

Verringerung der Gehalte an 2,4,6-Trichloranisol und Geosmin in Wein mittels Spezialfilterschichten

REINHARD EDER, ELISE-MARIE HÜTTERER, GEORG WEINGART und WALTER BRANDES

Lehr- und Forschungszentrum für Wein- und Obstbau
A-3400 Klosterneuburg, Wiener Straße 74
E-mail: Reinhard.Eder@weinobst.at

Muffige, unsaubere Aromen aufgrund von schimmeligen Korken, Trauben, Behältern oder Verpackungsmaterial stellten bisher ein durch önologische Maßnahmen kaum zu behebbendes Problem dar. Seit kurzem werden nun Spezialfilter angeboten, mit denen die fehlerverursachenden Substanzen angeblich selektiv aus dem Wein entfernt werden können. Im Rahmen eines Tastversuches wurde Rotwein mit jeweils 20 ng/l der Leitsubstanzen für den Korkfehler (2,4,6-Trichloranisol) und den Schimmelton (Geosmin) versetzt und anschließend durch ein derartiges Spezialtiefenfilter (Fibrafix TX-R) gesaugt. Die Analyse der Gehalte an 2,4,6-TCA und Geosmin erfolgte mit SPME-HS-GC-MS, die Quantifizierung erfolgte mittels Standardaddition. Nach Filtration durch den Spezialfilter lagen die Gehalte an 2,4,6-Trichloranisol beziehungsweise Geosmin in einem Bereich von 1 ng/l oder darunter. Es konnte somit eine effektive Reduzierung der qualitätsmindernden Aromastoffe erreicht werden. Weiterführende Untersuchungen betreffend Kapazität, gesundheitliche Unbedenklichkeit und Auswirkungen dieser Filter auf die Weinsensorenik sind wünschenswert.

Schlagwörter: Wein, 2,4,6-Trichloranisol, Geosmin, Spezialfilter Fibrafix TX-R

Reduction of 2,4,6-trichloranisole and geosmin contents in wine by means of special filter layers. Mouldy, impure aromas due to mouldy corks, grapes, containers or packing material so far represented a problem hardly to be solved by enological measures. Recently special filters have been offered, with which the off-taste causing substances supposedly can be removed from the wine selectively. In this experiment 20 ng/l of the lead substances for the corky off-taste (2,4,6-trichloranisole - 2,4,6-TCA) and the mouldy off-taste (geosmin) were added to red wine batches which afterwards were sucked through a special filter (Fibrafix TX-R). Contents of 2,4,6-TCA and geosmin were determined by means of SPME-HS/GC/MS, quantification was done by means of standard addition. After filtration the contents of 2,4,6-TCA and geosmin, resp., were within a range of 1 ng/l or lower. Thus an effective reduction of the quality reducing aroma substances could be achieved. Additional investigations concerning capacity, health and effects of these filters on the sensory characteristics of the wine should be carried out.

Key words: wine, 2,4,6-trichloranisole, geosmin, special filter Fibrafix TX-R

Réduction des teneurs en 2,4,6-trichloranisole et en géosmine dans le vin au moyen de couches filtrantes spéciales. Jusqu'à présent, le goût de moisi et les arômes malpropres dus aux bouchons, raisins, réservoirs ou matériels d'emballage moisis présentaient un problème qui ne pouvait guère être réglé par des mesures œnologiques. Depuis peu de temps, des filtres spéciaux qui permettraient d'éliminer du vin de manière sélective les substances à l'origine des défauts sont sur le marché. Dans le cadre d'un essai, du vin rouge a été mélangé aux substances principales responsables du goût de bouchon (2,4,6-trichloranisole) et du goût de moisi (géosmine) à raison de 20 ng/l et, par la suite, aspiré à travers un filtre à lit profond spécial (Fibrafix TX-R). L'analyse des teneurs en 2,4,6-TCA et en géosmine a été effectuée à l'aide de la méthode SPME-HS-GC-MS, la quantification s'est faite par addition standard. Après le filtrage par le filtre spécial, les teneurs en 2,4,6-trichloranisole et en géosmine étaient d'environ 1 ng/l ou inférieures. Il a donc été possible d'obtenir une réduction efficace des substances aromatiques nuisant à la qualité. D'autres examens concernant la capacité, la salubrité et les effets de ces filtres sur l'évaluation sensorielle des vins sont souhaitables.

Mots clés: vin, 2,4,6-trichloranisole, géosmine, filtre spécial Fibrafix TX-R

Korkgeschmack ist einer der häufigsten und unangenehmsten Weinefehler und stellt ein erhebliches wirtschaftliches Problem in der Weinwirtschaft dar. Es wird geschätzt, dass durch diesen Weinefehler den Winzern weltweit Kosten von bis zu 700 Millionen Euro jährlich erwachsen.

Als Hauptverursacher und Leitsubstanz des klassischen muffigen Korkgeruchs wurde 2,4,6-Trichloranisol (2,4,6-TCA), eine äußerst geruchsintensive Verbindung, identifiziert (TANNER et al., 1981a). Die Schwellenwerte liegen in Wasser bei 0,03 ng/l und im Wein bei 3 ng/l. Neben 2,4,6-TCA können korkbedingte Weinefehler auch auf andere Chloranisole (z.B. Tetra-, Pentachloranisol) oder Chlorphenole (z.B. Tri-, Tetra-, Pentachlorphenol) zurückgeführt werden (TANNER et al., 1981b). Auch Bromanisole und Bromphenole, die beispielsweise aus Holzimprägnierungen (Paletten) oder Kartonagen in Verschlussdichtungen diffundieren und so in den Wein gelangen, können muffige Noten in Weinen verursachen (HESFORD und SCHNEIDER, 2002).

Es gibt vielfältige Möglichkeiten, durch welche die Korkfehler verursachenden Substanzen in den Wein gelangen können. Früher war eine der Hauptursachen der Einsatz von Trichlorphenol als Biozid in Korkeichenwäldern. Das dabei auf der Korkrinde abgelagerte Trichlorphenol kann durch Schimmelpilze über eine mikrobielle Methylierung in Trichloranisol umgewandelt werden (SIMPSON, 1990).

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass bei der Verarbeitung der Korkstücke aus dem natürlich vorkommenden Lignin als Abbauprodukte Phenole und Anisole entstehen, die bei einer Behandlung mit Hypochlorit („Bleichung“) zu Chlorphenolen weiterreagieren. Durch Lagerung der Korken an einem feuchten Ort wachsen auf ihnen Schimmelpilze, welche die Chlorphenole in Chloranisole umwandeln (ZEHNDER et al., 1984). Zusätzlich werden Chlorphenole noch immer als Fungizide, Biozide, Herbizide, Reinigungsmittel und Holzschutzmittel angewandt und kommen daher auch heute noch in Kellereien vor (INSA et al., 2006). Auf diesem Weg können Chlorphenole in die Korken gelangen und anschließend zu Anisolen umgewandelt werden. Chlorphenole bzw. Chloranisole sind weit verbreitet und können auch in anderen Verschlüssen als Kork sowie in anderen Lebensmitteln gefunden werden (MARTINEZ-URUNUELA et al., 2004).

Ein dem Korkgeschmack sensorisch ähnlicher Weinefehler ist der Schimmelgeruch bzw. Schimmelgeschmack. Hierbei ist aber nicht mangelhafter Kork die Ursache des schimmelig-muffigen Geruchs und Geschmackes,

sondern eine Infektion von Trauben, Mosten oder Weinen. Seit der erstmaligen Entdeckung von Geosmin im Wein (AMON et al., 1989) und im Most (DARRIET et al., 2000) ist auch bekannt, dass die Leitsubstanz für den Schimmelgeschmack sich deutlich von der des Korkfehlers unterscheidet.

Geosmin (trans-1,10-dimethyl-trans-9-Decalol oder 4a(2H)-Naphthalenol) ist eine nach feuchter Erde, muffig, modrig, schimmelig riechende Substanz, die erstmals von GERBER und LECHEVALIER (1965) isoliert und charakterisiert wurde.

DARRIET et al. (2001) fanden heraus, dass Geosmin infolge einer Infektion von Trauben und Mosten mit Schimmelpilzen der Gattung *Streptomyces sp.* und *Penicillium sp.* gebildet wird. Über die Gehalte an Geosmin in Mosten und Weinen liegen noch relativ wenige Untersuchungen vor. Paradigmatisch fanden DARRIET et al. (2001) in weißen Traubensäften Geosmingehalte von 17 bis 205 ng/l, in roten Traubensäften von 63 bis 252 ng/l, in Weißweinen von ca. 216 ng/l und in Rotweinen von 40 bis 70 ng/l. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen LA GUERCHE et al. (2005), die in Säften Geosmingehalte von 19 bis 49 ng/l und in Traubenmosten von 41 bis 46 ng/l detektierten. In schimmeligen Trauben bestimmten LA GUERCHE und DARRIET (2005) 8 bis 36 µg/kg, während sie in gesunden Trauben kein Geosmin nachweisen konnten. Unklar ist derzeit noch, ob eine nachträgliche Kontamination des Weines durch Schimmel (z.B. von Behältern, Schläuchen) oder über die Kellerluft stattfinden kann (PICCO und RODOLFI, 2004).

Ein beiden Fehlern gemeinsames Problem war bisher, dass es mit den zur Verfügung stehenden Weinbehandlungsmitteln nicht möglich war, störende Gehalte auf ein tolerierbares Ausmaß bei gleichzeitiger Schonung der Weinstruktur abzusenken.

Nach langjähriger Forschung ist es laut Firmeninformation (www.filtrox.ch; www.heyefilters.com) nun gelungen, einen Spezialfilter zu entwickeln, der 2,4,6-TCA aus Weinen entfernen kann. Jene Spezialfilter (z.B.: Fibrafix TX-R) sind Tiefenfilterschichten und enthalten Zellulose, Kieselgur und ein spezielles Granulat (z.B. Triex[®]).

Um diese von der Erzeugerfirma angepriesene Eigenschaft der Spezialfilterschicht (z.B. Fibrafix TX-R) zu überprüfen, wurde am Lehr- und Forschungszentrum für Wein- und Obstbau, Klosterneuburg, ein dementsprechender Versuch durchgeführt.

Die Tatsache, dass Geosmin ähnliche sensorische Eigenschaften wie 2,4,6-TCA aufweist und in sehr kleinen Konzentrationen von TCA nur sehr schwer zu un-



Abb. 1: Spezialfilter Fibrafix TX-R

terscheiden ist, gab Anlass dazu, derartige Spezialfilter auch hinsichtlich der Möglichkeit, Geosmin aus Weinen entfernen zu können, zu untersuchen.

Material und Methoden

Standardsubstanzen

2,4,6-Trichloranisol (99,9%), Fa. Supelco (Nr. 47526-U)
(±)-Geosmin (99,5 %), Fa. Supelco (Nr. 47533-U)

Versuchsansätze

Es wurden aus einem Rotweincuvée (Jahrgang 2006) vier Ansätze für die Untersuchung mittels GC-MS hergestellt:

- Rotwein - Kontrolle (ohne Zusätze)
- Rotwein mit Zusatz von 2,4,6-TCA (20 ng/l)
- Rotwein mit Zusatz von Geosmin (20 ng/l)
- Rotwein mit Zusatz von 2,4,6-TCA (20 ng/l) und Geosmin (20 ng/l)

Versuchsdurchführung

Für die Verminderung der Gehalte an 2,4,6-TCA und Geosmin wurde ein Spezialfilter der Fa. Filtrox (St. Gallen, Schweiz) mit der Bezeichnung Fibrafix TX-R und einem Durchmesser von 7,5 cm verwendet (Abb. 1).

Der Filter besitzt an der Ober- und Unterseite ein Ventil für den Einlass der Probe bzw. den Auslass des Filtrats und wurde zwischen zwei Plastikschalen eingepresst.

Jeweils 100 ml der vier oben genannten Ansätze wurden mit Hilfe von Unterdruck über den Spezialfilter gefiltert, wobei die jeweils ersten 50 ml der filtrierten Proben verworfen wurden.

Von den verbleibenden 50 ml Probe wurden jeweils 5 ml für die Untersuchung mittels GC-MS verwendet.

SPME-HS-GC-MS-Analysenmethode

Für die Analyse wurde die Solid-Phase Microextraction Headspace Gaschromatographie-Massenspektrometrie (SPME-HS-GC-MS) verwendet, die von WEINGART et al. (2006) beschrieben wurde. Die Aufkonzentrierung der Analyten erfolgte an einer 100 µm PDMS SPME-Faser (Fa. Supelco) im Kopfraum der mit NaCl versetzten Probe (5 ml Probe und 1,5 g NaCl) mit 60 Minuten Extraktionsdauer. Für die GC-MS-Analyse wurde eine Agilent 6890 N-GC mit einem MSD HP 5975 und einem CTC Combi PAL-Probengeber verwendet. Die Trennung der Substanzen erfolgte auf einer DB-5MS-Trennsäule mit 60 Meter Länge, 0,25 Millimeter Durchmesser und 0,25 µm Filmdicke.

Ergebnisse

Die Konzentrationen an 2,4,6-TCA und Geosmin im Wein wurden mittels Standardaddition ermittelt. Hierfür wurden von den vier oben beschriebenen Ansätzen jeweils eine Nullprobe und drei weitere Standards zu jeweils 20 ng/l, 40 ng/l und 50 ng/l an 2,4,6-TCA und Geosmin vor und nach der Filtration aufgesetzt und somit insgesamt 32 Proben untersucht.

Die Ausgangskonzentrationen der beiden untersuchten Substanzen in dem Rotweincuvée (Rotwein - Kontrolle) lag bei 0,39 ng/l 2,4,6-TCA und 0,90 ng/l Geosmin.

In den Abbildungen 2, 3 und 4 sind die Ergebnisse der Filtrationsversuche dargestellt. Deutlich ist erkennbar, dass mit diesen Versuchen bestätigt werden kann, dass mittels Filtration über die Spezialfilterschicht Fibrafix TX-R eine deutliche Verringerung der Gehalte von 2,4,6-TCA und Geosmin möglich ist.

Ausblick

Da mit vorliegendem Versuch klar bestätigt werden konnte, dass Spezialfilter, wie z.B. Fibrafix TX-R, eine sehr effiziente Verminderung von Kontaminanten im

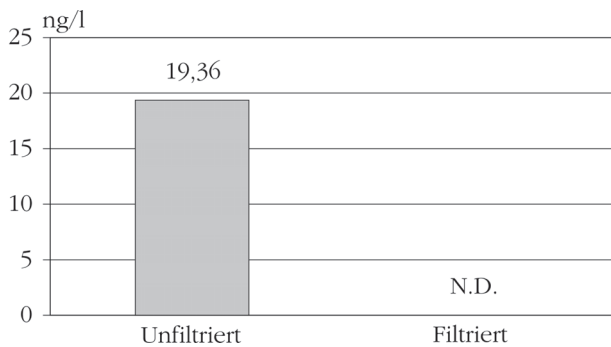


Abb. 2: Gehalt an 2,4,6 TCA (ng/l) im Rotwein mit 20 ng/l 2,4,6-TCA-Zusatz vor und nach Filtration mit Spezialfilter Fibrifix TX-R

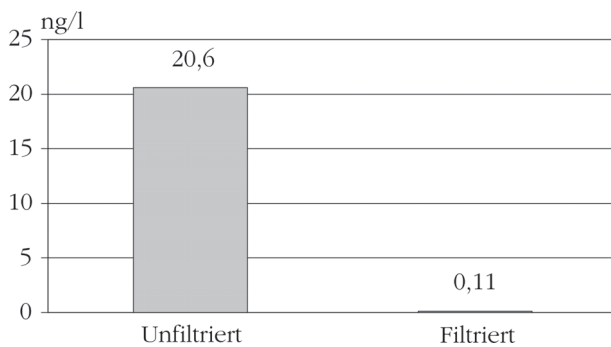


Abb. 3: Gehalt an Geosmin (ng/l) im Rotwein mit 20 ng/l Geosmin-Zusatz vor und nach Filtration mit Spezialfilter Fibrifix TX-R

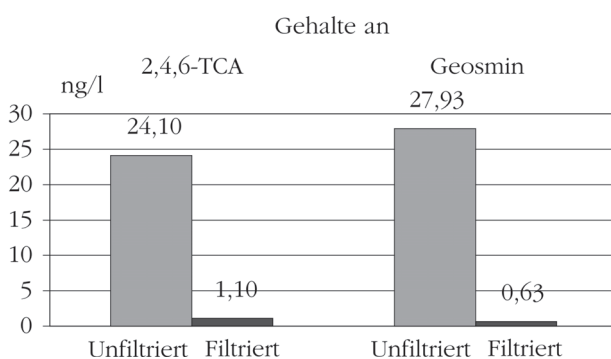


Abb. 4: Gehalt an 2,4,6-TCA und Geosmin im Rotwein mit jeweils 20 ng/l 2,4,6-TCA- und Geosmin-Zusatz vor und nach Filtration mit Spezialfilter Fibrifix TX-R

Wein, wie z.B. 2,4,6-TCA und Geosmin, ermöglichen, sollten in weiterführenden Untersuchungen diese Filterschichten genauer untersucht werden.

Insbesondere fehlen noch exakte Angaben von Seiten der Erzeugerfirmen, aber auch von Seiten der Anwender betreffend Kapazität dieser Filterschichten. Daher sollten die maximalen Werte (ng/l) an 2,4,6-TCA und Geosmin im Wein, die mit Hilfe solcher Spezialfilter reduziert werden können, bestimmt werden.

Auch die Menge an Wein, die bis zur Erschöpfung des Filters filtriert werden kann, ist noch nicht bekannt.

Des Weiteren wäre es notwendig, jene Weine, die zur chemischen Analyse gelangen, parallel einer sensorischen Überprüfung durch ein geschultes Kosterpanel zu unterziehen, um sicherzustellen, dass der Filter nicht auch erwünschte Aromastoffe reduziert.

Literatur

- AMON, J.M., VANDEPEER, J.M. and SIMPSON, R.F. 1989: Compounds responsible for cork taint in wine. *Austr. NZ Wine Ind. J.* 4: 62-69
- DARRIET, P., PONS, M., LAMY, D. and DUBOURDIEU, D. 2000: Identification and quantification of geosmin, an earthy odorant contaminating wines. *J. Agric. Food. Chem.* 48: 4835-4838
- DARRIET, P., LAMY, S., LA GUERCHE, S., PONS, M., DUBOURDIEU, D., BLANCARD, D., STELIOPOULUS, P. and MOSANDL, A. 2001: Stereodifferentiation of geosmin in wine. *Europ. Food Res. Technol.* (213): 122-125
- GERBER, N.N. and LECHEVALIER, H.A. 1965: Geosmin, an earthy smelling substance isolated from *Actinomycetes*. *Appl. Microbiol.* 13(6): 935-938
- HESFORD, F. und SCHNEIDER, K. 2002: Entstehung von „Korkton“ im Wein. *Schweiz. Z. Obst- und Weinbau* 138(16): 415-417
- INSA, S., BESALÚ, E., IGLESIAS, C., SALVADÓ, V. and ANTICÓ, E. 2006: Ethanol/water extraction combined with solid phase microextraction. *J. Agric. Food Chem.* 45: 1995-1997
- LA GUERCHE, S., CHAMONT, S., BLANCHARD, D., DUBOURDIEU, D. and DARRIET, P. 2005: Origin of (-)-geosmin on grapes: on the complementary action of two fungi, *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*. *Antonie van Leeuwenhoek* 88: 131-139
- LA GUERCHE, S. et DARRIET, P. 2005: Déviations organoleptiques des moûts et des vines associées aux pourritures des raisins. Étude particulière de la géosmine. *Rev. Oenolog.* (115): 13-16
- MARTINEZ-URUNUELA, A., GONZALES-SAZ, J.M. and PIZARRO, C. 2004: Optimisation of the derivatisation reaction and subsequent headspace solid-phase microextraction method for the direct determination of chlorophenols in red wine. *J. Chromatogr. A* (1048): 141-151
- PICCO, A.M. and RODOLFI, M. 2004: Assessments of indoor fungi in selected wineries of Oltrepò pavese (Northern Italy) and Sottoceneri (Switzerland). *Amer. J. Enol. Vitic.* 55(4): 355-362
- SIMPSON, R.F. 1990: Cork taint in wines: a review of the causes. *Austr. NZ Wine Ind. J.* 5: 286-296

TANNER, H., ZANIER, C. und BUSER, H.R. 1981a: 2,4,6-Trichloranisol: Eine dominierende Komponente des Korkgeschmackes. Schweiz. Z. Obst- und Weinbau 117: 97-103

TANNER, H., ZANIER, C. und BUSER, H.R. 1981b: Zur analytischen Differenzierung von Muffton und Korkgeschmack in Weinen. Schweiz. Z. Obst- und Weinbau 117: 752-757

WEINGART, G., EDER, R. und SONTAG, G. (2006): Schimmel- und Korkaromen im Wein. Österr. Lebensmittelchemikertag, Tagungsband S. 283-290. - Wien 15.9. 2006

ZEHNDER, H.J., BUSER, H.R. und TANNER, H. 1984: Zur Entstehung des Korktons im Wein und dessen Verhinderung durch die Behandlung der Flaschenkorken mit ionisierender Strahlung. Dt. Lebensm.-Rdsch. 80: 204-207

Manuskript eingelangt am 7. November 2007