabolites in response to increased berry exposure. Plant Physiology, 170(3): 1235–1254.

Yuan, F., Schreiner, R. P., Qian, M. C. 2018: Soil nitrogen, phosphorus, and potassium alter β -damascenone and other volatiles in Pinot Noir berries. American Journal of Enology and Viticulture, 69(2): 157–166.