

FLÜCHTIGE SCHWEFELVERBINDUNGEN. WIRKUNG AUF DEN GERUCH “REDUZIERTEN SCHWEFELS”, AROMAFEHLER UND “UNTYPISCHE ALTERUNG” IM WEIN

Doris Rauhut

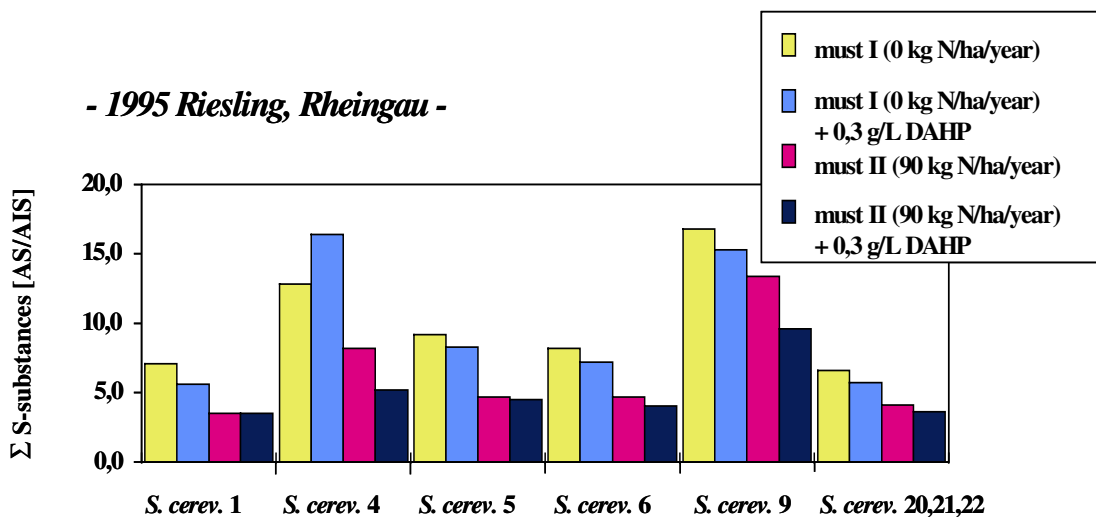
Forschungsanstalt Geisenheim, Abteilung für Mikrobiologie und Biochemie

Die flüchtigen Schwefelverbindungen spielen eine wichtige Rolle für das Weinaroma, da sie sehr flüchtig und reaktiv sind, auch in niedrigen Konzentrationen. Einige schwefelhaltige Substanzen sind für die Qualität des Weins notwendig, während andere stark unangenehme Gerüche verursachen (faule Eier, gekochter Kohl, verbranntes Gummi etc.), auch bei sehr geringen Konzentrationen (H_2S , Methanthiol, Ethanthiol). Einige Thiole tragen zum typischen sensorischen Eindruck der Rebsorten wie Chenin Blanc, Sauvignon Blanc, Scheurebe etc. bei. In aus solchen Rebsorten produzierten Weinen sind sehr vielschichtige Aromanuancen vorhanden (Blaubeere, Passionsfrucht, Ananas, Buchsbaum etc.)

Die organischen und anorganischen schwefelhaltigen Substanzen und die Pestizide auf den Trauben und in den Mosten beeinflussen die Bildung der flüchtigen Schwefelverbindungen. Andere Faktoren sind die Nährstoffinhalte in den Trauben und Mosten, der Hefemetabolismus während der Fermentation sowie Fermentationsparameter (Rauhut 1993).

Der größte Teil der schwefelhaltigen Substanzen im Wein wird während der alkoholischen Gärung von Hefen produziert (*Saccharomyces cerevisiae*). Die beschleunigte Produktion von H_2S während der Fermentation bringt eine höhere Produktion anderer schwefelhaltiger Verbindungen mit sich. Ein Mangel an stickstoffhaltigen Nährstoffen, besonders von assimilierbaren Aminosäuren, führt zu einer Überproduktion von H_2S und von anderen unangenehmen flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen. Die Intensität und der sensorische Eindruck der sich ergebenden unangenehmen Gerüche hängt von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der flüchtigen schwefelhaltigen Substanzen ab (Rauhut 1996; Rauhut et al. 1996). Die Bildung der Schwefelverbindungen wird auch von den verschiedenen Nachfragen der kommerziellen Hefen, einigen Aminosäuren und von deren Kapazität, Schwefelsubstanzen zu bilden, die das Aroma bestimmen, beeinflusst (Abbildung 1).

Abbildung 1: Einfluss assimilierbaren Stickstoffs im Most auf die Bildung von Schwefelverbindungen und von Methanthiol (Rauhut 1996, Rauhut and Kürbel 1996)



In einigen Fällen kann auch eine ausreichende Menge assimilierbaren Stickstoffs des Mosts die Bildung einer höheren Menge an Methanthiol (MeSH) verursachen.

Wahrscheinlich sind einige Hefestämme nicht in der Lage, die Synthese von MeSH rechtzeitig auf der Basis des biosynthetischen Bedarfs zu regulieren. Folglich ist es auch in einem an assimilierbarem Stickstoff reichen Most (Hinzufügen von Diammoniumhydrogenphosphat, DAPH) nach der Fermentation möglich, auf einen von MeSH und dem Ester der S-Methyl Thioessigsäure verursachten Geruch zu stoßen. Die Ursache für diese unschönen Gerüche könnte das Fehlen anderer Nährstoffe im Most sein.

Diverse Zufuhren von Makro- oder Mikroelementen zu den Trauben, bestimmt durch unterschiedliche Weinbaupraktiken, dürfen nicht unterschätzt werden. (Rauhut et al. 1997 a, b, c, 1998 a, b, 1999 a, b, c, 2000 a, b, Glowacz 1999).

Wenn man die Bildung einer größeren Menge an Schwefelwasserstoff bemerkt, besonders im Fall einer langsamen, unterbrochenen Fermentation oder von den Schwefelrückständen der chemischen Behandlungen abstammend, wird die Synthese des Ethanthiol (EtSH) aktiviert und später die des S-Ethyl-Esters der Thioessigsäure (EtSAc) (Rauhut 1996, Rauhut et al. 1999c).

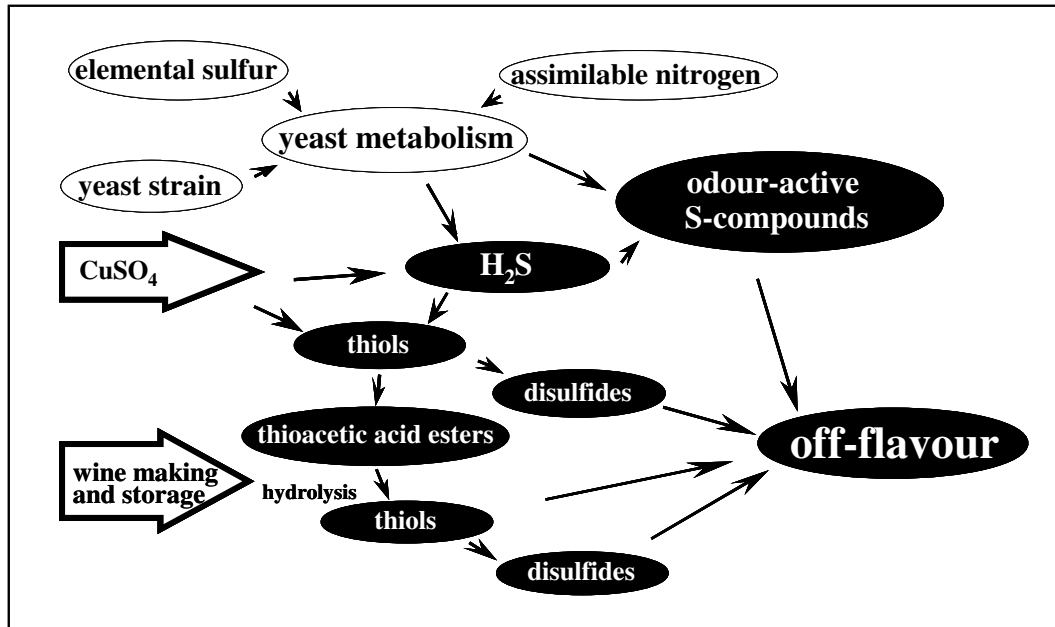
Die Zufuhr von Nährstoffen wie des Diammonium-Phosphats bringt häufig eine deutliche Senkung der Methionolkonzentration (3-metil-tiopropanol-1) mit sich. Das Methionol ist ein höherwertiger schwefelhaltiger Alkohol und eine der hauptsächlichen schwefelhaltigen Substanzen im Wein.

Die Präsenz schlechter Gerüche im Wein während der Konservierung nach einer Behandlung mit Kupfersulfat und der Flaschenabfüllung ist bedingt durch die Bildung nicht gewünschter flüchtiger Verbindungen, durch nicht flüchtige Verbindungen oder durch Zwischenprodukte; z.B. ist die Hydrolyse der Ester der Thioessigsäure der Ursprung für übelriechende Thiole. Dies führt zu einem bemerkbaren ökonomischen Verlust der önologischen Industrie. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Kupferionen nicht mit den Estern der Thioessigsäure reagieren. Wenn Kupfer benutzt wird, können nur H₂S und die Thiole entfernt werden.

Die auf die Fungizidbehandlungen auf der Basis von Schwefel zurückzuführenden Schwefelrückstände im Most können im Lauf der Fermentation durch den Hefemetabolismus zu H₂S reduziert werden. Auch in diesem Fall ist H₂S das Zwischenprodukt in der Bildung anderer schlecht riechender schwefelhaltiger Substanzen (Wenzel e Dittrich 1978, Wenzel et al. 1980).

Ein Überblick über die Gründe, die zur Bildung übel riechender schwefelhaltiger Substanzen führen und die Entwicklung schlechter Gerüche nach der Flaschenabfüllung wird in Abbildung 2 gegeben.

Abbildung 2: Bildung schlechter Gerüche während der Weinbereitung und der Konservierung (Rauhut et al. 1996)



Sehr oft wird der Reduktionsfehler begleitet von einer "untypischen Alterung" der Weine. Grund ist ein Nährstoffmangel (besonders von assimilierbarem Stickstoff) im fermentierten Most und/oder die Verwendung eines Hefestammes, der eine höhere Menge an Nährstoffen nachfragt. In den Weinen mit beiden Typen schlechter Gerüche wird die untypische Alterung verschleiert von den vorhandenen Schwefelverbindungen. In solchen Weinen können die Gerüche der untypischen Alterung nach einer Klärung mit Kupfer ermittelt werden.

Neuere Untersuchungen zeigen, dass bestimmte Schwefelsubstanzen (z.B. das Methional (3-methylthiopropional)) bei der Bildung des untypischen Alterstons eine Rolle spielen (Abbildung 3).

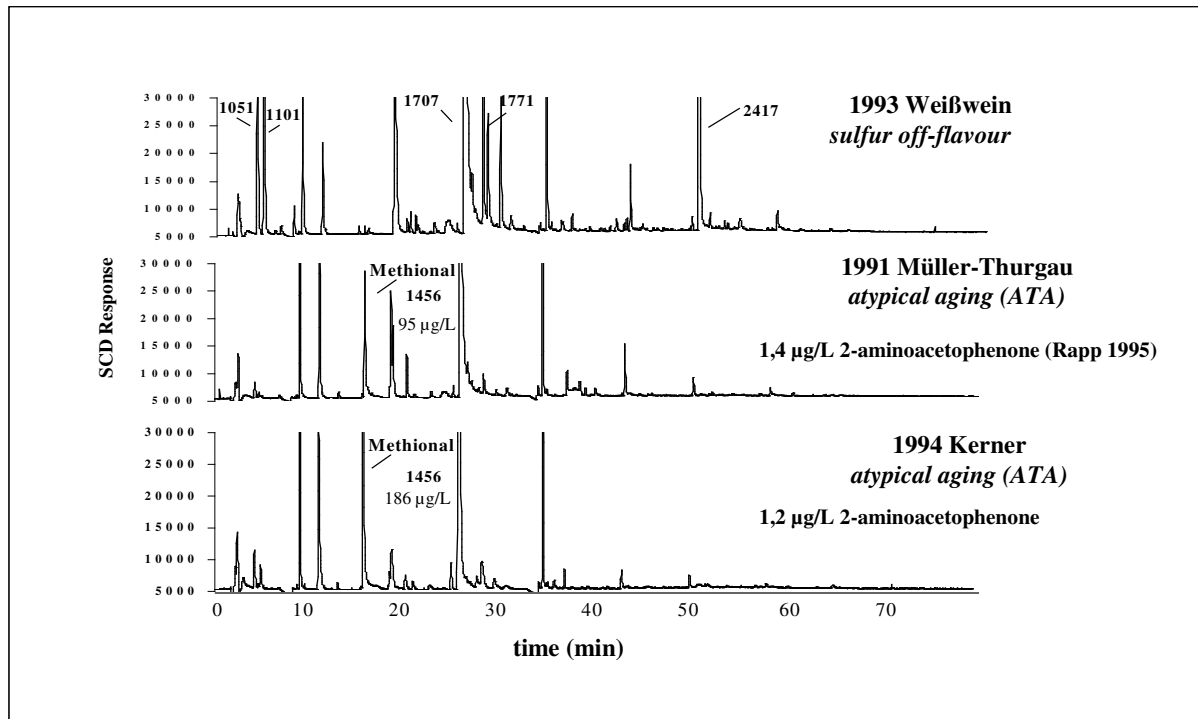


Abbildung 3: qualitative und quantitative Differenzen schwefeliger Substanzen in Weinen mit Gerüchen reduzierten Schwefels und untypische Alterung (Rauhut 1996)

Neben den Faktoren wie Fungizidbehandlung, Stressbedingungen während der vegetativen Periode und während der Fermentation, dem geringen Nährstoffgehalt im Most, kann ein niedriges Antioxidationspotential nach der Fermentation zusammen mit der Zufuhr von SO_2 der Grund für die Entwicklung schlechter Gerüche sein.

Gessner et al. (1988) haben gezeigt, dass die Zufuhr von Ascorbinsäure vor der Zufuhr von SO_2 die Menge an 2- aminoacetophenone verringert und der Entwicklung der untypischen Alterung zuvorkommt oder sie verlangsamt.

Zu Rieslingsmosten mit sehr niedrigen Konzentrationen an assimilierbarem Stickstoff wurden vor und/oder nach der Fermentation verschiedene Antioxidantien wie die Ascorbinsäure und Tannine hinzugefügt (Gessner et al. 1998). Die Moste wurden mit verschiedenen Hefestämmen in den Jahren 1999, 2000 und 2001 in Glasbehältern zu 25 Litern fermentiert. Es wurden auch Kontrollmoste fermentiert, mit der üblichen Menge an Stickstoff.

Die Ergebnisse zeigten, dass die Ascorbinsäure die Bildung geringerer Mengen an 2- aminoacetophenonen und an Methional bedingt (Rauhut et al. 2001).

Schlussfolgerungen

- ▶ Die Bildung schwefeliger Substanzen mit negativer Wirkung auf den Wein wird beeinflusst von:
 - der Hydrolyse der Pestizide
 - dem Hefemetabolismus
 - Hefestamm (*S. Cerevisiae*.)
 - Schwefelrückstände
 - assimilierbarer Stickstoff
 - Mangel anderer Nährstoffe
- ▶ Art und Intensität der Schwefelgerüche
 - chemische Struktur/sensorische Wirkung der Schwefelsubstanzen
 - Konzentration
 - qualitative und quantitative Zusammensetzung
 - synergetische/antagonistische Effekte
- ▶ Übel riechende Weine zeigen eine typische Prägung schwefeliger Substanzen (Indikatorverbindungen).
- ▶ Einfluss von Substanzen wie des Methional auf die untypische Alterung.
- ▶ Die Ascorbinsäure senkt das Methional und 2-aminoacetophenon der Weine.

Der Artikel wurde dem auf dem „31° Annual New York Wine Industry Workshop“ präsentierten Vortrag entnommen.

Bibliographie

Gessner, M. et al. (1998) Neue Erkenntnisse zur Bildung von Alterungsnoten im Wein. 5. Intern. Symp. Innovationen in der Kellerwirtschaft - Mikroorganismen und Weinbereitung 11./12.5.1998 Stuttgart: 290-305

Glowacz, E.; Grimm, C.; Bös, R.; Walz, S.; Rauhut, D.; Löhnertz, O.; Babuchowski, A.; Grossmann, M. (1999) Commercial wine yeasts and their requirements of amino acids during fermentation of different grape musts. Proceedings, Oenologie 99, 6e Symposium International d'Oenologie, Bordeaux/France, 10-12.06.1999, 231-234

Rauhut, D. (1993) Yeasts-Production of Sulfur Compounds. In: Wine Microbiology and Biotechnology. G. H. Fleet (Hrsg.), Gordon And Breach Science Publishers, 183-223

Rauhut, D. (1996) Qualitätsmindernde schwefelhaltige Stoffe im Wein - Vorkommen, Bildung, Beseitigung -. Dissertation Universität Gießen, Hrsg. Gesellschaft zur Förderung der Forschungsanstalt Geisenheim, Band 24

Rauhut, D. and Kürbel, H. (1996) Identification of wine aroma defects caused by sulfur-containing metabolites of yeasts. In: Oenologie 95, 5^e Symposium International d'Oenologie (Proceedings), Bordeaux-Lac, 15 to 17 June 1995, Coordonateur Lonvaud-Funel, A., Technique & Documentation: Londres, Paris, New York, 515-519

Rauhut, D.; Kürbel, H.; Dittrich; H. H. and Großmann, M. (1996) Properties and differences of commercial yeast strains with respect to their formation of sulfur compounds. Die Wein-Wissenschaft, 51, 187-192

Rauhut, D.; Kürbel, H.; MacNamara, K.; Grossmann, M. (1997a) Headspace GC-SCD monitoring of low volatile sulfur compounds during fermentation and in wine. In *Vino Analytica Scientia*, Bordeaux 12.-14. Juni 1997, Proceedings 169-172

Rauhut, D.; Kürbel, H.; Prior, B.; Löhnertz, O.; Grossmann, M. (1997b) Synthetic media to monitor the different abilities of yeast strains to produce undesirable volatile sulfur compounds. Proceedings of the Fourth International Symposium on Cool Climate Viticulture and Enology. 16.-20. Juli 1996, Rochester, N. Y. USA VI, 76-79

Rauhut, D.; Kürbel, H.; Schneider, K.; Löhnertz, O.; Grossmann, M. (1997c) Differences of *Saccharomyces cerevisiae* strains in the formation of undesirable volatile sulfur compounds during grape must fermentation in dependence on assimilable nitrogen. Yeast Nutrition and Natural Habitats. Book of Abstracts. 18th International Specialized Symposium on Yeasts. 24.-29. August 1997, Bled, Slovenia

Rauhut, D.; Kürbel, H.; Löhnertz, O.; Grossmann, M. (1998a) Formation of disagreeable thiols and other sulfur-containing aroma compounds by strains of *Saccharomyces cerevisiae* during grape must fermentation in relation to nutritional demands of yeasts. 19th ISSY, Symposium Programme Abstract Book, 30 August-3 September 1998, Portugal, 136

Rauhut, D.; Kürbel, H.; MacNamara, K.; Grossmann, M. (1998b) Headspace GC-SCD monitoring of low volatile sulfur compounds during fermentation and in wine. *Analisis* 26, 142-145

Rauhut, D.; Kürbel, H.; Löhnertz, O.; Dittrich, H. H.; Großmann, M. (1999a) Ursachen der Bockserbildung. Proceedings, 12. Internationales Önologischen Symposiums, 31. Mai - 02. Juni 1999, Montréal/Canada, 97-133

Rauhut, D.; Kürbel, H.; Ellwanger, S.; Löhnertz, O.; Großmann, M. (1999b) Influence of yeast strain, assimilable nitrogen, fermentation temperature and sulfur residues on the occurrence of volatile sulfur compounds during and after fermentation. Proceedings, Oenologie 99, 6e Symposium International d'Oenologie, Bordeaux/France, 10-12.06.99, 305-308

Rauhut, D.; Kürbel, H.; Großmann, M. (1999c) Analyse schwefelhaltiger Substanzen in Wein zur Unterscheidung zwischen verschiedenartigen Fehlparfums und zur Qualitätssicherung. OIV-Proceedings 1, Section II: Oenologie, XXIV Weltkongress für Rebe und Wein in Mainz/Germany 05.-09. July 1999, 209-217

Rauhut, D.; Kürbel, H.; Schneider, K.; Grossmann, M. (2000a) Influence of nitrogen supply in the grape must on the fermentation capacity and the quality of wine. Proceedings of the XXV International horticultural congress (2-7 Aug '98), Part 2, Acta Horticulturae 512, March 2000; 93-100

Rauhut, D.; Riegelhofer, M.; Ottens, G.; Weisbrod, A.; Hagemann, O.; Glowacz, E.; Löhnertz, O.; Grossmann, M. (2000b) Investigation of nutrient supply and vitality of yeasts leading to quality improvement of wines and sparkling wines. XXV^{ème} Congrès Mondial de la Vigne et du Vin, Paris 19-23 Juni 2000, Section II, Oenologie, 101-106

Rauhut, D.; Shefford, P. G.; Roll, C.; Kürbel, H.; Pour Nikfardjam, M.; Loos, U.; Löhnertz, O. (2001) Effect of pre- and/or post-fermentation addition of antioxidants like ascorbic acid or glutathione on fermentation, formation of volatile sulfur compounds and other substances causing off-flavours in wine, OIV, XXVI World Wine and Vine Congress (OIV), Adelaide-Australia, 11. - 17. October 2001; 76-82

Wenzel, K. and Dittrich, H.H. (1978) Zur Beeinflussung der Schwefelwasserstoff-Bildung der Hefe durch Trub, Stickstoffgehalt, molekularen Schwefel und Kupfer bei der Vergärung von Traubenmost. *Wein-Wissenschaft*, 33, 200-213

Wenzel, K.; Dittrich, H.H.; Seyffardt, H.P. and Bohnert, J. (1980) Schwefelrückstände auf Trauben und im Most und ihr Einfluss auf die H₂S-Bildung. *Wein-Wissenschaft*, 35, 414-420