



Dominik Durner
Bernd Weik

Die Rolle der Mikrooxygenierung in der Weinbereitung

ATW – Ausschuss für Technik im Weinbau

**Deutscher Weinbauverband + Deutsche Landwirtschafts-
Gesellschaft + Kuratorium für Technik und Bauwesen in der
Landwirtschaft**

Die Rolle der Mikrooxigenierung In der Weinwirtschaft

**Dr. Dominik Durner,
Bernd Weik**

Abschlussbericht zum ATW-Vorhaben 138

Durchführung

**Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum
DLR- Rheinpfalz
Breitenweg 71 + 67435 Neustadt a. d. Weinstraße**

**Förderjahre: 2002 bis 2004
Förderländer: Bayern, Hessen, Rheinland-Pfalz**

KTBL-Titel I/16

Eine ATW-Berater-Information

ATW-Vorstand

Vorsitzender

Peter Jost | Hahnenhof
Oberstraße | D-55422 Bacharach
Tel.: +49 (0) 6743/1216 | Fax: +49 (0) 6743/1076
E-Mail: weingut@tonijost.de

2. und Geschäftsführender Vorsitzender

Prof. Dr. Hans-Peter Schwarz
Forschungsanstalt Geisenheim | Fachgebiet Technik
Brentanostraße 9 | D-65366 Geisenheim
Tel.: +49 (0) 6722/502-365 | Fax: +49 (0) 6722/502-360
E-Mail: hans-peter.schwarz@fa-gm.de

Vorstandsmitglied

Dr. Jürgen Dietrich
Staatsweingut Meersburg | D-88701 Meersburg
Tel.: +49 (0) 7532/4467-10 | Fax: +49 (0) 7532/4467-17
E-Mail: jd@staatsweingut-meersburg.de

ATW-Beirat

Obmann

MinR Hermann Fischer
Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten
PF 3160 | Kaiser-Friedrich-Straße 1 | D-55116 Mainz
Tel.: +49 (0) 6131/16-5252 | Fax: +49 (0) 6131/16-175252
E-Mail: hermann.fischer@mulewf.rlp.de

Geschäftsführer

Christian Reinhold
KTBL | Bartningstraße 49 | D-64289 Darmstadt
Tel.: +49 (0) 6151/7001-151 | Fax: +49 (0) 6151/7001-123
E-Mail: c.reinhold@ktbl.de

Für Entscheidungen, die auf Basis der Angaben in diesem Bericht getroffen werden und deren Folgen, schließt der ATW jegliche Haftung aus.

Das ATW-Projekt 138 wurde durch Ergebnisse eines weiteren Forschungsvorhabens im Rahmen einer Dissertation ergänzt. Das Forschungsvorhaben (AiF 14788 N) wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (via AiF) über den Forschungsbereich der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) gefördert.

© 2011

Herausgegeben mit Förderung des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Nachdruck, auszugsweise Wiedergabe, Vervielfältigung, Übernahme auf Datenträger und Übersetzung nur mit Genehmigung des 2. und Geschäftsführender Vorsitzender des ATW.

Ausschuss für Technik im Weinbau | Brentanostr. 9 | 65366 Geisenheim
Tel.: +49 (0) 6722/502-364 | Fax: +49 (0) 6722/502-360

Redaktion
Christian Reinhold | KTBL

Titelbild
Bildmontage: Fritte zur O₂-Dosage, Versuchsgebilde aus Edelstahl, Kunststoffgebinde und Barriquefässer | Durner

Vertrieb
KTBL | Darmstadt | vertrieb@ktbl.de | www.ktbl.de

Printed in Germany.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	5
2 Literaturübersicht.....	7
2.1 Phenolische Verbindungen in Trauben und Wein	7
2.1.1 Definition, Nomenklatur und Klassifikation	7
2.1.2 Biosynthese	8
2.1.3 Nicht-flavonoide Phenole.....	10
2.1.4 Flavonoide	13
2.2 Die Rolle des Sauerstoffs in der Weinbereitung	23
2.2.1 Sauerstoffaufnahme und -verbrauch bei oenologischen Prozessen.....	24
2.2.2 Chemie des Sauerstoffs	30
2.3 Wirkungsmechanismen von Antioxidantien	33
2.3 Reaktionen phenolischer Verbindungen während der Rotweinbereitung und -lagerung	38
2.3.1 Extraktionsprozess	38
2.3.2 Oxidation phenolischer Verbindungen	43
2.3.3 Phenolische Polymerisationsreaktionen.....	48
2.3.4 Pyranoanthocyane.....	55
2.4 Sensorische Bedeutung phenolischer Weininhaltsstoffe.....	58
2.4.1 Farbe	59
2.4.2 Adstringenz.....	62
2.5 Mikrooxygenierung.....	66
2.5.1 Geschichte der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr	67
2.5.2 Equipment zur Mikrooxygenierung	68
2.5.3 Rechtliches	69
2.5.4 Begriff und Definition	69
2.5.5 Technische Herausforderungen	69
2.5.6 Propagierte Ziele und Risiken	70
2.5.7 Empfehlungen zur Anwendung der Mikrooxygenierung.....	71
2.5.8 Mikrooxygenierung in wissenschaftlichen Studien	74
3 Material und Methoden.....	85
3.1 Traubenmaterial.....	85
3.2 Weinbereitung und Ausbau.....	86
3.2.1 Maischebehandlung vor der alkoholischen Gärung	86
3.2.2 Alkoholische Gärung	87
3.2.3 Biologischer Säureabbau	88
3.2.4 Ausbau der Jungweine	88
3.2.5 Abfüllung.....	89
3.3 Technik der Sauerstoffzufuhr.....	89
3.4 Protokoll der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr	91
3.4.1 Makrooxygenierung	92
3.4.2 Mikrooxygenierung	92
3.4.3 Mikrooxygenierung geschwefelter Weine.....	93
3.5 Sauerstoffmessung	93
3.5.1 Messprinzip.....	93
3.5.2 Technische Umsetzung der Sauerstoffmessung.....	94
3.5.3 Protokoll der Sauerstoffmessung und Prozessierung der Messwerte	96
3.5.4 Wiederholbarkeit der Sauerstoffmessung	96
4 Ergebnisse und Diskussion	98
4.1 Einführung.....	98
4.1.1 Farbe und Tanninstruktur	98
4.1.2 Rebsorteneinfluss des Sauerstoffs.....	99
4.1.3 Für welche Weine birgt die Mikrooxygenierung Potential?	100
4.1.4 Fazit Rebsorte und Jahrgang	102
4.2 Unterschiedlicher Einfluss der Mikro- und Makrooxygenierung	102
4.2.1 Sauerstoffdosage und Anwendungszeitpunkt	103
4.2.2 Strukturierung und Harmonisierung.....	104

4.2.3 Acetaldehyd als Sauerstoffindikator?	105
4.2.4 Makro- und Mikrooxygenierung im Vergleich	106
4.2.5 Fazit Makro oder Mikrooxygenierung	108
4.3 Welche Rebsorten eignen sich?	109
4.3.1 Sauerstoffabhängige Strukturierung des Rotweins	109
4.3.2 Die Rolle des Acetaldehyds bei der Rotweinreife	110
4.3.3 Farbe und Tannine unterschiedlicher Rebsorten	111
4.3.4 Sensorischer Einfluss auf unterschiedliche Rebsorten	112
4.3.5 Enorme Jahrgangsunterschiede	114
4.3.6 Fazit Rebsorten	115
4.4 Mikrooxygenierung bei der Maischeerhitzung	116
4.4.1 Tannin-Anthocyan-Verhältnis als Eignungsindikator für die Mikrooxygenierung	116
4.4.2 Sauerstoffzufuhr bei maischeerhitzten Rotweinen?	118
4.4.3 Maischeerhitzung und Maischegärung im Vergleich	119
4.4.4 Keine Effekte bei geringen Tanningehalten	120
4.4.5 Temperatur bei der Mikrooxygenierung	121
4.4.6 Zeitpunkt des Sauerstoffeinsatzes bei maischeerhitzten Rotweinen	122
4.4.7 Fazit Oxigenierung bei der Maischerhitzung	123
4.5 Holzfass, Reifetank und Mikrooxygenierung – ein Vergleich	123
4.5.1 Wirkung der Mikrooxygenierung im Barrique	124
4.5.2 Vorteile der Mikrooxygenierung	126
4.5.3 Nachteile der Mikrooxygenierung	127
4.5.4 Holzfass und Mikrooxygenierung im sensorischen Vergleich	128
4.5.5 Kostenvergleich	130
4.5.6 Die Rolle des CO ₂	130
4.5.7 Fazit Behältereinfluss	132
4.6 Die Rolle des Sauerstoffs bei der Weißweinbereitung	132
4.6.1 Verbrauch des gelösten Sauerstoffs	133
4.6.2 Sauerstoffbedarf der Hefen	134
4.6.3 Sauerstoffaufnahme während der Weinbereitung	134
4.6.4 Reduktiver Ausbau von Weißweinen	135
4.6.5 Reduktive oder oxidative Verarbeitung von Weißmost	136
4.6.6 Sauerstoffeintrag bei der Abfüllung	137
5 Zusammenfassung	138
Literaturverzeichnis	140
ATW- und KTBL-Veröffentlichungen	

1 Einleitung

Rund 18 Jahre sind seit der Patentierung vergangen (DUCOURNAU und LAPLACE, 1993), dennoch gehört die Mikrooxygenierung immer noch zu den kontrovers diskutierten Themen in der Oenologie. Während ihre Befürworter sie als unerlässliches Instrument bei der Reifung von Rotweinen anpreisen, behaupten ihre Gegner, dass durch die Mikrooxygenierung Oxidationsnoten und Braunfärbung auftreten können, die letztlich einen irreparablen Qualitätsverlust bedeuten.

Bereits 2004 wurden die Untersuchungen im Auftrag des ATW zu ihrer Auswirkung am DLR Rheinpfalz in Neustadt aufgenommen. Das Thema war aber deutlich komplizierter, als zunächst angenommen, da die Erarbeitung relevanter Methoden zur Sensorik und Analytik einen deutlich höheren Forschungsaufwand erforderte. Da auch der Aufbau der Versuchsanlage wesentlich mehr Gelder erforderte, als im Etat veranschlagt, war die Durchführung schließlich nur unter Zuhilfenahme weiterer Drittmittel im Zuge einer Promotion zu schultern. Dies führte zu erheblichen Verschiebungen und zeitlichen Verzögerungen, so dass erst heute ein vollständiger Abschlussbericht vorgelegt werden kann.

Die Erkenntnis, dass Sauerstoff eine zentrale Rolle in der Entwicklung eines Rotweines spielt, ist auf die Arbeiten des Mikrobiologen Louis Pasteur zurückzuführen, in denen er feststellte, dass Sauerstoff durch die Fassdauben von Barriquefässern diffundiert und die Reifung von Rotweinen unterstützt (HALLIDAY und JOHNSON, 1994). Angetrieben von dem Gedanken, den Reifeprozess bei der Tannin-betonten Rebsorte Tannat beschleunigen zu können, entwickelten Patrick Ducournau, Jean-Luc und François Laplace Ende des 20. Jahrhunderts die Mikrooxygenierung, bei der kontinuierlich geringe Mengen an Sauerstoff zu Rotweinen dosiert werden. Heute ist die Mikrooxygenierung vor allem in den USA und in Australien ein anerkanntes oenologisches Verfahren, auf das zahlreiche namhafte Betriebe setzen, um Rotweine in großvolumigen Edelstahltanks mit Sauerstoff zu versorgen (GOLDFARB, 2007).

Neben der großen Rebsortenvielfalt in vielen Anbauregionen stellen die ausgeprägten Jahrgangsschwankungen, die in kühleren Klimaten vorkommen, Faktoren dar, die einen Einsatz der Mikrooxygenierung nach Standardrezept erschweren. Dabei sind angesichts der hohen Bedeutung des Rotweinkonsums und des sich weiter verschärfenden Wettbewerbs optimal angepasste Bedingungen bei der Rotweinproduktion und -reifung unerlässlich, um qualitativ hochwertige Rotweine erzeugen und stabile Preise im allgemeinen Abwärtstrend realisieren zu können. Unter der Annahme, die Mikrooxygenierung an die rebsorten- und jahrgangsspezifischen Bedingungen anpassen zu können, könnte das Verfahren vor allem hierzulande in Betracht gezogen werden, ressourcenschonend und reproduzierbar bessere Rotweinqualitäten zu erzeugen.

Vor dem Hintergrund eines zu erstellenden Versuchskonzepts kann die einleitend angeführte Kontroverse in zweierlei Hinsicht interpretiert werden. Zum einen stellen die in erster Linie vom Sauerstoff betroffenen Polyphenole auch im Zeitalter von Massenspektrometrie und Zeitintensitätsanalyse aufgrund ihrer großen strukturellen Vielfalt Verbindungen dar, deren chemische und sensorische Charakterisierung mit großen Herausforderungen verbunden ist. Die bisherige Forschung zur Mikrooxygenierung konzentrierte sich primär auf den Einfluss des Sauerstoffs auf die Rotweinfarbe und die damit verbundenen Veränderungen Anthocyanprofils. ATANASOVA et al. (2002a), CANO-LOPEZ et al. (2006) und CANO-LOPEZ et al. (2008) beleuchteten vor allem die Bildung Methylethin-verbrückter Anthocyanaddukte, da diese in zahlreichen Modellstudien in Verbindung mit dem Sauerstoff gebracht werden konnten (TIMBERLAKE und BRIDLE, 1976; ES-SAFI et al., 1999b; ATANASOVA et al., 2002b). Obgleich ein Konsens unter den Arbeitsgruppen darüber herrscht, dass die Farbintensität und die Farbstabilität infolge der Mikrooxygenierung zunehmen, sind die Ausführungen zur Veränderungen der Adstringenz durch die Mikrooxygenierung sehr limitiert und widersprüchlich. Darüber hinaus beschränkt sich die sensorische Beurteilung mikrooxygenierter Rotweine bisher auf Rebsorten der südlichen Anbauländer (GONZALEZ-SANJOSE et al., 2008), so dass keine wissenschaftlich fundierten

Kenntnisse über die sensorischen Einflüsse des Sauerstoffs auf die Rebsorten, die hierzulande von Bedeutung sind, vorliegen.

Neben den analytischen Herausforderungen führt die Tatsache, dass die Mikrooxygenierung in vielen Studien nicht als isolierter Einflussfaktor sondern in Kombination mit anderen oenologischen Maßnahmen betrachtet wurde, andererseits zu einer indifferenten Beurteilung des Sauerstoffeinflusses. Zur Aufklärung der Einflüsse einer Mikrooxygenierung sind vor allem solche Arbeiten von großem Interesse, in denen die Parameter der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr unter ansonsten standardisierten Bedingungen variiert wurden. Hierzu zählen in erster Linie die Studien von DU TOIT et al (2006b) und DYKES (2007), die verschiedene Sauerstoffdosagen und/oder unterschiedliche Anwendungszeiträume untersuchten und feststellen, dass farbliche oder aromatische Oxidationserscheinungen vor allem mit zunehmender Dauer der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr und bei hohen Sauerstoffdosagen auftreten. Neben der Sauerstoffdosage und der Anwendungsdauer gehört auch der Anwendungszeitpunkt der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr zu den Parametern einer Mikrooxygenierung, dessen Einfluss allerdings noch nicht untersucht wurde.

Die kontinuierliche Aufzeichnung von Sauerstoffgehalten während der Mikrooxygenierung liegt nicht nur thematisch nahe, sondern könnte auch zur Aufklärung zahlreicher technischer Fragestellungen dienen. So wurde bislang nicht geklärt, wie viel des dosierten Sauerstoffs im Wein gelöst wird und wie viel tatsächlich vom Rotwein verbraucht wird. Nichtsdestotrotz zeigten NEVARES und DEL ALAMO (2008) und LAURIE et al. (2008), dass die Sauerstoffverläufe bei verschiedenen Mikrooxygenierungsregimen statistisch differenziert werden konnten. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse ist denkbar, die Sauerstoffmessung als Prozessanalyse bei der Mikrooxygenierung einzusetzen. Dennoch stellt die Interpretation der Sauerstoffkonzentrationen während der Mikrooxygenierung nach wie vor eine große Herausforderung dar, so dass die Messung des gelösten Sauerstoffs bislang kein Steuerungskriterium der Sauerstoffdosage darstellt.

2 Literaturübersicht

2.1 Phenolische Verbindungen in Trauben und Wein

Mit Konzentrationen von bis zu 5 g/L zählen phenolische Verbindungen zweifelsohne zu den wertgebenden Bestandteilen im Wein. Sie bestimmen die Farbe des Weines und tragen maßgeblich zum Mundgefühl und zum Bittergeschmack bei. Die Konzentrationen von phenolischen Verbindungen können je nach Rebsorte und Weintypus starken Schwankungen unterliegen (Tabelle 2.1). Viele der sensorischen Veränderungen, die im Laufe der Weinbereitung und -lagerung beobachtet werden, sind auf Kondensationsreaktion phenolischer Verbindungen zurückzuführen. So zeigen Rotweine im Verlauf ihrer Alterung Farbveränderungen von purpurrot nach rotbraun, die in erster Linie auf die Polymerisation von Anthocyanen zurückgeführt werden können (CHEYNIER et al., 2002; FULCRAND et al., 2006; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Als natürliche Antioxidantien wirken viele phenolische Verbindungen nicht nur als Oxidationsschutz im Wein, sie werden gleichermaßen als Stoffe mit gesundheitsrelevanten Eigenschaften diskutiert (HEIM et al., 2002). Insbesondere Polyphenole mit koordinativen Bindungsstellen dienen als Akzeptoren von freien Sauerstoffradikalen, die mit der Tumorbildung und kardio-vaskulären Erkrankungen in Verbindung gebracht werden (DE BEER et al., 2002).

Tab.2.1: Konzentrationen und Klassen von phenolischen Verbindungen in unterschiedlichen Weinen (TROOST, 1988; MARGALIT, 2004).

Weintyp	Maßgebliche Phenolklassen ^b	Gesamtphenolgehalt in [mg/l] ^a
Weißweine	Nicht-Flavonoide	100-400
Roseweine	Flavonoide und Nicht-Flavonoide	400-800
Junge Rotweine	Monomere und polymere Flavonoide	1000-4000
Gealterte Rotweine	Polymere Flavonoide	1000-4000

^a Angabe als Gallussäureäquivalente.

^b Die Phenolklassen sind in Kapitel 2.1.1 beschrieben.

2.1.1 Definition, Nomenklatur und Klassifikation

Zur Klasse der Phenole gehört eine Vielzahl von Verbindungen, die per Definition aus mindestens einem Benzolring und einer substituierten Hydroxygruppe bestehen (CLIFFORD, 2001). Unter den phenolischen Verbindungen, bei denen es sich formal um aromatische Alkohole handelt, stellen die Polyphenole die größte Gruppe dar. Im Unterschied zu den einfachen Phenolen, die im Wein hauptsächlich als Phenolcarbonsäuren vorliegen, bestehen Polyphenole aus zwei oder mehreren Phenoleinheiten. Die im Wein vornehmlich als flavonoide Verbindungen enthaltenen Polyphenole werden den Substitutionsmustern an den Positionen 2, 3 und 4 entsprechend wiederum in mehrere Gruppen unterteilt (siehe Kapitel 2.1.4). Eine grundlegende Einteilung der phenolischen Verbindungen im Wein erfolgt nach dem Gesichtspunkt des flavonoiden Grundgerüsts der Phenole; demnach unterscheidet man flavonoide und nicht-flavonoide Phenole (Abb. 2.1).

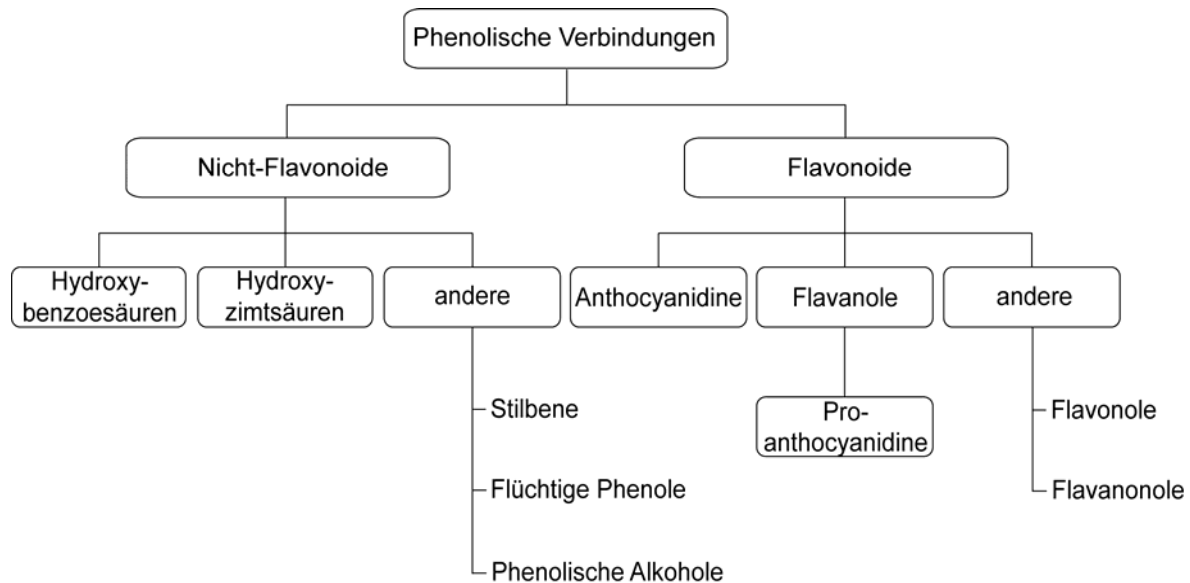


Abb.2.1: Einteilung phenolischer Verbindungen nach flavonoider Grundstruktur (eigene Darstellung in Anlehnung an HEIM et al., 2002; ROUSSOW und MARAIS, 2004; PARKER et al., 2007).

Insbesondere in Rotweinen finden sich entweder rebsortenbedingt oder mit zunehmendem Weinalter vermehrt Kondensate verschiedener phenolischer Verbindungen. Diese können entsprechend der Anzahl an Molekülen in monomere, oligomere oder polymere Phenole unterteilt werden (siehe Kapitel 2.1.4 und 2.3.3).

2.1.2 Biosynthese

Die an der Biosynthese phenolischer Verbindungen beteiligten Precursoren entstammen dem Kohlenhydratstoffwechsel der Pflanzen. Im Wesentlichen setzt sich der Biosyntheseweg der Phenole aus drei Segmenten zusammen, dem Shikimisäuresegment, in dem die Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan gebildet werden, dem Phenylpropanoidsegment, in dem Hydroxyzimtsäuren generiert werden, sowie dem Flavonoidsegment, aus dem diverse Flavonoide entstehen (Abb. 2.2). Über die Shikimisäure, die gleichermaßen als Vorläufer von Hydroxybenzoesäuren und zahlreicher Hydroxyzimtsäuren gilt, wird zunächst die p-Cumarsäure gebildet, die als 4-Cumaroyl-CoA mit drei Malonyl-CoA-Einheiten zu einem 4,2',4',6'-Tetrahydroxychalkon reagiert. Das über eine Chalkon/Flavanon-Isomerase gebildete Flavanon (Naringenin) weist bereits das C6-C3-C6-Grundgerüst der Flavonoide auf und dient den meisten flavonoiden Verbindungen als Precursor (NEISH, 1964). Mit Hilfe einer Reihe von Oxidasen des Pflanzenstoffwechsels entstehen Flavone (Apigenin) oder Flavanonole (Dihydrokaempferol), die wiederum über Flavonolsynthasen zur Bildung von Flavonolen (Kaempferol) führen. Als weiterer Weg der Flavanonole gilt die katalytische Reduktion durch Flavanonolreduktasen zu Flavan-3,4-diolen bzw. Leukoanthocyanidinen (Leukopelargonidin), die den Anthocyanen (Pelargonidin) und Flavan-3-olen (Catechin) als kurzlebige Vorstufen dienen (CONN, 1964). Die Enzym-katalysierte B-Ring-Substitution, die unter anderem zur Vielfalt der flavonoiden Verbindungen beiträgt, erfolgt auf der Stufe der p-Cumarsäure oder später, beim Flavanon bzw. auf der Synthesestufe des Flavanonols (BROWN, 1964).

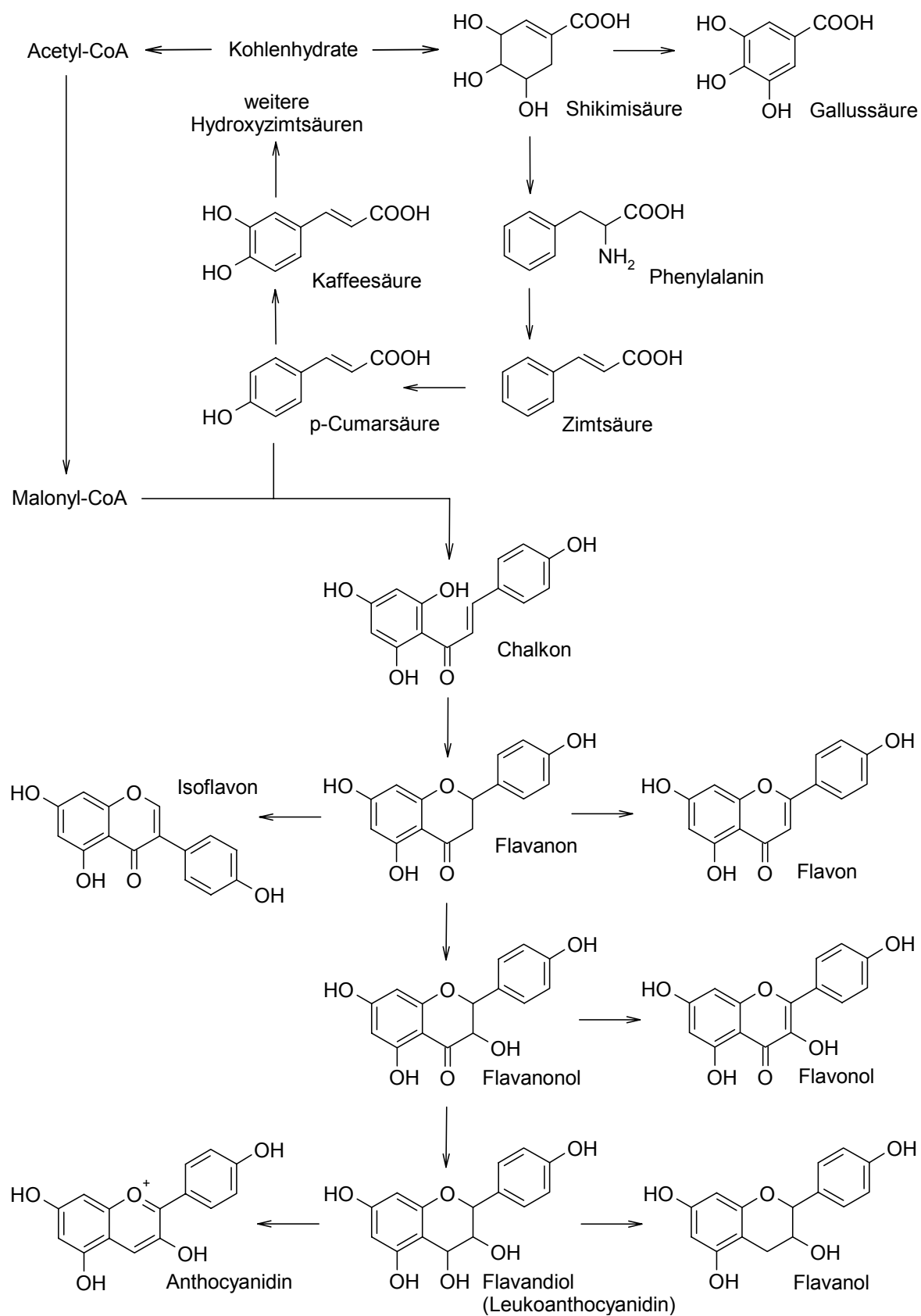


Abb. 2.3: Biosynthese phenolischer Verbindungen (ENGELHARDT und GALENSA, 1997).

Die Biosynthese von phenolischen Verbindungen weicht gegenüber der Zuckerbildung in der Traube erheblich ab. Tiefe Temperaturen begünstigen die Polyphenolbildung, hohe Temperaturen führen zur Steigerung der Zuckerproduktion in der Traube (SINGLETON, 1966; KLIEWER und SCHULTZ, 1973). Während ausgeglichene Tag- und Nachttemperaturen optimale Bedingungen für die Biosynthese von Anthocyanen liefern (KLIEWER und TORRES, 1972), führen Tagestemperaturen über 35 °C zu einer erheblichen Verminderung der Polyphenolbildung (KLIEWER und SCHULTZ, 1973). Neben der Temperatur wird das Licht als ein weiterer steuernder Faktor der Biosynthese verantwortlich gemacht. Im kurzwelligen Bereich wird Licht über das Cytochromsystem des Rebstocks wirksam. Folglich wird die Biosynthese von phenolischen Verbindungen vor allem durch blaue und ultraviolette Strahlungsanteile beeinflusst. Als ein zentrales, lichtabhängiges Enzym bei der Biosynthese von phenolischen Verbindungen wird die Phenylalanin/Ammoniumlyase genannt (CONN, 1964; ENGELHARDT und GALENSA, 1997).

2.1.3 Nicht-flavonoide Phenole

Die wichtigsten Vertreter der nicht-flavonoiden Phenole in Wein sind Hydroxybenzoesäuren, Hydroxyzimtsäuren, flüchtige Phenole, phenolische Alkohole, Stilbene, Cumarine und Lignine. Die beiden letztgenannten Stoffgruppen gelangen über die Lagerung in Holzfässern in den Wein, zählen folglich nicht zu den originären Bestandteilen des Weines und werden hier nicht näher beschrieben. Sowohl in weißen als auch in roten Trauben sind Hydroxybenzoesäuren (Abb. 2.3a) und Hydroxyzimtsäuren (Abb. 2.3b) überwiegend im Fruchtfleisch zu finden. Folglich liegen sie bereits im Vorlaufmost bei der Traubenverarbeitung in nahezu endgültigen Konzentrationen vor, die je nach Rebsorte, klimatischen Bedingungen und Versorgungslage während des Wachstums zwischen 10 und 200 mg/L liegen können. Von den sieben in Wein vorkommenden Hydroxybenzoesäuren liegen die Salicylsäure und die Gentisinsäure im Wein in Spuren vor (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Die Gallussäure, eine der mengenmäßig bedeutsamsten Phenolcarbonsäuren im Wein, kommt als originärer Bestandteil in der Traube vor, wird aber auch im Laufe der Weinreife durch den Abbau von hydrolysierbaren Tanninen gebildet. Hierbei spielt vor allem der Abbau der Gallussäureester der Flavan-3-ole eine Rolle (siehe Kapitel 2.1.4).

	Struktur	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Name
a) Hydroxybenzoesäuren		H	H	OH	H	H	<i>p</i> -Hydroxybenzoesäure
		H	OH	OH	H	H	Protocatechusäure
		H	OCH ₃	OH	H	H	Vanillinsäure
		H	OH	OH	OH	H	Gallussäure
		H	OCH ₃	OH	OCH ₃	H	Syringasäure
		OH	H	H	H	H	Salicylsäure
		OH	H	H	OH	H	Gentisinsäure
b) Hydroxyzimtsäuren		H	H	OH	H	H	<i>p</i> -Cumarsäure
		H	OH	OH	H	H	Kaffeesäure
		H	OCH ₃	OH	H	H	Ferulasäure
		H	OCH ₃	OH	OCH ₃	H	Sinapinsäure

Abb. 2.3: Phenolcarbonsäuren in Wein (HEIM et al., 2002; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b; PARKER et al., 2007).

Anders als die Hydroxybenzoesäuren sind die Hydroxyzimtsäuren nur zu einem geringen Teil in ihrer freien Form im Wein vorhanden. Sie sind größtenteils mit der L-(+)-Weinsäure verestert und gehören zu den stark oxidierbaren Komponenten in Most und in Wein (CHEYNIER et al., 1989). Bei den Weinsäureestern der p-Cumar-, Kaffee- bzw. Ferulasäure spricht man von Cutarsäure, Caftarsäure bzw. Fertarsäure (Abb. 2.4). Unter den Hydroxyzimtsäureestern nimmt die Caftarsäure mit bis zu 50% der Gesamtkonzentration an Hydroxyzimtsäuren und ihren Derivaten den größten Teil ein. Als weitere Derivate der Hydroxyzimtsäuren in Wein wurden die Ethylester der p-Cumar-, Kaffee- und Caftarsäure, sowie die Diethylester der Caftarsäure isoliert und beschrieben (SOMERS et al., 1987; BADERSCHNEIDER und WINTERHALTER, 2001). Darüber hinaus wurde auch mehrfach von einfachen Glucosiden der Hydroxyzimtsäuren berichtet (BADERSCHNEIDER und WINTERHALTER, 2001; MONAGAS et al., 2005). Über eine Esterbindung mit der Hydroxygruppe des C6-Atoms eines Glucosemoleküls kommen die p-Cumar- und die Kaffeesäure zudem bei acylierten Anthocyanoglucosiden vor (siehe Kapitel 2.1.4).

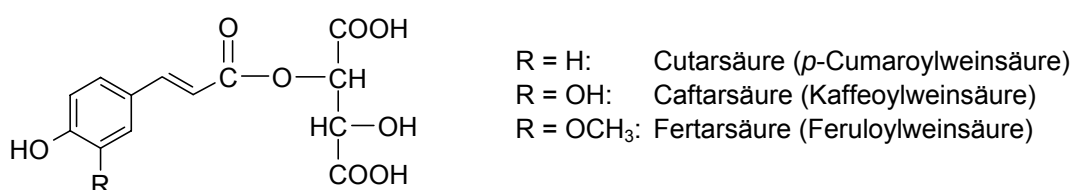


Abb 2.4: Weinsäureester der Hydroxyzimtsäuren (HEIM et al., 2002; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b; PARKER et al., 2007).

Im Allgemeinen sind Phenolcarbonsäuren, ihre Ester und Glucoside gut wasserlöslich, farblos oder gelb pigmentiert und tragen nicht zum Geschmack oder zum Bouquet von Weinen bei (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Obgleich ihre Gehalte je nach Rebsorte, klimatischen Bedingungen und Versorgungslage während des Wachstums stark variieren können, werden die Phenolcarbonsäuregehalte durch oenologische Prozesse nur in geringem Maße beeinflusst (EDER und WENDELIN, 2002). Eine Ausnahme stellen diejenigen Maßnahmen dar, die einen Eintrag von Sauerstoff vorsehen (Mostoxidation, Mikrooxygenierung) oder mit einem Eintrag von Sauerstoff in Verbindung stehen (Barriquellagerung, Flaschenlager mit Korkverschluss). Die zum Teil sehr starke Oxidationsanfälligkeit einiger Phenolcarbonsäuren und Phenolcarbonsäurederivate trägt dazu bei, dass ihre Gehalte infolge von Kondensationsreaktionen deutlich abnehmen. So ist die Oxidation von Phenolcarbonsäuren beispielsweise für die Braunfärbung von Traubenmost verantwortlich (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b) oder kann zu Farbveränderungen von Weiß- und Roteinen während einer oxidativ geführten Weinreifeung beitragen (siehe Kapitel 2.2.1). Die während der Lagerung kontinuierlich stattfindende Hydrolyse der Esterbindungen führt dazu, dass die Gehalte der Hydroxyzimtsäuren über die Lagerzeit auf Kosten der Hydroxyzimtsäureester zunehmen (SOMERS et al., 1987).

Obgleich Phenolcarbonsäuren und ihre Derivate die olfaktorischen Eigenschaften von Weinen nicht direkt beeinflussen, tragen sie als Precursoren zur Bildung von flüchtigen Phenolen bei, die mit Geruchsschwellenwerten im µg/L-Bereich potente Aromastoffe darstellen und meist für Geruchsfehler im Wein verantwortlich sind (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Hauptsächlich infolge einer Kontamination mit *Brettanomyces* oder *Dekkera* Hefen findet in Wein eine mehr oder weniger stark ausgeprägte enzymatische Decarboxylierung von Hydroxyzimtsäuren statt, die zur Entstehung von Vinylphenolen führt. Für das gleiche Phänomen können auch einige *Pediococcus* oder *Lactobacillus* Kontaminanten bzw. die klassische *Saccharomyces cerevisiae* Hefe verantwortlich gemacht werden. Im Unterschied zur *Saccharomyces cerevisiae* Hefe verfügen nur die *Brettanomyces* und *Dekkera* Hefen über eine Vinylphenolreduktase, die in der Lage ist, Vinylphenole zu reduzieren und letztlich Ethylphenole zu bilden (CHATONNET et al., 1992; CHATONNET et al., 1993).

Sowohl die Vinylphenole als auch die Ethylphenole werden in erster Linie aus der p-Cumarsäure und der Ferulasäure gebildet, demzufolge können vier mögliche Strukturen entstehen (Abb. 2.5). Das Ethyl- und das Vinylphenol gehören zu den klassischen Weinefehlern, ihre Gerüche werden mit „Pferdeschweiß“, „nasses Tierfell“ und „Heftpflaster“ assoziiert. Die Guajakole hingegen erinnern an weniger unangenehme Gerüche wie „Nelke“ oder „Rauch“, liegen allerdings stets in Kombination mit dem Ethyl- bzw. dem Vinylphenol vor, so dass sie in der Regel zu den Weinefehlern gezählt werden. Die Schwellenwerte in Weißwein liegen zwischen 720 µg/L in einer 1:1-Mischung aus Vinylphenol und Vinylguajakol und 420 µg/L in einer 10:1-Mischung aus Ethylphenol und Ethylguajakol (RIBEREAU-GAYON et al. 2006b). Ferner können infolge des Abbaus von Ligninen, die während der Holzfasslagerung in den Wein gelangen, flüchtige Phenole entstehen, die zur Gruppe der Guajakole bzw. zu den Syringolen gezählt werden.

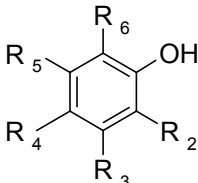
Struktur	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Name
	H	H	C ₂ H ₅	H	H	Ethylphenol
	H	H	C ₂ H ₃	H	H	Vinylphenol
	H	H	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	Ethylguajakol
	H	H	C ₂ H ₃	H	OCH ₃	Vinylguajakol

Abb. 2.5: Flüchtige Phenole in Wein (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Anders als die flüchtigen Phenole liegen phenolische Alkohole sowohl in Weiß- als auch in Rotweinen in verhältnismäßig hohen Konzentrationen vor (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Im Unterschied zu den anderen Klassen phenolischer Verbindungen ist ihre Herkunft nicht dem Biosyntheseweg phenolischer Verbindungen zuzuordnen (siehe Kapitel 2.1.2); im Wein vorkommende phenolische Alkohole entstehen hauptsächlich im Zuge der alkoholischen Gärung infolge einer kollateral verlaufenden Aminosäuregärung durch die *Saccharomyces cerevisiae* Hefe (SENTHESHANMUGANATHAN und ELSDEN, 1958). Aus den Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin entstehen durch Desaminierung und Decarboxylierung Phenylethanol und Tyrosol (Abb. 2.6). Mit Konzentrationen im zweistelligen mg/L-Bereich spielen vor allem die sensorischen Eigenschaften dieser phenolischen Alkohole eine Rolle. So wird beispielsweise das Phenylethanol als eine farblose Substanz mit Geruch nach Rosenblüten und Honig sowie einem scharfen, brennenden Geschmack beschrieben (HAGER et al., 1999).

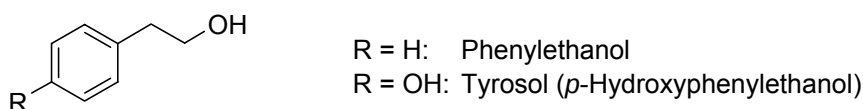


Abb. 2.6: Phenolische Alkohole in Wein (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Die wichtigsten Vertreter der Stoffgruppe der Stilbene (Abb. 2.7), einer ebenfalls der nicht-flavonoiden Phenole zugerechneten Stoffgruppe, stellen das Resveratrol und sein Glucosid, das so genannte Piceid, dar. Aufgrund seines potentiellen Nutzens für die Gesundheit erfährt das Resveratrol (Trihydroxy-3,5,4'-Stilben) in den letzten 20 Jahren immer größere Aufmerksamkeit in der Polyphenolforschung (CORDER et al., 2006). Das Resveratrol, das hauptsächlich in den Schalenhäuten roter Trauben zu finden ist, wird ähnlich wie die flavonoiden Phenole während der alkoholischen Gärung extrahiert (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

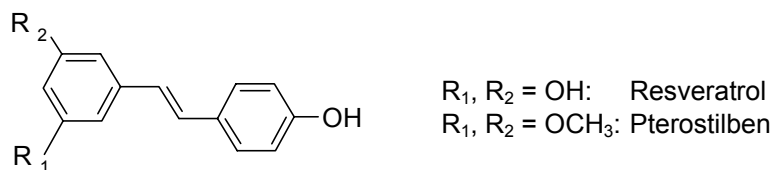


Abb. 2.7: Stilbene in Wein (CORDER et al., 2006).

Im Rotwein wurde Resveratrol erstmalig von SIEMANN und CREASY (1992) nachgewiesen, wobei sich die Konzentrationen im Durchschnitt zwischen 1 und 3 mg/L bewegen (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Eine Ausnahme bildete die Studie von MATTIVI (1993), der in italienischen Rotweinen der Rebsorte Cabernet Sauvignon Gehalte von bis zu 7,2 mg/L nachweisen konnte und somit zum großen Interesse an dieser Substanz beitrug.

2.1.4 Flavonoide

Phenolische Stoffe mit flavonoider Grundstruktur gehören zu den am meist verbreiteten Verbindungen in der Gruppe der sekundären Pflanzenstoffe (Sekundärmetabolite). Mit nahezu 6500 bekannten Einzelverbindungen tragen die flavonoiden Phenole maßgeblich zu den bioaktiven Funktionen von Pflanzen bei (WATZL und RECHKEMMER, 2001). So dienen die Verbindungen aus der Gruppe der flavonoiden Phenole als effektive chemische Abwehrstoffe der Pflanze gegen Herbivoren und Pathogene (Tannine) oder gegen UV-Strahlung und Starklicht (Anthocyane). Aus lebensmittelchemischer Sicht tragen flavonoide Phenole zu einer Reihe von sensorischen Merkmalen bei, die die Qualität von pflanzlichen Lebensmitteln nachhaltig beeinflussen können. In Abhängigkeit ihrer Struktur und der quantitativen Ausprägung sind sie in Rotwein vor allem für die Farbe und die Adstringenz verantwortlich und werden deshalb zu den wertgebenden Bestandteilen des Weines gezählt (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Ihr Name leitet sich vom lateinischen flavus (gelb) ab, weil Flavonoide häufig, aber nicht zwangsläufig, eine gelbe Farbe besitzen. Die meisten flavonoiden Verbindungen kommen in der Natur als O-Glycoside vor, wobei die Flavanole eine Ausnahme bilden (WATZL und RECHKEMMER, 2001). Alle Flavonoide bestehen grundsätzlich aus zwei Benzolringen (A-Ring und B-Ring), die über eine aliphatische Kette aus drei Kohlenstoffatomen verbunden sind (Abb. 2.8a). Ein an Position 2 gebundenes Sauerstoffatom führt zu einem erneuten Ringschluss; der Heterozyklus, der unmittelbar am A-Ring kondensiert ist, wird als C-Ring bezeichnet (Abb. 2.8b).

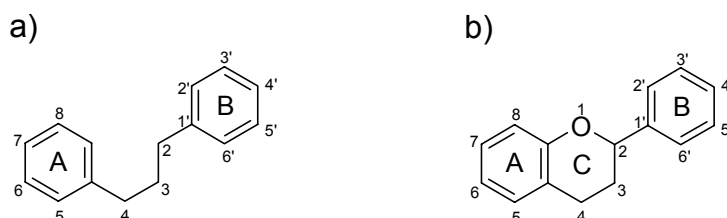


Abb. 2.8: Ringstruktur der Flavonoide. a) Grundstruktur. b) Heterozyklus mit Sauerstoffatom (HEIM et al., 2002).

Das entstandene Flavan-Grundgerüst (2-Phenyl-benzo-dihydropyran) bildet die Basis für die große strukturelle Vielfalt der Flavonoide. Durch am C-Ring vorliegende strukturelle Unterschiede kann zunächst eine Unterteilung der Flavonoide in sechs Hauptsubstanzklassen erfolgen (Tabelle 2.2).

Tab. 2.2: Unterteilung der Flavonoide in Hauptsubstanzklassen.

Substanzklasse	Strukturmerkmal(e) am C-Ring	Beispiele	Sensorische Eigenschaften
Flavanole	Pos. 3 hydroxyliert	Catechin, Epicatechin	adstringierend
Flavone/ Isoflavone	Pos. 2-3 ungesättigt; Pos. 4 oxidiert	Luteolin, Apignin, Daidzein, Licoricidin	hellgelb
Flavonole	Pos. 2-3 ungesättigt; Pos. 4 oxidiert; Pos. 3 hydroxyliert	Morin, Quercetin, Rutin, Kaempferol, Myricetin, Fisetin, Isorhamnetin	gelb
Flavanone	Pos. 2-3 gesättigt; Pos. 4 oxidiert	Hesperetin, Naringenin, Eriodictyol	bitter
Flavanonole	Pos. 2-3 gesättigt; Pos. 4 oxidiert; Pos. 3 hydroxyliert	Taxifolin (= Dihydroquercetin)	hellgelb
Anthocyanidine ^a	Pos. 1-2 ungesättigt; Pos. 3-4 ungesättigt; Pos. 3 hydroxyliert	Cyanidin, Delphinidin, Malvidin, Päonidin, Petunidin	rot

^a Anthocyanidine sind die Aglycone der Anthocyane; die Strukturmerkmale und sensorischen Eigenschaften sind für das Flavylumkation beschrieben (positive Ladung am Sauerstoffatom im Heterozyklus).

Quantitativ spielen in Rotweinen die Flavanole und die Anthocyane (Glycoside der Anthocyanidine) die größte Rolle. Unmittelbar nach der Maischegärung liegen in Abhängigkeit unterschiedlicher Faktoren (Rebsorte, Jahrgang, Gärführung, Mazerationszeit) Flavanolgehalte zwischen 30 und 600 mg/L vor (VIVAS, 2007). Bedingt durch die gleichen Einflussfaktoren unterliegen die Anthocyangehalte von Jungweinen größeren Schwankungen. So werden beispielsweise in Abhängigkeit der Rebsorte Konzentrationen von rund 100 mg/L bei Spätburgunder Jungweinen und Anthocyangehalte zwischen 1 000 und 1 500 mg/L bei Cabernet Sauvignon Jungweinen gemessen (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Bestimmte Teinturier-Rebsorten, bei denen Anthocyane nicht nur in der Traubenschale sondern auch im Fruchtfleisch der Trauben vorkommen, weisen noch höhere Gehalte an Anthocyanen auf. So konnten bei Alicante-Bouchet Trauben Gehalte von 5 200 mg/kg (Mittelwert aus fünf Jahren) nachgewiesen werden (BOURZEIX und SAQUET, 1975). Neben den Anthocyanen und Flavanolen liegen in Rotweinen die so genannten Flavonole in Konzentrationen bis zu 100 mg/L vor. Aufgrund ihrer potentiell gesundheitsfördernden Wirkung wurden diese in den letzten Jahren intensiv untersucht (BÖHM et al., 1998). Flavanonole, zu denen das im Rotwein vorkommende Taxifolin zählt, kommen dagegen nur in wesentlichen geringeren Konzentrationen im unteren mg/L-Bereich vor (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Flavone und Flavanone konnten bisher weder in weißen noch in roten Trauben nachgewiesen werden (DUPUY und PUISAIS, 1955).

Als teilweise hochwirksame Antioxidantien unterliegen flavonoide Verbindungen in der Regel starken Konzentrationsveränderungen über den Herstellungs- und Lagerzeitraum von Weinen. Infolgedessen sind die Konzentrationsangaben zu diesen Verbindungen stets im Kontext mit dem Alter des Weines und den technologischen Bedingungen während des Herstellungsprozesses zu betrachten (siehe Kapitel 2.3).

Anthocyane

Die charakteristische rote Farbe des Rotweins ist maßgeblich auf die in der Natur weit verbreiteten Anthocyane zurückzuführen. Ihr Name leitet sich von den griechischen Worten für Blüte (anthos) und blau (kyanos) ab. Mit Ausnahme der Rebsorte Teinturier du Cher sowie den Neuzüchtungen unter den Färbertrauben sind die Anthocyane in der Beerenhaut in eigenen vom Protoplasma abgegrenzten Hohlräumen lokalisiert (WÜRDIG und WOLLER, 1989). Sämtliche im Wein vorliegenden Anthocyane sind auf die fünf Anthocyanidine (Aglycone der Anthocyane) Delphinidin, Cyanidin, Petunidin, Päonidin und Malvidin zurückzuführen, die sich hinsichtlich verschiedener Substituenten am B-Ring unterscheiden lassen, als solche im Wein jedoch nicht vorkommen. Aufgrund der höheren Stabilität liegen die Anthocyane im Wein als Glycoside vor. In *Vitis vinifera* sind ausschließlich die Monoglycoside der Anthocyane zu finden, die ein an Position 3 β -glycosidisch gebundenes Glucosemolekül enthalten (Abb. 2.9a). Das Vorliegen von Anthocyan-3,5-O-Diglucosiden (Abb. 2.9b) ist indessen ein Indiz für *Vitis riparia* oder *Vitis rupestris* (WÜRDIG und WOLLER, 1989).

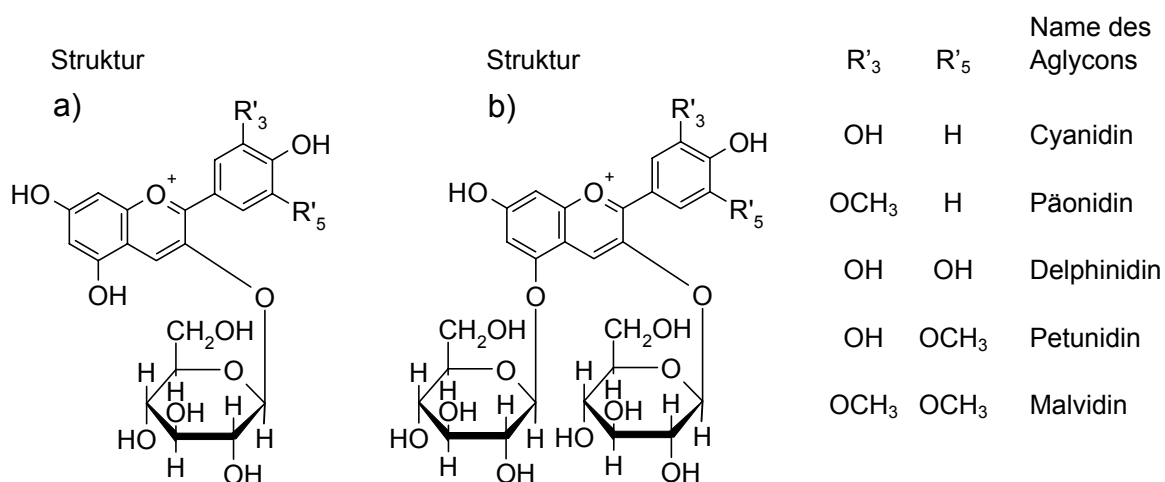


Abb. 2.9: Anthocyane in Wein. a) 3-O-Monoglucoside. b) 3,5-O-Diglucoside (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Neben den bereits erwähnten 3-O-Glucosiden können die fünf im Wein vorkommenden Anthocyane auch als 3-O-Acylglucoside vorliegen. Je nachdem ob die Essig-, die p-Cumar- oder die Kaffeesäure mit der Hydroxygruppe des C6-Atoms der Glucose verestert ist, spricht man von einem 3-O-Acetylglucosid (Abb. 2.10a), einem 3-O-p-Cumaroylglucosid (Abb. 2.10b) oder einem 3-O-Kaffeoylglucosid (Abb. 2.10c).

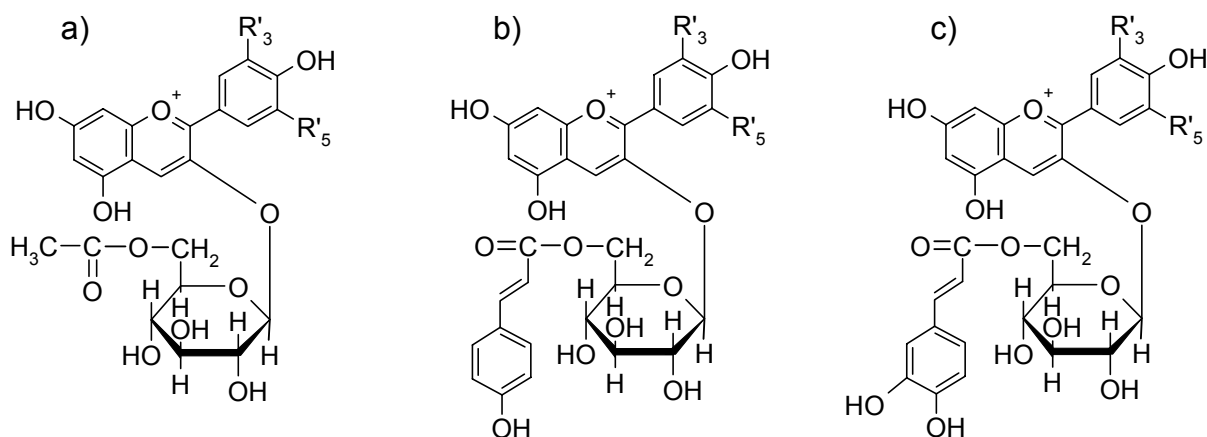


Abb. 2.10: Acylierte Anthocyanoglucoside in Wein a) Acetylglucosid. b) p-Cumaroylglucosid. c) Kaffeoylglucosid. (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'₃ und R'₅ s. Abb. 2.9).

Die mitunter stark variierende Anthocyanzusammensetzung verschiedener Rebsorten konnte insbesondere in den letzten 30 Jahren durch die Implementierung von RP-HPLC Systemen gut aufgeklärt werden. WULF und NAGEL (1978) beschrieben in einem Cabernet Sauvignon Wein 16 verschiedene Anthocyane und ordneten diesen Anteilsprozente mittels integrierter Peakflächen zu (Abb. 2.11).

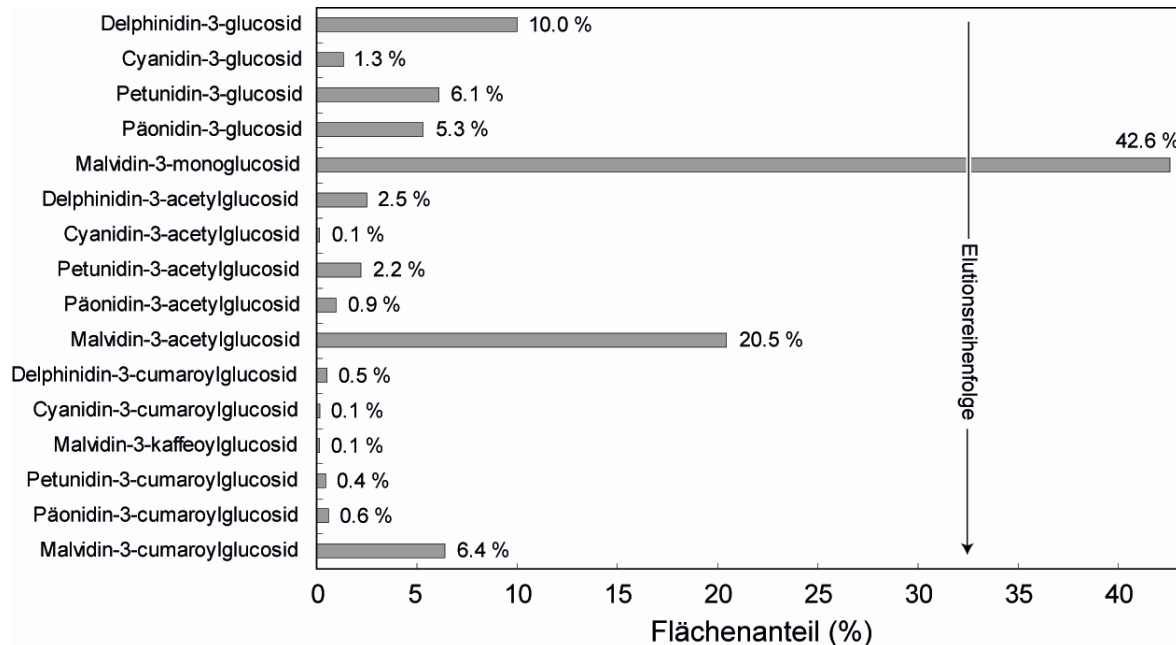


Abb. 2.11: Anthocyanzusammensetzung eines Cabernet Sauvignons ermittelt aus den relativen Peakflächen bei 520 nm nach einer RP-HPLC Trennung (eigene Darstellung in Anlehnung an WULF und NAGEL, 1978).

Neben fünf 3-O-Glucosiden, fünf 3-O-Acetylglucosiden und fünf 3-O-p-Cumaroylglucosiden fanden WULF und NAGEL (1978) das Kaffeoylelglucosid des Malvidins mit einem Anteil von 0,1% am Gesamtanthocyangehalt. HEIER et al. (2002) gelang die Identifizierung zahlreicher weiterer Anthocyanderivate mittels LC-MS, worunter hauptsächlich die Pyruvat- und die Acetaldehyd-Addukte der bereits identifizierten Anthocyane fielen. Seit Ende der 1980er Jahren untersuchen verschiedene Arbeitsgruppen die Anthocyanenspektren bei unterschiedlichen Rebsorten (WENZEL et al., 1987; EDER et al., 1994; MAZZA, 1995; HOLBACH et al., 1997; ROGGERO et al., 1998; OTTENEDER et al., 2004; VON BAER et al., 2008). WENZEL et al. (1987) unterschieden fortan Rebsorten ohne 3-O-Acylglucoside, zu denen die Burgunderrebsorten Spätburgunder, Schwarzriesling und Frühburgunder gehören, sowie Rebsorten mit einem hohen Anteil an 3-O-Acylglucosiden, zu denen sie Dornfelder, Portugieser oder Zweigelt zählen. Bereits seit Mitte der 1990er Jahre beschränkten sich viele Labors auf die Erfassung von neun Anthocyanen, die im Schnitt über 38 verschiedene Rot- und Roseweinsorten mengenmäßig am stärksten vertreten sind. Zu diesen neun Majoranthocyanen in Rotweinen zählen die fünf 3-O-Monoglucoside (Abb. 2.9) sowie die 3-O-Acetylglucoside des Malvidins und Päonidins und die 3-O-p-Cumaroylglucoside des Malvidins und Päonidins (Office international de la vigne et du vin, 2003). Die in Abb. 2.12 dargestellten RP-HPLC Chromatogramme von Weinen unterschiedlicher Rebsorten machen deutlich, dass sich die Verhältnisse der neun Majoranthocyane zueinander abhängig von der Rebsorte deutlich unterscheiden. Basierend auf diesen rebsortenspezifischen Unterschieden begannen HOLBACH et al. (1997) anhand der unterschiedlichen Anthocyanzusammensetzung verschiedener Rebsorten ein Verfahren zur Authentizitätsprüfung von Rebsorten zu entwickeln. Eine Kenngröße, die aus dem Verhältnis der Gesamtkonzentration der 3-O-Acetylglucoside zur Gesamtkonzentration der 3-O-p-Cumaroylglucoside errechnet wird, machte die Rebsortenidentifizierung in einigen Fällen gut möglich. Häufig jedoch überlagerten sich die natürlichen Schwankungen der relativen Anthocyananteile unterschiedlicher Rebsorten, so dass die Arbeitsgruppe bald einräumte, dass

eine klare Abgrenzung von Rebsorten mittels einer einzelnen Analysenkennzahl nicht möglich sei (OTTENEDER et al., 2002). BERENTE (2004) stellte zwei Jahre später ein Verfahren zur Klassifizierung deutscher Rotweine mittels multivariater statistischer Methoden vor, das auf der Erfassung von deutlich mehr Einzelanthocyanen als der von der OIV vorgeschlagenen neun Majoranthocyane beruhte. Obgleich dieses Verfahren zur Authentizitätsprüfung von Rebsorten deutlich besser geeignet schien, merkte BERENTE (2004) an, dass Verschnittanteile zu Rotweinen anhand seines „Anthocyanfingerprintings“ nicht ausgerechnet werden können. Der Anthocyanfingerprint sei eher für eine schnelle und zuverlässige Bestätigung von sortenreinen Weinen geeignet und fehlklassifizierte Weine sollten weiteren Untersuchungen unterworfen werden, bevor sie als unerlaubter Verschnitt deklariert werden (BERENTE, 2004).

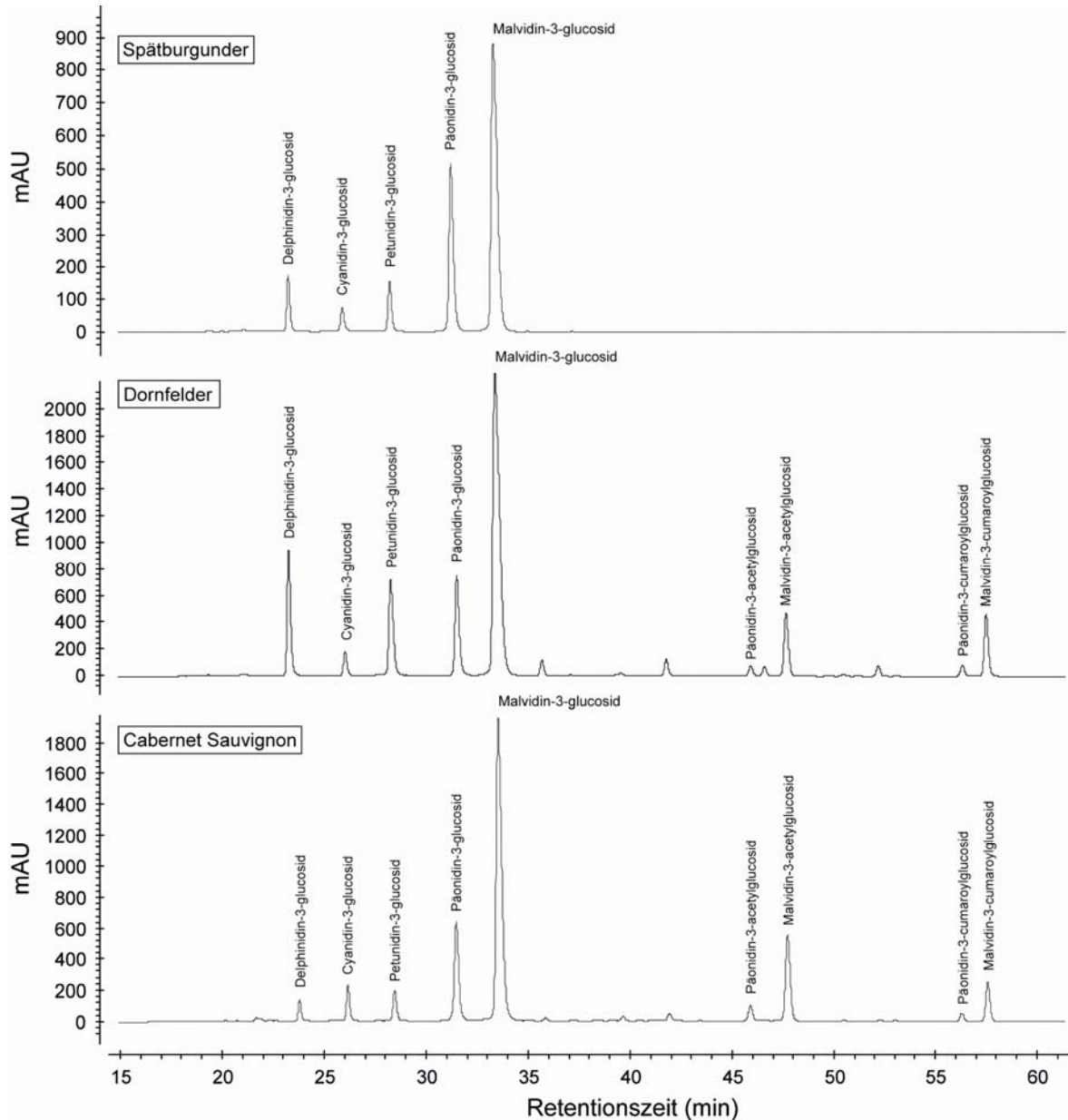


Abb. 2.12: RP-HPLC Chromatogramme von Weinen unterschiedlicher Rebsorten nach der alkoholischen Gärung. Die Chromatogramme wurden mit einem DAD bei einer Wellenlänge von 520 nm aufgezeichnet.

Neben dem absoluten Anthocyangehalt und der variierenden Anthocyanzusammensetzung verschiedener Rebsorten tragen zahlreiche reversible und irreversible Reaktionen unter Beteiligung der Anthocyane zu unterschiedlichen Anthocyanfingerprints bei verschiedenen Rebsorten bei (siehe Kapitel 2.3). Eine Besonderheit der Anthocyane liegt in den pH-Wert-abhängigen Veränderungen ihrer Struktur und folglich der Farbe (Abb. 2.13). Das rote Flavylumkation ist unter stark sauren Bedingungen die dominierende Form unter den Anthocyanen. Mit steigendem pH-Wert wird das Flavylumkation zunehmend deprotoniert bzw. hydratisiert. Diese strukturellen Veränderungen führen zur Bildung einer violettfarbigen chinoiden Base bzw. zu einer farblosen Carbinolbase. Letztere kann entweder an Position 2 oder an Position 4 mit einer Hydroxygruppe substituiert sein (MAZZA und MINIATI, 1993). Untersuchungen von BROUILLARD (1982) zeigten, dass es von der Struktur des jeweiligen Flavylumkations abhängt, welche der drei Formen entsteht. Demnach entstehen aus Flavylumkationen, denen Anthocyan-3-O-glucoside, wie sie im Rotwein vorkommen, zugrunde liegen, vorwiegend s2-substituierte Carbinolbasen, die wiederum mit den ring-geöffneten gelbfarbigen Chalconen im Gleichgewicht stehen (MAZZA und MINIATI, 1993).

Bei in Wein üblichen pH-Werten liegen nur etwa 10-25% der Anthocyane in Form des roten Flavylumkations vor (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Mit 35-45% stellt die farblose Carbinolbase den weitaus höheren Anteil unter den Gleichgewichtsstrukturen der Anthocyane dar (Abb. 2.14). Die trotzdem vorhandene rote Farbe des Weins kann zum einen durch die im Verlauf der Weinherstellung und -alterung stattfindenden Reaktionen (siehe Kapitel 2.3) und zum anderen durch eine Wechselwirkung von Anthocyanen mit niedermolekularen phenolischen Verbindungen, wie beispielsweise den Hydroxyzimtsäuren, erklärt werden. Diese, als Copigmentierung bezeichnete bathochrome Verschiebung des Farbspektrums von Anthocyanen, kann wiederum in zwei unterschiedlichen Formen auftreten. Die so genannte intermolekulare Copigmentierung beruht auf der Stabilisierung des Flavylumkations durch π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Anthocyan und dem Cofaktor, dessen Phenolring sich planar zu den Ringsystemen des Anthocyan anordnet (BOULTON, 2001). Im Unterschied dazu bezeichnet die intramolekulare Copigmentierung den stabilisierenden Einfluss innerhalb eines Anthocyanmoleküls, der durch die am Glucoserest gebundenen Verbindungen auftritt. Die intramolekulare Copigmentierung kann beispielsweise im Fall der cumaroylierten Anthocyane beobachtet werden, wobei das Flavylumkation durch die kovalent gebundene p-Cumarsäure stabilisiert wird (BOULTON, 2001; DARIAS-MARTIN et al., 2001; DARIAS-MARTIN et al., 2002; KUNSAGI-MATE et al., 2006; KUNSAGI-MATE et al., 2008).

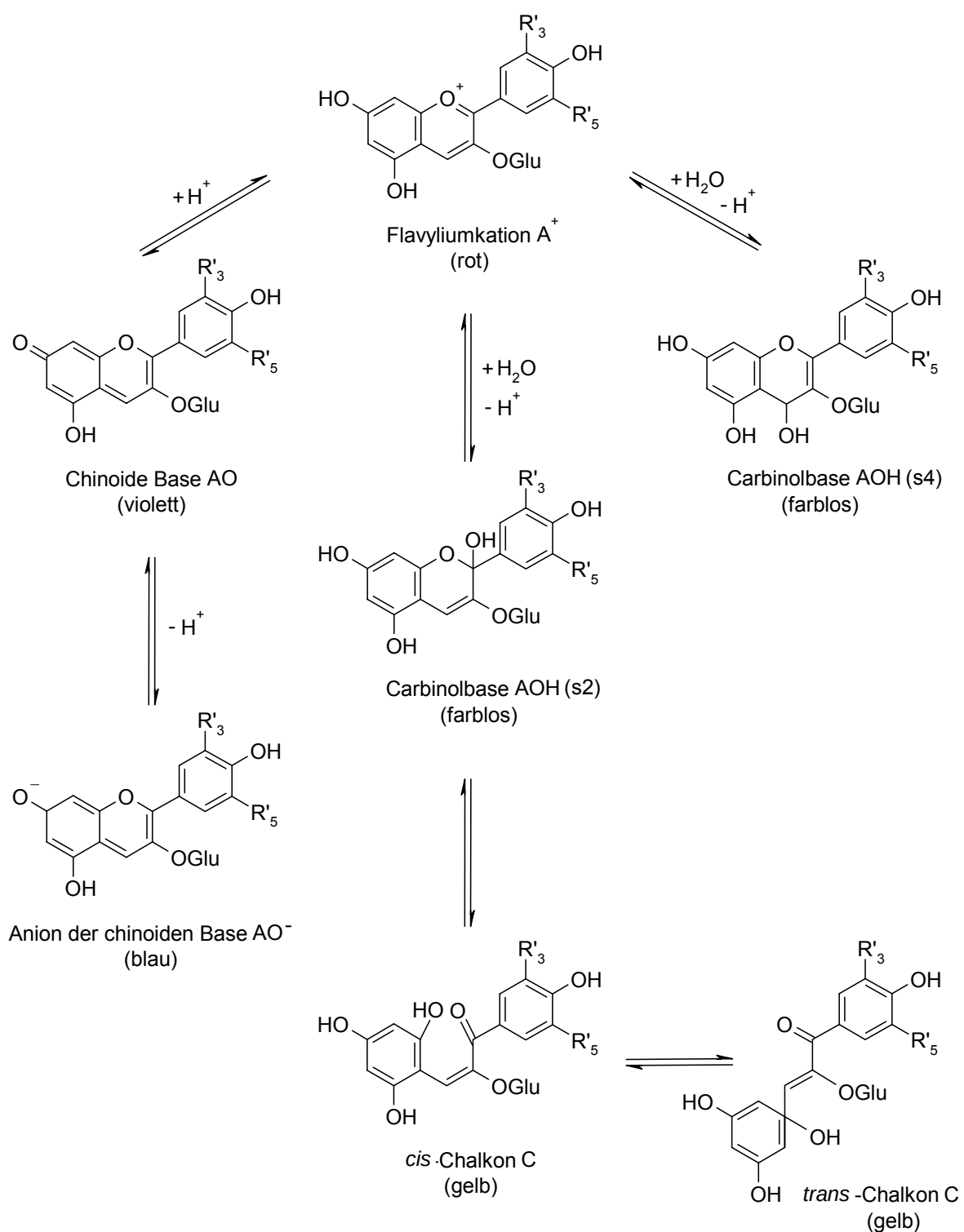


Abb. 2.13: Intramolekulare Gleichgewichtsreaktionen von Anthocyanen (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'₃ und R'₅ siehe Abb. 2.9) (MAZZA und MINIATI, 1993; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

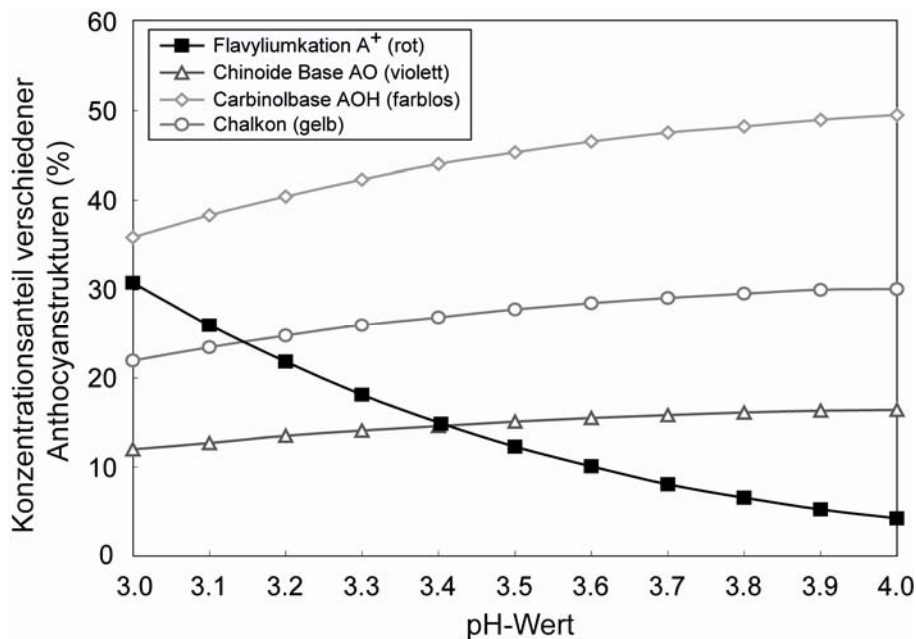


Abb. 2.14: Anteil verschiedener Anthocyankonformationen am Gesamtanthocyangehalt in Abhängigkeit des pH-Wertes von Rotwein (eigene Darstellung in Anlehnung an RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Im Unterschied zu den anderen Anthocyankonformationen stellt das Flavylumkation ein Elektrophil dar, an das nukleophile Reaktionspartner wie beispielsweise Wasser oder negativ geladene Moleküle wie das Bisulfitanion leicht binden können. Durch eine intramolekulare Ladungsverschiebung entstehen im Anthocyanmolekül partiell positive Ladungen an den Positionen 2 und 4 des C-Rings, sowie an den OH-Gruppen der Positionen 5 und 7 des A-Rings und an der OH-Gruppe der Position 4' des B-Rings, an die die möglichen Reaktionspartner angreifen können. Neben der bereits erwähnten reversiblen Bildung von farblosen Carbinolbasen (Abb. 2.13), die infolge der Reaktion mit Wasser entstehen, führt die Addition eines Bisulfitanions zum farblosen Anthocyan-Sulfit-Addukt (siehe Kapitel 2.2.3.2).

Flavan-3-ole, Proanthocyanidine und Tannine

Da es sich bei den in Rotweinen identifizierten Flavan-3-olen ausschließlich um Isomere oder Derivate des Catechins handelt, werden diese, hauptsächlich in den Traubenkernen lokalisierten Verbindungen, häufig als Catechine bezeichnet (Abb. 2.15). Die Namensgebung des Catechins kann auf die in ortho-Stellung substituierten OH-Gruppen des B-Rings (Catecholring) zurückgeführt werden. Aufgrund der erhöhten Konformationsstabilität liegen in Trauben ausschließlich die Isomere (+)-Catechin und (-)-Epicatechin vor (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b), die im Unterschied zu den Anthocyanen keinen Glucoserest besitzen. Neben diesen beiden Verbindungen konnten das Gallocatechin und das Epigallocatechin nachgewiesen werden, an welchen sich am B-Ring des Flavansystems eine weitere OH-Gruppe befindet (Abb. 2.15). In weitaus geringeren Mengen wurde in Rotweinen das Epicatechingallat gefunden, das sich durch eine an Position 3 des (-)-Epicatechins veresterte Gallussäure auszeichnet (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

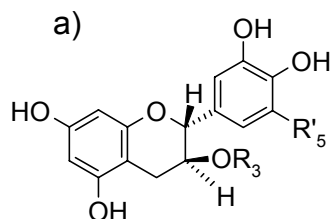
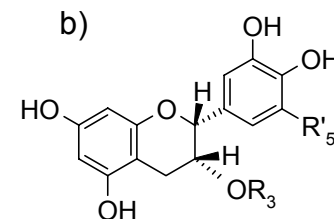
Struktur	Struktur	R ₃	R' ₅	Name
a)	b)	H	H	a) (+)-Catechin
		H	H	b) (-)-Epicatechin
		H	OH	a) Gallocatechin
		H	OH	b) Epigallocatechin
		Gallat	H	a) Catechingallat
		Gallat	H	b) Epicatechingallat

Abb. 2.15: Flavan-3-ole in Wein. a) Catechin-Form. b) Epicatechin-Form (HEIM et al., 2002; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Die Polymere der Flavan-3-ole, die ebenfalls in aglyconischer Form in den Traubenkernen vorliegen, werden als Proanthocyanidine zusammengefasst (BROWN, 1964). Die große strukturelle Vielfalt der Proanthocyanidine in Rotweinen erklärt sich zum einen aus der denkbaren Anzahl an Flavan-3-olgrundeinheiten (zwei bis 12), aus den strukturellen Unterschieden der Flavan-3-olgrundeinheiten (fünf → siehe Abb. 2.15), aus der Stereoisomerie, die infolge der intermonomeren Bindung an Position 4 entsteht (zwei) und aus den variierenden intermonomeren Verbindungstypen (mindestens drei verschiedene Verbindungstypen wurden in Wein identifiziert). Da die chemische Analyse von Proanthocyanidinen nach wie vor ein sehr komplexes Themengebiet darstellt und viele hochmolekulare Vertreter noch nicht abschließend beschrieben werden konnten, beschränkt sich die Nomenklatur von Proanthocyanidinen auf die niedermolekularen bzw. systematisch aufgebauten Verbindungen. Proanthocyanidine, die zum Beispiel nur aus (+)-Catechin- und/oder (-)-Epicatechineinheiten aufgebaut sind, werden als Procyanidine, solche, die nur aus Gallocatechin und/oder Epigallocatechineinheiten aufgebaut sind, als Prodelphinidine bezeichnet (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Das von WEINGES et al. (1968) vorgeschlagene Klassifizierungsschema von di- und trimeren Proanthocyanidinen basiert auf der Stereoisomerie der intra- und intermonomeren Bindungen und dem Typus der intermonomeren Bindungen. Mit Hilfe des lateinischen Alphabets können vier Gruppen von Proanthocyanidinen unterschieden werden:

Typ B Proanthocyanidine: Homogen aufgebaute dimere Proanthocyanidine, die zwischen den Positionen 4 und 8 oder zwischen den Positionen 4 und 6 der beiden Flavan-3-oleinheiten verknüpft sind. Für beide Bindungstypen ergeben sich aufgrund der Chiralität der Monomere (+)-Catechin oder (-)-Epicatechin und aufgrund der Stereoisomerie der intermonomeren Bindung jeweils vier Unterklassen. Die 4→8-Procyanidine werden als Typen B1 bis B4 (Abb. 2.16a), die 4→6-Procyanidine als Typen B5 bis B8 bezeichnet (Abb. 2.16b).

Typ A Proanthocyanidine: Heterogen aufgebaute dimere Proanthocyanidine, die über zwei intermonomere Bindungen verknüpft sind. Zusätzlich zu der Bindung zwischen den Positionen 4 und 8 oder zwischen den Positionen 4 und 6 wie sie bei Typ B Proanthocyanidinen vorliegen, existiert bei den Typ A Proanthocyanidinen zwischen den Positionen 2 und 5 oder zwischen den Positionen 2 und 7 eine Etherbindung.

Typ C und Typ D Proanthocyanidine: Trimere Procyanidine, bei denen entweder ausschließlich intermonomere Bindungen des B Typs (→ Typ C) oder sowohl die Bindungen des A-Typs als auch die Bindungsformen des B-Typs vorliegen (→ Typ D).

Im Unterschied zu den Typ B Proanthocyanidinen kommen Typ A Proanthocyanidine nur in geringen Konzentrationen in Wein vor (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Trimere und tetramere Proanthocyanidine konnten zwar in Wein eindeutig detektiert werden, jedoch war es bisher nur bei sehr wenigen dieser Verbindungen möglich, eine eindeutige strukturelle Identifizierung zu liefern. Ab etwa zehn Flavan-3-olbausteinen, die sowohl aus verschiedenen Flavan-3-olen als auch aus unterschiedlichen Bindungsmustern zusammengesetzt sein können, spricht man von kondensierten Proanthocyanidinen. Ihre Größe, sprich die Anzahl der Grundeinheiten, ist prinzipiell nicht limitiert, in Wein kommen kondensierte Proanthocyanidine aufgrund der abnehmenden Löslichkeit jedoch nur bis zu einem Molekulargewicht von 3,5 bis 5 kDa vor. HAYASAKA et al. (2003) sprechen von einer maximalen Anzahl von 28 Flavan-3-oleinheiten bei Proanthocyanidinen, die aus den Traubenkernen isoliert wurden. Abhängig von der Rebsorte und kellerwirtschaftlichen Verfahren liegen in Rotweinen monomere Flavan-3-ole in Gehalten zwischen 30 und 600 mg/L (VIVAS 2007), Proanthocyanidine in Konzentrationen zwischen 1 und 4 mg/L vor (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

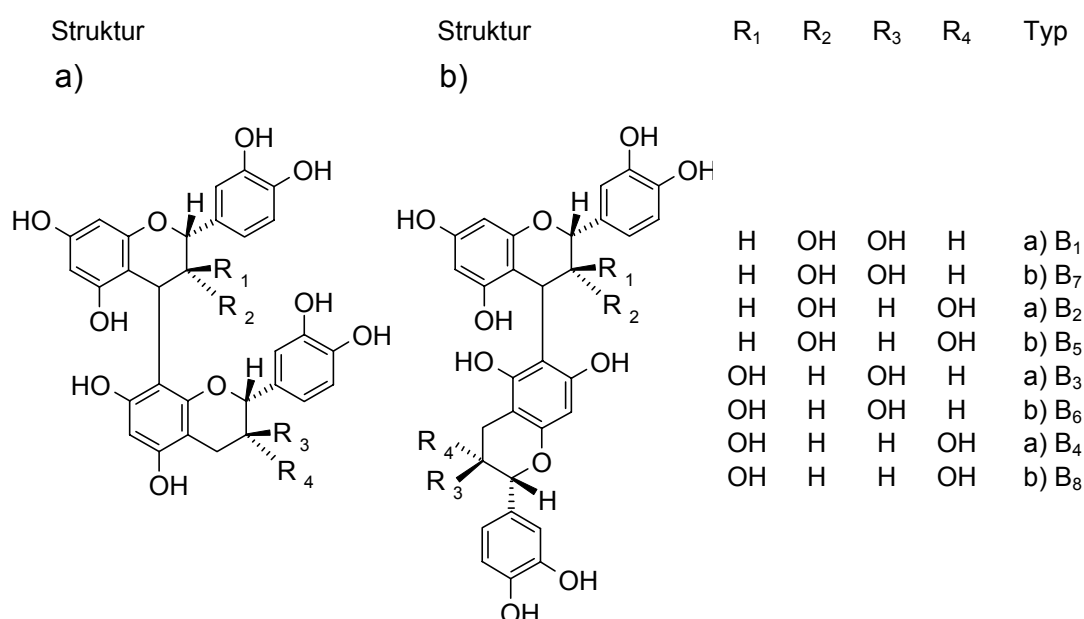


Abb. 2.16: Typ B Procyanidine in Wein. a) Typen B1 bis B4. b) Typen B5 bis B8 (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Obleich Proanthocyanidine oftmals mit dem Begriff Tannine (französisch für Gerbstoff) gleichgesetzt werden, sind letztere weniger durch ihre strukturellen Merkmale als vielmehr durch ihre chemische Eigenschaft definiert. RIBEREAU-GAYON et al. (2006b) definieren die Tannine als große phenolische Verbindungen aus monomeren Flavan-3-olbausteinen, die in der Lage sind, stabile Aggregate mit Proteinen zu bilden. Das Gerben von Tierhäuten, die Adstringenz beim Konsum von Rotwein (siehe Kapitel 2.4.2) oder die Eiweißschönung in der Weinbereitung basieren auf dieser Protein-bindenden Funktion der Tannine. Obgleich die Mechanismen der Tannin-Protein-Bindung noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnten, werden hauptsächlich hydrophobe Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen für die Entstehung von Protein-Tannin-Aggregaten verantwortlich gemacht (ASANO et al., 1982). RIBEREAU-GAYON et al. (2006b) führen an, dass Protein-Tannin-Wechselwirkungen nur dann zu beobachten sind, wenn die Polymere der Flavan-3-ole ein Molekulargewicht zwischen 600 und 3 500 Da aufweisen. Eine Begründung hierfür liefern HEIM et al. (2002), die erklären, dass monomere Flavan-3-ole aufgrund ihres geringen Molekulargewichts von rund 300 Da zu wenig aktive Bindungsstellen besitzen, folglich nicht an Proteine binden können und keine gerbende Wirkung haben. Demgegenüber können Proanthocyanidine mit einem Molekulargewicht über 3 500 Da (entspricht 12 und mehr

Flavan-3-oleinheiten) wegen der sterischen Hinderung nur noch eingeschränkt mit Proteinen aggregieren (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Flavanonole und Flavonole

Flavanonole, deren einziger in Rotwein nachgewiesener Vertreter Taxifolin ist (Abb. 2.17a), stellen vor allem aufgrund ihrer potentiell gesundheitsfördernden Wirkung wichtige Verbindungen dar (BÖHM et al., 1998). Im Unterschied zu Taxifolin, dessen Gehalt in Rotwein im unteren mg/L-Bereich liegt, kommen Flavonole (Abb. 2.17b) in Konzentrationen bis zu 100 mg/L vor. Flavonole, deren Vertreter in Rotwein Kaempferol, Quercetin und Myricetin sind, kommen ausschließlich als 3-O-glycoside vor. Flavonole sind im Vergleich zu Flavanonolen deutlich stärker pigmentiert. Vergleichbar mit den Anthocyanen sind beide Flavonoide in der Schale der Traube lokalisiert und werden von der Rebe hauptsächlich als Schutz gegen die UV Strahlen des Sonnenlichts gebildet (MONAGAS et al., 2005).

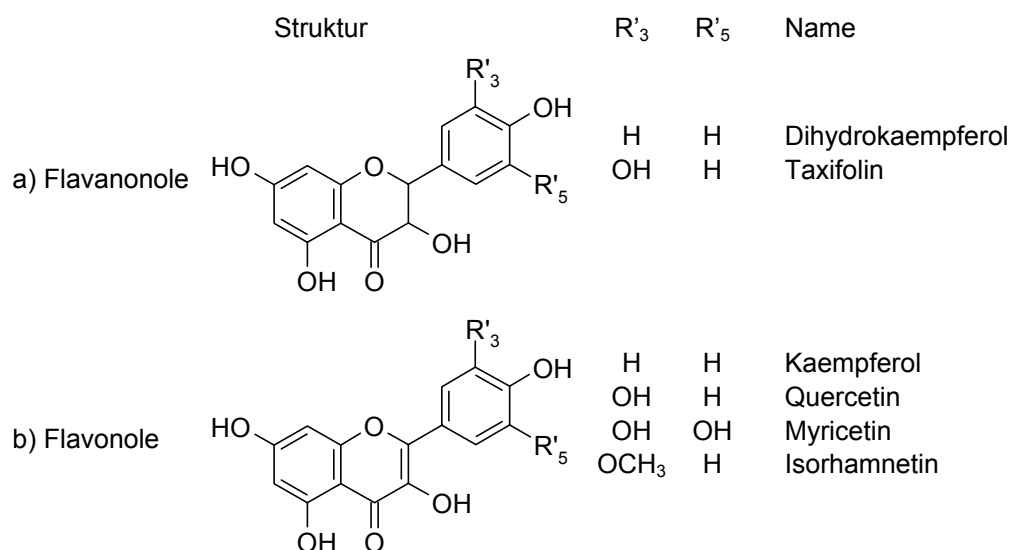


Abb. 2.17: Flavanonole und Flavonole in Wein (HEIM et al., 2002; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b; PARKER et al., 2007).

2.2 Die Rolle des Sauerstoffs in der Weinbereitung

Die potentielle Wirkung des Sauerstoffs tritt sofort nach dem Platzen der Traube in Kraft und hält lange bis nach der Flaschenfüllung an. Einerseits kann Sauerstoff zur positiven Entwicklung von Rotweinen beitragen, andererseits ist er häufig Grund einer Qualitätsminderung von Weiß- und Rotweinen. Die Fähigkeit von Mosten und Weinen, Sauerstoff abzubinden, unterliegt in Abhängigkeit vom Ausbaustadium und der stofflichen Zusammensetzung großen Schwankungen. Abgefüllte Weißweine können 500- bis 1 000-mal weniger Sauerstoff abbinden als ihre entsprechenden Weißmoste (FERRARINI et al., 2001). Im Unterschied zum fertigen Wein sind im Most enzymatische Oxidationsreaktionen zu beobachten, die durch Polyphenoloxidasen katalysiert werden und wesentlich schneller ablaufen als rein chemische Oxidationsprozesse. Der Sauerstoffverzehr von *Botrytis cinerea* belastetem Lesegut kann aufgrund eines höheren Gehalts dieser Enzyme ein Dreifaches dessen von gesundem Lesegut betragen (FERRARINI et al., 2001). Neben den rasant ablaufenden Enzym-katalysierten Reaktionen führen auch die verhältnismäßig langsamen chemischen Oxidationsreaktionen zu einer sensorischen Veränderung der Weine. Vom Jungweinstadium bis ins Glas des Verbrauchers sind somit die Aroma- und Farbstoffe sowie die geschmacksgebenden Inhaltsstoffe ständigen Änderungen durch den Sauerstoff unterworfen.

2.2.1 Sauerstoffaufnahme und -verbrauch bei oenologischen Prozessen

Die durchschnittliche Sauerstoffaufnahme bei der Weinbereitung liegt in Abhängigkeit unterschiedlicher Kellerpraktiken zwischen 15 und 40 mg O₂/L/Jahr (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Obwohl bei den meisten Verarbeitungsschritten eine Minimierung des Sauerstoffeintrags angestrebt wird, werden einige Techniken des gezielten Sauerstoffeinsatzes als gewinnbringende Maßnahmen in der modernen Kellerwirtschaft erachtet (Mostoxidation, Mikrooxygenierung). Da es weder möglich noch zwangsläufig erwünscht ist, einen Wein herzustellen, ohne dass er in irgendeiner Form mit Sauerstoff in Berührung kommt, stellt die gezielte Lenkung des Sauerstoffeintrags während der Weinbereitung ein sinnvolles Instrumentarium der Oenologie dar. Die Kenntnis über den Sauerstoffeintrag während der Weinbereitung und -lagerung ist deshalb die Voraussetzung, um Prävention der Sauerstoffaufnahme, Neutralisation der Sauerstoffwirkung oder gezielten Einsatz von Sauerstoff zu betreiben (Tabelle 2.3). Manche Prozesse während der Weinbereitung und -lagerung stellen enorm hohe Quellen des Sauerstoffeintrags dar. Darüber hinaus sind bei bestimmten Verarbeitungsschritten hohe Variabilitäten zu beobachten, die in einem standardisierten Produktionsablauf unerwünscht sind. Einerseits können undichte Schlauchverbindungen oder poröse Dichtungen am Einlass einer Pumpe zur Vervielfachung des Sauerstoffgehalts im Wein führen. Andererseits kann eine vor der Tankbefüllung durchgeführte Stickstoffspülung zur Reduzierung der Sauerstoffaufnahme führen (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Sowohl beim Befüllen der Tanks als auch bei der Weinfiltration kann sich neben einer sorgfältigen Arbeitsweise die Verwendung von Inertgasen (CO₂, Stickstoff, Argon) als nützlich erweisen, um den Sauerstoffeintrag zu reduzieren. Insbesondere bei der Abfüllung kann unter Einsatz dieser Gase der prozessbedingte Sauerstoffeintrag verringert werden (Tabelle 2.3).

Tab. 2.3: Sauerstoffeintrag bei unterschiedlichen Prozessen während der Weinbereitung (Literaturnachweise siehe Fußnoten).

Stadium	Prozess	Sauerstoffaufnahme
Most	Einmaischen	5-8 mg O ₂ /L ^a
Jungwein	Überschwallen	6 mg O ₂ /L ^a
	Pumpvorgang	1-4 mg O ₂ /L ^{a,b}
	Tankbefüllung	2-6 mg O ₂ /L ^{a,b}
Fasswein	Abstich	3-5 mg O ₂ /L ^a
	Filtration	4-7 mg O ₂ /L ^b
Flaschenwein	Abfüllung	0,5-5 mg O ₂ /L ^b
	Naturkorken	0,01-0,1 mg O ₂ /L/Monat ^c

^a aus RIBEREAU-GAYON et al. (2006b). ^b aus CASTELLARI et al. (2004). ^c aus WEIK (2008).

Mostverarbeitung

Eine scheinbar zur reduktiven Weißweinherstellung in Widerspruch stehende Methode ist die Mostoxidation oder Mostflotation mittels Luft. Hierbei erfolgt eine Übersättigung des Weißmostes mit Sauerstoff, um phenolische Verbindungen zu oxidieren (siehe Kapitel 2.3.2) und durch Kondensationsreaktionen auszufällen (siehe Kapitel 2.3.3). Aus der forcierten Abreicherung von phenolischen Weininhaltsstoffen resultieren Weine, die sich durch eine lagerstabile Farbe auszeichnen (MÜLLER-SPÄTH, 1977). Die bei einer Mostoxidation aufgenommenen Sauerstoffmengen liegen zwischen 30 und 60 mg O₂/L, wobei pro Minute bis zu 2 mg O₂/L durch enzymatische und chemische Reaktionen umgesetzt werden können (MÜLLER-SPÄTH, 1977; RITTER et al., 1996a; RITTER et al., 1996b). Da die Mostoxidation sowohl durch eine forcierte Zufuhr von Luft (= aktive Mostoxidation) als auch durch das Stehenlassen des Weißmostes an der Luft (= passive Mostoxidation) realisiert werden kann, werden verschiedene Strategien der

Traubenverarbeitung unterschieden (Abb. 2.18). Der oxidativen Traubenverarbeitung steht die reduktive Prozessführung, bei der versucht wird, die Sauerstoffaufnahme zu verhindern bzw. Sauerstoff chemisch zu neutralisieren, gegenüber (SCHNEIDER, 2005).

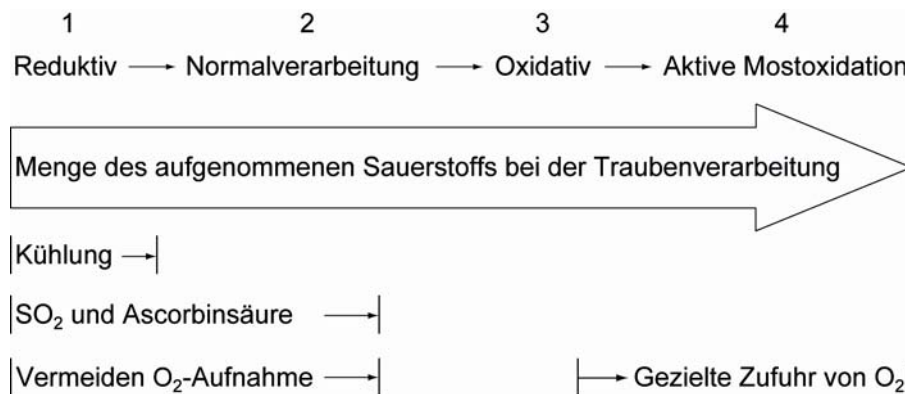


Abb. 2.18: Strategien zur Steuerung der Sauerstoffaufnahme bei der Traubenverarbeitung (eigene Darstellung in Anlehnung an SCHNEIDER, 2005).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Strategien zur Steuerung der Sauerstoffaufnahme bei der Traubenverarbeitung sehr unterschiedlich sein können. Obgleich die verbesserte Lagerstabilität von mostoxidierten Weinen längst nicht mehr in Frage gestellt wird, ist eine reduktiv ausgerichtete Verarbeitung von Weißmosten für einige Rebsorten und Weintypen nach wie vor die Methode der Wahl. Das Motiv einer reduktiven Traubenverarbeitung liegt primär im Erhalt traubeneigener, meist schwefelhaltiger Aromastoffe, die infolge einer starken Oxidation des Mostes abgebaut werden (SCHNEIDER, 2005). Neben der Minimierung des Sauerstoffeintrags durch den Einsatz großvolumiger Tankpressen und Inertgasen kann die Wirkung des Sauerstoffs durch den Einsatz von Antioxidantien wie beispielsweise SO₂ und Ascorbinsäure weitestgehend neutralisiert werden. Darüber hinaus können enzymatisch katalysierte Oxidationsreaktionen im Zuge einer kühlen Verarbeitung des Traubenmaterials stark verlangsamt werden (SCHNEIDER, 1998). Die Notwendigkeit eines reduktiven Ausbaus von Weißweinen steht laut Fachliteratur in keinem Zusammenhang mit der gewählten Methode der Mostbehandlung (SCHNEIDER, 1998). Im Zuge der alkoholischen Gärung werden Bedingungen hergestellt, die unabhängig von der Methode der Traubenverarbeitung zu einem rapiden Abfall des Redoxpotentials führen (siehe Kapitel 2.2.1.3 und 2.2.1.4).

Alkoholische Gärung

Sauerstoff spielt eine grundlegende Rolle bei der Vermehrung und für die Leistungsfähigkeit von Hefezellen (DU TOIT et al., 2006a). Den Untersuchungen von VALERO et al. (2002) zufolge führte ein Sauerstoffeintrag zu Beginn der Gärung von Weißweinen mit *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *cerevisiae* und *capensis* zu einer verkürzten Angärphase und einer erhöhten Gärintensität. Insbesondere während der Angärphase konnte unter Sauerstoffeinfluss eine verstärkte Bildung von Fettsäuren und Sterolen beobachtet werden (INSA et al., 1995). Diese für den Aufbau der Zellmembranen erforderlichen Substrate sorgten letztlich für eine hohe Vitalität der Hefen im gärenden Wein. BISSON (1999) bemerkt in Bezug auf zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen, dass infolge des Sauerstoffs in der Regel eine verbesserte Fitness der Hefezellen zu beobachten ist und folglich die Prävalenz von Gärstockungen abnimmt.

Du Toit et al. (2006a) führen an, dass mit einsetzender Hauptgärung die Löslichkeit des Sauerstoffs aufgrund von entstehendem CO₂ abnimmt. Somit ist unklar, wie hoch eine Sauerstoffzufuhr ausgelegt werden muss, um einen Einfluss des Sauerstoffs auf die Hefezellzahl, Hefevitalität und die damit einhergehende Ethanolbildung beobachten zu können. SCHNEIDER

(2005) empfiehlt, dass aufgrund der Oxidation von Aromastoffen und Farbpigmenten mit abklingender Hauptgärung bei Weißweinen eine sauerstoffarme Umgebung gefördert werden muss. Im Unterschied dazu kann eine Sauerstoffzufuhr auch nach Abschluss der Hauptgärung von Rotweinen zur Strukturierung der Weine beitragen (siehe Kapitel 2.2.1.4).

Weißweinbereitung

BOULTON et al. (1996) berichten, dass Jungweine aus weißen Trauben bereits ab zehn oder weniger Sättigungsvorgängen (60 bis 80 mg O₂/L) eine deutlich nachlassende Fruchtaromatik und Oxidationserscheinungen zeigen. Letztere machen sich insbesondere dadurch bemerkbar, dass phenolische Verbindungen oxidieren, kondensieren und letztlich zur Braunfärbung der Weine führen (siehe Kapitel 2.3.2 und 2.3.3). Im Unterschied dazu stellte MARAIS (1998) fest, dass geringe Sauerstoffkonzentrationen im Jungweinstadium zur sensorischen Verbesserung von südafrikanischen Sauvignon blanc führten. Die Zugabe eines Oxidationsmittels zu Chenin blanc Weinen verursachte keine Veränderungen des Gehaltes an 2-Methoxy-3-Isobutylpyrazin, das als wichtiger Aromastoff dieser Weine gilt und demzufolge als oxidationsunempfindlich beschrieben wurde (MARAIS, 1998). Andere Arbeitsgruppen berichten, dass die Sauerstoff-induzierte Bildung von Off-flavor zu einer Maskierung der traubeneigenen Aromastoffe führte und sensorische Attribute wie beispielsweise reifer Apfel, Honig oder Sellerie in oxidierten Weißweinen fortan vordergründig wahrgenommen wurden (ESCUDERO et al., 2002; SILVA FERREIRA et al., 2003). Stoffe, die in einer Studie für die Veränderung des Weißweinaromas verantwortlich gemacht wurden, waren in erster Linie die Aldehyde trans-2-Hexenal, trans-2-Octenal, trans-2-nonenal, 5-Methyl-furfural, Benzaldehyd und Phenylacetaldehyd, sowie einige für gealterte Weißweine bekannte Verbindungen wie das 3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2,5-furanon (Sotolon), das 1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalin (TDN) und das 4-Hydroxy-3-methoxy-1-allyl-benzol (Eugenol) (FERREIRA et al., 1998).

Um die Haltbarkeit und Aromastabilität von Weißweinen zu fördern, sollten Oxidationsprozesse spätestens nach der alkoholischen Gärung weitestgehend unterbunden werden (SCHNEIDER, 2005). Da der Einfluss des Sauerstoffs je nach Stadium der Weinbereitung sehr unterschiedlich sein kann, ist es wichtig, Oxidationsprozesse stets im Hinblick auf den Zeitpunkt während der Weinproduktion zu diskutieren (TROOST, 1988). Im Verlauf der alkoholischen Gärung von Weißweinen führen Stoffwechselvorgänge der Hefen dazu, dass das Redoxpotential der Weine seinen tiefsten Punkt erreicht (Abb. 2.19).

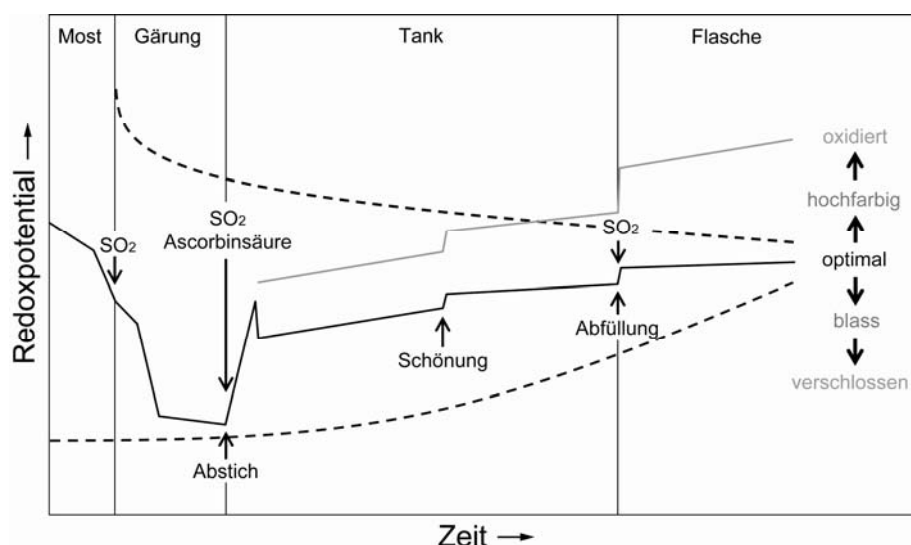


Abb. 2.19: Schematischer Verlauf des Redoxpotentials während einer reduktiv geführten (schwarze Linie) und einer unkontrollierten (graue Linie) Weißweinproduktion. Die gestrichelten Linien zeigen die Grenzen des sensorischen Optimums (eigene Darstellung in Anlehnung an TROOST, 1988; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Mit fortschreitender Tanklagerung nimmt die Notwendigkeit, unter Ausschluss von Sauerstoff zu arbeiten, in der Regel zu, wobei die Relevanz der Sauerstoffprävention oder -neutralisation hauptsächlich von der Rebsorte und der angestrebten Stilrichtung des Weines abhängt (TROOST, 1988). In Hinblick auf die mit zunehmendem Weinalter kleiner werdende Spanne des sensorischen Optimums sollte bereits in einem frühen Stadium der Weißweinbereitung der Sauerstoffeintrag kontrolliert werden (TROOST, 1988).

Rotweinbereitung

Im Unterschied zu Weißweinen zeigen Rotweine ein deutlich höheres Potential Sauerstoff abzubinden, was auf die hohen Gehalte der antioxidativ wirkenden Polyphenole zurückgeführt werden kann (siehe Kapitel 2.3.2). Da bei unterschiedlichen Rotweinen in Abhängigkeit der Rebsorte, des Weinalters und angewandter oenologischer Verfahren zum einen starke Konzentrationsunterschiede und zum anderen eine große strukturelle Vielfalt an phenolischen Verbindungen zu beobachten sind, ist erklärbar, dass in zahlreichen Veröffentlichungen sehr unterschiedliche Angaben zur Sauerstoffkapazität von Rotweinen gemacht wurden. Im Bezug auf die durchschnittlichen Sauerstoffaufnahmen zwischen 15 und 40 mg O₂/L/Jahr über den Zeitraum der Weinbereitung (RIBERAU-GAYON et al. 2006b), führt SINGLETON (1987) an, dass der Sauerstoffbedarf tanninbetonter, farbstarker Rotweine das zehnfache dieser Werte betragen kann. VIVAS (1999) bemerkt in einem Übersichtsartikel, dass in Abhängigkeit des Rotweintyps zwischen zehn und 25 Sättigungsvorgänge (60 bis 200 mg O₂/L) benötigt werden, um eine sensorische Tanninreife zu entwickeln. Bei den meisten Rotweinen, die im Barrique ausgebaut wurden, gehen VIVAS et al. (2003) davon aus, dass sie im Verlauf der Weinbereitung in der Summe weniger als 60 mg O₂/L aufnehmen, wobei neben den Diffusionsprozessen bei der Barriquelagerung sämtliche kellertechnische Operationen, die zum Sauerstoffeintrag führen, berücksichtigt wurden.

Analog zur Produktion von Weißweinen sinkt das Redoxpotential während fermentativer Prozesse stark ab. Dementsprechend erreicht das Redoxpotential von Rotweinen nach der alkoholischen Gärung und gegen Ende des BSA minimale Werte, die den reduktiven Zustand der Weine in diesen Stadien der Vinifikation widerspiegeln (Abb. 2.20). Ein Sauerstoffeintrag führt unabhängig vom Ausbaustadium zur Erhöhung des Redoxpotentials, was im Unterschied zu Weißweinen bei der Produktion von Rotwein durchaus erwünscht sein kann (DU TOIT et al., 2006a). Die Oxidation und Kondensation von Polyphenolen wird seit langem als wichtiger Faktor der Kellerwirtschaft betrachtet, um die geschmackliche und farbliche Entwicklung von Rotweinen zu unterstützen (siehe Kapitel 2.3.3). Rotweine, die im Reifeverlauf einen zunehmend oxidativen Zustand annehmen, sollten ähnlich wie Weißweine nicht länger mit Sauerstoff in Kontakt kommen, da oxidative Aromen und Braunfärbung in Erscheinung treten können (SCHNEIDER, 2005). Wie bei der Herstellung von Weißweinen wird die Spanne des sensorischen Optimums mit zunehmender Zeit kleiner, so dass bei einer Rotweinreifung unter Sauerstoffeinfluss (Barriquelagerung, Mikrooxygenierung) die Beachtung des korrekten Sauerstoffeintrags mit fortschreitendem Reifeverlauf wichtiger wird.

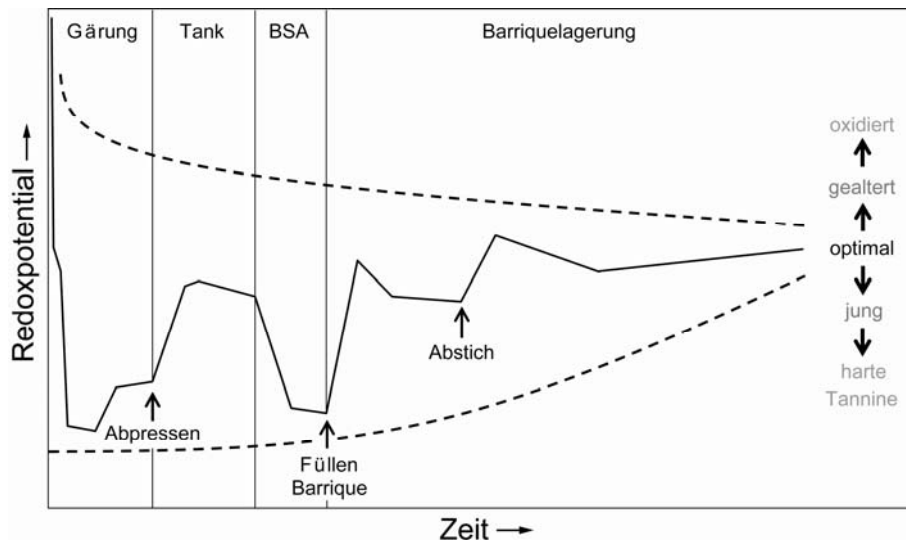


Abb. 2.20: Schematischer Verlauf des Redoxpotentials während der Rotweinproduktion. Die gestrichelten Linien zeigen die Grenzen des sensorischen Optimums (eigene Darstellung in Anlehnung an TROOST, 1988; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Sauerstoff beeinflusst zu jedem Zeitpunkt des Weinbereitungsprozesses die sensorischen Eigenschaften von Rotweinen. Die Aroma-, Farb- und Geschmacksstoffe unterliegen dabei keiner linear verlaufenden Entwicklung. Vielmehr erfahren viele der sensorischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Ausbaustadiums periodisch zu- und abnehmende Intensitäten (LEMAIRE, 1995). Wie in Abb. 2.21 dargestellt, können die Veränderungen der Aroma- und Geschmacksmerkmale, die im Verlauf des Herstellungsprozesses von Rotweinen stattfinden, in zwei Phasen unterteilt werden. Die Strukturierungsphase umfasst die Zeitspanne von der Maischegärung bis zum BSA und dauert zwischen vier Wochen und sechs Monaten (LEMAIRE, 1995). Die Bezeichnung „Strukturierungsphase“ leitet sich davon ab, dass in diesem Stadium der Weinbereitung eine rasante Entwicklung des sensorischen Tannineindrucks erfolgt. Die aus den Traubenkernen extrahierten Flavan-3-ole, Flavonole und Proanthocyanidine hinterlassen dabei zunächst einen grünen, bitteren und unreifen Eindruck und gehen mit einer stark adstringierenden Wirkung einher. Parallel zu dieser Entwicklung der Rotweine scheint die sensorisch wahrnehmbare Intensität einiger primärer Aromastoffe in dieser Phase abzunehmen. DYKES (2007) bezeichnet die Entwicklung der Weine während der Strukturierungsphase als entgegengesetzt zu dem, was erwünscht wird.

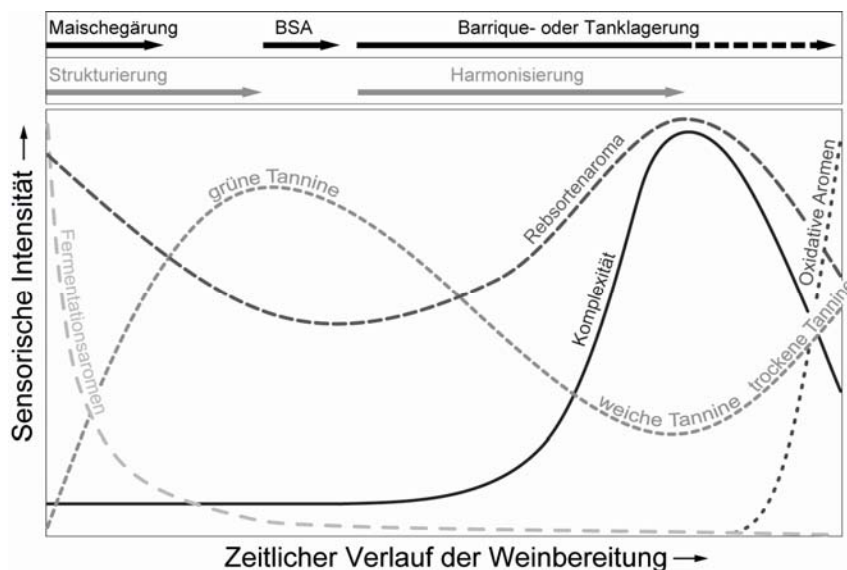


Abb. 2.21: Schematische Darstellung der sensorischen Entwicklung eines Rotweins im Verlauf der Weinbereitung (eigene Darstellung in Anlehnung an LEMAIRE, 1995).

Der Abschluss der Strukturierungsphase wird durch das sensorische Intensitätsmaximum grüner Tannine charakterisiert (LEMAIRE, 1995). Die in den folgenden Wochen und Monaten stattfindende Umwandlung der unreifen und grünen Gerbstoffe in weiche, samtige Tannine wird als Harmonisierungsphase bezeichnet. Parallel zu diesem Reifeprozess gewinnen die Weine an Komplexität und erfahren eine Intensitätszunahme rebsortentypischer Fruchtaromen. Mit fortschreitender Lagerdauer erfahren die Weine ein sensorisches Optimum, das den Abschluss der Harmonisierung der Weine andeutet (PARISH et al., 2000). Da die sensorische Beurteilung dieses unbekannten, optimalen Zeitpunkts sehr schwierig ist, stellt sich die Frage nach einem geeigneten Indikator, um den Endpunkt einer Weinreife unter Sauerstoffeinfluss präzise und robust feststellen zu können (DYKES, 2007).

Barrique Lagerung und Reifetanks

Während des Ausbaus wird tanninbetonten, farbstarken Rotweinen häufig Sauerstoff zugeführt, um ihren Reifeprozess zu unterstützen. Die Möglichkeiten, einen Rotwein während seiner Reifung mit Sauerstoff zu versorgen, sind dabei sehr vielfältig. Im Unterschied zur Mikrooxygenierung, die einen aktiven oder infusiven Prozess des Sauerstoffeintrags beschreibt (siehe Kapitel 2.5), zählen der Ausbau in Barriquefässern oder die Weinlagerung in Sauerstoff-permeablen HDPE-Reifetanks zu den passiven oder diffusiven Verfahren der Sauerstoffzufuhr. Die Sauerstoffmenge, die durch diffusive Verfahren in den Wein gelangt, liegt in der Regel unter 5 mg O₂/L/Monat, kann jedoch in Abhängigkeit verschiedener Faktoren stark variieren (Tabelle 2.4). So spielen bei Barriquefässern neben der Herkunft des Holzes, die Anzahl der Belegungen und die Lage des Spundes (seitlich oder oben), die Temperatur, sowie die Luftfeuchtigkeit und die Luftzirkulation im Keller eine wichtige Rolle (VIVAS 1997). In erster Linie sind die Daubenzwischenräume, das Holz selbst und das Spundloch die entscheidenden Passagezonen für den Sauerstoff. Bei neuen Fässern mit obenliegendem Silikonstopfen diffundieren rund 4 mg O₂/L/Monat durch diese Passagezonen, wobei die Daubenzwischenräume rund 63%, der Silikonstopfen etwa 21% und das Holz circa 16% zum Gesamtanteil des in den Wein diffundierten Sauerstoffs beitragen (VIVAS, 1997).

Tab. 2.4: Sauerstoffeintrag während der Lagerung von Weinen anhand diffusiver Verfahren (Literaturnachweise siehe Fußnoten).

Prozess	Sauerstoffaufnahme
Barriquefass (neu)	3-4 mg O ₂ /L/Monat ^a
Barriquefass (gebraucht)	1-2 mg O ₂ /L/Monat ^a
Kopfraum im Barriquefass	0,6 mg O ₂ /L/Monat ^b
Beifüllen Barriquefass	0,25 mg O ₂ /L/Vorgang ^a
HDPE-Reifetank (5000 L)	0,4 mg O ₂ /L/Monat ^b

^a aus RIBERAU-GAYON et al. (2006b). ^b aus FLECKNOE-BROWN (2005).

Für die Sauerstoffdiffusion in Barriquefässer sind zwei Prozesse verantwortlich, die im Laufe der Weinlagerung auftreten. Zum einen migrieren Flüssigkeiten und Gase in das poröse Holz, was letztlich zur Entstehung eines Unterdrucks im Fass führt. Geht man von „gut verschlossenen Barriquefässern“ aus, beträgt der Druck im Fass rund 7/8 des normalen Luftdrucks (FLECKNOE-BROWN, 2002). Zwischen der Innen- und Außenseite des Holzfasses existieren zum anderen Konzentrationsunterschiede verschiedener Gase. So ist der Sauerstoffgehalt der Luft größer als der des Weines und die CO₂-Konzentration des Weines größer als die der Luft. Dem ersten Fick'schen Gesetz zufolge kommt es aufgrund dieser Konzentrationsunterschiede zu einem steten Austausch dieser Stoffe durch die poröse Holzmembran. Folglich nimmt der CO₂-Gehalt des Weines im Fass mit fortschreitender Lagerdauer ab und gleichzeitig wird dem Wein stetig neuer Sauerstoff zugeführt. FLECKNOE-BROWN (2005) beziffert die Sauerstoffmenge, die beim Ausbau in Sauerstoff-permeablen HDPE-Reifetanks in den Wein diffundiert, auf Werte, die um den Faktor 2,5

bis 10 geringer sind als bei Barriquefässern (Tabelle 2.4). Laut des Herstellers Liquosystems kommt es im Unterschied zu Barriquefässern bei den HDPE-Reifetanks zu keiner Verblockung mit Weinsedimenten, so dass der Eintrag des Sauerstoffs über mehrere Jahre hinweg konstant bleibt (FLECKNOE-BROWN, 2005).

2.2.2 Chemie des Sauerstoffs

Mit einem Massenanteil von rund 50% ist Sauerstoff das häufigste und am weitesten verbreitete Element auf der Erde (BINDER, 1999). Sauerstoff kommt in molekularer, gasförmiger Form in der Atmosphäre mit einem Volumenanteil von 20,95% vor und ist im Vergleich zu anderen Elementen relativ reaktionsträge. Viele Oxidationsreaktionen finden daher unter Normalbedingungen gar nicht oder nur langsam statt. Der Grund hierfür liegt darin, dass Sauerstoff metastabil ist und die Reaktionen mit anderen Stoffen kinetisch gehemmt sind. Folglich müssen für Reaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff entweder hohe Aktivierungsenergien überwunden, diese durch Oxidoreduktasen herabgesetzt oder „reaktiver Sauerstoff“ gebildet werden. Letztgenannter wird in biologischen Systemen häufig als reactive oxygene species (ROS) bezeichnet und manifestiert sich entweder als Singulett-Sauerstoff, der infolge intramolekularen Elektronentransfers gebildet wird, oder in Form eines Sauerstoffradikals, das durch Metall-katalysierte Elektronenaddition entstehen kann (siehe Kapitel 2.2.2.2).

Lösungsverhalten

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Flüssigkeiten ist in erster Linie von der Art und der Temperatur des Lösungsmittels abhängig. Neben diesen Faktoren spielen auch der Sauerstoffpartialdruck und die Reinheit des Sauerstoffs eine große Rolle. Wie Abb. 2.22 zeigt, ist die Löslichkeit von reinem Sauerstoff in Wasser bei 20 °C rund fünfmal größer als von Luftsauerstoff (SINGLETON, 1987).

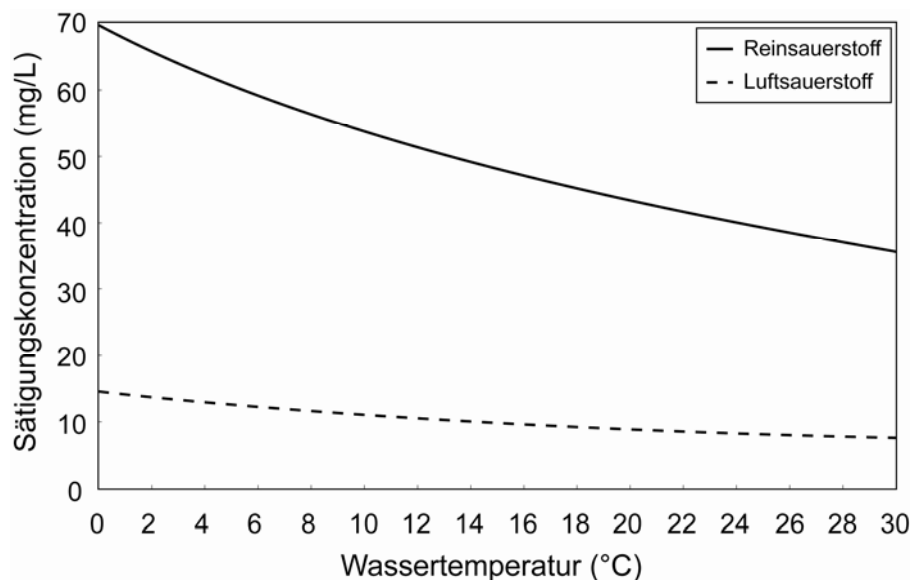


Abb. 2.22: Sättigungskonzentrationen von Rein- und Luftsauerstoff als Funktion der Temperatur bei einem Sauerstoffpartialdruck der Luft von 212 hPa und einer Salinität von 0,05% (BINDER, 1999).

Die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in Wein wird maßgeblich vom Ethanolgehalt beeinflusst. In Mosten und Weinen beträgt die Löslichkeit von Luftsauerstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck rund 8,6 mg/L, wobei mit abnehmender Temperatur, erhöhtem Druck und geringerer Ethanolkonzentration deutlich höhere Konzentrationen des Gases gelöst vorliegen können (SINGLETON, 1987). Im Vergleich zum Sauerstoff, der zu den schlecht löslichen Gasen

zählt, ist Kohlendioxid deutlich besser in Wein löslich. Sein Löslichkeitskoeffizient ist je nach Temperatur des Weins um bis zu 50mal höher als der des Sauerstoffs (DU TOIT et al., 2006a).

Radikalbildung

In gasförmigem Zustand liegt Sauerstoff im Triplett Grundzustand vor, da das Energieniveau dieser Elektronenkonfiguration deutlich geringer ist als das der Singulettzustände. Im Triplett Grundzustand befinden sich die beiden Elektronen mit der höchsten Energie mit parallel ausgerichtetem Spin in zwei unterschiedlichen π^*2p Orbitalen (Abb. 2.23a). Da gleichzeitig alle anderen Orbitale mit antiparallel gepaarten Elektronen belegt sind, kann man molekularen Sauerstoff im Triplett Grundzustand als Diradikal bezeichnen (HALLIWELL und GUTTERIDGE, 1984). Das Diradikal ist nach dem Pauli-Prinzip nicht in der Lage, Elektronenpaare aufzunehmen, da dann neu entstehende Orbitale mit Elektronen belegt wären, deren Spinquantenzahl der des π^*2p Orbitals entspricht. Die erhöhte Reaktivität des Singulett-Sauerstoffs ist durch einen Elektronentransfer im äußeren π^*2p Orbital zu erklären, der zustande kommt, indem die Elektronen vorübergehend in separaten Orbitalen einen antiparallelen Spin annehmen (Singulett-Sauerstoff angeregter Zustand; Abb. 2.23b) und dann rasch ein gemeinsames Orbital bilden (Singulett-Sauerstoff Grundzustand; Abb. 2.23c). Der intramolekulare Elektronentransfer kann durch phototrophe Verbindungen wie Chlorophyll (MUKHOPADHYAY und DAS, 1994), durch chemische Thermolyse von Endoperoxiden (SAITO et al., 1983) oder durch Wasserstoffperoxid initiiert werden (HUIE und NETA, 1999).

	$\sigma 1s$	$\sigma 1^*s$	$\sigma 2s$	σ^*2s	$\sigma 2p$	$\pi 2p$	π^*2p	Zustandsform	
e)								Peroxid O_2^{2-}	← + e ⁻
d)								Superoxid $O_2^{\bullet -}$	
c)								Singulett Grund- zustand O_2	← + e ⁻
b)								Singulett ange- regter Zustand O_2	
a)								Triplett Grund- zustand O_2	

Abb. 2.23: Spinkonfiguration in den verschiedenen Orbitalen des Sauerstoffmoleküls für unterschiedliche Zustandsformen (eigene Darstellung in Anlehnung an HALLIWELL und GUTTERIDGE, 1984).

Ob die Bildung von Singulett-Sauerstoff durch Wasserstoffperoxid mit der im Wein stattfindenden Fenton-Reaktion (siehe Kapitel 2.2.2.3), in der Alkohole durch Wasserstoffperoxid zu Aldehyden und Ketonen oxidiert werden, konkurrieren kann, ist ungeklärt (DANILEWICZ, 2003). SINGLETON (1987) hält die Entstehung von Singulett-Sauerstoff in Wein unter Ausschluss von Licht für sehr unwahrscheinlich und führt deshalb sämtliche Reaktionen des Sauerstoffs auf die Metall-katalysierte Entstehung von reaktiven Sauerstoffradikalen durch Elektronenaddition zurück (Abb. 2.23d, Abb. 2.23e). Elektronendonatoren, die zur Bildung von reaktiven Sauerstoffradikalen führen, sind in der Regel Übergangsmetalle, wobei in Wein vordergründig das reduzierte Fe^{2+} in Frage kommt, das im Zuge der Oxidation von Catecholderivaten entsteht (siehe Kapitel 2.3.2). Das

Superoxid, das vom Triplett-Sauerstoff ausgehend die erste Reduktionsstufe des Sauerstoffmoleküls darstellt, weist ein zusätzliches, ungepaartes Elektron in einem der beiden antibindenden π^*2p Molekülorbitalen auf (Abb. 2.23d). Der Transfer eines weiteren Elektrons führt zum Peroxid, bei dem beide antibindenden π^*2p Molekülorbitale mit jeweils zwei Elektronen in paralleler Spinausrichtung besetzt sind (Abb. 2.23e). Im Wein liegen aufgrund des geringen pH-Wertes sowohl das Superoxid als auch das Peroxid zu rund 90% in protonierter Form als Wasserstoffperoxidradikal oder als Wasserstoffperoxid vor (DANILEWICZ, 2003; WATERHOUSE und LAURIE, 2006). Eine weitere Elektronenaddition, die bei vielen Oxidationsreaktionen die korrespondierende Reduktion darstellt, führt vom Wasserstoffperoxid zum Hydroxylradikal und letztlich zur Bildung Wasser (Abb. 2.24).

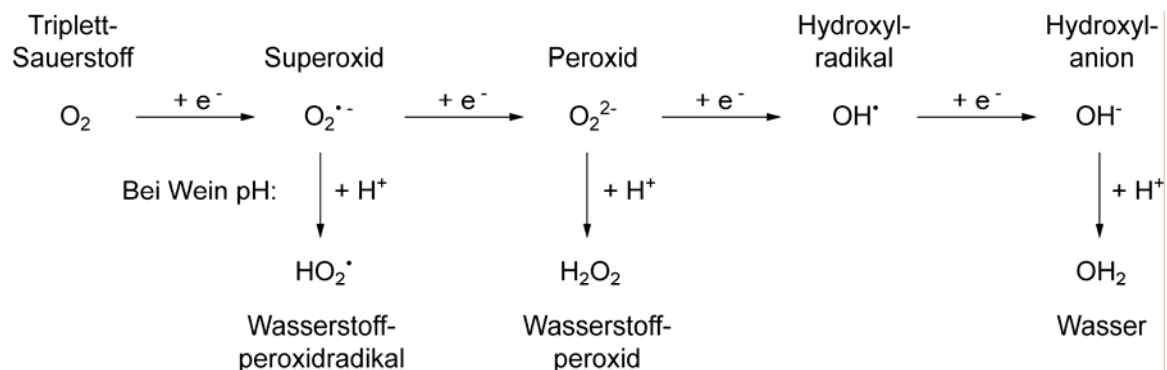


Abb. 2.24: Radikalbildung des Sauerstoffs (WATERHOUSE und LAURIE, 2006).

Fenton-Reaktion

Die Fenton-Reaktion wird als eine in saurem Medium durch Eisensalze katalysierte Oxidation organischer Substrate mit Wasserstoffperoxid beschrieben (FENTON, 1894). Die Entstehung des Wasserstoffperoxids ist durch die sukzessive Elektronenaddition (siehe Kapitel 2.2.2.2) über Fe^{2+}/Fe^{3+} -Redoxsysteme zu erklären, die nachgewiesenermaßen mit der Oxidation von Catecholderivaten in Zusammenhang steht (siehe Kapitel 2.3.2). Ausgehend vom Wasserstoffperoxid entsteht durch die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} zunächst das Hydroxylradikal, das aus einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffatom besteht und eines der häufigsten Radikale der Erdatmosphäre darstellt. Aufgrund seines elektroaffinen Charakters ist das Hydroxylradikal in der Lage, primären Alkoholen und α -Hydroxysäuren ein Elektron zu entreißen um selbst zum Wasser weiterzureagieren. Das bei der Redoxreaktion entstandene α -Hydroxyalkylradikal stellt wiederum ein stark reduzierendes Agens dar und oxidiert deshalb selbst über die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} rasch zum Aldehyd bzw. zu einer α -Ketosäure (FENTON, 1894).

Aufgrund des enormen Oxidationspotentials des Hydroxylradikals kommen für die Fenton-Reaktion grundsätzlich alle im Wein vorliegenden primären Alkohole und α -Hydroxysäuren in Frage (DANILEWICZ, 2003). Dennoch nimmt im Besonderen die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd sowohl in thermodynamischer Hinsicht als auch aufgrund des hohen Gehalts an Ethanol im Wein eine bevorzugte Stellung ein (Abb. 2.25).

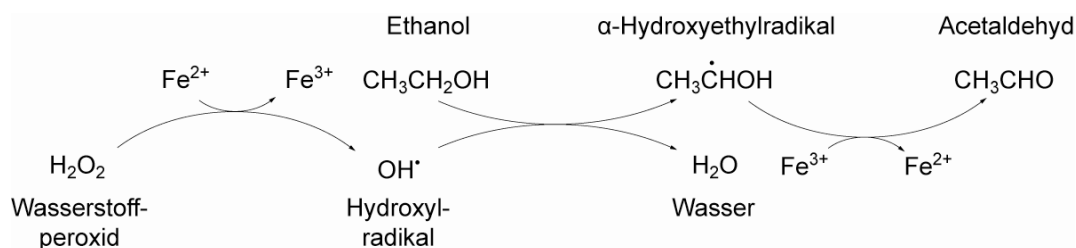


Abb. 2.25: Die Fenton-Reaktion: Oxidation von Ethanol zum Acetaldehyd durch Wasserstoffperoxid (DANILEWICZ, 2003).

Als weiterer Hauptbestandteil des Weines stellt die Weinsäure ein wichtiges Edukt der Fenton-Reaktion dar. Fulcrand et al. (1997) stellten fest, dass in Modelllösungen trotz hoher Ethanolgehalte in erheblichen Mengen Glyoxalsäure entsteht. Möglicherweise ist die Eigenschaft der Weinsäure, mit Eisen Chelatkomplexe zu bilden, von großem Vorteil für den Ablauf der Fenton-Reaktion, da die unmittelbare Nähe zum Hydroxylradikal bei beiden Substanzen gleichermaßen entscheidend ist (Fulcrand et al., 1997; Galey, 1997).

2.2.3 Wirkungsmechanismen von Antioxidantien

Antioxidantien sind per Definition Stoffe, die eine Oxidation Sauerstoff-empfindlicher Moleküle hemmen können. Die EUROPEAN MEDICINES AGENCY (1997) schlägt vor, Antioxidantien nach chemischer Wirkungsweise in „richtige Antioxidantien“, in „reduzierende Substanzen“ und in „synergetische Antioxidantien“ einzuteilen. Richtige Antioxidantien, wie beispielsweise Butylhydroxytoluol, besitzen die Eigenschaft, ein Elektron abzugeben, ohne dabei selbst zum freien Radikal zu werden. Indem richtige Antioxidantien ohne radikalbildende Eigenschaften mit freien Radikalen reagieren können, blockieren sie Sauerstoff-induzierte Kettenreaktionen. Antioxidantien, die zur Gruppe der reduzierenden Substanzen gehören, wie beispielsweise die Ascorbinsäure, zeichnen sich dadurch aus, dass sie selbst leichter oxidieren als die zu schützende Substanz und somit (gefährlichen) Sauerstoff verbrauchen. Der Oxidationsschutz durch reduzierende Substanzen ist prinzipiell gewährleistet, sobald das Antioxidans ein geringeres Redoxpotential aufweist, als die zu schützende Matrix. Zur letzten Gruppe, den synergetischen Antioxidantien, gehören solche Stoffe, die den antioxidativen Effekt richtiger Antioxidantien oder reduzierende Substanzen verstärken. Zu den synergetischen Antioxidantien zählt das Natriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), das seine pseudoantioxidative Wirkung erreicht, indem es stabile 1:1-Chelatkomplexe mit Kationen bildet (EUROPEAN MEDICINES AGENCY, 1997).

Ascorbinsäure

Die Verwendung von Ascorbinsäure wurde 1965 mit der neunten Verordnung zur Ausführung des Weingesetzes in der BRD zugelassen. Mit der Verordnung (EG) Nr. 643/2006 der Europäischen Kommission wurde der Grenzwert für Ascorbinsäure in Wein von 150 mg/L auf 250 mg/L angehoben (Amtsblatt der Europäischen Union 2006). In der gleichen Verordnung erfolgte die Zulassung der Anwendung von Ascorbinsäure für alle Stadien der Weinbereitung von der frischen Weintraube bis zum fertigen Wein. Der Oxidationsmechanismus der Ascorbinsäure steht Wein in direktem Zusammenhang mit dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System (DANILEWICZ, 2003; RIBEREAU-GAYON et al., 2006a), das im Wein bei zahlreichen Redoxreaktionen eine wichtige Rolle spielt (siehe Kapitel 2.2.2.3 und 2.3.2). Mit Hilfe der Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} oxidiert die Ascorbinsäure selbst rasch zur Dehydroascorbinsäure, wobei die Endiolgruppe in eine 2,3-Dioxogruppe übergeht (Abb. 2.26).

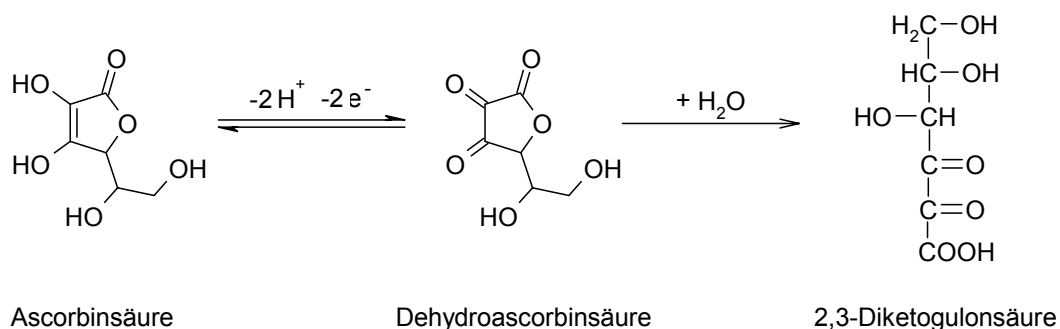


Abb. 2.26: Oxidation von Ascorbinsäure zur Dehydroascorbinsäure und Hydratisierung der Dehydroascorbinsäure unter Entstehung der 2,3-Diketogulonsäure (DEUTSCH, 1998).

Da die Dehydroascorbinsäure in Abhängigkeit des Lösungsmediums sehr instabil ist, wird sie je nach Reaktionsbedingungen entweder sofort wieder zurück zur Ascorbinsäure reduziert oder zur Diketogulonsäure und zahlreichen weiteren Produkten abgebaut (YUAN und CHEN, 1998). Obgleich die Ascorbinsäure ein stärkeres Reduktionsmittel darstellt als die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Catecholderivate, folgt die Deprotonierung und die Abgabe von zwei Elektronen einem ähnlichen Muster wie bei der Phenoloxidation (DANILEWICZ, 2003). Folglich ist die Entstehung von Wasserstoffperoxid infolge der Oxidation von Ascorbinsäure denkbar (vergleiche Abb. 2.36). RIBEREAU-GAYON et al. (2006a) führen deshalb an, dass der Einsatz von Ascorbinsäure in der Weinbereitung nur dann zweckdienlich ist, wenn ausreichende Mengen SO_2 vorliegen. Wasserstoffperoxid kann diesen rasch zur Schwefelsäure oxidieren und stellt somit selbst keine Gefahr mehr für die wertgebenden Bestandteile des Weines dar.

Aufgrund seiner antioxidativen Eigenschaften ist es naheliegend, das Ascorbinsäure/Dehydroascorbinsäure-System im Zusammenhang mit der Phenoloxidation (siehe Kapitel 2.3.2) zu sehen. ISAACS und VAN ELDIK (1997) beschreiben die Ascorbinsäure als stärkeres Reduktionsmittel als sämtliche Catecholderivate, so dass infolge der Oxidation von Ascorbinsäure bei vicinalen Phenolen eine unmittelbare Reduktion vom Chinon zum Catechol beobachtet werden kann. Den Autoren zufolge ist bei dieser Reduktion das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System höchstwahrscheinlich nicht beteiligt, da ein direkter Transfer der Elektronen vom Monoanion der Ascorbinsäure zum Chinon stattfinden kann.

Schwefeldioxid

Der Einsatz von Schwefeldioxid in der Weinbereitung kann bis ins 18te Jahrhundert zurückverfolgt werden. Heute reglementiert die Verordnung (EG) Nr. 1493/1999 der Europäischen Kommission die Höchstgehalte an Gesamtschwefeldioxid, die sich in Abhängigkeit des Weintyps und der Restzuckergehalte deutlich unterscheiden (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a). So liegt beispielsweise bei Rotweinen mit einem Restzuckergehalt von weniger als 5 g/L der Höchstgehalt an Gesamtschwefeldioxid bei 150 mg/L (AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN UNION, 1999). Die Notwendigkeit einer Reglementierung des Schwefeldioxidgehaltes in Lebensmitteln ergab sich aus zahlreichen Studien, die in den siebziger Jahren durchgeführt wurden und das allergene Potential des Schwefeldioxids belegten. Der folglich von der WHO (World Health Organization) vorgeschlagene RDA (Recommended Daily Allowance) liegt bei 0,7 mg SO_2/kg Körpergewicht/Tag (AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN UNION, 1999).

Die Eigenschaften von Schwefeldioxid im Wein sind in erster Linie antiseptischer und antioxidativer Natur (RIBEREAU-GAYON et al. 2006a). Des Weiteren stellt Schwefeldioxid einen wichtigen Scavenger von Off-flavor-Komponenten dar und verhindert somit die Maskierung von Weinaromastoffen durch Acetaldehyd oder ähnliche Verbindungen (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a). In Abhängigkeit des pH-Wertes, des Alkoholgehalts und des Salzgehaltes liegt Schwefeldioxid in Wein zu rund 95% als Bisulfitanion vor (Abb. 2.27a), das im Unterschied zum molekularen Schwefeldioxid kaum als Wachstumsinhibitor von Mikroorganismen wirksam ist. Mit steigendem Alkoholgehalt und sinkendem pH-Wert kann der Anteil molekularen Schwefeldioxids bis zu 10% ansteigen. Aufgrund des hohen pKS2-Wertes spielt der Anteil an Sulfitanionen im Wein keine Rolle (Abb. 2.27a).

Sowohl das Bisulfitanion als auch das molekulare Schwefeldioxid sind gleichermaßen reduzierende Substanzen mit geringerem Redoxpotential als viele andere Weininhaltsstoffe. An welcher Stelle die antioxidative Wirkung des Schwefeldioxids im Wein ansetzt, ist aufgrund der Vielzahl der Möglichkeiten unklar (DANILEWICZ, 2007). Eine direkte Oxidation des Bisulfits zum Sulfat, wie sie in Lehrbüchern dargestellt wird, ist wegen der Reaktionsträgheit des Triplett-Sauerstoffs unwahrscheinlich (siehe Kapitel 2.2.2.2). Singulett-Sauerstoff, der aufgrund des antiparallelen Spins im π^*2p Orbital in der Lage wäre, Bisulfit direkt zu oxidieren, ist mit großer Wahrscheinlichkeit im Wein nicht vorhanden (SINGLETON, 1987). Die ungleich komplexer verlaufende Reaktion zwischen Sauerstoff und dem Bisulfitanion, wie sie hauptsächlich in Bezug

auf die Entstehung von saurem Regen in der Atmosphäre untersucht wurde (BRANDT und VAN ELDIK, 1995), findet zunächst über die Bildung eines Sulfitradikals mittels Übergangsmetalle wie Eisen, Kupfer oder Mangan statt (Abb. 2.27b).

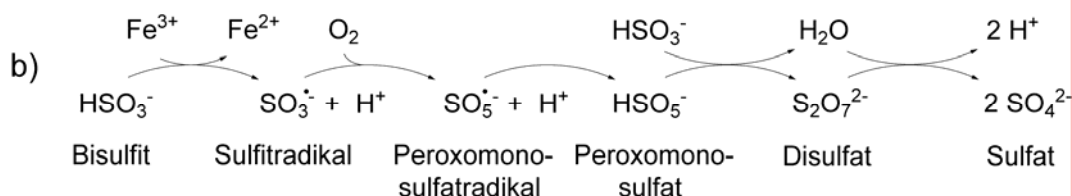


Abb. 2.27: a) Dissoziation von Schwefeldioxid und b) Metall-katalysierte Autoxidation von Bisulfit (DANILEWICZ, 2007).

DANILEWICZ et al. (2008) zeigten kürzlich anhand einer Modellweinstudie, dass die in Abb. 2.27b dargestellte Reaktion zwischen Sauerstoff und dem Bisulfitanion in Abwesenheit von Catecholderivaten nicht stattfindet. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass starke Reduktionsmittel als Elektronendonatoren benötigt werden, um das oxidationsstarke Peroxomonosulfat zu bilden (DAS et al., 1999). DANILEWICZ (2007) beschreibt das Schwefeldioxid folglich als eine Substanz mit synergetischen Eigenschaften, deren antioxidatives Potential nur dann zum Tragen kommt, wenn sie zusammen mit anderen reduzierenden Substanzen wie Polyphenolen vorliegt.

Im Unterschied zur direkten Umsetzung mit Sauerstoff können Bisulfitanionen leicht mit Wasserstoffperoxid, das in erster Linie infolge der Phenoxoxidation gebildet wird (siehe Kapitel 2.3.2.2), zum Sulfat umgesetzt werden (VINCENT et al., 1997). Da Wasserstoffperoxid ein sehr starkes Oxidationsmittel darstellt und weder Übergangsmetalle noch Reduktionsmittel als Elektronendonatoren benötigt werden, um das oxidationsstarke Peroxomonosulfat zu bilden, verläuft die Bisulfitoxidation durch Wasserstoffperoxid (Abb. 2.28) über Peroxomonosulfit deutlich effektiver als die Bisulfitautoxidation über das Peroxomonosulfatradikal (Abb. 2.27b). BOULTON et al. (1996) beschrieben die Reduktion des Wasserstoffperoxids durch Bisulfitanionen als tatsächliche antioxidative Wirkung des Schwefeldioxids, da die Fenton-Reaktion, bei der primäre Alkohole und α -Hydroxysäuren zu Aldehyden und α -Ketosäuren umgesetzt werden, ohne Wasserstoffperoxid nicht stattfinden kann (siehe Kapitel 2.2.2.3). Da jedoch selbst bei großem Überschuss an Schwefeldioxid (177 mg/L) die Entstehung von Acetaldehyd in Modellweinen (12% v/v Ethanol) nachgewiesen werden konnte (Wildenrad und Singleton 1974), geht man davon aus, dass keine vollständige Oxidation des Bisulfits durch Wasserstoffperoxid stattfindet und immer ein gewisser Anteil an Wasserstoffperoxid über die Oxidation von Ethanol zum Acetaldehyd reduziert wird (siehe Kapitel 2.2.2.3). DANILEWICZ (2003) bezeichnete deshalb die Fenton-Reaktion als eine starke Konkurrenzreaktion zur Wasserstoffperoxid-induzierten Oxidation von Bisulfit.

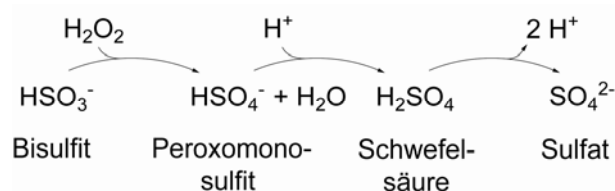


Abb. 2.28: Oxidation von Bisulfit durch Wasserstoffperoxid (HALPERIN und TAUBE, 1952)

Neben seiner antioxidativen Wirkung stellt Schwefeldioxid einen wichtigen Bindungs- und Reaktionspartner von Aldehyden, Ketonen und phenolischen Verbindungen im Wein dar. Bei letzteren spielen die Proanthocyanidine eine wichtige Rolle, die in Abhängigkeit ihres Molekulargewichts rund 1/50 der Menge an Schwefeldioxid binden können (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a). Von ebenso großer Relevanz ist die reversible Entstehung von Anthocyan-Sulfit-Addukten aus monomeren Anthocyanen und Bisulfitanionen (Abb. 2.29). Die nukleophile Addition von Bisulfit an Position 2 oder 4 des C-Rings des Anthocyans führt zur Delokalisierung der π -Elektronen im C-Ring und folglich zur Unterbrechung der geschlossenen π -Elektronenwechselwirkung. Diese Störung im konjugierten Doppelbindungssystem führt zum Verlust der farbgebenden Eigenschaft des Anthocyans und folglich zur Bleichung von Rotweinen (BOULTON et al., 1996).

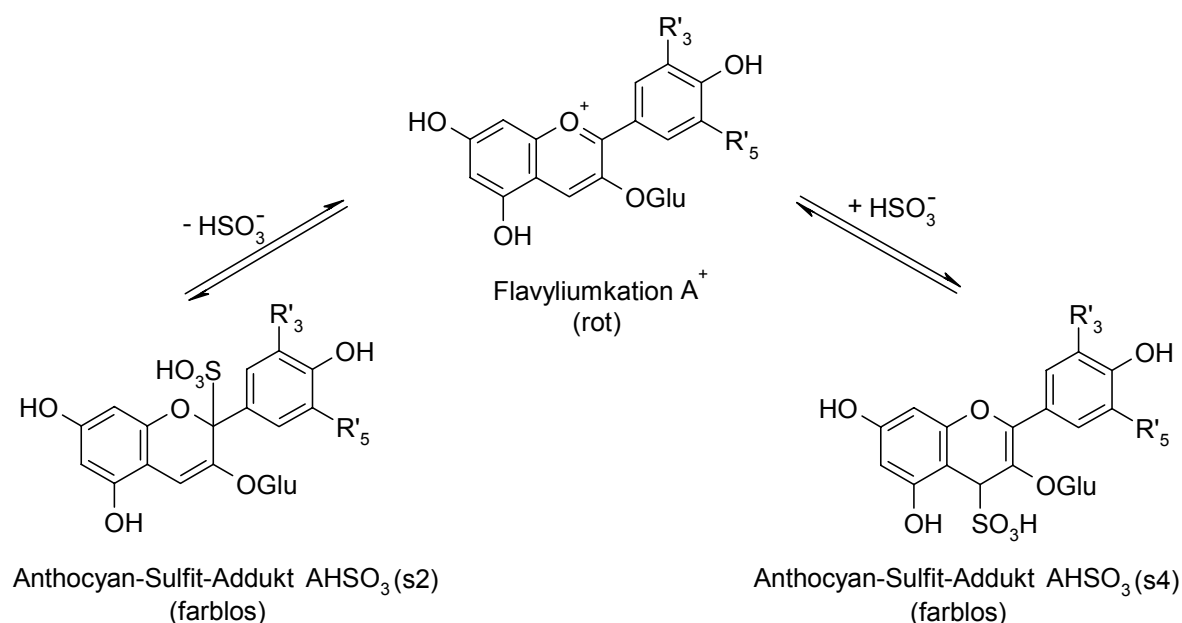


Abb. 2.29: Bleichung von Anthocyanen in Anwesenheit von Schwefeldioxid (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'_3 und R'_5 siehe Abb. 2.9) (MAZZA und MINIATI, 1993; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

GLORIES (1984) berechneten auf Basis einer experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstante den Anteil von Anthocyan-Sulfit-Addukten in Anwesenheit unterschiedlicher Konzentrationen von Schwefeldioxid in einem Modellansatz. Wie der in Abb. 2.30 dargestellte Konzentrationsanteil von Flavyliumkationen zeigt, ist die Entstehung von Anthocyan-Sulfit-Addukten bei niedrigeren pH-Werten deutlich stärker ausgeprägt. Diese Beobachtung kann auf die anteilmäßig hohe Konzentration an Flavyliumkationen bei niedrigen pH-Werten zurückgeführt werden (Abb. 2.14). Da eine Delokalisierung der positiven Ladung des Flavyliumkations bei polymeren Anthocyan-Flavonoid-Pigmenten nicht möglich ist und daher eine nukleophile Addition des Bisulfits nicht stattfinden kann, können polymere Anthocyanpigmente nicht gebleicht werden (SOMERS, 1971). Da die Qualität von Rotweinen stark von ihrer farblichen Erscheinung abhängt und deshalb die Bildung von Anthocyan-Sulfit-Addukten als unerwünscht zu bewerten ist, wird im Laufe der Rotweineinbereitung versucht, die Polymerisation von Anthocyanen mit Flavonoiden zu forcieren (siehe Kapitel 2.3.3).

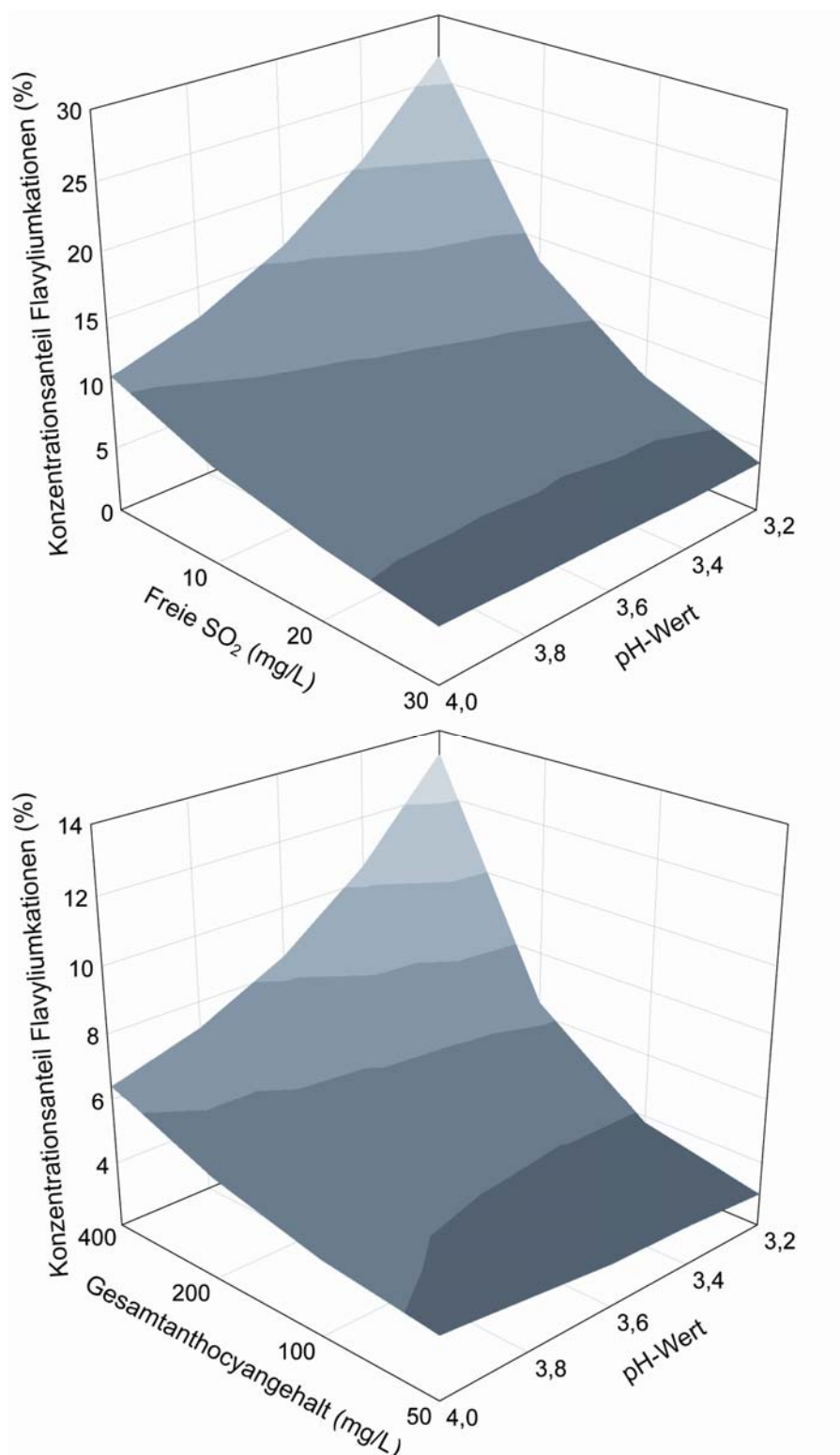


Abb. 2.30: Bild oben: Einfluss des freien SO₂-Gehalts auf den pH-Wert-abhängigen Konzentrationsanteil von Flavylumkationen bei einem Gesamtanthocyangehalt von 100 mg/L in einem Modellwein; Bild unten: Einfluss des Gesamtanthocyangehalts auf den pH-Wert-abhängigen Konzentrationsanteil von Flavylumkationen bei einem SO₂-Gehalt von 30 mg/L (eigene Darstellung in Anlehnung an RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Bei der Reaktion mit Aldehyden und Ketonen lagert sich das Bisulfit als S-Nukleophil an die Carbonylgruppe der jeweiligen Verbindung an. Die entstehenden Bisulfit-Addukte heißen α -Hydroxyalkansulfonsäuren, wobei die Sulfonsäuregruppe am hydroxylierten Kohlenstoffatom bei Reaktionen mit Aldehyden terminal gebunden (primäre Alkansulfonsäuren) und bei Reaktionen mit

Ketonen entlang der Kohlenstoffkette substituiert (sekundäre Alkansulfonsäuren) vorliegt (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a). Zu den im Wein vorkommenden Verbindungen mit Carbonylgruppen zählen etliche geruchsaktive Substanzen, die mitunter zum Off-flavor beitragen können. Zu den wichtigsten geruchsaktiven Carbonylverbindungen gehört der Acetaldehyd, dessen Wahrnehmungsschwellenwert in Rotweinen zwischen 40 und 100 mg/L liegt (AMERINE und ROESSLER, 1976; PEYNAUD, 1996). Die infolge der Bisulfit-Addition entstehende Hydroxyethansulfonsäure ist im Unterschied zum Acetaldehyd nicht geruchsaktiv und stellt aufgrund ihrer niedrigen Gleichgewichtskonstante ($K = 2,4 \times 10^{-6}$) eine relativ stabile Verbindung dar. Weitere Bindungspartner von Schwefeldioxid sind die Brenztraubensäure, die α -Ketoglutar säure, Glyoxal, sowie einige Lactone, die im Unterschied zum Acetaldehyd jedoch nur unvollständig zu Sulfonsäuren umgesetzt werden (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a).

2.3 Reaktionen phenolischer Verbindungen während der Rotweinbereitung und -lagerung

Für die farbliche Erscheinung von Rotweinen sind in erster Linie die Anthocyane verantwortlich (siehe Kapitel 2.1.4.1), die im Verlauf der Weinbereitung und -lagerung mit anderen phenolischen oder nicht-phenolischen Verbindungen reagieren und in ihrer monomeren Form letztendlich vollständig verschwinden. Farbliche Veränderungen, die während der Weinreifeung zu beobachten sind, können daher maßgeblich der Entstehung von Anthocyan-Addukten (siehe Kapitel 2.3.3) oder -derivaten (siehe Kapitel 2.3.4) zugeschrieben werden. Der großen strukturellen Vielfalt und der Schwierigkeit der analytischen Erfassung ist es zuzuschreiben, dass zahlreiche Forschungsgruppen mit ihrer Darstellung und Beschreibung beschäftigt sind. Neben den Anthocyanen, ihren Addukten und Derivaten können weitere Verbindungen wie oxidierte Phenolsäuren (siehe Kapitel 2.3.2), kondensierte Flavonoide (siehe Kapitel 2.3.3) und Copigmente zur Rotweinfarbe beitragen.

Neben den farbgebenden Eigenschaften werden den phenolischen Substanzen weitere wichtige sensorische Merkmale in Rotweinen, wie der Bittergeschmack und die Adstringenz, zugeschrieben (AMERINE und ROESSLER, 1976). Da im Unterschied zur photometrischen Bestimmung der Farbe Charakteristika wie die Adstringenz nur schwerlich mit Hilfe chemisch-analytischer Methoden zu erfassen sind, kommen bei Studien, die sich mit phenolischen Verbindungen in Rotweinen beschäftigen, oftmals sensorische Analyseverfahren zum Einsatz. Ähnlich wie die während der Weinalterung stattfindenden Farbveränderungen kann die geschmackliche Reifung auf Reaktionen phenolischer Verbindungen, insbesondere auf Veränderungen der Tanninstruktur, zurückgeführt werden. Da jedoch sowohl die sensorische Charakterisierung der Adstringenz als auch die analytische Erfassung von Tanninen komplexe Themengebiete darstellen, sind bis heute nur wenige Forschungsarbeiten veröffentlicht, die einen genauen Zusammenhang zwischen der geschmacklichen Reifung von Rotweinen und Veränderungen in der Phenolstruktur aufzeigen (siehe Kapitel 2.4).

Um das Potential der angesprochenen Reifungsprozesse ausschöpfen zu können, müssen die phenolischen Inhaltsstoffe aus der Traube zunächst extrahiert werden. In Abhängigkeit der Anbauregion, des gewünschten Rotweintyps und des angestrebten Lagerpotentials kommen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz, die nachfolgend erläutert werden (FISCHER, 2002).

2.3.1 Extraktionsprozess

Je nach Rebsorte und Jahrgang sind sowohl die Absolutgehalte als auch die Mengenverhältnisse der einzelnen phenolischen Verbindungen zueinander sehr unterschiedlich. Die Gesamtphenolgehalte in Jungweinen variieren demnach zwischen 1 und 5 g/L (EDER und WENDELIN, 2002). Betrachtet man nur die Stoffklasse der Anthocyane, so können die

Anthocyangehalte der Beere zwischen 0,6 (Spätburgunder) und 10 g/kg Frischgewicht (Färbertraube) liegen (JACKSON, 2008). Ähnlich stark wie die Absolutgehalte variiert der Anteil, den die Anthocyane zum Gesamtphenolgehalt beitragen. So macht der Anthocyangehalt beim Spätburgunder nur etwa 8%, der Anthocyangehalt bei Färbertrauben rund 90% des Gesamtphenolgehalts aus (JACKSON, 2008). Letztere weisen damit einen weitaus geringeren Anteil an anderen flavonoiden und nicht-flavonoiden Verbindungen auf. Wegen der hohen Bandbreite der Gesamtphenolgehalte und der variierenden Mengenverhältnisse einzelner phenolischer Verbindungen zueinander wird dem Extraktionsprozess bei der Rotweinbereitung ein hoher Stellenwert beigemessen (FISCHER, 2002).

Neben den variierenden Gehalten phenolischer Verbindungen in der Beere stellt auch deren Extrahierbarkeit einen wichtigen Einflussfaktor beim Extraktionsprozess dar. ROMERO-CASCALES et al. (2005) stellten unter Anwendung einer standardisierten Extraktionsmethode fest, dass die Anthocyangehalte der Beere nur unzureichend mit den Anthocyankonzentrationen im Jungwein korrelierten. Als maßgebliche Erklärung dafür führen AMRANI JOUTEI und GLORIES (1995) an, dass die Zellwände verschiedener Rebsorten stark variierende Gehalte an Polysacchariden aufweisen, die den Zugang zu den Anthocyanen behindern. Insbesondere das Pektin in der Mittellamelle zwischen zwei Zellvakuolen fungiert als Schutzkolloid und blockiert die Extraktion von Anthocyanen. Folglich müssen bei der Rotweinbereitung technologische Parameter während des Extraktionsprozesses stets der Rebsorte und den jahrgangsbedingten Schwankungen angepasst werden, um eine optimale Extraktion phenolischer Verbindungen zu garantieren.

Obleich die Konzentrationen phenolischer Verbindungen vom Traubenmaterial vorgegeben sind, tragen die Prozessparameter, die während der Extraktion eingesetzt werden, maßgeblich dazu bei, in welcher Qualität und Quantität sich das Gesamtphenolgefüge des späteren Rotweins darstellt. Grundsätzlich dient der Extraktionsprozess wertgebender Traubeninhaltsstoffe zur Klassifizierung unterschiedlicher Rotweinherstellungsverfahren (Abb. 2.31).

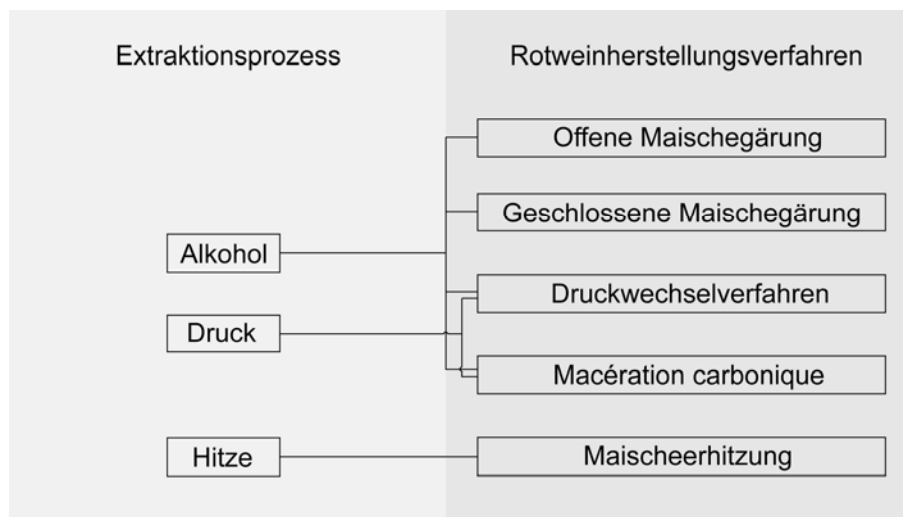


Abb. 2.31: Klassifizierung der Rotweinherstellungsverfahren in Abhängigkeit des Extraktionsprozesses von wertgebenden Traubeninhaltsstoffen (eigene Darstellung in Anlehnung an HAMATSCHEK, 1997).

Maischegärung

Beim ältesten und am häufigsten eingesetzten Verfahren der Rotweinherstellung wird die Maische, bestehend aus Beerenhäuten, Beerenkernen und Saft, entweder in offenen oder geschlossenen Behältern, die aus unterschiedlichen Werkstoffen bestehen können, vergoren. Der vor, während und nach der Gärung stattfindende Kontakt zwischen den Maischefeststoffen und der Flüssigkeit bildet die Grundlage der Extraktion wertgebender Traubeninhaltsstoffe und wird als Mazeration bezeichnet. Die Mazeration ist dann beendet, wenn die Maische abgepresst wird. Unabhängig davon, ob es sich um eine offene oder geschlossene Maischegärung handelt, sind die wichtigsten

Prozessparameter, die den Übergang von phenolischen Verbindungen in die Flüssigkeit beeinflussen, die Intensität der Mazeration, die Zeitdauer der Mazeration, die Temperatur und der Alkoholgehalt (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a). Letzterer bildet zusammen mit dem Saft aus der Beere das Lösungsmittel für die verschiedenen phenolischen Stoffe und stellt insbesondere für schwer lösliche Phenole einen wichtigen Parameter dar. Betrachtet man den Gesamtphenolgehalt über die Extraktions- bzw. Mazerationdauer, steigt dieser kontinuierlich an, wobei seine Zuwachsrate, sprich die Extraktionsgeschwindigkeit phenolischer Verbindungen, mit fortschreitender Zeit abnimmt (Abb. 2.32). RIBEREAU-GAYON et al. (2006a) berichten, dass nach der Hälfte der Hauptgärung ein deutlicher Rückgang der Extraktionsgeschwindigkeit phenolischer Verbindungen zu beobachten ist, der zeitgleich mit der Maximalkonzentration der Anthocyane auftritt. Die bereits in diesem frühen Stadium der Rotweinbereitung stattfindenden Polymerisationsreaktionen zwischen Anthocyanen, Flavan-3-olen und Proanthocyanidinen (siehe Kapitel 2.3.3) tragen zum sukzessiven Konzentrationsabfall monomerer Anthocyane bei, so dass sich ein maximaler Anthocyangehalt einstellt, sobald das Equilibrium der Anthocyane zwischen Beerenhäuten und Most erreicht ist. SOMERS (1971) geht davon aus, dass zum Ende der alkoholischen Gärung rund 25% der Anthocyane polymerisiert vorliegen. Die Polymerisation der Anthocyane und die damit verbundene Konzentrationsabnahme erklären zwar die auftretenden Farbveränderungen im Laufe der Maischegärung, können jedoch nicht ausschließlich für den enormen Rückgang der optischen Dichte bei 525 nm, der bis zu 30% betragen kann, verantwortlich gemacht werden (RIBEREAU-GAYON, 1982). BOULTON (2001) berichtet, dass der Intensitätsverlust des roten Farbtons durch vier parallel auftretende Phänomene erklärt werden kann. Neben der Polymerisation der Anthocyane können demnach die Entstehung farbloser Anthocyankonformationen infolge intramolekularer Veränderungen (siehe Kapitel 2.1.4.1), der Verlust von Copigmentierung und die Adsorption von Anthocyanen an Hefezellwände, Pulpe und Traubenkerne mit für den Farbverlust verantwortlich gemacht werden. Obgleich noch weitestgehend unklar ist, welche Faktoren im einzelnen zu diesen Erscheinungen beitragen, wird der steigende Ethanolgehalt als Hauptverursacher diskutiert (BOULTON, 2001).

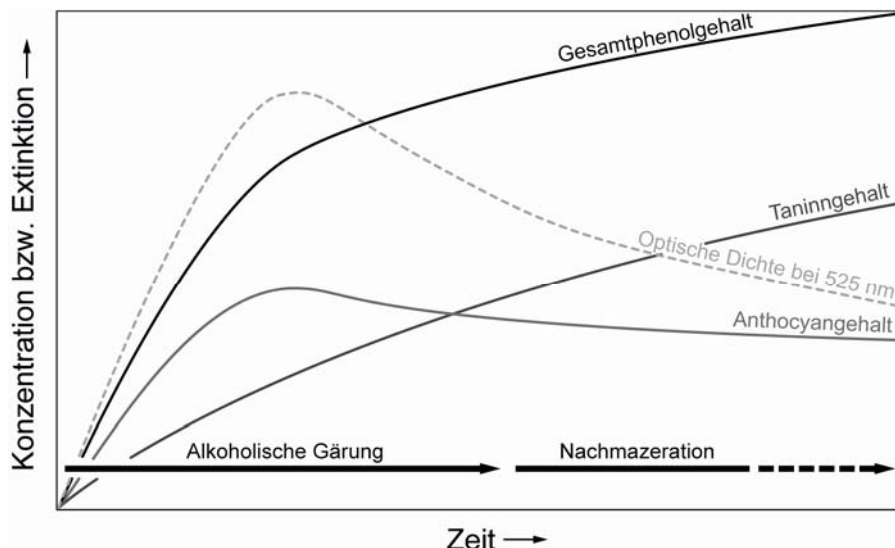


Abb. 2.32: Entwicklung der Farbintensität und Gesamtphenole über die Mazurationszeit bei der Maischegärung (eigene Darstellung in Anlehnung an RIBEREAU-GAYON, 1974; RIBEREAU-GAYON, 1982; VAN BALEN, 1984; RIBEREAU-GAYON und GLORIES, 1986; RIBEREAU-GAYON et al., 2006a).

Da die aglyconischen Flavan-3-ole und Proanthocyanidine im Gegensatz zu den Anthocyanen und Phenolcarbonsäuren schwer wasserlöslich sind, findet ihre Extraktion verzögert, mit zunehmender Alkoholkonzentration, statt. Des Weiteren schlägt sich ihr Beitrag an Kondensationsreaktionen aufgrund der überproportional hohen Konzentration kaum nieder (RIBEREAU-GAYON et al., 2006a). Folglich stellt sich die Extraktionskinetik für Anthocyane und

Tannine sehr unterschiedlich dar und eröffnet ein breites Spektrum an Möglichkeiten, wie lange eine Mazeration durchgeführt werden soll (JOSCELYNE, 2009). Insbesondere im Hinblick auf die in Rotweinen stattfindenden phenolischen Reaktionen und die damit verbundenen sensorischen Gestaltungsmöglichkeiten steht die Mazerationdauer in engem Zusammenhang mit den oenologischen Maßnahmen, die während des anschließenden Ausbaus angewendet werden.

Da sowohl bei der Haupt- als bei der Nachgärung CO_2 entsteht, erfahren Feststoffbestandteile mit geringer Dichte, wie beispielsweise Beerenhäute, einen Auftrieb, wodurch es zu einer Phasentrennung zwischen Feststoffen und Most kommt. Insbesondere während der Hauptgärung ragen die flotierten Maischefeststoffe aufgrund zunehmender Verdichtung an der Weinoberfläche über den Most hinaus und bilden den sogenannten Maischehut (WÜRDIG und WOLLER, 1989). Um eine optimale Extraktion phenolischer Substanzen zu gewährleisten, sind dementsprechend Verfahren notwendig, die die Phasentrennung unterbinden oder die Maische regelmäßig homogenisieren (Abb. 2.33). Auf dem europäischen Markt haben sich verstärkt das Untertauchverfahren mit pneumatischen Hubelementen sowie das Überschwallverfahren etabliert. In vielen Betrieben kommt der liegende Rührwerkstank zum Einsatz, der unter betriebs- und arbeitswirtschaftlichen Aspekten eine gute Lösung darstellt (PETGEN, 2002).

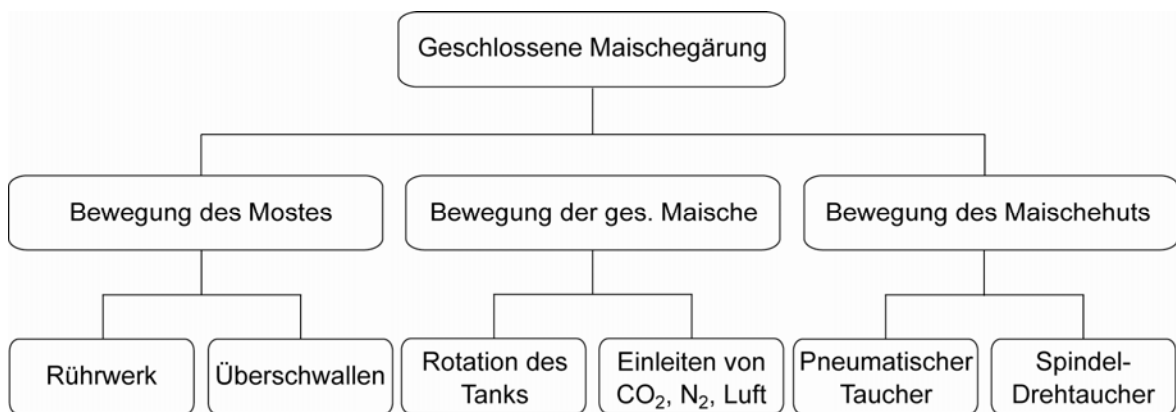


Abb. 2.33: Automatisierte Verfahren zur Homogenisierung der Maische während der Maischegärung (eigene Darstellung in Anlehnung an TROOST, 1988; RIBEREAU-GAYON et al., 2006a).

Maischeerhitzung

Im Unterschied zur Maischegärung, bei der eine Fest-Flüssig-Extraktion durch den Ethanol erfolgt, findet bei der Maischeerhitzung eine mittels Wärme unterstützte wässrige Extraktion der phenolischen Verbindungen statt. Betrachtet man die Substanzklassen der Anthocyane und Flavan-3-ole, so liegt das Verhältnis der extrahierten Polyphenole nach der Maischeerhitzung deutlich auf der Seite der Anthocyane (AUW et al., 1996; FISCHER et al., 2000). STELLA et al. (1991) berichten, dass bei zwei der drei untersuchten italienischen Rebsorten im Vergleich zur Maischegärung weniger als die Hälfte an Catechinen extrahiert werden konnte. Gleichzeitig wurden in allen maischeerhitzten Jungweinen deutlich höhere Anthocyangehalte gemessen. Ribereau-Gayon et al. (1976) untersuchten die Extraktionsausbeuten der Anthocyane bei Cabernet Sauvignon mit unterschiedlichen Erhitzungstemperaturen und einer Heißhaltezeit von jeweils zehn Minuten (Abb. 2.34). Bei den Laborversuchen wurde deutlich, dass der Wärme-induzierte Beerenaufschluss bereits bei Temperaturen über 40°C stattfand und mit zunehmender Temperatur linear anstieg. Erreichten die Erhitzungstemperaturen 70°C , nahm die Extraktionsrate der Anthocyane deutlich ab. Des Weiteren berichten RIBEREAU-GAYON et al. (2006a), dass bei Temperaturen über 80°C kein signifikanter Anstieg der Anthocyanextraktion mehr zu erwarten sei.

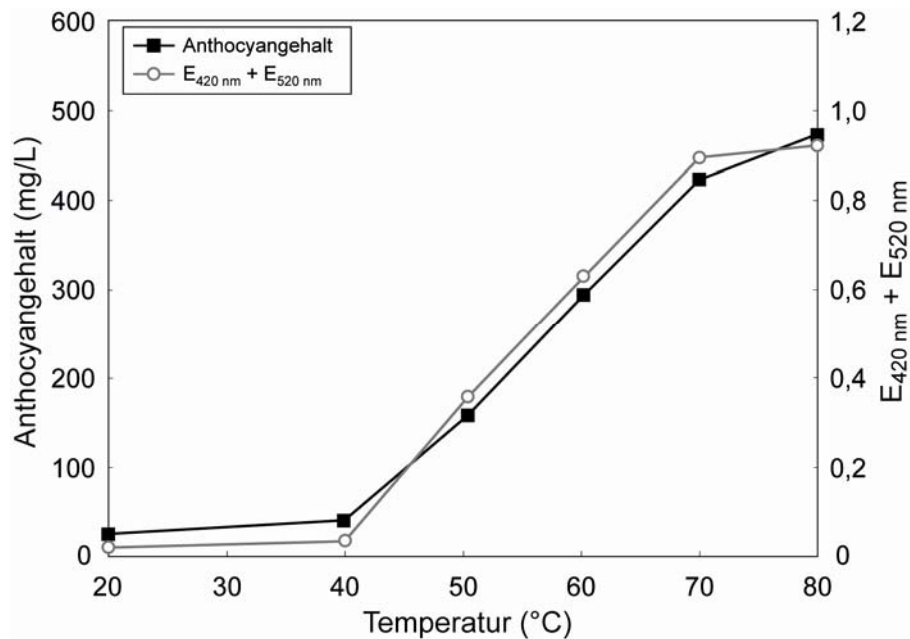


Abb. 2.34: Einfluss der Erhitzungstemperatur auf die Anthocyangehalte und Farbwerte eines Cabernet Sauvignon Mostes nach einer Maischeerhitzung mit einer Heißhaltezeit von zehn Minuten (RIBEREAU-GAYON et al., 1976).

Diesen Erkenntnissen zugrunde liegend werden zwei in der Praxis eingesetzte Verfahren unterschieden. Bei der sogenannten Langzeiterwärmung wird die Rotweinmaische in einem stationären System auf 55 bis 60 °C für ein bis zwei Stunden erwärmt und anschließend abgepresst. Sowohl nützliche als auch qualitätsmindernde Mikroorganismen erfahren bei diesem Verfahren eine enorme Vermehrung, so dass eine akribische Prozesskontrolle notwendig ist. Deutlich häufiger wird die kontinuierliche Kurzzeithocherhitzung, bei der die Maische in Röhrenwärmetauschern auf 82 bis 85 °C für ein bis zwei Minuten erhitzt wird, eingesetzt (Eder et al., 2004). Im Unterschied zur Langzeiterwärmung werden bei diesem Verfahren erwünschte und unerwünschte Mikroorganismen gleichermaßen abgetötet und traubeneigene Enzyme denaturiert. Um die Aufschluss- und Extraktionsvorgänge wertgebender Traubenbestandteile zu ermöglichen, sind nach der Erhitzung dementsprechend der Zusatz von pektolytischen Enzymen und eine mehrstündige Standzeit notwendig. In der Regel wird die Maische hierfür auf 40 bis 45 °C abgekühlt und bis zu zwölf Stunden in stationären Systemen mazeriert (FISCHER et al., 2000; FEI ABSCHLUSSBERICHT, 2003).

Weil sie deutlich kürzere Mazerationszeiten als die Maischegärung erfordern und folglich hohe Verarbeitungsmengen erlauben, werden Maischeerhitzungsverfahren vor allem in Großkellereien und Genossenschaften eingesetzt. Aufgrund der geringen Flavan-3-ol- und Proanthocyanidinkonzentrationen bedürfen maischeerhitzte Weine keiner langen Lagerzeit, neigen jedoch zur schnellen Entwicklung von Alterungserscheinungen (EDER et al., 2004). So kann die anfänglich intensive Rotfärbung der Weine aufgrund mangelnder Reaktionspartner der Anthocyane sehr schnell verblasen. GAO et al. (1997) zeigten, dass der Anthocyangehalt bei maischeerhitzten Weinen nach der Gärung deutlich schneller abnahm als bei maischevergorenen Weinen. Da dieser Effekt nicht auf eine verstärkte Entstehung von polymeren Pigmenten zurückgeführt werden konnte, mutmaßen AUW et al. (1996), dass intramolekulare Konformationsänderungen und eine verstärkte Bildung von Anthocyan-Bisulfit-Addukten für den rapiden Konzentrationsverlust monomerer Anthocyane verantwortlich sind.

2.3.2 Oxidation phenolischer Verbindungen

Oxidationsvorgänge in Wein sind vielfältig und umfassen ein Netzwerk verschiedener Oxidations- und Reduktionsvorgänge innerhalb verschiedener Substanzgruppen. Obgleich phenolische Verbindungen nicht die einzigen Reduktionsmittel im Wein sind, stellen sie aufgrund ihres geringen Redoxpotentials und der hohen Konzentrationen, in denen sie vor allem in Rotwein vorkommen, die Hauptklasse der oxidierbaren Substrate im Wein dar (SINGLETON, 1987; WATERHOUSE und LAURIE, 2006). Ihre Oxidation steht in engem Zusammenhang mit Übergangsmetallen, die im Zuge der Phenoloxidation reduziert werden. Aufgrund der hohen Gehalte, ihrer günstigen Elektronenkonfiguration und der Chelatkomplex-bildenden Eigenschaften stellt das von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System den wichtigsten Redoxpartner des Catechol/Chinon-Systems dar (DANILEWICZ 2003). Weitere Oxidations- oder Reduktionsreaktionen, wie die Sauerstoffradikalbildung (siehe Kapitel 2.2.2.2), die Fenton-Reaktion (siehe Kapitel 2.2.2.3) oder die Bisulfitoxidation (siehe Kapitel 2.2.3.2) sind mit hoher Wahrscheinlichkeit über das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System an die Phenoloxidation gekoppelt, wodurch Redoxzyklen entstehen, die zur ständigen Regenerierung der jeweiligen Oxidationsstufe des Eisens beitragen (DANILEWICZ, 2003; DANILEWICZ, 2007; DANILEWICZ, et al. 2008).

Substrate der Phenoloxidation

Die Derivate des Catechols bzw. Brenzcatechins (1,2-Dihydroxyphenol), des Chinols bzw. Hydrochinons (1,4-Trihydroxyphenol) oder des Pyrogallols (1,2,3-Trihydroxyphenol) gehören zu den leicht oxidierbaren phenolischen Substraten, da das fehlende Elektron des infolge der Oxidation entstehenden Semichinons über mesomere Grenzstrukturen stabilisiert werden kann (Abb. 2.35). Möglich wird diese durch die ortho- bzw. para-Stellung der zweiten Hydroxygruppe und das daraus resultierende konjugierte Doppelbindungssystem, das eine Delokalisierung der Elektronen im Benzolring zulässt. Da ortho-Semichinone energiereicher und somit stärkere Oxidationsmittel sind als *para*-Semichinone, zählen Chinolderivate zwar zu den stärksten Reduktionsmitteln unter den phenolischen Verbindungen, konnten in Wein jedoch nicht nachgewiesen werden (WATERHOUSE und LAURIE, 2006).

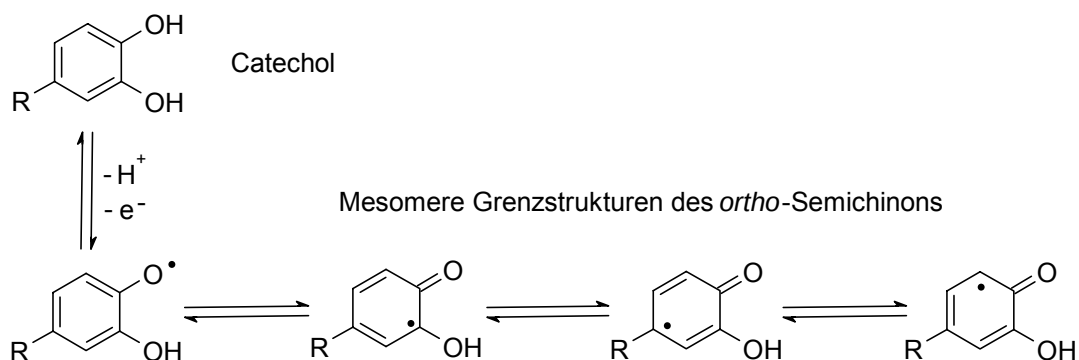


Abb. 2.35: Mesomere Grenzstrukturen eines ortho-Semichinons (DANILEWICZ, 2003).

Zu den in Wein vorkommenden Polyphenolen mit Catechol- oder Pyrogallolringen gehören die Gallussäure, die Kaffeesäure, die Caftar-säure, Catechin, Epicatechin, Gallocatechin, Quercetin, Myricetin, Taxifolin, die meisten Proanthocyanidine sowie die Anthocyane Delphinidin-3-glucosid und Cyanidin-3-glucosid (siehe Kapitel 2.1). Im Unterschied zu Catechol- oder Pyrogallolderivaten wirken die Derivate von Monophenolen, Resorcin (1,3-Dihydroxyphenol) und Phloroglucinol (1,3,5-Trihydroxyphenol) sowie methoxylierte Phenole nur schwach reduzierend. Potentielle Semichinone

dieser Verbindungen würden entweder isolierte Stellungen der Doppelbindungen aufweisen (wodurch mesomere Grenzstrukturen unmöglich sind) oder eine Delokalisierung der Elektronen im Benzolring aufgrund der elektroaffinen Methoxygruppen nicht zulassen (WATERHOUSE und LAURIE, 2006). Zu den schwach reduzierenden Polyphenolen, die zum Gesamtphenolgehalt den geringeren Teil beitragen, gehören die *p*-Cumarsäure und die Ferulasäure sowie die Anthocyane Päonidin-3-glucosid, Petinudin-3-glucosid und Malvidin-3-glucosid (siehe Kapitel 2.1).

Phenoloxidation in Abwesenheit von Schwefeldioxid

Indem sie zwei Elektronen und zwei Protonen in Form von zwei Wasserstoffatomen abgeben, werden Catechol- oder Pyrogallolderivate zu ortho-Chinonen oxidiert (Abb. 2.36). Da die zweistufige Oxidation erst zur Bildung eines intermediären Semichinons und dann zum Chinon führt, müssen die sukzessiv abgegebenen Elektronen auf zwei Fe^{3+} -Kationen übertragen werden, die infolge der Oxidation zu Fe^{2+} reduziert werden. DANILEWICZ und WALLBRIDGE (2010) gehen davon aus, dass die Teilreaktionen über jeweils ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System an die Radikalbildung des Sauerstoffs gekoppelt sind (siehe Kapitel 2.2.2.2). Dementsprechend entsteht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Oxidation von Catecholderivaten Wasserstoffperoxid, das als Oxidationsmittel für weitere Oxidationsreaktionen wie beispielsweise der Fenton-Reaktion zur Verfügung steht (DANILEWICZ, 2003).

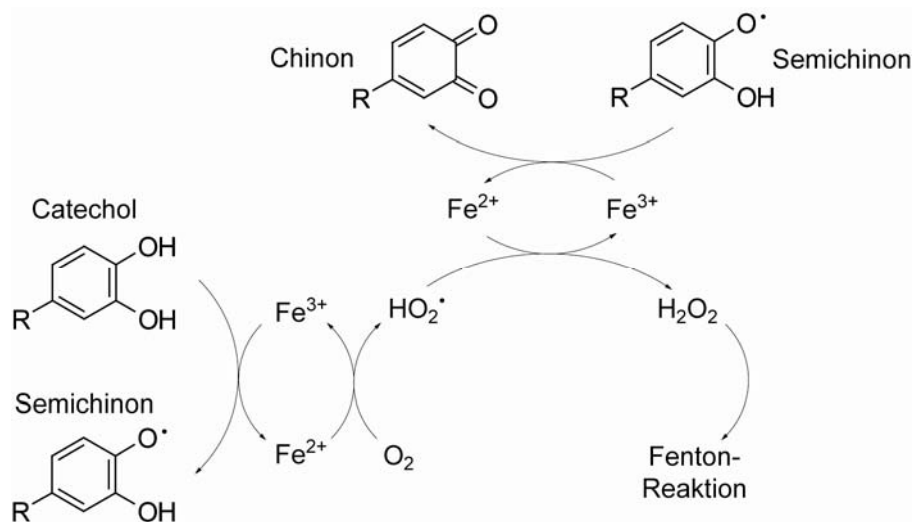


Abb. 2.36: Oxidation von Catecholderivaten zu Chinonen durch Kopplung an $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxpaare und an die Radikalbildung des Sauerstoffs (eigene Darstellung in Anlehnung an DANILEWICZ, 2003).

Da sich bei der Metall-katalysierten Oxidation von Catecholderivaten zu ihrer chinoiden Form rasch ein Equilibrium einstellt, ist die Geschwindigkeit phenolischer Oxidationsreaktionen maßgeblich von der Weiterreaktion der Chinone abhängig (DANILEWICZ, 2007). Chinone sind gute Michael-Akzeptoren und können daher über die Michael-Addition leicht an Nukleophile, wie beispielsweise Thiole oder sekundäre Amine, binden (Abb. 2.37). Auch elektronenreiche Resorcylo- oder Phloroglucinoylderivate können als Nukleophile einer Addition an Chinone unterliegen (DANILEWICZ, 2003; WATERHOUSE und LAURIE, 2006).

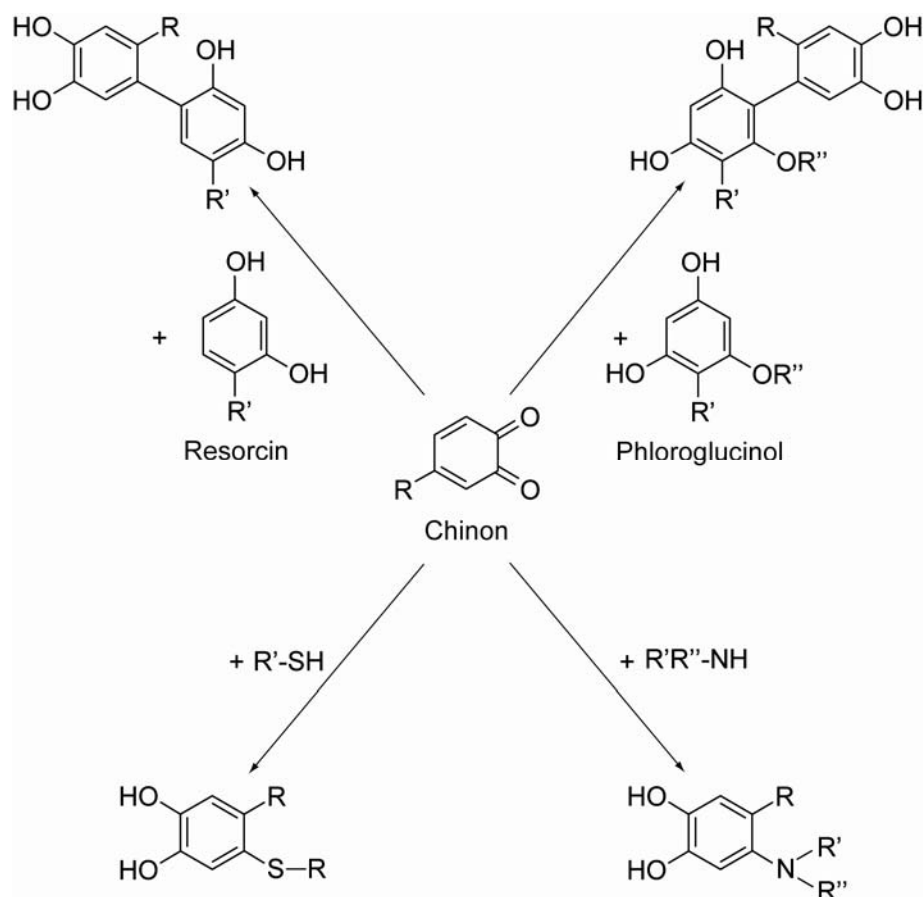


Abb. 2.37: Michael-Addition von Nukleophilen an Chinone (eigene Darstellung in Anlehnung an SINGLETON, 1987; DANILEWICZ, 2003; WATERHOUSE und LAURIE, 2006).

Eine im Weißmost beschriebene Michael-Addition unter Beteiligung eines Chinon ist die Reaktion zwischen dem Caftaräure-Chinon und dem Glutathion. SINGLETON et al. (1985) bezeichnen die entstehende 2-S-Glutathionylcaftaräure als Grape Reaction Product (GRP) und führten ihre Entstehung maßgeblich auf die traubeneigene Tyrosinase zurück, die unter oxidativen Bedingungen im Most die Caftaräure zum Chinon oxidieren kann. Infolge der Michael-Addition wird das Chinon zum Catechol reduziert und der vicinale Dihydroxy-Status wiederhergestellt. Folglich steht das farblose GRP zwar prinzipiell für weitere Oxidationsreaktionen zur Verfügung, kann aufgrund der hohen Substratspezifität der Tyrosinase durch diese aber nicht weiter oxidiert werden (CHEYNIER et al., 1990).

Im Unterschied zur Reaktion zwischen dem Caftaräure-Chinon und dem Glutathion, die bislang nur in oxidierten Weißmosten beobachtet werden konnte, berichten BLANCHARD et al. (2004) von einer Michael-Addition von 3-Mercaptohexanol an das Catechin-Chinon in ausgebauten Weinen der Rebsorten Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc und Merlot. Nach der forcierten Oxidation, die zur Entstehung des 3-S-Hexanoylcatechins führte, wurden die Weine als weniger fruchtig beschrieben, was BLANCHARD et al. (2004) maßgeblich auf den Verlust an freiem 3-Mercaptohexanol zurückführen.

Vergleichbar mit der Entstehung des GRP wird infolge der Michael-Addition an Resorcylo- oder Phloroglucinoylderivate das Chinon zum Catechol reduziert und der vicinale Dihydroxy-Status regeneriert (DANILEWICZ, 2003). Dementsprechend können die phenolischen Dimere weiteren Metall-katalysierten Oxidationsreaktionen unterliegen und die Abfolge mehrerer Oxidationszyklen kann letztlich zur Entstehung von Polyphenolpolyaddukten führen, die zwischen den A- und den C-Ringen verbunden sind (SINGLETON, 1987). Aufgrund der Erweiterung des konjugierten Doppelbindung-Systems stellen die Polyphenolpolymere oxidativen Ursprungs im Unterschied zum GRP ein stärkeres Reduktionsmittel als ihre monomeren Vorläufer dar, zum anderen zeigen

sie ein neues Absorptionsmaximum zwischen 400 und 430 nm, was die enorme Braunfärbung dieser Verbindungen erklärt (SCOTT, 1964; SINGLETON, 1987).

Neben der nukleophilen Addition wird die Kombination von ortho-Chinonen mit reduzierten Catecholderivaten über eine Aryloxyradikalreaktion beschrieben (SINGLETON, 1987; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b). Sowohl die Catecholderivate als die resultierenden ortho-Chinone stehen mit ihren jeweiligen Semichinonen im Gleichgewicht, die wiederum das freie Elektron über die konjugierten Doppelbindungen im Benzolring delokalisieren können (Abb. 2.35). Aufgrund der Existenz mesomerer Grenzstrukturen können durch Aryloxyradikalreaktionen zwischen zwei Semichinonen neben Peroxybindungen auch C-C-Bindungen und Etherbindungen entstehen (Abb. 2.38). Diese desorganisierten Polyphenoldimere aus Catechol- oder Pyrogallolderivaten können – mit Ausnahme des Peroxyl-verbrückten Dimers – erneut oxidiert werden und tragen deshalb einen nicht unerheblichen Anteil zur oxidativen Braunfärbung in Weinen bei. Aufgrund dieser Eigenschaft werden Polyphenolpolymere oxidativen Ursprungs allgemein als Phlobaphene (griech.: phloios = Schale und baphe = Farbstoff) bezeichnet (HLASIWETZ, 1868).

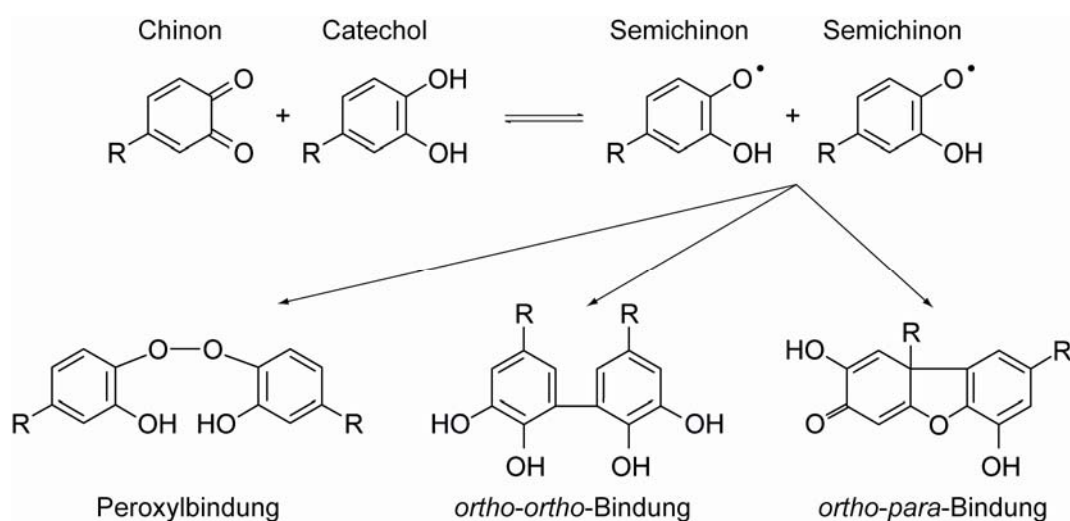


Abb. 2.38: Aryloxyradikalreaktion zwischen zwei Semichinonen (eigene Darstellung in Anlehnung an SINGLETON, 1987; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Phenoloxidation in Anwesenheit von Schwefeldioxid

Es war lange die Lehrmeinung, dass Bisulfit die im Wein stattfindenden Oxidationsreaktionen von phenolischen Substanzen unterbindet, indem es direkt mit dem Sauerstoff zum Sulfat reagiert und deshalb selbst als Antioxidans fungiert. Insbesondere Studien der letzten drei Jahre ist es zu verdanken, dass diese These revidiert und neue Erkenntnisse zur Phenoloxidation in Anwesenheit von Schwefeldioxid gewonnen werden konnten (DANILEWICZ, 2007; DANILEWICZ et al., 2008; DANILEWICZ und WALLBRIDGE, 2010). Bereits Mitte der 1990er Jahre berichteten BOULTON et al. (1996), dass die im Wein stattfindende Oxidation von Catecholderivaten durch die Anwesenheit von Bisulfitanionen nicht gehemmt wird und die Reduktion des Wasserstoffperoxids durch Bisulfit als die tatsächliche antioxidative Wirkung des Schwefeldioxids gilt (siehe Kapitel 2.2.3.2). Mit Vorlage von Studien über die Entstehung von saurem Regen konzipierte DANILEWICZ (2007) Modellweinversuche, die nicht nur bestätigten, dass Catecholderivate in Gegenwart von Bisulfit zu Chinonen oxidiert werden, sondern zeigten, dass die Oxidationsreaktionen von Catecholderivaten in Anwesenheit von Bisulfit sogar beschleunigt wurden. Diese Beobachtung kann maßgeblich auf die Weiterreaktion der Chinone mit Bisulfit, aufgrund der das Equilibrium zwischen Catecholderivaten und ihren chinoiden Formen auf die Seite der Chinone verschoben wird, zurückgeführt werden (DANILEWICZ, 2007). SAUCIER und WATERHOUSE (1999) gehen davon aus, dass infolge der Oxidation des Bisulfits zum Sulfat das Chinon zum Catechol reduziert wird und

somit der ursprüngliche Status des Polyphenols wiederhergestellt ist (Abb. 2.39a). Über eine weitere Wechselwirkung zwischen einem Chinon und dem Bisulfit berichteten WEDZICHA et al. (1987), indem sie darlegten, dass parallel zur Redoxreaktion eine Michael-Addition des Bisulfits an das Chinon unter Entstehung eines 3,4-Dihydroxybenzolsulfonsäurederivats möglich ist (Abb. 2.39b).

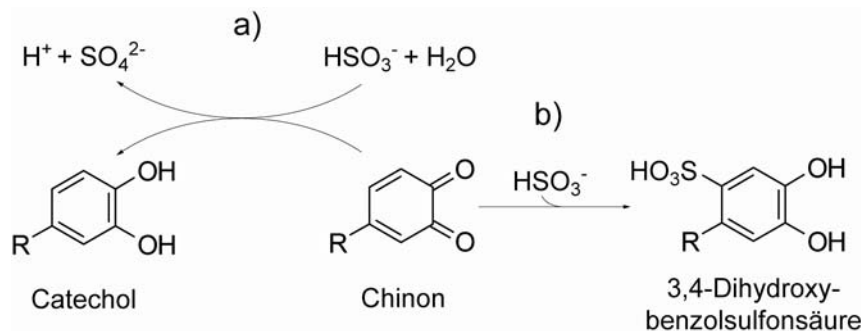


Abb. 2.39: Regenerationsreaktionen eines Chinons. a) Reduktion zum Catecholderivat über die Oxidation von Bisulfit zum Sulfat. b) Michael-Addition von Bisulfit an das Chinon unter Entstehung eines 3,4-Dihydroxybenzolsulfonsäurederivats (DANILEWICZ, 2007).

Bisulfit ist in der Lage, den ursprünglichen Status der reduktiv wirkenden Polyphenole wiederherzustellen, womit – neben der Reduktion von Wasserstoffperoxid – ein weiterer Aspekt seiner antioxidativen Eigenschaften gegeben ist. DANILEWICZ (2007) beschrieb eine dritte Möglichkeit, in der Bisulfit als Antioxidans im Zusammenhang mit der Phenoloxidation in Erscheinung treten kann. Demnach sind Catecholderivate als Elektronendonatoren an der Metall-katalysierten Oxidation von Bisulfit beteiligt (Abb. 2.27b). Das Sulfitradikal, das über die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} entsteht, wirkt als Sauerstoff-bindendes Agens, wobei das oxidationsstarke Peroxomonosulfatradikal gebildet wird. Dieses ist wiederum in der Lage, unter Bildung von Peroxomonosulfat Catechole zu Semichinonen zu oxidieren (Abb. 2.40). Das Peroxomonosulfat selbst wird mit einem weiteren Bisulfitanion rasch zum Sulfat umgesetzt. Im Vergleich zur Oxidation von Catecholderivaten durch Kopplung an die Sauerstoffradikalbildung fällt auf (Abb. 2.36), dass bei der Sulfit/Sulfat-gekoppelten Catecholoxidation kein Wasserstoffperoxid entsteht. DANILEWICZ und WALLBRIDGE (2010) gehen davon aus, dass in Anwesenheit von Bisulfit die Sulfitradikal-induzierte Oxidation von Catecholderivaten mit der klassischen Catecholoxidation durch Kopplung an die Sauerstoffradikalbildung in Konkurrenz tritt und somit die Bildung von Wasserstoffperoxid inhibiert wird. Die Suppression der Bildung von Wasserstoffperoxid stellt dementsprechend einen weiteren antioxidativen Effekt des Schwefeldioxids dar.

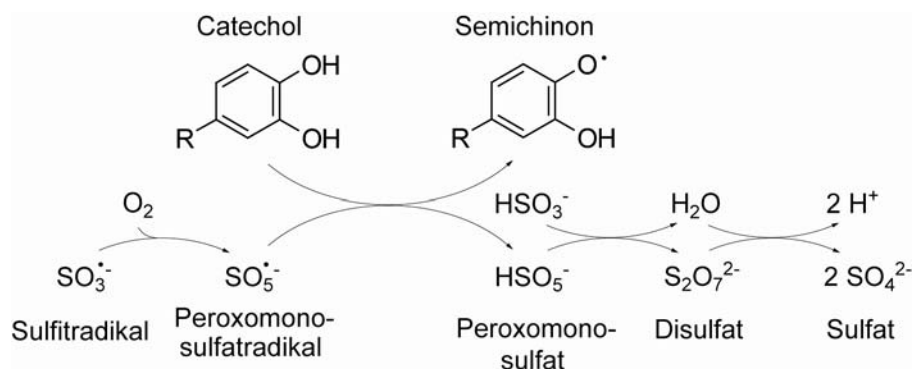


Abb. 2.40: Oxidation eines Catechols zum Semichinon durch Kopplung an die Oxidation von Bisulfit (eigene Darstellung in Anlehnung an DANILEWICZ, 2007).

2.3.3 Phenolische Polymerisationsreaktionen

Neben den phenolischen Polymerisationsreaktionen, die unmittelbar mit dem Sauerstoff zusammenhängen (siehe Kapitel 2.3.2.2), treten während der Alterung von Rotweinen zahlreiche Polymerisationsreaktionen auf, die nur indirekt oder gar nicht mit dem Sauerstoff in Zusammenhang stehen. Grundlegend können diese Reaktionen daran unterschieden werden, ob niedermolekulare Carbonylverbindungen wie beispielsweise das Acetaldehyd oder die Glyoxalsäure, die häufig infolge der Fenton-Reaktion entstehen (siehe Kapitel 2.2.2.3), daran beteiligt sind oder nicht (siehe Kapitel 2.3.3.1 und 2.3.3.2). Weiterhin ist bei der Klassifizierung von polymeren Polyphenolen von entscheidender Bedeutung, ob es sich bei den Edukten um identische Polyphenole ($\rightarrow$ homogene Polyphenolpolymerisation) oder um unterschiedliche phenolische Verbindungen ($\rightarrow$ heterogene Polyphenolpolymerisation) handelt. Bei letztgenanntem Reaktionstyp wird weiterhin danach differenziert, welcher der Reaktionspartner als Elektrophil und welcher als Nukleophil agiert (FULCRAND et al., 2004).

Bei einer nukleophilen Addition, die zur Entstehung von Polyphenoladdukten führt, werden je nachdem, welcher der Reaktionspartner als Nukleophil und welcher als Elektrophil agiert unterschiedliche Reaktionsmechanismen vorgeschlagen, die zu verschiedenartigen Polymerstrukturen führen (SALAS et al., 2003; FULCRAND et al., 2004). Aufgrund der in *meta*-Stellung substituierten OH-Gruppen bietet der A-Ring aller flavonoiden Verbindungen der Traube an zwei Positionen des Ringsystems potentielle Additionsmöglichkeiten für elektrophile Reaktionspartner. Demnach können grundsätzlich alle flavonoiden Phenole der Traube als Nukleophile eingeordnet werden. Um als Elektrophil an das Nukleophil binden zu können, müssen flavonoide Verbindungen jedoch in der Lage sein, ein Carbokation auszubilden. Diese Eigenschaft kann ausschließlich den Anthocyanen aufgrund der kationischen Flavylumstruktur sowie den Proanthocyanidinen infolge einer Säure-katalysierten Spaltung zugeschrieben werden (RIBEREAU-GAYON, 1982).

Direkte Polyphenolpolymerisation

Grundsätzlich werden direkt verbundene Polyphenolpolymere in Anthocyan-Tannin-Polymere (A-T-Addukte), in Tannin-Anthocyan-Polymere (T-A-Addukte) sowie in homogene Tannin- oder Anthocyanpolymere eingeteilt. A-T-Addukte entstehen, indem das Flavylumkation in Form eines Carbokations an eine terminale Flavan-3-ol-Einheit eines Proanthocyanidins bindet, das in dieser Reaktion als Nukleophil agiert (Abb. 2.41). Da das Flavan-3-ol an den Positionen 6 und 8 negative Partialladungen aufweist und das Flavylumkation mit seiner positiven Ladung an Position 4 reagiert, können infolge der Additionsreaktion sowohl 4 $\rightarrow$ 6-Flavene als auch 4 $\rightarrow$ 8-Flavene entstehen (ESCRIBANO-BAILON et al., 1996b). Ausgehend vom Flaven findet unter reduktiven Bedingungen die Bildung eines farblosen cyclischen Kondensationsprodukts statt, das analog zu den Typ A Proanthocyanidinen zusätzlich zwischen den Positionen 2 und 7 eine Etherbindung aufweist (REMY-TANNEAU et al., 2003). RIBEREAU-GAYON et al (2006b) berichten, dass geringe Mengen Sauerstoff während der Rotweinreifung ausreichen, um das farblose Flaven zu einem A-T-Addukt mit roter Pigmentierung zu oxidieren. Dieses A-T-Addukt, das statt zwei nur eine intermonomere Bindung aufweist, wird als Typ B-Addukt bezeichnet und stellt aufgrund der regenerierten positiven Ladung am Sauerstoffatom ein echtes Derivat des Flavylumkations dar. Im Unterschied zum monomeren Anthocyan zeigt das dimere A-T-Addukt des B Typs eine bathochrome und hyperchrome Verschiebung im VIS-Spektrum und kann aufgrund der Blockade an Position 4 keiner farbmindernden Bisulfit-Addition unterliegen (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

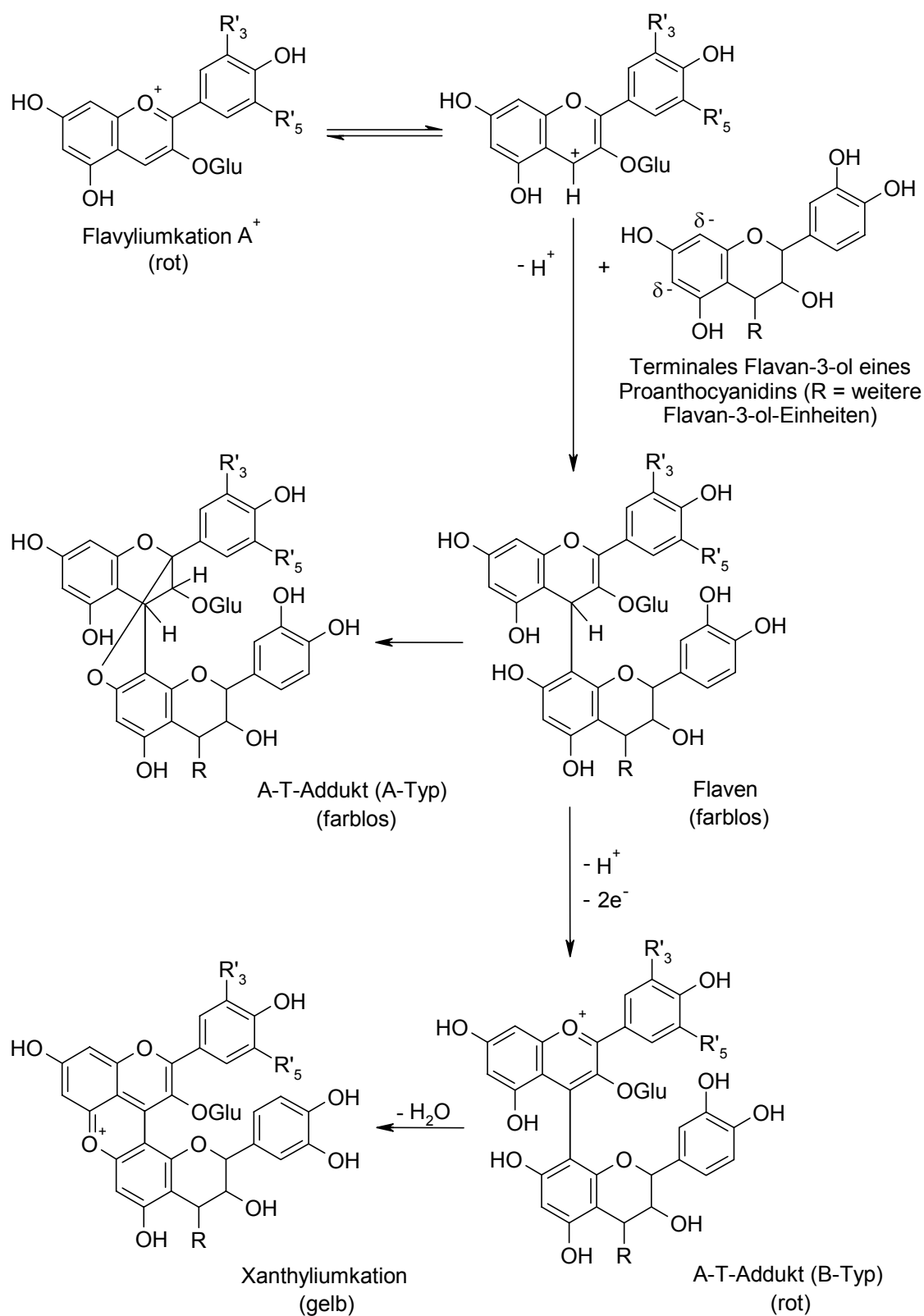


Abb. 2.41: Entstehung direkt verbundener Anthocyan-Tannin-Polymere (A-T-Addukte) (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'₃ und R'₅ siehe Abb. 2.9) (REMY-TANNEAU et al., 2003; SALAS et al., 2003; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

Umgekehrt zur Bildung von A-T-Addukten agiert bei der Entstehung von Tannin-Anthocyan-Polymeren (T-A-Addukte) das Proanthocyanidin als elektrophiles Carbokation (Abb. 2.42). Die positive Ladung, die infolge der Säure-katalysierten Spaltung von Interflavanbindungen beliebiger Typ B Proanthocyanidine entsteht, ist an Position 4 der terminalen Flavan-3-ol-Einheit lokalisiert (RIBEREAU-GAYON, 1982; SALAS et al., 2003). Durch eine Additionsreaktion an die Positionen 6 oder 8 der nukleophilen Carbinolbase entsteht zunächst ein farblores T-AOH-Addukt, das wiederum durch Dehydratisierung in ein rotes T-A-Addukt umlagern kann. Da ein Oxidationsschritt nicht notwendig ist, kann die Bildung von T-A-Addukten auch in luftdicht verschlossenen Behältern ablaufen (RIBEREAU-GAYON et al., 2006b).

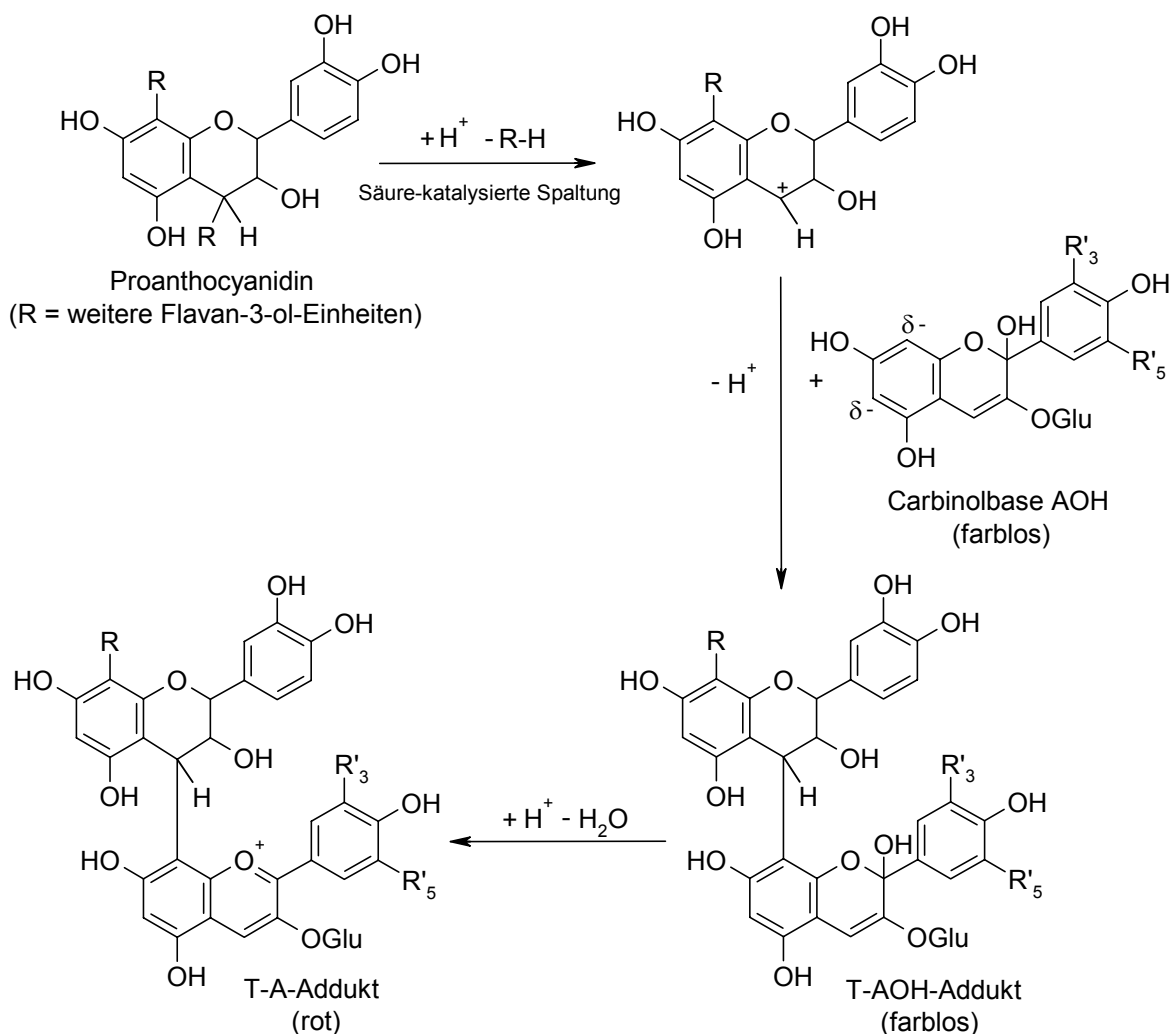


Abb. 2.42: Entstehung direkt verbundener Tannin-Anthocyan-Polymere (T-A-Addukte) (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'₃ und R'₅ siehe Abb. 2.9) (SALAS et al., 2003; RIBEREAU-GAYON et al., 2006b)

Neben den in Rotweinen nachgewiesenen heterogenen Polyphenolpolymeren aus Anthocyanen und Tanninen konnte in hochkonzentrierten Anthocyanlösungen die Entstehung direkt verbundener Anthocyan-Dimere beobachtet werden (SALAS et al. 2003). Analog zur Bildung von A-T-Addukten stellt das Flavylumkation den elektrophilen Reaktionspartner dar, indem es eine positive Ladung an Position 4 ausbildet. Das Nukleophil, das in Form der farblosen Carbinolbase an den Positionen 6 oder 8 angegriffen werden kann, reagiert mit dem Flavylumkation zu einem tiefroten Anthocyan-Addukt, das über die Interflavanbindung hinweg die jeweiligen Anthocyankonformationen beibehält (Abb. 2.43). Ähnlich wie bei den A-T-Addukten des B Typs ist aufgrund der Blockade an Position 4 keine farbschwächende Bisulfit-Addition möglich (SALAS et al., 2003).

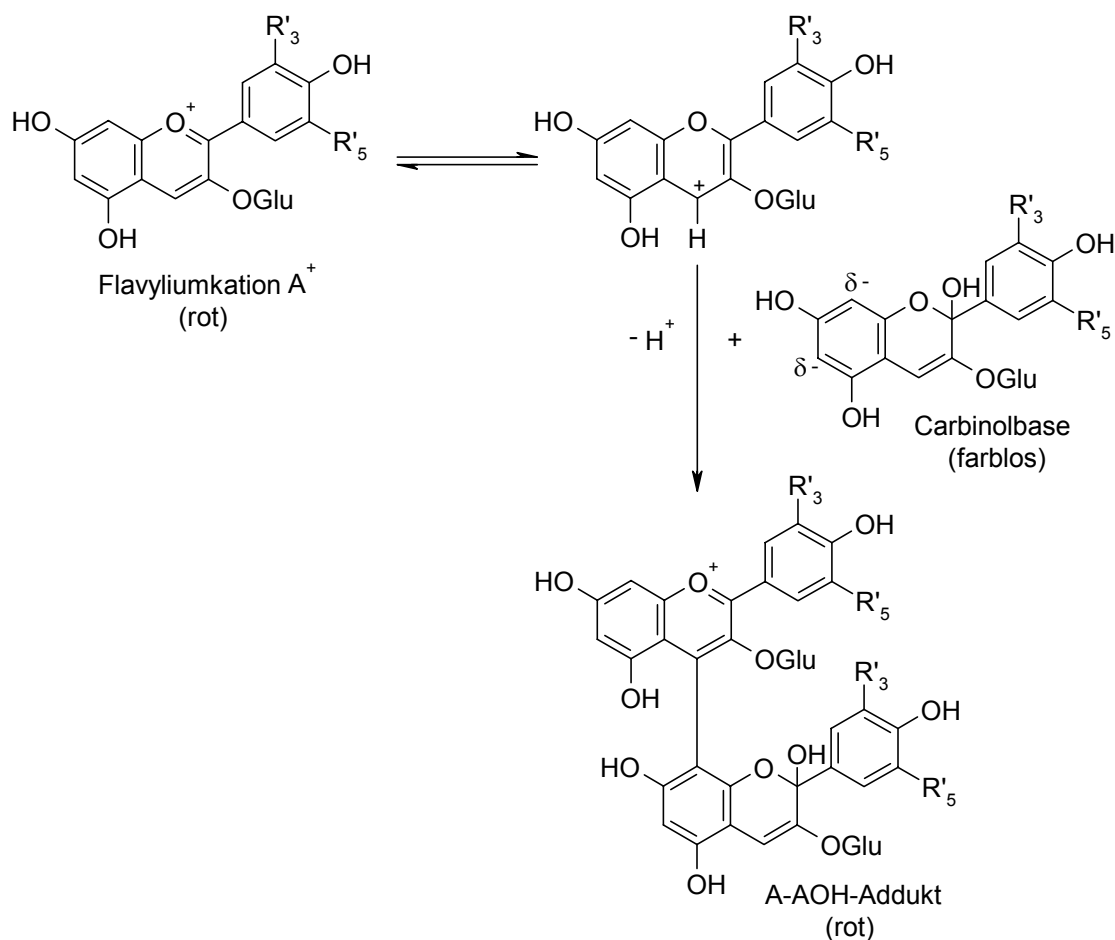


Abb. 2.43: Entstehung direkt verbundener Anthocyanpolymere (A-AOH-Addukte) (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'3 und R'5 siehe Abb. 2.9) (SALAS et al., 2003).

Indirekte Polyphenolpolymerisation

Der Reaktionsmechanismus, der zu indirekt verbundenen Polyphenolpolymeren führt, wurde erstmals 1976 beschrieben und folgerichtig auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückgeführt (TIMBERLAKE und BRIDLE, 1976). Acetaldehyd, Glyoxalsäure und andere α -Ketosäuren, die infolge der Fenton-Reaktion entstehen (siehe Kapitel 2.2.2.3), dienen bei der Entstehung dieser Polymerstrukturen als Bindeglied zwischen zwei oder mehreren flavonoiden Phenolen. Da sich α -Ketosäuren in saurer Umgebung zu einem bestimmten Anteil mit ihrer protonierten Form im Gleichgewicht befinden, stellen sie ähnlich wie das Flavylumkation oder ein säurekatalytisch gespaltenes Proanthocyanidin hervorragende elektrophile Reaktionspartner dar und können leicht an die nukleophilen Flavonoide der Traube binden (FULCRAND et al., 1996b). In höchster Konzentration unter den α -Ketosäuren kommt in Rotwein Acetaldehyd vor, das zum einen infolge der Oxidation von Ethanol (siehe Kapitel 2.2.2.3) und zum anderen als Intermediat während der alkoholischen Gärung entsteht. Folglich beschäftigten sich sowohl TIMBERLAKE und BRIDLE (1976) als auch viele der nachfolgenden Studien mit der Acetaldehyd-induzierten Polymerisation von flavonoiden Phenolen.

Der erste Schritt bei der Entstehung von indirekt verbundenen Polyphenolpolymeren ist die Bildung eines Carbokations durch Protonierung des Acetaldehyds unter sauren Bedingungen. Das elektrophile Carbokation kann dann mit dem nukleophilen A-Ring eines Flavan-3-ols an Position 6 oder 8 zu einem Flavan-3-ol-Ethanol-Addukt reagieren. Nach Protonierung und Dehydratisierung des Intermediats entsteht ein neues Carbokation, das durch einen nukleophilen Angriff an Position 6 oder 8 an den A-Ring eines weiteren Flavan-3-ols oder eines Anthocyans binden kann (Abb. 2.44). Ausgehend vom Dimer ist die Knüpfung weiterer Methylmethin-Brücken (oft fälschlich als Ethyl- oder Acetyl-Brücken bezeichnet) möglich, wodurch oligomere Flavonoidkomplexe entstehen

können, die mit jeder weiteren Methylmethin-Verbindung ein neues Chiralitätszentrum aufweisen (RIVAS-GONZALO et al., 1995; ESCRIBANO-BAILON et al., 1996a).

ES-SAFI et al. (1999b) wiesen mittels massenspektrometrischer Untersuchungen Methylmethin-verbrückte Addukte bis zur Größe von Tetrameren nach und postulierten, dass die Polymerisation zwischen Flavan-3-olen und Anthocyanen solange fortschreitet, bis letztere an den terminalen Enden des Oligomers binden und somit einen Kettenabbruch bewirken. Diese Beobachtung führten ES-SAFI et al. (1999b) darauf zurück, dass Anthocyane im Unterschied zu den Flavan-3-olen ausschließlich an Position 8 im A-Ring einer nukleophilen Addition unterliegen können. Da drei Jahre später Methylmethin-verbrückte Anthocyantrimere nachgewiesen werden konnten, revidierte die Arbeitsgruppe diese Aussage und bezeichnete die Position 6 im A-Ring des Anthocyans als eine weitere Additionsmöglichkeit für den protonierten Acetaldehyd (ATANASOVA et al., 2002b).

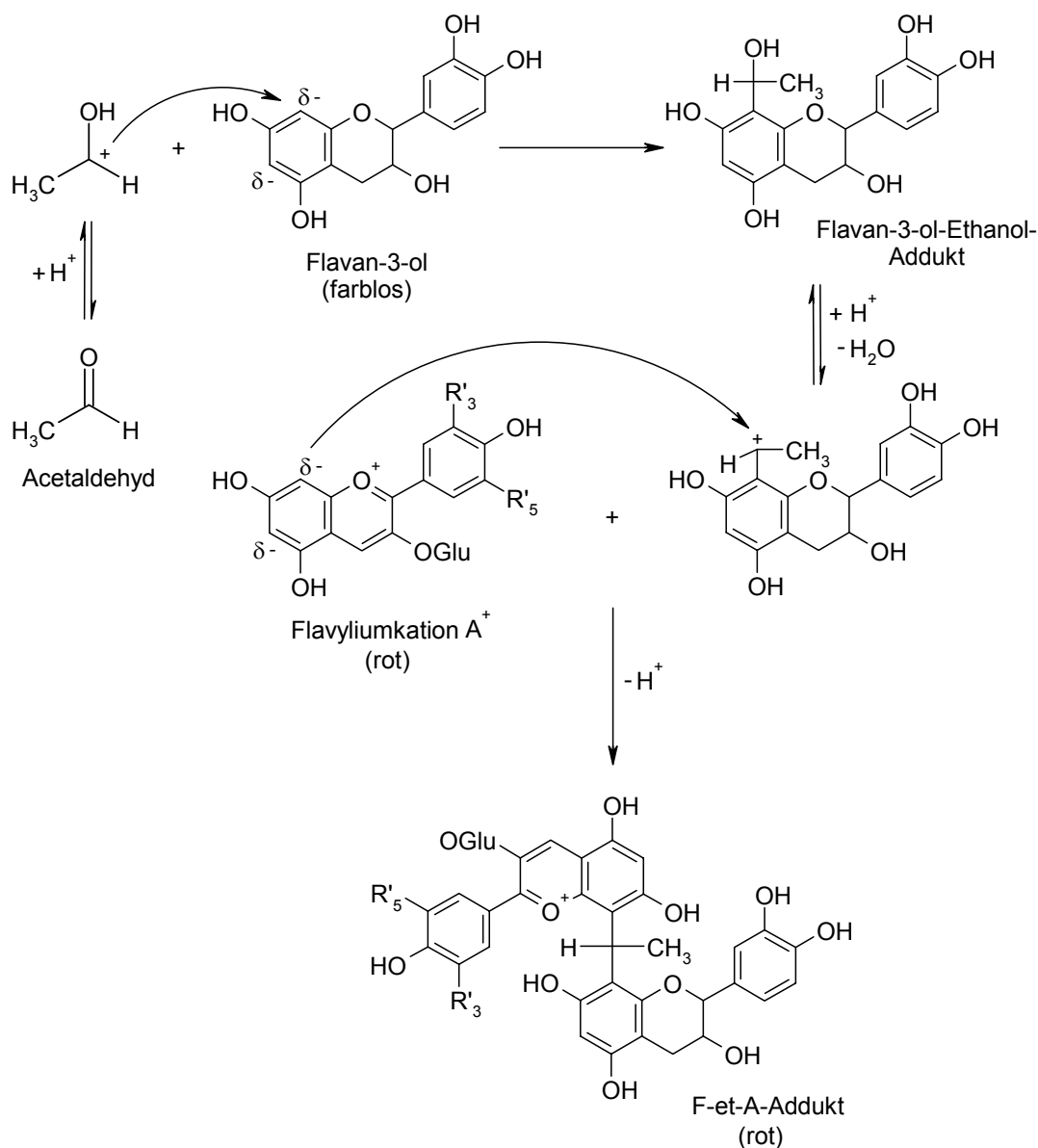


Abb. 2.44: Bildung Methylmethin-verbrückter Flavan-3-ol-Anthocyan-Dimere (F-et-A-Addukte) (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'_3 und R'_5 siehe Abb. 2.9) (TIMBERLAKE und BRIDLE, 1976).

Mittlerweile sind zahlreiche Strukturen und Größen von Methylmethin-verbrückten Oligomeren bekannt (einige Beispiele sind in Abb. 2.45 gezeigt). Anthocyane, die im Rotwein in unterschiedlichen Konformationen vorkommen (siehe Kapitel 2.1.4.1), konnten sowohl in Form des

Flavyliumkations als auch in Form der Carbinolbase oder der Chinoiden Base in oligomeren Strukturen nachgewiesen werden (ATANASOVA et al., 2002b). Neben dem Acetaldehyd, das als Bindeglied zwischen den Flavonoideinheiten aufgrund seiner hohen Konzentration in Rotweinen die wichtigste Rolle einnimmt, wurden insbesondere in jüngerer Vergangenheit Studien über die Glyoxalsäure und andere Aldehyde durchgeführt (ES-SAFI et al., 1999c; ES-SAFI et al., 2000b; ES-SAFI et al., 2000a; PISSARRA et al., 2003; DRINKINE et al., 2005). Die infolge der Oxidation von Weinsäure entstehende Glyoxalsäure, deren Anwesenheit in Rotwein zur Entstehung von Carboxymethin-verbrückten Flavonoiden führt, steht mit hoher Wahrscheinlichkeit in synergistischem Zusammenhang mit der Bildung von Methylmethin-verbrückten Oligomeren (DRINKINE et al., 2005). Die Autoren führen diese Vermutung darauf zurück, dass in Modellsystemen mit Acetaldehyd, Glyoxalsäure und Catechin die Entstehung von Oligomeren beobachtet wurde, die sowohl Methylmethin- als auch Carboxymethin-Brücken beinhalteten. Eine andere Studie, die die Reaktivität sieben verschiedener, in Portwein nachgewiesener Aldehyde untersuchte, kam zu dem Ergebnis, dass die Acetaldehyd-induzierte Polymerisation von Flavonoiden am schnellsten vonstatten geht (Pissarra et al., 2003). Da die Protonierung der Carbonylgruppe bei fast keinem der untersuchten Aldehyde von der Struktur des Aldehydrests abhing, ist diese Beobachtung vermutlich auf die sterische Behinderung bei der nukleophilen Addition des Carbokations an das Flavan-3-ol zurückzuführen. Demnach kann Acetaldehyd aufgrund der geringen Größe leichter an Flavonoide binden als beispielsweise Isobutanol (PISSARRA et al., 2003).

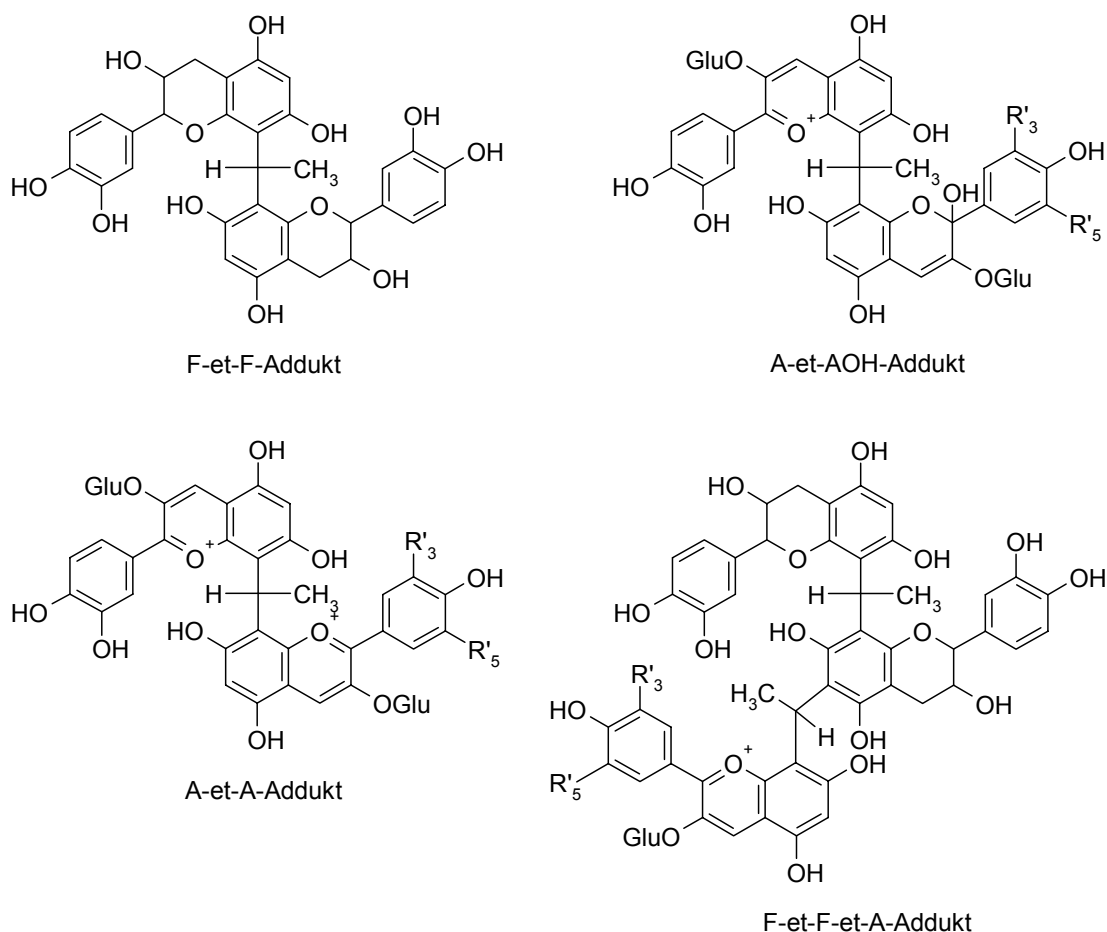
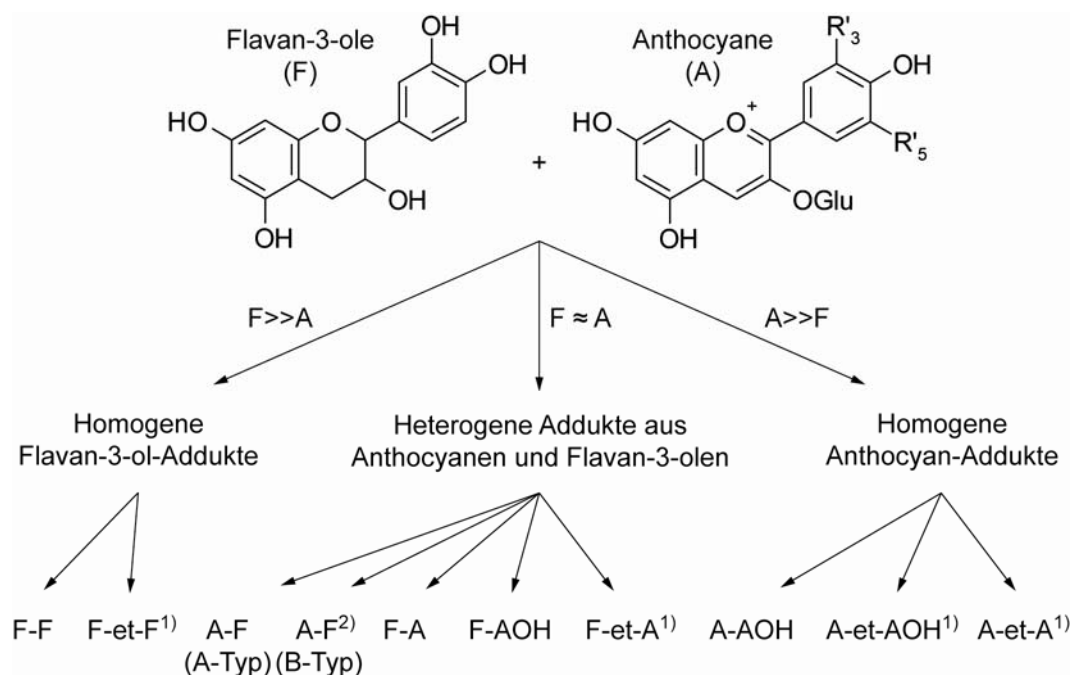


Abb. 2.45: Beispiele für Methylmethin-verbrückte Oligomere aus Anthocyanen und Flavan-3-olen (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'₃ und R'₅ siehe Abb. 2.9) (ESCRIBANO-BAILON et al., 2001; ATANASOVA et al., 2002b; ES-SAFI et al., 2002; SUN et al., 2008).

Einflussfaktoren bei der Bildung von Polyphenolpolymeren

Da sie gleichermaßen nukleophilen Charakter aufweisen, stehen Anthocyane und Flavan-3-ole sowohl bei der direkten als auch bei der indirekten Polymerisation in unmittelbarer Konkurrenz zueinander. Unabhängig vom Polymerisationsmechanismus und der Beteiligung von Sauerstoff bestimmt das Konzentrationsverhältnis zwischen Anthocyanen und Flavan-3-olen daher, zu welchem Anteil die jeweiligen Edukte in den Polymerstrukturen integriert werden (FULCRAND et al., 2004). Seit den 1990er Jahren verwendet die Arbeitsgruppe um Cheynier das sogenannte Anthocyan-Tannin-Verhältnis, um die Entstehung von Polyphenolpolymeren nach ihrem Anteil an Anthocyan- und Flavan-3-ol-Einheiten in der Polymerstruktur zu prognostizieren (CHEYNIER et al., 1998). Demnach können sich in Rotweinen, in denen ein Überschuss an Anthocyanen vorliegt (hohes Anthocyan-Tannin-Verhältnis), deutlich mehr homogene Anthocyan-Addukte bilden als in Rotweinen mit einem hohem Flavan-3-ol- bzw. Tanninanteil (geringes Anthocyan-Tannin-Verhältnis), in denen umgekehrt eine verstärkte Bildung von homogenen Flavan-3-ol-Addukten zu beobachten ist (Abb. 2.46). Die Entstehung sowohl homogener als auch heterogener Addukte aus Anthocyanen und Flavan-3-olen ist den Autoren zufolge nur bei einem gleichmäßigen Verhältnis zwischen den Edukten zu erwarten. Obgleich CHEYNIER et al. (1998) mit dem Anthocyan-Tannin-Verhältnis einen Parameter vorschlugen, der theoretisch in der Lage ist, die Entstehung bestimmter Polymerstrukturen während der Rotweinbereitung vorauszusagen, nutzten ihn erst nachfolgende Studien, um ampelographische, weinbauliche, technologische oder oenologische Einflüsse zu erklären (MOREL-SALMI et al., 2006; LEAL, 2007; JOSCELYNE, 2009; MAZEROLLES et al., 2010). Darüber hinaus setzen kellerwirtschaftliche Beratungsdienste auf das Anthocyan-Tannin-Verhältnis, um in der Praxis die Einflüsse oenologischer Variablen aufzuzeigen (SCHNEIDER, 2001; SCHNEIDER, 2007; SCHNEIDER, 2009).



¹⁾ Methylmethin-verbrückte Addukte resultieren aus der Sauerstoff-induzierten Entstehung von Acetaldehyd.

²⁾ A-F-Addukte des B Typs entstehen infolge der Oxidation von Flavenen.

Abb. 2.46: Einteilung unterschiedlicher Polyphenoladdukte nach relativen Konzentrationsanteilen der Edukte (Zuordnung einzelner Anthocyane über R₃ und R₅ siehe Abb. 2.9) (eigene Darstellung in Anlehnung an CHEYNIER et al., 1997; CHEYNIER et al., 1998; FULCRAND et al., 2004; FULCRAND et al., 2006).

Neben dem Konzentrationsverhältnis der Edukte zueinander entscheiden vor allem die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Rotweins, welche Polymerstrukturen in welchen Konzentrationen während der Weinbereitung und -alterung entstehen (FULCRAND et al., 2004). Als wichtigster Parameter ist der pH-Wert die treibende Größe für die Entstehung von Carbokationen, die bei sämtlichen Additionsreaktionen von entscheidender Bedeutung sind. Sowohl die Protonierung des Acetaldehyds (siehe Kapitel 2.3.3.2) als auch die Säure-katalysierte Spaltung von Interflavanbindungen der Proanthocyanidine und damit verbundene Entstehung von protonierten Flavan-3-ol-Einheiten (siehe Kapitel 2.3.3.1) treten bei niedrigem pH-Wert deutlich stärker in Erscheinung. Darüber hinaus liegen die Anthocyane bei niedrigen pH-Werten verstärkt in Form des Flavylumkations vor und können ihrerseits als elektrophiles Carbokation agieren (siehe Kapitel 2.1.4.1). Studien von ES-SAFI et al. (1999a) belegen mittels Modelllösungen, dass die Acetaldehyd-induzierte Polymerisation von Flavan-3-olen mit sinkendem pH-Wert deutlich beschleunigt wurde. Eine weitere Forschungsarbeit derselben Arbeitsgruppe berichtet, dass die gleiche pH-Abhängigkeit auch bei der Acetaldehyd-induzierten Polymerisation zwischen Anthocyanen und Flavan-3-olen zu beobachten ist (ES-SAFI et al., 1999b). FULCRAND et al. (2004) schlussfolgern daher, dass die pH-abhängige Konformation der Anthocyane bei der Acetaldehyd-induzierten Polymerisation nur eine untergeordnete Rolle spielt und die Protonierung des Acetaldehyds den limitierenden Faktor bei diesem Reaktionsmechanismus darstellt.

Obgleich niedrige pH-Werte phenolische Polymerisationsreaktionen nachgewiesenermaßen beschleunigen, weisen andere Studien darauf hin, dass sowohl Methylmethin-verbrückte Polymere als auch direkt verbundene Flavonoid-Addukte einer Säure-katalysierten Spaltung unterliegen können (RIBEREAU-GAYON, 1982; SALAS et al., 2003). Folglich merken FULCRAND et al. (2004) an, dass die Stabilität der gebildeten Polymere letztlich bestimmt, welche Polymerstrukturen in gereiften Rotweinen gefunden werden können. Bei Betrachtung der Bindungspositionen zwischen zwei Flavonoid-Einheiten im Polymer stellen 8→8-Interflavanbindungen trotz ihrer bevorzugten Bildung die labilste Bindungsform dar. Umgekehrt gelten 6→6-Interflavanbindungen als stabilste Bindungsform und treten dementsprechend am häufigsten in gereiften Rotweinen auf (FULCRAND et al., 2004). Unabhängig von der Bindungsposition präsentieren sich direkt und indirekt verbrückte Flavonoid-Addukte umso stabiler, je höher der Anteil von Anthocyan-Einheiten im Polymer ist. Folglich können in Rotweinen nach langer Lagerung zunehmend A-et-AOH-Addukte sowie A-et-A-Addukte gefunden werden.

2.3.4 Pyranoanthocyane

Neben der Polymerisation zwischen Anthocyanen und Tanninen können während der Rotweinreifung Reaktionen beobachtet werden, bei denen es zu einem zusätzlichen Ringschluss am Anthocyanmolekül kommt. Der namensgebende Pyran-Ring, der an den Positionen 4 und 5 unmittelbar am Anthocyan kondensiert ist, kann je nach Reaktionspartner unterschiedlich substituiert sein. Grundlegend werden die Pyranoanthocyane in vier Kategorien eingeteilt.

Der Bildungsmechanismus der Vitisine wird durch eine Cyclisierungsreaktion beschrieben (Abb. 2.47). Voraussetzung dafür ist die Enolisierung eines Ketons und die daraus resultierende polarisierte C-C-Doppelbindung. Unter Dehydratisierung kann das Keton an das Anthocyan binden, wobei ein ungesättigter O-Heterozyklus entsteht, der je nach Art des Ketons einen unterschiedlichen Rest aufweisen kann. Nachdem BAKKER und TIMBERLAKE (1997) die beiden in Rotwein vorkommenden Vitisine A und B beschrieben hatten, schlugen FULCRAND et al. (1998) den Bildungsweg sowie die jeweiligen Reaktionspartner Pyruvat und Acetaldehyd vor. Obgleich die Entstehung der Vitisine in der Regel im Kontext mit Pyruvat und Acetaldehyd als Metabolite des Hefestoffwechsels beschrieben wurde (BENABDELJALIL et al., 2000; MORATA et al., 2006; MONAGAS et al., 2007), steht insbesondere das Vitisin B in Verdacht, auch infolge der Sauerstoff-induzierten Bildung von Acetaldehyd entstehen zu können (ATANASOVA et al., 2002a; FULCRAND et al., 2006).

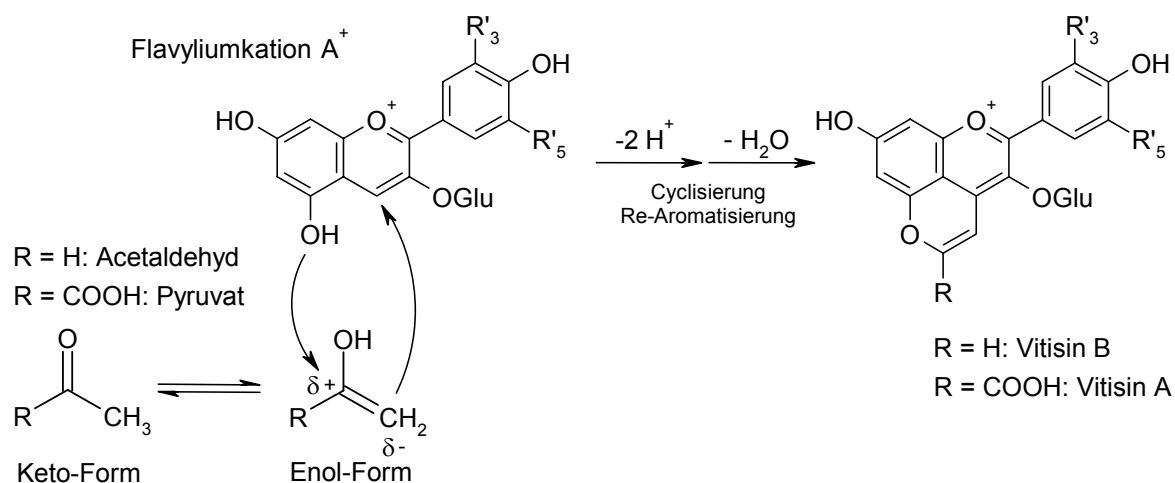


Abb. 2.47: Bildung von Vitisin A und B (Zuordnung einzelner Anthocyane über R₃' und R₅' siehe Abb. 2.9) (FULCRAND et al., 1998).

Hydroxyphenyl-Pyranoanthocyane sind seit Mitte der 1990er Jahre bekannt (CAMEIRA DOS SANTOS et al., 1996) und entstehen infolge einer Reaktion zwischen Hydroxyzimtsäuren und Anthocyanen (Abb. 2.48). Zunächst wurde vorgeschlagen, dass Hydroxyphenyl-Pyranoanthocyane dann gebildet werden, wenn decarboxylierte Hydroxyzimtsäuren, die infolge mikrobiologischer Aktivitäten im Wein entstehen können (siehe Kapitel 2.1.3), als Reaktionspartner zur Verfügung stehen (FULCRAND et al., 1996a). CHATONNET et al. (1993) zeigen allerdings, dass die enzymatische Decarboxylierung durch *Saccharomyces cerevisiae* auf die *p*-Cumar- und die Ferulasäure beschränkt ist und nicht bei der Kaffee- und der Sinapinsäure stattfinden kann. Da Vinylcatechol und Vinylsyngol in Rotweinen folglich nicht vorkommen, Hydroxyphenyl-Pyranoanthocyane mit entsprechenden Resten jedoch isoliert werden konnten, wurde Anfang der 2000er nach neuen Bildungswegen gesucht. SCHWARZ et al. (2003) postulieren, dass die Bildung von Vinylcatechol-Pyranoanthocyanen (Pinotin A) nicht auf das Vinylcatechol, sondern auf eine direkte Reaktion von Kaffeesäure und Anthocyanen zurückgeführt werden kann. Als Voraussetzung für diese Reaktion muss die reagierende Hydroxyzimtsäure Elektronenschiebende Substituenten am Benzolring aufweisen, um das intermediär gebildete Carbokation stabilisieren zu können. Die Aufklärung des Reaktionsweges zeigte, dass neben der Kaffee- und der Sinapinsäure auch die *p*-Cumar- und die Ferulasäure direkt mit Anthocyanen zu Pyranoanthocyanen reagieren können (SCHWARZ et al., 2003).

Struktur	R ₁	R ₂	Name
	H	H	Vinylphenol-Pyranoanthocyane
	H	OH	Vinylcatechol-Pyranoanthocyane (Pinotin A)
	H	OCH ₃	Vinylguajakol-Pyranoanthocyane
	OCH ₃	OCH ₃	Vinylsyringol-Pyranoanthocyane

Abb. 2.48: Hydroxyphenyl-Pyranoanthocyane in Wein (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'3 und R'5 siehe Abb. 2.9) (SCHWARZ et al., 2003).

Eine weitere Kategorie stellen die Vinylflavanol-Pyranoanthocyane dar, die aus der Reaktion von Anthocyanen mit Vinylflavan-3-olen hervorgehen (Abb. 2.49). Ihre Entstehung steht in engem Zusammenhang mit der Bildung von Methylmethin-verbrückten Polyphenoladdukten (siehe Kapitel 2.3.3.2) und wird entweder infolge einer Säure-katalysierten Spaltung von Methylmethin-verbrückten Flavan-3-ol-Oligomeren (WHITE und LAI, 1990) oder durch Dehydratisierung des primär gebildeten Flavan-3-ol-Ethanol-Addukts eingeleitet (FRANCIA-ARICHA et al., 1997; MATEUS et al., 2002). Die vinylverknüpften Addukte entstehen letztlich durch Cycloaddition des Vinylflavan-3-ols an ein Flavylumkation mit anschließender Oxidation. Wie die Hydroxyphenyl-Pyranoanthocyane und die Vitisine besitzen Vinylflavanol-Pyranoanthocyane ein im Vergleich zu monomeren Anthocyanen hypsochrom verschobenes Absorptionsmaximum im Bereich von 490 bis 510 nm (FULCRAND et al., 2006).

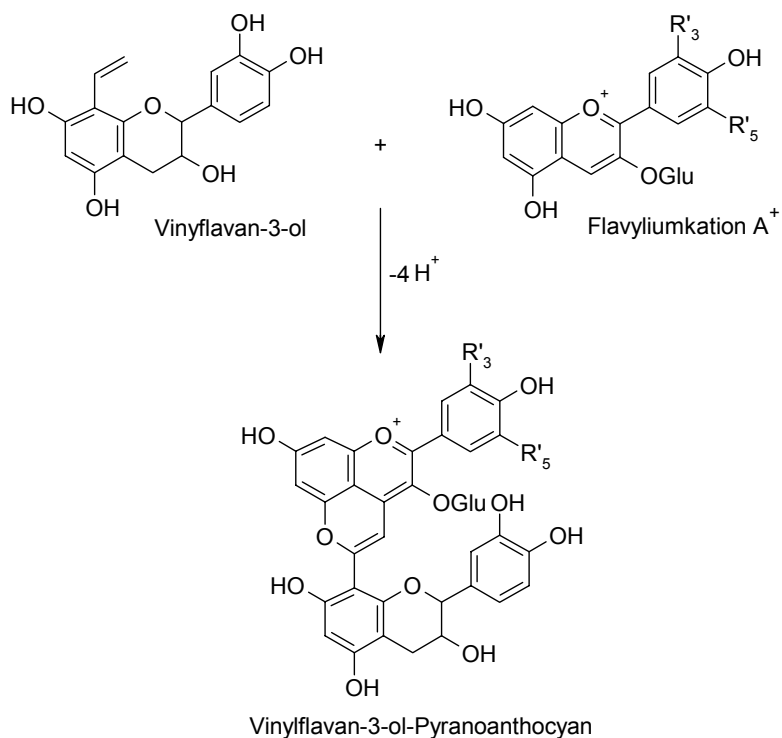


Abb. 2.49: Bildung von Vinylflavanol-Pyranoanthocyanen (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'3 und R'5 siehe Abb. 2.9) (WHITE und LAI, 1990; FRANCIA-ARICHA et al., 1997; MATEUS et al., 2002).

Eine weitere Gruppe von Pyranoanthocyanen sind die sogenannten Portisine, die Anfang der 2000er erstmalig aus Portwein isoliert wurden und daher ihren Namen erhielten (Mateus et al., 2003; MATEUS et al., 2004; MATEUS et al., 2005; MATEUS et al., 2006). Portisine werden durch eine Reaktion von Vinylphenolen und Vitisin A gebildet und besitzen andere spektroskopische Eigenschaften als die bisher vorgestellten Pyranoanthocyane. Ihr Absorptionsmaximum ist bathochrom verschoben und liegt bei Wellenlängen zwischen 570 und 580 nm, was für eine blaue Färbung sorgt (MATEUS et al., 2005; JORDHEIM et al., 2007). Die Portisine stellen nicht nur eine neu charakterisierte Klasse unter den Pyranoanthocyanen dar, sondern machen auch deutlich, dass in Zukunft mit der Identifizierung weiterer Anthocyanderivate mit sehr komplexen Strukturen zu rechnen ist. Der (hypothetische) Reichtum an verschiedenen Pyranoanthocyanen in Rotwein kann zum einen durch die hohe Reaktivität der Anthocyane, aber auch anhand der enormen Vielfalt an Anthocyanen und anderen phenolischen Verbindungen erklärt werden (FULCRAND et al., 2004).

2.4 Sensorische Bedeutung phenolischer Weininhaltsstoffe

Aufgrund der großen strukturellen Vielfalt, der Schwierigkeit ihrer analytischen Erfassung und der fortwährend stattfindenden Veränderungen stellt es nach wie vor eine große Herausforderung dar, den phenolischen Verbindungen im Rotwein definierte sensorische Charakteristika zuzuweisen. Deshalb wird in vielen sensorischen Studien versucht, bestimmte Substanzklassen oder Fraktionen zu charakterisieren. Grundlegende Arbeiten hierzu liefern ROSSI und SINGLETON (1966) sowie ARNOLD et al. (1980), die zeigen, dass sowohl der Bittergeschmack als auch die Adstringenz von Phenolen mit dem Polymerisationsgrad von flavonoiden Verbindungen in engem Zusammenhang stehen (siehe Kapitel 2.4.2). VIDAL et al. (2004) kommen im Zuge ihrer Studien zu wichtigen Erkenntnissen über die adstringierende Wirkung von polymeren Phenolen mit mehr oder weniger hohen Anthocyananteilen im Polymerverbund. Diese ermöglichten fortan eine deutlich differenzierte Betrachtungsweise über die Zusammenhänge zwischen der Adstringenz und den phenolischen Polymerisationsreaktionen, die bei der Rotweinalterung eine große Rolle spielen (siehe Kapitel 2.3). Eine weitere wichtige Arbeit, um der sensorischen Bedeutung einzelner phenolischer Verbindungen auf die Spur zu kommen, wurde vor kurzem Hufnagel und Hofmann (2008) veröffentlicht, denen es mittels präparativer HPLC-Techniken gelang, 28 monomere phenolische Substanzen aus Rotweinen zu isolieren und anschließend sensorisch zu charakterisieren.

Während die Analyse des Mundgefühls und des Bittergeschmacks nur mit aufwändigen sensorischen Prüfverfahren möglich ist, kann die Rotweinfarbe anhand von optischen Methoden vergleichsweise einfach charakterisiert werden. Wahrscheinlich ist es dieser Tatsache zu verdanken, dass über die Beziehungen zwischen phenolischen Verbindungen und der Rotweinfarbe deutlich mehr Studien als über die Adstringenz und den Bittergeschmack von Rotweinen veröffentlicht wurden. Bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts publizierten WILLSTÄTTER und EVEREST (1913) spektrale Informationen über Anthocyane, die aus den Blütenblättern der Kornblume isoliert wurden, und legten damit einen Grundstein für eine differenzierte Betrachtungsweise des Farbeinflusses unterschiedlicher Anthocyankonformationen (siehe Kapitel 2.1.4.1). Fünfundzwanzig Jahre später zeigten WINKLER und AMERINE (1938) anhand von Transmissionsspektren verschiedener Rotweine, dass unabhängig von der Rebsorte ein Absorptionsmaximum zwischen 510 und 540 nm existiert. Bereits in diesem frühen Aufsatz diskutierten die Autoren die Vor- und Nachteile des CIE-Normvalenzsystems, das 1931 von der Commission internationale de l'éclairage vorgestellt wurde (JONES, 1943). Trotz dieser frühen Arbeiten setzten sich erst im letzten Drittel des letzten Jahrhunderts standardisierte Verfahren zur Farbmessung durch, die heute die Grundlage bilden, um Rotweinen einen definierten sensorischen Charakter beizumessen (siehe Kapitel 2.4.1). Weniger um Rotweine sondern vielmehr um phenolische Fraktionen aus Rotweinen handelt es sich bei den Untersuchungsgegenständen der

zahlreichen colorimetrischen Untersuchungen der letzten Jahre. Die meisten Arbeiten hierzu beschäftigten sich mit der Darstellung von farblichen Eigenschaften bestimmter phenolischer Verbindungen oder Verbindungsklassen, die infolge von Reaktionen während der Weinalterung entstehen (FULCRAND et al., 1996a; BAKKER und TIMBERLAKE, 1997; GOMEZ-PLAZA et al., 1999; ESCRIBANO-BAILON et al., 2001; ES-SAFI, 2004; ALCALDE-EON et al., 2006; BOIDO et al., 2006; DUENAS et al., 2006). Insbesondere Arbeiten jüngerer Datums wandten viele dieser Erkenntnisse an, um die Einflüsse unterschiedlicher oenologischer Verfahren auf eine ganzheitliche Farbcharakteristik von Rotweinen darzustellen und zu diskutieren (GARCIA-PUENTE RIVAS et al., 2006; BAUTISTA-ORTIN et al., 2007; CHINNICI et al., 2009).

2.4.1 Farbe

Die Farbe eines Rotweins wird in erster Linie von Anthocyanen bestimmt, die als Monomere (siehe Kapitel 2.1.4.1), als Pyranoanthocyane (siehe Kapitel 2.3.4) und als Bausteine in Tannin-Anthocyan-Verbindungen (siehe Kapitel 2.3.3) zum optischen Erscheinungsbild der Weine beitragen. Darüber hinaus sind Wechselwirkungen zwischen Anthocyanen und einigen niedermolekularen phenolischen Verbindungen bekannt, die als Copigmentierung bezeichnet werden und einen mitunter beträchtlichen Beitrag zur Rotweinfarbe leisten (BOULTON, 2001). Die Höhe des jeweiligen Anteils dieser Verbindungsklassen zur gesamten Rotweinfarbe kann zwar mittels diverser analytischer Ansätze abgeschätzt werden, eine vollständige quantitative Klassifizierung der Farbbeiträge zu den einzelnen Pigmentklassen ist jedoch aufgrund der Heterogenität der anthocyanogenen Verbindungen nahezu unmöglich.

Sämtliche Kenngrößen, die eine partielle oder vollständige Farbcharakterisierung von Rotweinen erlauben, basieren auf spektralphotometrischen Analysen (Tabelle 2.5). Der Ansatz von GLORIES (1984) beschreibt die am häufigsten eingesetzte Methode zur Bestimmung der Rotweinfarbe. Zum einen liefert die sogenannte Farbdichte (CD), die als Summe der Extinktionswerte bei den Wellenlängen 420, 520 und 620 nm berechnet wird, einen Näherungswert der gesamten Farbintensität eines Rotweins. Zum anderen kann anhand der Farbnuance (CT), bei dem die Extinktionswerte bei 420 und 520 nm ins Verhältnis gesetzt werden, eine Aussage über den Anteil an braun/orangen Pigmenten im Rotwein getroffen werden. Insbesondere letzterer kann einen Hinweis auf den Reifestatus eines Weines liefern, da bei vielen phenolischen Verbindungen, die im Laufe der Rotweinelagerung entstehen, eine zunehmende Absorption in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 450 nm vermutet wird (SUDRAUD, 1958; GLORIES, 1984). Im Unterschied zur Methode von GLORIES (1984) gehen die trichromatischen Kenngrößen gemäß CIELab aus der Integration der Funktionen über das gesamte sichtbare Spektrum hervor und erlauben somit eine differenziertere und vollständigere Darstellung der Rotweinfarbe (OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 2006). Anhand von Integrationsalgorithmen werden bei dieser Methode die farblichen Merkmale eines Weines aus dem sichtbaren Spektrum berechnet und durch sogenannte Farbkoordinaten, nämlich der Helligkeit (L^*), der Farbkomponente rot/grün (a^*) und der Farbkomponente gelb/blau (b^*), angegeben. Aus den beiden kartesischen Koordinaten a^* und b^* lassen sich wiederum die Polarkoordinaten berechnen, die mit der Farbsättigung C^* den Abstand und mit dem Farbton h^0 den Drehwinkel relativ zur Helligkeitsachse angeben. Viele Studien, in denen das CIELab-System Anwendung findet, geben zusätzlich zu den Farbkoordinaten den globalen Wert E^* an, der aus der Wurzel der Quadratsumme über L^* , a^* und b^* berechnet werden kann. Anhand dieser Kenngröße lässt sich dann der allgemeine colorimetrische Unterschied ΔE^* zwischen zwei Weinen darstellen (OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 2006).

Tab. 2.5: Spektralphotometrische Charakterisierung der Rotweinfarbe anhand unterschiedlicher analytischer Kenngrößen.

Pigmentklassen	Chemische und analytische Prinzipien	Kenngrößen ^a	Methode
Alle	Extinktionen bei 420, 520 und 620 nm Spektrum zwischen 350 und 800 nm	CD, T L*, a*, b*	Glories (1984) OIV (2006)
Polymere Pigmente	Bleichung monomerer Anthocyane mit SO ₂ Bleichung monomerer Anthocyane mit SO ₂ nach Fällung von hochmolekularen Tanninen mit Bovinem Serumalbumin	CDR SO ₂ SPP, LPP	Somers und Evans (1977) Harbertson et al. (2003)
Copigmente	Verdünnung mit Tartratpuffer		Boulton (1996)
Monomere Anthocyane	Dissoziation von Anthocyan-Bisulfit-Addukten durch Zugabe von Acetaldehyd (Math. Differenz zu CDR SO ₂ und CA)		Boulton et al. (1996)

^a Die Abkürzungen für die aufgeführten Kenngrößen lauten: CD: Color density; T: Color tint; CDR SO₂: Color due to derivatives resistant to SO₂ bleaching; SPP: Short polymeric pigments; LPP: Large polymeric pigments.

Obleich die Internationale Organisation für Rebe und Wein (OIV) vor wenigen Jahren die Methode von Glories im Sammelband der internationalen Methoden zur Analyse mit dem CIELab-System ersetzte und die trichromatischen Kenngrößen mittlerweile in vielen wissenschaftlichen Arbeiten Anwendung finden, gibt es Kritiker, die das CIELab-System zur Beurteilung der Rotweinfarbe ablehnen. Die zusätzliche Software und die schwierige Interpretation der Kenngrößen sind dabei die Hauptkritikpunkte. Des Weiteren zeigen NEGUERUELA et al. (1995), dass insbesondere bei farbstarken spanischen Rotweinen hohe Korrelationskoeffizienten zwischen den Indizes von Glories und den trichromatischen Kenngrößen bestehen. Eine jüngere Studie belegt darüber hinaus, dass bei jungen Rotweinen die Koordinaten L*, a* und C* ausreichend stark mit dem Extinktionswert bei einer Wellenlänge von 520 nm korrelieren (PEREZ-MAGARINO und GONZALEZ-SANJOSE, 2003).

Neben der vollständigen Charakterisierung der Rotweinfarbe existieren einige Methoden, anhand derer der Farbbeitrag bestimmter Pigmentklassen im Rotwein erfasst werden kann (Tabelle 2.5). Den ersten Vorschlag zur Ermittlung des Farbanteils polymerer Pigmente unterbreiteten SOMERS und EVANS (1977). Dieser basiert darauf, dass monomere Anthocyane im Unterschied zu polymeren Pigmenten zu farblosen Anthocyan-Bisulfit-Addukten reagieren (siehe Kapitel 2.2.3.2). Wird ein Rotwein mit hohen Konzentrationen Bisulfit behandelt, tragen dann nur noch solche Anthocyane zur Farbe eines Rotweins bei, die in Polymerstrukturen integriert sind. Indem SOMERS und EVANS (1977) mit ihrem Assay Rotweine unterschiedlichen Alters analysierten, konnten sie erstmalig belegen, dass im Laufe der Weinalterung polymere Pigmente auf Kosten monomerer Anthocyane entstehen und letztere ab einem gewissen Reifezeitpunkt schlichtweg nicht mehr im Rotwein zu finden sind. Ein weiterer Vorschlag zur Ermittlung des Farbanteils polymerer Pigmente kam von HARBERTSON et al. (2003), indem sie die oben beschriebene Methode mit einem Proteinfällungsassay zur Quantifizierung von Tanninen erweiterten. Ihre These stützte sich darauf, dass die Protein-Tannin-Präzipitate, die beim Assay nach HAGERMAN und BUTLER (1978) abzentrifugiert werden, mitunter erhebliche Rotfärbungen aufweisen und demnach polymere Pigmente beinhalten müssen. HARBERTSON et al. (2003) untersuchten die Farbe der Präzipitate und stellten fest, dass bei den meisten untersuchten Rotweinen der Farbbeitrag des Präzipitats deutlich niedriger war als der Farbanteil, der anhand des Assays von Somers und Evans ermittelt werden konnte. Folglich schlugen die Autoren vor, die Stoffklasse der polymeren Pigmente zu unterteilen, nämlich in solche, die als Protein-Tannin-Präzipitate ausfallen (Large Polymeric Pigments) und solche, die in Anwesenheit von Proteinen im Wein gelöst bleiben (Small Polymeric Pigments).

Eine häufig zitierte Methode, um die Farbbeiträge von Copigmentierung, monomeren Anthocyanen und polymeren Pigmenten aufzuschlüsseln, stellt der Assay nach Boulton dar (BOULTON, 1996). Dieser sieht zusätzlich zur Bleichung der Anthocyane mit Bisulfit eine Verdünnung des Rotweins mit einem Tartratpuffer vor, um Wechselwirkungen zwischen Anthocyanen und Cofaktoren, die zur Copigmentierung beitragen, aufzuheben. Anhand des ermittelten Farbbeitrags der Copigmentierung gelang es, nun auch den Farbanteil der monomeren Anthocyane zu ermitteln (BOULTON et al., 1996). Um sicherzustellen, dass die die Farbe der monomeren Anthocyane vollständig erfasst wird, schlugen die Autoren vor, den zu untersuchenden Rotwein mit Acetaldehyd zu behandeln, so dass etwaige Anthocyan-Bisulfit-Addukte dissoziieren. Gut 50 Jahre bevor die analytische Methode zur Darstellung der Farbsumme monomerer Anthocyane durch Boulton postuliert wurde, veröffentlichte HARBORNE (1958) umfassende Untersuchungen über die spektralen Eigenschaften von einzelnen Anthocyanidinen und Anthocyanen in Modellsystemen. Hierfür verwendete der Autor aus verschiedenen Pflanzen isolierte und aufgereinigte Monomere, die er synthetisch modifizierte, in einem sauren Ethanol-Wasser-Gemisch löste und anschließend spektralphotometrisch analysierte (Tabelle 2.6).

Tab. 2.6: Spektrale Eigenschaften des Flavylumkations für verschiedene strukturelle Varianten (HARBORNE, 1958).

Struktur des Flavylumkations	Spektrale Veränderungen
zunehmende Hydroxylierung am B-Ring	starker bathochromer Shift
zunehmende Methylierung am B-Ring	schwacher hypsochromer Shift
3-O-Monoglucosid	starker hypsochromer Shift ^a
3,5-O-Diglucosid	schwacher hypsochromer Shift ^b
3-O-Acetylglucosid	schwacher bathochromer Shift ^b
3-O-Kaffeoylglucosid	schwacher bathochromer Shift ^b
3-O- <i>p</i> -Cumaroylglucosid	schwacher bathochromer Shift ^b

^a spektrale Veränderung bezogen auf das Aglycon.

^b spektrale Veränderung bezogen auf das 3-O-Monoglucosid.

Ogleich die Erkenntnisse von Harborne bislang keine große Relevanz für die Qualitätssicherung und Prozesskontrolle bei der Rotweinbereitung haben, bilden sie doch die Grundlage für eine differenzierte Betrachtung des Farbeinflusses unterschiedlicher Anthocyankonformationen. Die Anthocyanderivate und polymeren Pigmente, die infolge der zahlreichen phenolischen Reaktionen auf Kosten monomerer Anthocyane entstehen (siehe Kapitel 2.3), bewirken zum einen, dass im Laufe der Rotweinalterung eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Farbveränderung von roten zu rostrot/braunen Farbtönen stattfindet (Monagas et al., 2006). Zum anderen tragen die phenolischen Polymerisationsreaktionen dazu bei, dass die Rotweinfarbe mit fortschreitendem Weinalter zunehmend stabiler gegenüber Bisulfit und Veränderungen des pH-Werts wird. Der Grund hierfür liegt darin, dass die nukleophile Addition des Bisulfits (Abb. 2.29) oder des Wassers (Abb. 2.13) an ein Anthocyan nicht stattfinden kann, sobald dieses als Derivat oder im Polymerverbund mit Tanninen vorliegt (SOMERS, 1971; SOMERS und EVANS, 1977; FULCRAND et al., 2004; FULCRAND et al., 2006). Da bis heute weder eine vollständige Charakterisierung von Anthocyanderivaten und -addukten gelungen ist, noch die Reaktionsmechanismen zu deren Bildung vollständig aufgeklärt werden konnten, wird es mit zunehmendem Alter eines Rotweins schwieriger, bestimmten Pigmentklassen definierte Farbeigenschaften zuzuweisen. Die meisten Studien, denen es gelang, bestimmte Anthocyanderivate oder polymere Pigmente farblich zu charakterisieren, verwendeten aus gealterten Rotweinen isolierte oder synthetisch hergestellte Verbindungen, die sie in minimalistisierten Modellsystemen spektralphotometrisch analysierten. Anhand der Übersicht in Tabelle 2.7 wird trotz der artifiziellen Bedingungen bei den Untersuchungen deutlich, dass sich infolge von verschiedenen phenolischen Reaktionen unterschiedliche Farbeinflüsse im Rotwein

abzeichnen können. In der oenologischen Praxis wird versucht, die verfahrenstechnischen Parameter so zu gestalten, dass im Laufe der Rotweinbereitung Verbindungen entstehen, die eine möglichst intensive Farbe mit hoher Stabilität aufweisen.

Tab. 2.7: Farbveränderungen infolge von Reaktionen des Flavylumkations mit Weinhaltstoffen (Literaturnachweise siehe Fußnoten).

Reaktion des Flavylumkations		Einfluss auf die Rotweinfarbe		
mit	zu	Intensität	Spektrum	Stabilität
Bisulfit	A-SO ₂ -Addukt	farblos ^a	-	-
Tannin ohne O ₂	A-T-Addukt (A-Typ)	farblos ^b	-	-
	T-A-Addukt	↑ ^c	n.b.	↑ ^c
Tannin mit O ₂	A-T-Addukt (B-Typ)	↑ ^c	bathochromer Shift ^c	↑ ^c
	T-et-A-Addukt	↑ ^c	bathochromer Shift ^c	↑ ^c
Acetaldehyd, Pyruvat	Vitisine	n.b.	hypsochromer Shift ^d	↑ ^e
Anthocyan ohne O ₂	A-A-Addukt	n.b.	n.b.	↑ ^e
Anthocyan mit O ₂	A-et-A-Addukt	↑ ^e	n.b.	↑ ^e

^a aus BOULTON et al. (1996). ^b aus REMY-TANNEAU et al. (2003). ^c aus RIBEREAU-GAYON et al. (2006b).

^d aus FULCRAND et al. (1998). ^e aus FULCRAND et al. (2004).

2.4.2 Adstringenz

Ein weiteres wertgebendes und qualitätsbestimmendes Attribut von Rotweinen ist die Adstringenz, bei der es sich im Unterschied zu den fünf Grundgeschmacksarten um einen taktilen Reiz handelt, der an Tast-, Wärme- oder Schmerzrezeptoren im Mundraum wahrgenommen wird (BRESLIN et al., 1993). Da die Weiterleitung des Stimulus an das Gehirn über den *Nervus trigeminus* stattfindet, zählt die Adstringenz zu den sogenannten trigeminalen Wahrnehmungen, zu denen auch das Brennen des Alkohols, das Prickeln der Kohlensäure oder das Stechen der schwefligen Säure gerechnet werden (BURDACH, 1988). In der sensorischen Fachliteratur wird die Adstringenz als ein persistenter Reiz beschrieben (FISCHER et al., 1994; FISCHER und NOBLE, 1994; NOBLE, 1995) und mit metaphorischen Adjektiven wie beispielsweise zusammenziehend, scheuernd, austrocknend, reibend oder pelzig assoziiert (PEYNAUD, 1996). In zahlreichen sensorischen Studien wird das Attribut *Adstringenz* im Zusammenhang mit weiteren qualifizierenden Adjektiven verwendet, um verschiedene adstringierende Substanzen sensorisch differenzieren zu können (MEILGAARD und MULLER, 1987; LANGSTAFF et al., 1991; LAWLESS et al., 1994; GAWEL, 1998).

Da im Rotwein zahlreiche phenolische Verbindungen zu unterschiedlichen Ausdrucksformen der Adstringenz beitragen und dementsprechend viele Adstringenz-beschreibende Adjektive im Sensorikjargon Anwendung finden, entwickelten GAWEL et al. (2000) mit Hilfe von 14 Prüfern und 147 Rotweinen unterschiedlichen Alters ein standardisiertes Vokabular, anhand dessen die sensorischen Variationen der Adstringenz erfasst und sensorisch quantifiziert wurden. Die entworfene Liste der sogenannten astringent sub-qualities umfasste fortan sieben Kategorien mit insgesamt 33 beschreibenden Adjektiven (Tabelle 2.8), die analog zum Aromarad von Noble als *mouth-feel wheel* publiziert wurden (GAWEL et al., 2000). Obgleich die von GAWEL et al. (2000) veröffentlichten astringent sub-qualities in sensorischen Studien verwendet wurden (GAWEL et al., 2001; OBERHOLSTER, 2008), wiesen einige Arbeitsgruppen darauf hin, dass viele Adstringenz-beschreibende Attribute des *mouth-feel wheels* von Prüfern nicht differenziert eingesetzt werden können und dementsprechend keine detailliertere Beschreibung der Adstringenz von Rotweinen möglich ist (DEMIGLIO et al., 2002; KING et al., 2003).

Tab. 2.8: Einteilung der astringent sub-qualities in Kategorien (GAWEL et al., 2000).

partikulär	glatt	komplex	dynamisch
talkig	pelzig	weich	zusammenziehend
tönern	schmirgelig	geschmeidig	zäh
griesig	samtig	fleischig	haftend
gipsartig	velourartig	belegend	klebrig
staubig	seidig	fettig	
körnig	chamoisartig		
kreidig	satinartig		
sägemehlartig			
rau	unreif	trocken	
hart	harzig	austrocknend	
aggressiv	körnig	betäubend	
reibend	grün	sengend	

Neben der potentiellen Untergliederung der Adstringenz in astringent sub-qualities zeichnet sich der trigeminale Reiz durch ein ausgeprägtes persistierendes Intensitätsverhalten aus. Deshalb wenden viele Arbeitsgruppen die sogenannte Zeitintensitätsanalyse an, um neben der Reizintensität auch die Persistenz der Adstringenz erfassen zu können. Als sensorische Analyseverfahren, die erstmals Mitte des letzten Jahrhunderts eingesetzt wurden, um die Bitterpersistenz von Bieren zu erfassen (SJÖSTRÖM, 1954), erfuhren Zeitintensitätsanalysen vor allem mit zunehmender Computerisierung eine steigende Popularität (GUINARD et al., 1985; OVERBOSCH et al., 1986). Software-unterstützte Zeitintensitätsanalysen von Rotweinen werden seit den späten Achtziger Jahren durchgeführt und konnten seitdem maßgeblich zur Charakterisierung des Mundgefühls von Rotweinen und Rotweinfractionen beitragen (NOBLE, 1995). Die Interpretation und Auswertung von Zeitintensitätskurven stellt jedoch nachwievor eine große Herausforderung dar. Grundsätzlich haben sich vier Parameter etabliert, die aus Zeitintensitätskurven extrahiert und zu ihrer Charakterisierung herangezogen werden (Abb. 2.50). Neben der Maximalintensität, der Zeit bis zur Maximalintensität, der Gesamtdauer der Wahrnehmung (= Persistenz) und der Fläche unter der Kurve (= gesamter Reizrespons), werden in sensorischen Studien weitere Parameter wie beispielsweise die Rate des Intensitätsanstiegs oder die Plateauzeit (= Verzögerung der Maximalintensität) verwendet, um die Zeitintensitätskurve zu beschreiben (CLIFF und HEYMANN, 1993). Bei der Auswertung der Daten eines Prüferpanels stellt sich jedoch vor der Kurveninterpretation die Frage, wie aus einzelnen Zeitintensitätskurven, die in der Regel über eine Vielzahl von Prüfern und in Wiederholung aufgenommen werden, ein zweidimensionaler Datensatz entsteht, der die Einzelbewertungen vollständig und korrekt wiedergibt. Ein häufig angewandtes, aber umstrittenes Verfahren ist die Mittlung von Intensitätswerten bei bestimmten Zeitpunkten (CLIFF und HEYMANN, 1993). OVERBOSCH et al. (1986) erklären, dass es bei dieser einfachen Methode zur Peakverbreiterung und zum Tailing kommt, da mit fortschreitender Bewertungszeit die Anzahl der Prüfer abnimmt. Folglich schlagen die Autoren ein Verfahren vor, bei der die Maximalintensitäten einzelner Zeitintensitätskurven normalisiert und die Mittelwerte der Bewertungszeitpunkte für bestimmte Prozentsätze der Maximalintensität berechnet werden. Aufgrund der Möglichkeit, dass zum Zeitpunkt der Maximalintensität Plateauphasen auftreten können und die Maximalintensität folglich nicht mehr einem definierten Zeitwert zugerechnet werden kann, kritisieren LIU und MACFIE (1990) wiederum das Auswerteverfahren von OVERBOSCH et al. und schlagen anstatt dessen die Normalisierung der Beurteilungszeit vor. Dementsprechend findet bei der Methode von LIU eine Mittelwertbildung von Intensitätswerten bei bestimmten Prozentsätzen der Bewertungsdauer statt. Da beide Verfahren ähnliche Ergebnisse erzielen und

mit gleichem mathematischem Aufwand verbunden sind, finden sie heute gleichermaßen Anwendung in sensorischen Studien. Neben diesen beiden Methoden wurden in jüngerer Vergangenheit noch weitere Auswertemethoden von Zeitintensitätskurven publiziert, die auf statistischen Modellen wie beispielsweise b-spline Algorithmen (LEDAUPHIN et al., 2005) oder der Hauptkomponentenanalyse (VAN BUUREN, 1992; DIJKSTERHUIS, 1993) beruhen.

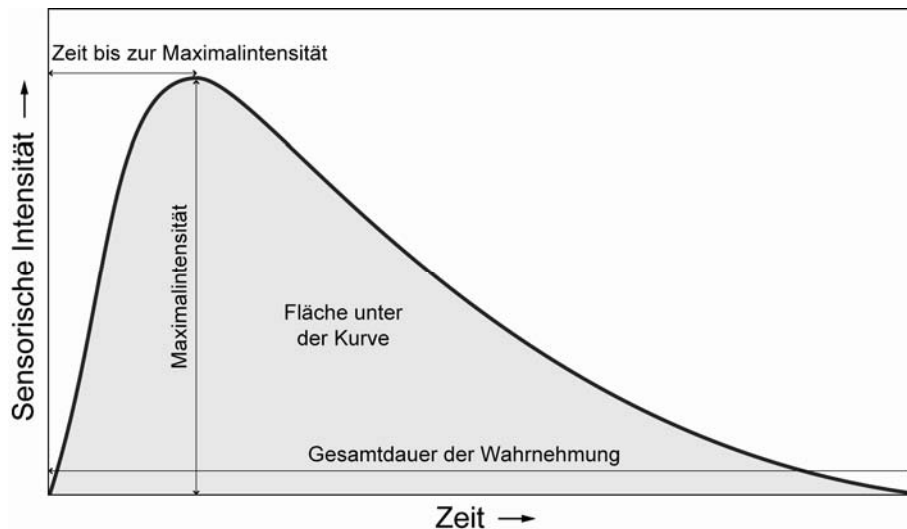


Abb. 2.50: Idealisierter Zeit-Intensitätsverlauf eines sensorischen Stimulus mit Angabe von vier Zeitintensitätsparametern (eigene Darstellung in Anlehnung an NOBLE, 1995).

Die Existenz von zahlreichen *astringent sub-qualities*, die Nutzung komplizierter sensorischer Methoden, sowie der damit verbundene Einsatz komplizierter Auswerteverfahren machen deutlich, dass die Adstringenz ein komplexes Themengebiet in der sensorischen Praxis darstellt. Neben den analytisch orientierten Studien über die Erfassung des trigeminalen Reizes, gibt es zahlreiche Arbeiten, die sich mit den chemischen Ursachen über die Entstehung der Adstringenz beschäftigen (HASLAM, 1974; HAGERMAN und BUTLER, 1981; CLIFFORD, 1986; BRESLIN et al., 1993; SIEBERT et al., 1996; BAXTER et al., 1997; PRINZ und LUCAS, 2000; JÖBSTL et al., 2004). Das Anliegen der lebensmittelwissenschaftlichen Forschung ist dabei vor allem die Identifizierung der Verbindungen, die zur Adstringenz führen, sowie die Aufklärung der chemischen Mechanismen, die eine Veränderung dieses trigeminalen Reizes verursachen.

Auf chemischer Ebene wird die Adstringenz als eine Reaktion von Polyphenolen mit den Proteinen des Speichels beschrieben, die zu unlöslichen Aggregaten führt und deshalb die Gleitfähigkeit des Speichels herabsetzt (BATE-SMITH, 1973). Zur wichtigsten Gruppe der Speichelproteine gehören die Prolin-reichen Proteine (PRPs), die vor allem über hydrophobe Wechselwirkungen an Polyphenole binden (HAGERMAN und BUTLER, 1981). CHARLTON et al. (2002) beschrieben unterschiedliche Phasen der Aggregatbildung zwischen PRPs und Polyphenolen und vermuteten, dass Größe und Löslichkeit der entstehenden Protein-Polyphenol-Komplexe in erster Linie von der Art und der Konzentration der aufgenommenen Polyphenole abhängig ist (Abb. 2.51). Das Bindungsmodell von Charlton et al. wurde zwei Jahre später mittels Modellreaktionen bestätigt (JÖBSTL et al., 2004).

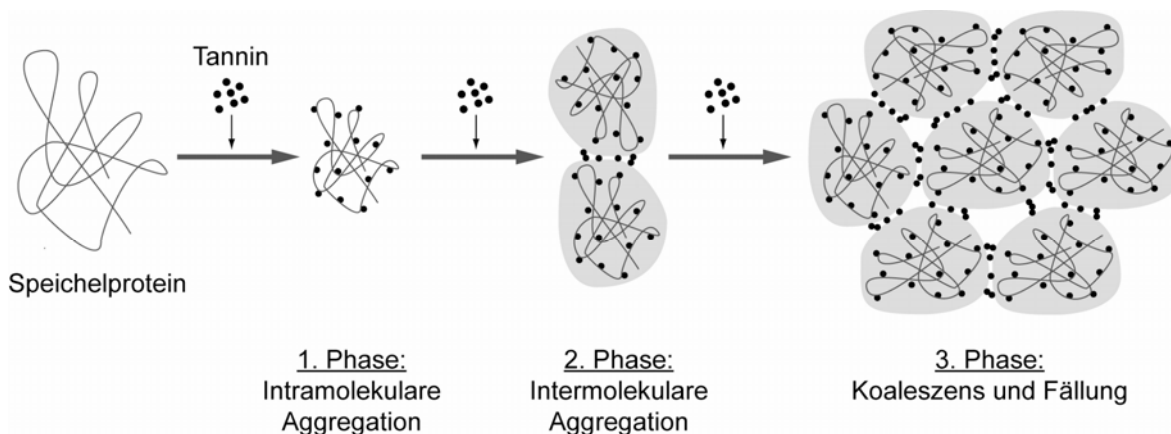


Abb. 2.51: Aggregatbildung zwischen Speichelproteinen und Tanninen und Entstehung der Adstringenz durch Präzipitation der Protein-Tannin-Komplexe (eigene Darstellung in Anlehnung an JÖBSTL et al., 2004).

Unter den phenolischen Verbindungen im Rotwein sind vor allem die Proanthocyanidine für die Entstehung der Adstringenz verantwortlich (HASLAM, 1980). Darüber hinaus stehen auch einige Proanthocyanidinderivate, die im Zuge der Reifeentwicklung von Rotweinen entstehen, in Verdacht, maßgeblich zur Adstringenz von Rotweinen beizutragen (CHEYNIER, 2005). Die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen strukturellen Charakteristika von Polyphenolen und der Adstringenz ist seit Mitte des letzten Jahrhunderts Forschungsgegenstand zahlreicher Arbeitsgruppen. Einige maßgebliche Erkenntnisse liefern Modellstudien mit phenolischen Fraktionen aus Apfelweinen, die zeigen, dass mit zunehmendem Polymerisationsgrad von Proanthocyanidinen die Bindungsaffinität zu den Speichelproteinen zunimmt (LEA und ARNOLD, 1978). Da der Polymerisationsgrad phenolischer Verbindungen mit zunehmender Reife von Früchten ansteigt, die Adstringenz in deren Reifeverlauf jedoch abnimmt, können die Aussagen von Lea und Arnold nicht ohne weiteres auf reale Systeme übertragen werden. GOLDSTEIN und SWAIN (1963) schlagen deshalb vor, dass die während der Reife von Früchten entstehenden hochmolekularen Proanthocyanidine aufgrund ihrer zunehmenden Größe an Löslichkeit verlieren, deshalb nicht mehr mit den Speichelproteinen binden und dementsprechend nicht mehr adstringierend wirken können. Diese These wurde in einer späteren Arbeit über Proanthocyanidine in Apfelweinen unterstrichen und dahingehend erweitert, dass Proanthocyanidine ab der Größe eines Decamers an Löslichkeit verlieren (LEA, 1990).

Als SARNI-MANCHADO et al. (1999) nachweisen konnten, dass in Rotweinen Proanthocyanidine mit zwanzig und mehr Einheiten vorkommen, nahmen zahlreiche Forschungseinrichtungen erneut die Arbeit auf, um die Zusammenhänge zwischen dem Polymerisationsgrad von Proanthocyanidinen und der Adstringenz zu untersuchen. Grundlegende Erkenntnisse liefern PELEG et al. (1999), die nachweisen, dass Flavan-3-ole vom Monomer bis zum Trimer in ihrer Adstringenz zunehmen. Darüber hinaus konnte in der Studie gezeigt werden, dass nicht nur der Polymerisationsgrad, sondern auch die Bindungspositionen im oligomeren Molekül die Adstringenz beeinflussen. Demnach weisen Typ B Proanthocyanidine, die zwischen den Positionen 4 und 8 der beiden Flavan-3-oleinheiten verknüpft sind, eine geringere Adstringenz auf als solche, bei denen die intramolekulare Bindung zwischen den Positionen 4 und 6 vorliegt. Ebenfalls strukturell bedingte Unterschiede erkennen Thorngate und Noble (1995), indem sie anhand von Zeitintensitätsanalysen zeigten, dass die adstringierende Wirkung von (-)-Epicatechin mit einer höheren Intensität und einer höheren Persistenz bewertet wurde als die Adstringenz von (+)-Catechin.

Auf Basis von Modellweinen wurde in einer umfassenden Studie von VIDAL et al. (2003) die adstringierende Wirkung von Proanthocyanidinen bis zu einer Größe von 70 Einheiten untersucht. Neben der Erkenntnis, dass die Adstringenz mit steigendem Polymerisationsgrad kontinuierlich

zunimmt, konnten die Autoren weitere Strukturunterschiede von Proanthocyanidinen mit dem Wesen der Adstringenz in Verbindung bringen. Stark galloylierte Proanthocyanidine führten demnach zu Intensitätszunahmen in den astringent sub-qualities austrocknend, gipsartig und körnig. Im Unterschied dazu nahm die körnige Wahrnehmung mit einem steigenden Anteil an Prodelphinidinen im Proanthocyanidincluster tendenziell ab. Obgleich die Ergebnisse von VIDAL et al. (2003) einen Meilenstein in der sensorisch orientierten Polyphenolforschung darstellen, können sie die im Reifeverlauf von Rotweinen stattfindende Abnahme der Adstringenz und die damit verbundene Umwandlung des unreifen Mundgefühls in ein samtiges, weiches Erscheinungsbild nicht erklären. Deshalb stehen die während der Rotweinreifung stattfindenden Veränderungen der Adstringenz im Fokus zahlreicher aktueller Forschungsvorhaben, die in ihren Untersuchungen neben dem Polymerisationsgrad und den Strukturinformationen von Proanthocyanidinen weitere Aspekte mit einbeziehen.

VIDAL et al. (2004) zeigen auf Basis von Modellweinen mit verschiedenen phenolischen Substanzen, dass Proanthocyanidin-Anthocyan-Addukte, die während der Rotweinreifung entstehen können (siehe Kapitel 2.3), mit einem weicherem Mundgefühl beurteilt wurden als die Precursoren dieser Verbindungen. Die Autoren schlussfolgern deshalb, dass Reaktionen zwischen stark adstringierend wirkenden Proanthocyanidinen und Anthocyanen, die in ihrer monomeren Form keinen Beitrag zur Adstringenz leisten, zur Minderung der Adstringenz sowie zur Veränderung des Mundgefühls in Rotweinen führen können (VIDAL et al., 2004). Neben den Anthocyanen als Adstringenz-modulierender Faktor wurden in anderen Studien die Reaktionen zwischen Proanthocyanidinen und Polysacchariden untersucht, die nach den Ausführungen von TAIRA et al. (1997) zur Entstehung von löslichen Aggregaten mit herabgesetzter Bindungsaffinität zu den Proteinen im Speichel führen können. Die bisher im Raum stehenden Ansätze zur Erklärung der Reife-induzierten Adstringenzabnahme erscheinen zwar plausibel, können aber die komplexen Veränderungen des Mundgefühls während der Rotweinherstellung und -lagerung nur unvollständig erklären. Deshalb gilt die weitere Aufklärung von phenolischen Alterungsmechanismen sowie die Verknüpfung der daraus gewonnenen Informationen mit den Erkenntnissen aus sensorischen Studien nachwievor als ein brisantes Thema in der Rotweinforschung (CHEYNIER, 2005).

2.5 Mikrooxygenierung

Die Mikrooxygenierung steht seit ihrer Erfindung in den 1990er Jahren im Rampenlicht zahlreicher oenologisch orientierter Forschungsgruppen. Neben den unzähligen Applikationsstudien, die im Laufe der letzten 20 Jahre über verschiedene mediale Plattformen (Fachzeitschriften, Internetseiten, Firmenbulletins, etc.) veröffentlicht wurden, nimmt auch die Zahl der wissenschaftlichen Abhandlungen über die Mikrooxygenierung stetig zu. Als erste Veröffentlichung in einem Wissenschaftsmagazin publizierten ATANASOVA et al (2002a) ihre Arbeit über die Einflüsse der kontinuierlichen Mikrooxygenierung auf das Phenolprofil eines Cuvées aus Cabernet Sauvignon und Tannat. Der Artikel, der laut der Literaturlatenbank Scopus mit 98 Zitierungen (Stand: 30.10.2010) der am häufigsten zitierte Aufsatz über die Mikrooxygenierung ist, bildete den Startschuss für etliche weitere wissenschaftliche Veröffentlichungen rund um die Thematik der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr. Im Unterschied zu den frühen Arbeiten ist es für viele der aktuelleren Studien oberste Prämisse, die Versuchsbedingungen so weit wie möglich zu standardisieren und oenologische Variablen nur kontrolliert in den Versuchsprozess mitaufzunehmen (siehe Kapitel 2.5.5, 2.5.8.3 und 2.5.8.5). Auch die Analytik, die im Rahmen der Studien zur Mikrooxygenierung Anwendung findet, wird inzwischen mit deutlich größerem Umfang eingesetzt. So wurden in jüngerer Vergangenheit einige Arbeiten veröffentlicht, die sich, neben den phenolischen Veränderungen, mit den Einflüssen der Mikrooxygenierung auf das Aromaprofil der Weine beschäftigten (ORTEGA-HERAS et al., 2008; HERNANDEZ-ORTE et al., 2009; DEL ALAMO et al.,

2010). Darüber hinaus greifen immer mehr Arbeitsgruppen auf sensorische Verfahren zurück, um die mikrooxygenierten Weine zu charakterisieren (DEL CARMEN LLAUDY et al., 2006; DU TOIT et al., 2006b; DE BEER et al., 2008; GONZALEZ-SANJOSE et al., 2008). Obgleich die Erkenntnisse über die Einflüsse der Mikrooxygenierung mit der Zahl veröffentlichter Studien stetig wachsen, ist die kontinuierliche Sauerstoffzufuhr nachwievor eines der kontroversesten Themen der Oenologie. Neben den offenen Fragen auf experimenteller und analytischer Ebene tragen vor allem sprachliche Unklarheiten, ungenaue Begriffsdefinitionen und oenologische Besonderheiten der verschiedenen Erzeugerländer dazu bei, dass ein Erfahrungsaustausch nicht uneingeschränkt möglich ist.

2.5.1 Geschichte der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr

Sauerstoff wird in der Rotweinbereitung seit jeher in Form von offenen Gärverfahren oder der Holzfasslagerung genutzt und stellt spätestens seit den Untersuchungen von Louis Pasteur (1822-1895) ein anerkanntes oenologisches Hilfsmittel dar. Pasteur erkannte im Rahmen seiner Untersuchungen, dass geringe Mengen Sauerstoff durch die Fassdauben von Barriquefässern in den Wein diffundieren und die Reifung von Rotweinen dadurch unterstützen. Gleichzeitig stellte er aber auch fest, dass die Bemessung der richtigen Sauerstoffkonzentration eine große Herausforderung darstellt, da ein übermäßiger Kontakt mit dem Gas unweigerlich zur Bildung von Essigsäurebakterien und zur Braunfärbung der Weine führt. Der kaiserliche Forschungsbeauftragte beschrieb daher die spundvolle Aufbewahrung von Rotweinen in Barriquefässern als eine gute Methode, einem Rotwein die Menge an Sauerstoff zukommen zu lassen, die er im Laufe seiner Reifung chemisch umsetzen kann (HALLIDAY und JOHNSON, 1994). Angetrieben von dem Gedanken, den Reifeprozess von Rotweinen der Tannin-betonten Rebsorte Tannat beschleunigen zu können, begannen Patrick Ducournau, Jean-Luc und François Laplace im südfranzösischen Madiran rund 130 Jahre später mit Versuchen, in denen sie den Rotweinen während der Weinbereitung kontinuierlich geringe Mengen an Sauerstoff über eine Spritzenpumpe und eine Fritte zuführten (DUCOURNAU und LAPLACE, 1993). Nach Patentierung des Verfahrens gründete Ducournau das Unternehmen Oenodev, dass fortan die Mikrooxygenierung in zahlreichen Betrieben in Frankreich, Italien und Spanien implementierte.

Ende der 1990er Jahre weitete Ducournau seine oenologischen Aktivitäten aus und gründete in den USA das Unternehmen Vinovation, welches dort die in Frankreich produzierten Mikrooxygenierungsmodule bis heute erfolgreich vertreibt. Der Einzug in die neue Welt führte dazu, dass um die Jahrtausendwende namhafte Californische Weingüter wie die E&J Gallo Winery, Bonny Doon Vineyards oder die Domaine Chandon begannen, die Mikrooxygenierung in ihren Herstellungsbetrieben zu implementieren (DEMPSEY, 2001). Zeitgleich waren in anderen Weinbauländern der alten und neuen Welt ähnliche Entwicklungen zu beobachten, was zahlreiche oenologische Unternehmen veranlasste, die Technologie der Mikrooxygenierung mit in ihr Portfolio aufzunehmen (siehe Kapitel 2.5.2).

Eine genaue Zahl der bis heute weltweit verkauften Geräte zur Mikrooxygenierung ist nicht bekannt. ROBINSON (2006) schätzt die Anzahl der in Frankreich eingesetzten Module auf über 2000 und geht davon aus, dass alle anderen Weinbauländer zusammen auf eine ähnliche hohe Zahl verkaufter Geräte zur Mikrooxygenierung kommen. Im Jahr 2007 gaben in den USA in einer Umfrage 39% der Weingüter an, Erfahrungen mit der Mikrooxygenierung zu haben. Dieser Prozentsatz teilt sich laut der Statistik auf 16% der kleineren Weingüter, auf 50% mittelständischer und 83% der großen Unternehmen auf (GOLDFARB, 2007). Dementsprechend ist davon auszugehen, dass weit über die Hälfte des in den USA produzierten Rotweinvolumens im unteren und mittleren Preissegment unter Einsatz der Mikrooxygenierung hergestellt wird. In anderen Weinbauregionen der neuen Welt dürften die Zahlen ähnlich wie in den USA aussehen. Insbesondere in Australien befürworten zahlreiche namhafte Kellermeister von großen Weingütern

den Einsatz der Mikrooxygenierung (PARISH et al., 2000; LOCH, 2002; OTTO, 2002). In Deutschland, wo die Rotweinproduktion nur einen Bruchteil des australischen oder nordamerikanischen Produktionsvolumens beträgt, sind keine Zahlen über die Anwendung der Mikrooxygenierung bekannt. Die steigende Anzahl an Artikeln in Fachmagazinen und die große Nachfrage von Informationen bei regionalen Fachtagungen lässt jedoch vermuten, dass auch hierzulande die Technologie der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr zunehmend Einsatz findet.

2.5.2 Equipment zur Mikrooxygenierung

Neben Ducournaus Unternehmen Oenodev vertreiben heute zahlreiche Hersteller Equipment zur Mikrooxygenierung von Rotweinen. Der Aufbau der Dosiergeräte sowie die Verfahren zur Infusion des Sauerstoffs in den Wein sind dabei sehr unterschiedlich (Tabelle 2.9). Die Firma Oenodev setzt heute auf ein Verfahren, bei dem der Sauerstoff bei einem definierten Druck in eine Dosierkammer mit bestimmtem Volumen geleitet wird. Da der Druck in der Dosierkammer um ein Vielfaches höher ist als der hydrostatische Druck im Tank, wird der Sauerstoff durch ein Stromregelventil dem Wein zugeleitet (DUCOURNAU und LAPLACE, 1993). Das italienische Unternehmen Parsec und der deutsche Hersteller IT Licht bedienen sich im Unterschied zu der Messung von Druckdifferenzen zwischen dem Druckminderer der Gasflasche und dem hydrostatischen Druck im Tank. Die Sauerstoffdosage erfolgt hierbei über Ventile, die je nach gemessener Druckdifferenz nach bestimmten Zeitintervallen öffnen und einen Druckausgleich erlauben (LICHT, 2007). Auf einem ganz anderen Prinzip beruht die Sauerstoffdosierung der Ox-Box der US-amerikanischen Firma Stavin. Hier erfolgt die Zufuhr des Sauerstoffs über Stromregelventile, die ähnlich wie bei einem Gaschromatographen mit Volumenstrommesszellen ausgerüstet sind, um den Gasstrom des zugeführten Sauerstoffs zu regulieren (STAVIN, 2008). Unabhängig vom eingesetzten Dosagesystem kommen bei der klassischen Mikrooxygenierung sogenannte Diffusoren zum Einsatz, die den über Polyamid- oder Polyurethanschläuchen zugeführten Sauerstoff möglichst gleichförmig und in kleinen Blasen im Wein verteilen. Die Diffusoren bestehen in der Regel aus feinporigen Metallschwämmen oder aus gesinterter Keramik und weisen je nach Hersteller unterschiedliche Porengrößen auf. Neben den infusiven Verfahren, die den Sauerstoff über Diffusoren im Wein verteilen, setzen andere Unternehmen auf die diffusive Sauerstoffzufuhr über Silikonoberflächen. Der Schweizer Hersteller Baldinger sowie die australische Firma Memstar bieten hierzu Membranen aus Polydimethylsiloxan an, die unter konstantem Druck definierte Mengen an Sauerstoff an den Wein abgeben (PAUL und KELLY, 2005). Die Realisierung verschiedener Sauerstoffdosagen erfolgt bei diesen Verfahren über die effektive Länge der Sauerstoff-diffusiven Membran (BALDINGER, 2008).

Tab. 2.9: Wichtige Hersteller und Fabrikate von Modulen zur Mikrooxygenierung mit Geräteparametern.

Hersteller	Fabrikat(e)	Art der Dosierung ^a	Einheit der Dosierung	Bereich der Dosierung	Anzahl Ausgänge
Oenodev	a) Compact b) VisiO ₆ c) EcO ₂ plus	ΣV	ml O ₂ /L/Monat	a) 0,1 bis 60 b) 0,1 bis 200 c) 0,1 bis 120	a) 1 b) 1 bis 4 c) 5 bis 28
Parsec	a) Oxygenius b) SAEn 4000	Δp	mg O ₂ /L/Monat	a) 0,1 bis 180 b) 0,1 bis 240	a) 1 b) 5 bis 15
IT Licht	a) Modul MOX	Δp	mg O ₂ /L/Monat	a) ab 0,1 ^b	a) 8 bis 16
Stavin	a) Ox-Box	V/t	ml O ₂ /L/Monat	a) 0,5 bis 100 ^c	a) 4
Baldinger	a) MBA-hsw3 ^d	p = konst.	mg O ₂ /L/Monat	a) ab 1 ^b	a) 1 bis 3

^a Die Art der Dosierung erfolgt entweder über ein definiertes Volumen (ΣV), über die Bestimmung von Druckunterschieden (Δp), über Volumenstrommessung (V/t) oder einen definierten Druck (p = konst.).

^b werkseitig keine Obergrenze festgelegt. ^c Dosierbereich bezieht sich auf ein Weinvolumen von 100 hL.

2.5.3 Rechtliches

Nach langer Unklarheit, ob und in welcher Form Sauerstoff dem Wein aktiv zugesetzt werden darf, wurde 2004 von der Internationalen Organisation für Rebe und Wein beschlossen, Sauerstoff zur starken Sauerstoffanreicherung des Mosts und zur Sauerstoffanreicherung des Weins in den internationalen Weinkodex aufzunehmen (OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 2004). Nach diesem muss der eingesetzte Sauerstoff aus einem weiß gestrichenen Stahlzylinder mit Kegelventil stammen und eine Reinheit von mindestens 99 Vol.-% betragen.

2.5.4 Begriff und Definition

Als Entwickler der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr gaben DUCOURNAU und LAPLACE (1993) ihrem Patent den Namen *micro-oxygénation*. Mit dieser Wortneuschöpfung grenzten sie ihr Verfahren terminologisch zu bereits bekannten Maßnahmen zur Behandlung von Rotweinen mit Sauerstoff ab, die in der Regel einen diskontinuierlichen Eintrag von Sauerstoff beschreiben. Mit der Vorsilbe *micro* deuteten die Urheber des Verfahrens an, dass es sich um sehr geringe Sauerstoffmengen handelt, die dem Wein kontinuierlich zugeführt werden. Mit teilweise geringen Variationen durch Übersetzungen in andere Sprachen ist der ursprüngliche Begriff nachwievor gebräuchlich. Im deutschen Sprachraum hat sich der Ausdruck Mikrooxygenierung durchgesetzt, wobei hin und wieder die synonym eingesetzten Begriffe Mikrooxidation oder Mikrooxigenation vor allem in der Schweiz und in Österreich auftauchen.

In der englischen Literatur wurde die Mikrooxygenierung erstmalig von PARISH et al. (2000) als ein unterstützender Prozess bei der Rotweinreifung bezeichnet, bei dem abgemessene Mengen Sauerstoff dem Wein kontinuierlich zugeführt werden. Darüber hinaus weisen die Autoren darauf hin, dass die dosierte Sauerstoffmenge stets unterhalb des Sauerstoffverbrauchs durch den Rotwein liegen muss, so dass es zu keiner qualitätsmindernden Akkumulation des Gases im Wein kommt. PAUL (2002) erweitert diese Definition, indem er die Mikrooxygenierung als die einzige kontrollierte Möglichkeit beschrieb, einen Rotwein kontinuierlich mit Sauerstoff zu versorgen. Um die erwünschten Ergebnisse zu erzielen, so der Autor, müsse der Kellermeister die Dosierung des Sauerstoffs jederzeit regulieren können.

Abweichend von der oben angeführten Definition, die sich auf die infusive Zufuhr von Sauerstoff während der Rotweinreifung bezieht, wird der Begriff Mikrooxygenierung heute eher pauschal für die kontrollierte und kontinuierliche Sauerstoffversorgung von Rotweinen eingesetzt. So wird der Einsatz von Sauerstoff-permeablen HDPE-Reifetanks (siehe Kapitel 2.2.1.5) vom Hersteller Liquosystems ebenso als Mikrooxygenierung bezeichnet wie die kontinuierliche Zufuhr von Sauerstoff zu Jungweinen während oder im Anschluss an die alkoholische Gärung. Um letztgenanntes Verfahren terminologisch zur Mikrooxygenierung während der Rotweinreifung abgrenzen zu können, wird im anglizistischen Sprachraum in der Regel mit den Zusätzen *pre-MLF* (dt.: vor dem BSA) und *post-MLF* (dt.: nach dem BSA) gearbeitet. Im Gegensatz dazu hat sich im Deutschen der Begriff Makrooxygenierung durchgesetzt, der ebenfalls die kontinuierliche Sauerstoffzufuhr zu Jungweinen während oder im Anschluss an die alkoholische Gärung bezeichnet. Mit hoher Wahrscheinlichkeit resultiert der Ausdruck *Makrooxygenierung* aus den Empfehlungen der Oenologen, die sich darüber einig sind, dass im Vergleich zur klassischen Mikrooxygenierung deutlich höherer Sauerstoffdosagen vor dem BSA appliziert werden können (siehe Kapitel 2.5.7).

2.5.5 Technische Herausforderungen

Zur richtigen technischen Umsetzung der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr ist wenig bekannt und es scheint, dass die grundsätzlichen technischen Herausforderungen bei der Mikrooxygenierung in der Forschung bisher eher vernachlässigt wurden. Nachdem die Mikrooxygenierung bereits seit knapp 20 Jahren Gegenstand zahlreicher Studien ist, adressierte POUR NIKFARDJAM (2004) als erster die

grundsätzlichen Probleme, die sich bei der technischen Umsetzung der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr ergeben. Der Autor führt an, dass bei den meisten Geräten die Sauerstoffdosierung nicht kontinuierlich verläuft, sondern im Gegenteil einen sehr unregelmäßigen "Sägezahncharakter" aufweist. Da jedoch sowohl der Dosiermodus als auch die Porengröße der Dosierfritte zu den anlagenspezifischen Eigenschaften zählen (siehe Kapitel 2.5.2), kann der (potentielle) Anwender diese (hypothetischen) Einflussgrößen nur bei der Auswahl der Geräte im Vorfeld der Kaufentscheidung berücksichtigen. Obgleich POUR NIKFARDJAM (2004) den Lesern einen Gerätevergleich liefert, indem er die Dosiermodi der Module und die Porengrößen der Dosierfritten vergleicht, und dem Anwender somit suggeriert, dass diese Parameter wichtige Faktoren bei der Kaufentscheidung sind, haben weder er noch andere Autoren bislang konkrete Untersuchungsergebnisse zum Einfluss des Dosiermodus oder der Porengröße der Dosierfritte veröffentlicht.

Als weitere technische Einflussgröße führt POUR NIKFARDJAM (2004) an, dass eine gewisse Eintauchtiefe der Dosierfritte im Tank erforderlich ist, damit der hydrostatische Gegendruck auf der Fritte zur Bildung von feinen Bläschen führt. Diese sind wiederum wichtig, damit der dosierte Sauerstoff komplett in Lösung geht und keine Kopfraumakkumulation des Sauerstoffs im Tank stattfindet. Diesen Hypothesen entsprechend empfiehlt POUR NIKFARDJAM (2004), dass ein Flüssigkeitsspiegel des Rotweines von ca. 4 m über der Fritte nötig ist, um eine Mikrooxygenierung mit den von ihm getesteten Geräten durchzuführen. Im Gegensatz dazu erwähnen Del Carmen LLAUDY et al. (2006) in einem Nebensatz ihrer Veröffentlichung, dass ein Flüssigkeitsspiegel von 2,2 m über der Fritte ausreicht, um die vollständige Lösung des dosierten Sauerstoffs zu gewährleisten. Obgleich diese Werte einen wichtigen Anhaltspunkt zur technischen Umsetzung der Mikrooxygenierung darstellen, bleiben Zweifel über deren Validität, da einerseits eine nicht unerhebliche Differenz zwischen 2,2 und 4 m liegt und andererseits die Autoren beider Veröffentlichungen nicht offen legen, wie diese Werte generiert wurden.

2.5.6 Propagierte Ziele und Risiken

Nach rund 15 Jahren praktischer Erfahrungen haben etliche Oenologen auf empirischer Ebene zahlreiche Einflüsse der Mikrooxygenierung beschrieben, die sämtliche sensorische Charakteristika der Rotweine betreffen und von enorm nutzbringend bis stark qualitätsmindernd reichen (Tabelle 2.10). Für viele der propagierten Veränderungen, die während der Mikrooxygenierung von Rotweinen beobachtet wurden, konnten jedoch bislang weder eine wissenschaftliche Bestätigung noch eine vollständige Beweisführung zur Aufklärung chemischer Vorgänge erbracht werden (siehe Kapitel 2.5.8).

Tab. 2.10: Propagierte Ziele und Risiken der Mikrooxygenierung im Überblick.

Ziele	Risiken
tieferer Rotfärbung ^{a,b,c}	Braunfärbung ^{a,b,d}
höhere Farbstabilität gegenüber SO ₂ ^{a,b,c,d}	Farbverluste ^{a,b}
Langzeitstabilität der Farbe gegenüber O ₂ ^a	trockene Adstringenz ^{a,b}
weichere Adstringenz ^{a,c,d}	Verlust primärer Aromastoffe ^b
kräftigerer Körper ^{c,d}	Bildung oxidativer Aromen ^{a,g}
schnellere Tanninreife ^{d,e}	Wachstum aerober Verderber ^{a,h}
integrierte Holztannine und -aromen ^f	Bildung flüchtiger Säure ^{d,h}
verbesserte Fruchtaromatik ^{i,g}	verringertes Lagerpotential ^g
Entfernung sulfidischer Fehlgerüche ^{a,b}	stärkere Depotbildung ^{a,b}
verbesserte Fitness der Hefezellen ^{b,e}	Wirkungsverlust von natürlichen Antioxidantien ⁱ
Entfernung von unerwünschtem CO ₂ ^g	
weniger SO ₂ -Bedarf ^g	

^a aus PARISH et al. (2000). ^b aus PAUL (2002). ^c aus LOCH (2002). ^d aus FISCHER und WEIK (2005). ^e aus DU TOIT (2007a).

^f aus NEL (2001). ^g aus THERON (2007). ^h aus DU TOIT (2007b). ⁱ aus DE BEER et al. (2008).

Neben den Aspekten der Rotweinqualität führen die Befürworter der Mikrooxygenierung auch ökonomische Vorteile an, die beim Einsatz der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr entstehen. So bezeichnet PAUL (2002) die Möglichkeit zur Regulierung der Sauerstoffdosage bei der Mikrooxygenierung als einen enormen Vorteil gegenüber der traditionellen Holzfasslagerung. Anders als bei der Lagerung in Holzfässern, bei der die Weine für gewöhnlich so lange in den Fässern gelagert werden, bis ihre optimale Reife erreicht ist, kann durch eine bedarfsgerechte Dosierung des Sauerstoffs bei der Mikrooxygenierung die Lagerdauer der Weine verkürzt werden (DU TOIT, 2007a). Eine auf die Bedarfe der Rebsorte und dem Stadium der Weinbereitung angepasste Sauerstoffdosage könnte im Hinblick auf den enormen Wettbewerb, dem die Weingüter und Genossenschaften ausgesetzt sind, entscheidend sein, frühzeitig große Mengen trinkreifer Weine produzieren zu können.

Des Weiteren ist der Ausbau in Barriquefässern Rotweinen der gehobenen Preisklasse vorbehalten. Basisweine und Weine des mittleren Preissegments werden dagegen meist in Edelstahltanks gelagert, bevor sie abgefüllt werden. Der Ausbau in Edelstahl verhindert jeglichen Zutritt von Sauerstoff und schränkt daher den Reifeprozess von Rotweinen ein. Die Folgen sind oftmals unreif wirkende Weine mit hohen Gehalten an CO₂. Die Sauerstoff-induzierte Reifeentwicklung, die in Barriquefässern stattfindet, kann durch die Mikrooxygenierung kostengünstig imitiert werden. Insbesondere der kombinierte Einsatz von Mikrooxygenierung und Eichenholzchips stellt eine ökonomisch sinnvolle Variante dar, um die steigende Nachfrage nach gehobenen Trinkweinen mit internationaler Prägung zu bedienen (McCORD, 2002).

2.5.7 Empfehlungen zur Anwendung der Mikrooxygenierung

Empfehlungen seitens der Gerätehersteller

Nicht zuletzt wegen der enormen Schwankungen der Zusammensetzung von Traubenmaterial und Maische und aufgrund der Vielzahl an oenologischen Gestaltungsmöglichkeiten ist es bislang nicht gelungen, Standardrezepte zum Einsatz der Mikrooxygenierung zu entwerfen. Sowohl über die Sauerstoffdosage und die Anwendungsdauer der Mikrooxygenierung als auch über den Anwendungszeitpunkt gibt es sehr unterschiedliche Empfehlungen, die in erster Linie zur Verunsicherung unter Anwendern beitragen und viele Kellermeister ganz davon abhalten, die Technik der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr zu implementieren. Trotz des Fehlens wissenschaftlich basierter Empfehlungen finden sich insbesondere auf den Internetseiten der Hersteller von Mikrooxygenierungsgeräten Dosageempfehlungen, die auf Basis einer Vielzahl von empirischen Beobachtungen erstellt wurden. Aufgrund von teilweise erheblichen Schwankungsbreiten in Anwendungsdauer und Sauerstoffdosage können diese Empfehlungen jedoch höchstens als Anhaltspunkte gelten und stellen keineswegs echte Anleitungen zur Mikrooxygenierung dar. Auf Basis einer sensorischen Klassifizierung von Rotweinen sind die Dossageempfehlungen der kalifornischen Firma Vinovation relativ engmaschig und stellen annähernd so etwas wie eine Standardrezeptur zur Mikrooxygenierung dar (Tabelle 2.11 und Tabelle 2.12). Da das Klassifizierungssystem jedoch auf einer subjektiven sensorischen Beurteilung beruht und die erforderlichen sensorischen Parameter selbst von geübten Sensorikern nur schwer zu erfassen sind, führt letztlich auch dieses Prozedere zu einem enormen Spielraum bei der Auslegung der Sauerstoffdosage und der Anwendungsdauer.

Tab. 2.11: Klassifizierung von Rotweinen anhand der sensorischen Tanninreife und -intensität zur Ermittlung der Sauerstoffdosage und der Anwendungsdauer einer Mikrooxygenierung nach dem Schema in Tabelle 2.12 (VINOVAION, 2010).

		Tanninreife			
		sehr grün	grün	reif	sehr reif
Tannin- intensität	sehr stark	A	B	C	D
	stark	B	C	D	E
	schwach	C	D	E	F
	sehr schwach	D	E	F	G

Tab. 2.12: Empfehlungen zur Sauerstoffdosage und zur Anwendungsdauer bei der Mikrooxygenierung auf Basis der in Tabelle 2.11 dargestellten Klassifizierung von Rotweinen (VINOVAION, 2010).

Weinklasse	Makrooxygenierung vor dem BSA		Mikrooxygenierung nach dem BSA	
	Dosage (ml O ₂ /L/Monat)	Dauer (Wochen)	Dosage (ml O ₂ /L/Monat)	Dauer (Monate)
A	60	2-4	2-10	6
B	60	2-4	2-10	5
C	50	2-4	2-5	4
D	40	2-4	2-5	3
E	30	2-4	1-5	2
F	20	2-4	1-5	1
G	10	2-4	0,5-5	1

Unabhängig davon, ob die von VINOVAION (2010) vorgestellte Klassifizierungsmatrix für Dosageempfehlungen bei der Mikrooxygenierung praxistauglich ist oder nicht, zeigt dieses System, dass die Konzentration und der strukturelle Aufbau der im Rotwein enthaltenen Tannine Parameter darstellen, die für Eignungs- und Dosageempfehlungen zur Mikrooxygenierung herangezogen werden können. Neben dem nur auf den Tanninen basierenden Einteilungssystem von Rotweinen wird auf der Homepage der gleichen Firma anhand eines weiteren Schemas aufgezeigt, dass der Zusammenhang zwischen dem Tannin- und dem Anthocyangehalt einen nicht zu vernachlässigen Faktor darstellt, wenn es um die Fragen der Eignung und der richtigen Dosage bei der Mikrooxygenierung geht (VINOVAION 2010). Damit greift VINOVAION (2010) indirekt auf das von der Arbeitsgruppe um Cheynier vorgeschlagene Anthocyan-Tannin-Verhältnis zurück (CHEYNIER et al., 1998) und versucht damit die Entstehung von Sauerstoff-induzierten Polyphenolpolymeren bei der Mikrooxygenierung zu prognostizieren (Tabelle 2.13).

Tab. 2.13: Empfehlungen zur Mikrooxygenierung auf Basis des Zusammenhangs zwischen dem Tannin- und dem Anthocyangehalt von Rotweinen (VINOVAION, 2010).

Ausgangsgehalte		Chemischer und sensorischer Einfluss des Sauerstoffs	Empfehlung zur Mikroox.
Tannine	Anthocyane		
hoch	hoch	schnelle Acetaldehydbildung → effiziente Polyphenolpolymerisierung → reife Tanninstruktur	hohe Dosage
hoch	gering	schnelle Acetaldehydbildung → limitierte Bildung von Tannin-Anthocyan-Addukten → trockene Tannine	geringe Dosage
gering	hoch	langsame Acetaldehydbildung → limitierte Polyphenolpolymerisierung → keine Gefahr trockener Tannine	keine Angabe
gering	gering	langsame Acetaldehydbildung → limitierte Bildung von Tannin-Anthocyan-Addukten	keine Mikroox.

Da Tannine und Anthocyane gleichermaßen an der Entstehung Sauerstoff-induzierter Polyphenolpolymere beteiligt sind (siehe Kapitel 2.3.3.3), stellt die vorgeschlagene Systematik auf Basis von Tannin- und Anthocyangehalten eine sinnvolle Erweiterung zum oben dargestellten, nur auf der Tannizität der Weine basierenden, Klassifizierungsschema dar. Nichtsdestotrotz liefert auch das erweiterte Empfehlungsschema von VINOVAION (2010) weder zu den Ausgangsgehalten an Tanninen und Anthocyanen noch zu den Dosageempfehlungen faktische Werte und kann somit nur als qualitatives System und nicht als eine echte Anleitungen zur Mikrooxygenierung betrachtet werden.

Empfehlungen von Oenologen

In den zahlreichen Applikationsstudien, die bisher zum Thema Mikrooxygenierung durchgeführt wurden, bewegten sich die untersuchten Sauerstoffdosagen in einer enormen Spannweite zwischen 0,5 und 60 ml Sauerstoff pro Liter Wein und Monat, wobei die Anwendungsdauer der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr in diesen Studien ebenso stark von fünf Tagen bis zu acht Monaten variierte (Tabelle 2.14). Der Grund für diese große Schwankungsbreite liegt darin, dass sich sowohl die Höhe der Sauerstoffdosage als auch die Anwendungsdauer in erster Linie nach dem Zeitpunkt richten, wann die Mikrooxygenierung eingesetzt wird. PARISH et al. (2000) bemerken hierzu, dass aufgrund der hohen Gehalte an monomeren Flavonoiden vor dem BSA grundsätzlich hohe Sauerstoffdosagen mit kurzer Anwendungsdauer sinnvoll sind und nach dem BSA eher geringe Sauerstoffdosagen mit langer Anwendungsdauer eine Rolle spielen, da Polymerisationsvorgänge zwischen Tanninen und Anthocyanen zu diesem Zeitpunkt bereits zu einem großen Teil abgeschlossen sind. Obgleich die Ausführungen von PARISH et al. (2000) einleuchtend klingen und wichtige Anhaltspunkte für den Anwender liefern, fehlen analytische Daten, um diese Hypothesen bestätigen und effektive Empfehlungen geben zu können.

ZOECKLEIN et al. (2002) beschreiben grundsätzlich drei Anwendungszeiträume, in denen die Mikrooxygenierung im Rotweinbereitungsprozess stattfinden kann: Während der alkoholischen Gärung, vor dem BSA und nach dem BSA. Die Begrenzungen der Anwendungszeiträume ergeben sich laut ZOECKLEIN et al. (2002) zum einen aufgrund des verfahrenstechnischen Prozessschrittes, bei dem die Maische nach der Mazeration in die Presse befördert wird, und zum anderen aufgrund des mikrobiologischen Verfahrens des BSA, in dem Acetaldehyd weitgehend durch Milchsäurebakterien abgebaut wird (OSBORNE et al., 2006). Auch ZOECKLEIN et al. (2002) geben bezüglich der Anwendungszeiträume die Empfehlung, mit fortschreitendem Weinalter die Sauerstoffdosagen bei der Mikrooxygenierung sukzessive zu reduzieren. Ähnlich wie bei anderen oenologischen Verfahren, bei denen verschiedene Auslegungsmöglichkeiten existieren, gibt es auch für die unterschiedlichen Mikrooxygenierungsregime Fürsprecher und Kritiker. So führen einige australische Oenologen an, dass eine zwei- bis vierwöchige Mikrooxygenierung vor dem BSA mit verhältnismäßig hohen Sauerstoffdosagen vor allem aufgrund der geringen SO₂-Gehalte

in diesem Stadium der Rotweinbereitung sinnvoll erscheint und zu den besten Ergebnissen führt (LOCH, 2002; OTTO, 2002). VINOVAION (2010) befürwortet diesen Ansatz, da etwaige Überschussmengen an Acetaldehyd, die während der Mikrooxygenierung vor dem BSA produziert werden und organoleptische Defekte zur Folge haben können, durch die Milchsäurebakterien des BSA abgebaut werden (OSBORNE et al., 2006). Im Gegensatz dazu berufen sich die Befürworter einer „traditionellen“ Mikrooxygenierung nach dem BSA vor allem darauf, dass die Weine während der Gärung durch Maßnahmen wie beispielsweise dem Überswallen ausreichend mit Sauerstoff versorgt werden und der Zeitraum zwischen der alkoholischen und der malolaktischen Gärung zu kurz ist, um eine Mikrooxygenierung durchzuführen. Den Vorschlag, durch den Einsatz von Lysozym den Zeitpunkt des BSA zugunsten einer längeren Mikrooxygenierungsspanne zu verzögern (NEL, 2001; PAUL, 2002), lehnen viele Kellermeister bislang ab (TIBBITS, 2003).

Tab. 2.14: In ausgewählten Applikationsstudien untersuchte Mikrooxygenierungsregime mit Angabe der verwendeten Rebsorten.

Quelle	Zeitpunkt	Dauer	O ₂ -Dosage	Rebsorte(n)
Mitchell (2002)	Mazeration	3-4 Wochen	20-40 mg O ₂ /L/Monat	Cabernet Sauvignon
Loch (2002)	vor BSA	2-3 Wochen	20-60 ml O ₂ /L/Monat	Cabernet Sauvignon, Merlot, Syrah
Otto (2002)	vor BSA	5-7 Tage	30-50 ml O ₂ /L/Monat	Merlot
Loch (2002)	nach BSA	1-3 Monate	1-5 mg O ₂ /L/Monat	Cabernet Sauvignon, Syrah
Bernath et al. (2002)	nach BSA	3-6 Monate	1-24 mg O ₂ /L/Monat	Spätburgunder, Schwarzriesling
Pour Nikfardjam und Dykes (2003)	nach BSA	2 Monate	4 ml O ₂ /L/Monat	Cabernet Sauvignon
Otto (2002)	nach BSA	6-8 Monate	0,5-5 ml O ₂ /L/Monat	Cabernet Sauvignon, Syrah

Sowohl die von VINOVAION (2010) vorgeschlagenen Dosageempfehlungen als auch die in den aufgeführten Applikationsstudien untersuchten Mikrooxygenierungsregime bilden eine fundierte Grundlage für den Anwender, das Verfahren richtig einsetzen zu können. Auch die von vielen Oenologen beschriebenen Einflüsse der Mikrooxygenierung auf die chemisch-sensorischen Eigenschaften von Rotweinen (siehe Kapitel 2.5.6) geben einen Hinweis darauf, welche Sauerstoff-induzierten Veränderungen durch den Einsatz der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr zu erwarten sind. Aufgrund dessen, dass Versuchsbedingungen während der kommerziellen Rotweinproduktion in der Regel nicht standardisiert umgesetzt werden können oder objektive analytische Möglichkeiten fehlen, ist es im Rahmen von Applikationsstudien schwierig, eine vollständige Beweisführung vom gewählten Versuchsdesign bis zur analytischen Manifestation zu erbringen. Folglich sind zur genaueren Beleuchtung der konkreten Einflüsse der Mikrooxygenierung die Inhalte wissenschaftlicher Studien von großer Bedeutung, die seit der ersten Publikation über das Thema Mikrooxygenierung durch ATANASOVA et al. (2002a) mit steigender Veröffentlichungsrate zunehmen.

2.5.8 Mikrooxygenierung in wissenschaftlichen Studien

Verteilung des Sauerstoffs im Tank

Obgleich die Mikrooxygenierung seit mittlerweile rund 15 Jahren kommerziell vertrieben wird und die erste wissenschaftliche Studie zum Thema 2002 veröffentlicht wurde, werden erst seit kurzem Versuche zur Verteilung des applizierten Sauerstoffs in den Tanks durchgeführt. Als erster

beschäftigte sich DYKES (2007) mit dieser Fragestellung und erkannte mit Hilfe einer Simulationsmethode der numerischen Strömungsmechanik, dass die Lateralbewegung des Sauerstoffs im Tank bei ansteigenden Mengen an Sauerstoff, die einen Frittenkörper passieren, rapide abnimmt. DYKES (2007) führt diese Beobachtung darauf zurück, dass mit einer zunehmenden Menge an Sauerstoff, die durch eine Dosierfritte gedrückt wird, größere Gasblasen einhergehen, die aufgrund ihrer überproportional zunehmenden Auftriebsgeschwindigkeit weniger Lateraldrift zulassen. NEVARES et al. (2010) griffen drei Jahre später die Ergebnisse von DYKES (2007) auf und führten einen Versuch durch, in dem sie in einem zwei Meter hohen 200 L Tank jeweils drei horizontal und drei vertikal verteilte Sauerstoffmesspunkte installierten. Die Messung des Sauerstoffgehalts in einem Ethanol/Wasser-Gemisch während einer Mikrooxygenierung zeigte, dass nach nur wenigen Stunden sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Tankausrichtung ein Gradient von etwa 0,5 mg O₂/L feststellbar wurde. Obgleich diese Ergebnisse in Einklang mit den von DYKES (2007) gewonnenen Erkenntnissen stehen, bezeichnen NEVARES et al. (2010) den festgestellten Sauerstoffgradienten als idealisierte Beobachtung, da dieser in realem Rotwein aufgrund des Sauerstoffverbrauchs möglicherweise sehr viel kleiner ausfällt. Tatsächlich zeigten LAURIE et al. (2008) bereits zwei Jahre vorher anhand eines ähnlichen Versuchsaufbaus, dass in einem Cabernet Sauvignon über den Zeitraum einer sechsmonatigen Mikrooxygenierung weder vertikale noch horizontale Sauerstoffgradienten festgestellt werden konnten.

Inwieweit die Verteilung des Sauerstoffs mit der Tankgeometrie und dem Tankvolumen in Zusammenhang steht, ist bislang ungeklärt. Ebenfalls ungeklärt ist die Frage, wie viel des applizierten Sauerstoffs tatsächlich in Lösung geht und somit für den Verbrauch durch die Inhaltsstoffe des Rotweins zur Verfügung steht. Lediglich in einem Nebensatz ihres Artikels erwähnen LAURIE et al. (2008), dass rund 80% des von ihnen dosierten Sauerstoffs durch den Wein konsumiert wurden. Als Ursprung dieses Ergebnisses geben die Autoren die Messung des Sauerstoffgehalts im Abluftstrom an, der sich während der Mikrooxygenierung über dem Tank einstellte. Keinen Messwert, sondern eine Vermutung zu diesem Thema äußerten DU TOIT et al. (2006a) in einem Übersichtsartikel, in dem sie annehmen, dass der während der alkoholischen Gärung zugeführte Sauerstoff durch das entstehende CO₂ weitgehend aus dem Wein verdrängt wird.

Sauerstoffverbrauch durch den Wein

Als fundamentaler Grundsatz der Mikrooxygenierung wird von vielen Oenologen und Forschern angeführt, dass die Dosagerate des Sauerstoffs zu jedem Zeitpunkt während einer Mikrooxygenierung unterhalb des Sauerstoffverbrauchs durch den Wein liegen muss (LEMAIRE, 1995; PARISH et al., 2000; LEMAIER, 2002; LOCH, 2002; POUR NIKFARDJAM, 2004). Aufgrund der Tatsache, dass bis vor kurzem keine Zahlen über die während einer Mikrooxygenierung vorliegenden Sauerstoffgehalte im Wein veröffentlicht waren, blieb die oben genannte Forderung eine viel zitierte Aussage ohne greifbaren Charakter. CASTELLARI et al. (2004) waren die ersten, die zeigten, dass die Sauerstoffgehalte im Wein während einer korrekt durchgeführten Mikrooxygenierung in einer Spanne zwischen 10 und 120 µg O₂/L lagen. LAURIE et al. (2008) weiteten diese Spanne aus, indem sie zwischen unterschiedlichen Mikrooxygenierungsregimen, die vor oder nach dem BSA durchgeführt wurden, differenzierten. Die maximalen Konzentrationen an Sauerstoff, die während der prä- und post-malolaktischen Anwendungsregime von LAURIE et al. (2008) erreicht wurden, betrugen 2 400 bzw. 60 µg O₂/L.

Zur gleichen Zeit begannen NEVARES und DEL ALAMO (2008) mit der kontinuierlichen Aufzeichnung von Sauerstoffgehalten während der Mikrooxygenierung und verglichen in ihrer Studie unterschiedliche Verfahren zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs. Aufgrund der Kontinuität der Messwertermittlung konnten die Autoren über die Differenzbildung zur dosierten Sauerstoffmenge erstmalig den Sauerstoffverbrauch angeben, der im Rotwein während der Mikrooxygenierung stattfindet. Auf Basis der Ergebnisse von NEVARES und DEL ALAMO (2008) zeigten DEL ALAMO et al. (2010) zwei Jahre später die zeitliche Entwicklung des

Sauerstoffverbrauchs bei einem Rotwein, der mit unterschiedlichen Mikrooxygenierungsregimen behandelt wurde. Im gleichen Artikel stellten die spanischen Forscher die so genannte Floating-MOX-Strategie vor, die auf der kontinuierlichen Aufzeichnung von Sauerstoffgehalten beruht und die Dosagewerte während der Mikrooxygenierung anhand eines oberen und eines unteren Sauerstoffgrenzwertes dynamisch reguliert.

Variationen im Versuchsdesign

Naturgemäß basieren die veröffentlichten Studien zum Thema Mikrooxygenierung auf sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen, die je nach Herkunft der Studie mehr oder weniger stark auf die landes- oder regionstypischen Gegebenheiten des Weinbaus und der Oenologie abgestimmt sind (Tabelle 2.15). Neben den unterschiedlichen Rebsorten, die in den Mikrooxygenierungsversuchen eingesetzt wurden, spielt in vielen Ländern vor allem der kombinierte Einsatz von Eichenholzchips oder die Mikrooxygenierung in Holzfässern eine große Rolle (DEL CARMEN LLAUDY et al., 2006; SARTINI et al., 2007; PEREZ-MAGARINO et al., 2009; RUDNITSKAYA et al., 2009; CANO-LOPEZ et al., 2010; DEL ALAMO et al., 2010). Neben herkunftsspezifischen Einflussfaktoren konzentrieren sich bestimmte Forschergruppen auf ganz spezielle Fragestellungen, die im Zusammenhang mit der Mikrooxygenierung stehen. So beschäftigen sich beispielsweise RAYNE et al. (2008), HERNANDEZ-ORTE et al. (2009) und GONZALEZ-DEL POZO et al. (2010) mit der Frage nach der Langzeitwirkung der Mikrooxygenierung. Im Gegensatz dazu befassen sich PEREZ-MAGARINO et al. (2007), DE BEER et al. (2008) und RUDNITSKAYA et al. (2009) in erster Linie mit den jahrgangsspezifischen Einflüssen der Mikrooxygenierung. Hierbei ist vor allem die Arbeit von PEREZ-MAGARINO et al. (2007) von großem Interesse, da die Autoren neben der Jahrgangsabhängigkeit auch einen rebsortenspezifischen Einfluss benennen, den sie anhand von vier verschiedenen spanischen Rebsorten charakterisierten.

Bei einigen der oben aufgeführten Arbeiten liegt der Fokus weniger auf den Konditionen der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr als vielmehr auf den oenologischen Bedingungen, die im Rahmen der Versuche variiert wurden. Obgleich auch diese Studien zweifelsohne ihre Berechtigung haben, sind zur Aufklärung der Einflüsse einer Mikrooxygenierung vor allem solche Arbeiten von großem Interesse, in denen die Parameter der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr variiert wurden. Hierzu zählen die Studien von DU TOIT et al. (2006b), CANO-LOPEZ et al. (2006) und Sartini et al. (2007), bei denen in unterschiedlichen Versuchschargen unter standardisierten Bedingungen verschiedene Sauerstoffdosagen zum Einsatz kamen und miteinander verglichen wurden. Auf Basis dieses Versuchsdesigns konnte ermittelt werden, in welchem Zusammenhang die eingesetzten Sauerstoffdosagen mit den analysierten Veränderungen standen und welchen Bedarf an Sauerstoff die untersuchten Weine letztlich hatten (CANO-LOPEZ et al. 2006; DU TOIT et al. 2006b; SARTINI et al. 2007). Obgleich CANO-LOPEZ et al. (2006), CANO-LOPEZ et al. (2008) und GONZALEZ-DEL POZO et al. (2010) ihre Mikrooxygenierungsversuche unmittelbar nach der alkoholischen Gärung starteten und mit einer Unterbrechung während des BSA bis zur Abfüllung der Weine durchführten, konnte in diesen Studien aufgrund des kombinierten Einsatzes von Sauerstoff vor und nach dem BSA nicht zwischen diesen beiden Versuchsregimen differenziert werden.

Tabelle 2.15: Versuchsdesigns in (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung (Fortsetzung auf Seiten 78 bis 80).

Quelle	Mikrooxygenierung			Versuchsdesign		
	Zeitpunkt	Sauerstoffdosage	Dauer	Rebsorte(n)	WDH	Bemerkungen
Castellari et al. (2000)	nach Presse	a) Monatliche O ₂ -Sättigung b) Zweimonatige O ₂ -Sättigung	6 Monate	Sangiovese	4	diskontinuierliche Dosage; 30 mg/L SO ₂ ; kein BSA
Atanasova et al. (2002a)	unbekannt	a) 5 ml/L/Monat	7 Monate	Cuvée aus Cabernet S. und Tannat	3	zwei Zeitpunkte während Versuch analysiert
Du Toit et al. (2006b)	nach BSA	a) 1,5 mg/L/Monat b) unbekannt 3 mg/L/Monat		Cabernet S., Pinotage, Syrah	keine	Kombinationen mit Holz; O ₂ -Dosage zu versch. Zeitpunkten nach BSA
Del Carmen Llaudy et al. (2006)	etnach BSA	a) 3 mg/L/Monat	3 Monate	Cabernet S.	3	O ₂ -Dosage nur in Kombinationen mit Holz; 30 mg/L SO ₂
Cano-Lopez et al. (2006)	vor/nach BSA	a) 5→3→1,5 ml/L/Monat b) 10→5→2,5 ml/L/Monat	unbekannt	Monastrell	3	S O ₂ -Dosage vor und nach dem BSA
Carlton et al. (2007)	unbekannt	a) 9,3 mg/L/Monat b) 76 mg/L/Monat	128 Tage	Merlot	keine	Hohe O ₂ -Dosage im Pilotmaßstab (141 L)
						Acetaldehyd (HS-SPME-GC-MS mit On-Fiber-Derivatisierung)

Fortsetzung Tabelle 2.15: Versuchsdesigns in (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung

Quelle	Mikrooxygenierung			Versuchsdesign		
	Zeitpunkt	Sauerstoffdosage	Dauer	Rebsorte(n)	WDH	Bemerkungen
Fell et al. (2007)	nach BSA	a) 4 ml/L/Monat (2 x pro Woche) b) Elektrochemisch (kontinuierlich)	12 Wochen	Cabernet S.	3	Galvanische Zelle im Wein, um O ₂ zu erzeugen
Perez-Magarino et al. (2007)	nach Presse/ vor BSA	a) 50 ml/L/Monat (Dosage wäh- rend Versuch verändert)	18-23 Tage	Mencía, Tinta de Toro, Tinta del País, Tempranillo	keine	Vergleich der Jahr- gänge 2002, 2003 und 2004
Sartini et al. (2007)	nach BSA	a) 3 ml/L/Monat b) 9 ml/L/Monat	3 Monate	Sangiovese	3	O ₂ -Dosage nur in Kombinationen mit Holz
Tao et al. (2007)	nach BSA	a) 10 ml/L/Monat	5 Monate	Merlot	3	Variation der SO ₂ - Gabe (0, 20, 100, 200 mg/L SO ₂)
Cano-Lopez et al. (2008)	vor/nach BSA	a) 10→3→1,5 ml/L/Monat	unbekannt	Monastrell	3	Vergleich von drei Weinen mit unter- schied. Phenolprofil
Conte (2008)	unbekannt	a) 4 ml/L/Monat	unbekannt	Agliancio	keine	Diskriminierung der Weine anhand ihres ¹ H-NMR- Spektrums
						Farbe, Anthocyane, Gesamtphenole, einzelne Polyphenole, Acetaldehyd, gesamte und freie SO ₂
						Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole, polymere Anthocyane (LC-MS)
						Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole (HPLC-DAD)
						gesamte und freie SO ₂ , Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole (HPLC-DAD)
						Farbe, Anthocyane, Polyphenole, Anthocyan- addukte (LC-MS)
						¹ H-NMR des org. Extrakts (Diethylether-Extraktion)

Fortsetzung Tabelle 2.15: Versuchsdesigns in (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung

Quelle	Mikrooxygenierung			Versuchsdesign		Analytik
	Zeitpunkt	Sauerstoffdosage	Dauer	Rebsorte(n)	WDH Bemerkungen	
De Beer et al. (2008)	unbekannt	a) Monatliche O ₂ -Gabe auf 3 mg/L b) Monatliche O ₂ -Gabe auf 5 mg/L	2, 4 oder 6 Monate	Pinotage	3 Versuch wurde in veränderter Form im Folgejahr wiederholt	Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole, polymere Anthocyane, (HPLC-DAD), Sensorik
Gonzalez-Sanjose et al. (2008)		— Versuchswine aus der Studie von Perez-Magarino et al. (2007) —				Sensorik (Deskriptive Analyse)
Nevares und Del Alamo (2008)	nach BSA	a) 2 ml/L/Monat (Dosage während Versuch verändert)	90 Tage	Tinta del País	2 Vergleich versch. O ₂ -Messgeräte	gelöster Sauerstoff, Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole (HPLC-DAD)
Ortega-Heras et al. (2008)		— Versuchswine aus der Studie von Perez-Magarino et al. (2007) —				Aromastoffe (GC-FID, GC-MS)
Rayne et al. (2008)	nach Presse/ vor BSA	a) 20 bis 40 ml/L/Monat (Dosage während Versuch verändert)	15 Tage	Cabernet S., Merlot	2 Untersuchungen zur Langzeitwirkung	Farbe, Phenolindex
Rivero-Perez et al. (2008)		— Versuchswine aus der Studie von Perez-Magarino et al. (2007) —				Antioxidative Kapazität, Oxidativer Stress
Hernandez-Orte et al. (2009)	nach Presse/ vor BSA	a) 60 ml/L/Monat	15 Tage	Cabernet S., Tempranillo	keine Untersuchungen zur Langzeitwirkung	Aromastoffe (GC-FID, GC-MS)

Fortsetzung Tabelle 2.15: Versuchsdesigns in (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung

Quelle	Mikrooxygenierung			Versuchsdesign		
	Zeitpunkt	Sauerstoffdosage	Dauer	Rebsorte(n)	WDH	Bemerkungen
Perez-Magarino et al. (2009)	nach Presse/ vor BSA	a) 50 ml/L/Monat (Dosage während Versuch verändert)	17-20 Tage	Mencía, Tinta del País	2	Kombinationen mit Holz
Rudnitskaya et al. (2009)	nach BSA	a) 2 ml/L/Monat	unbekannt	Syrah	3	Kombinationen mit Holz; Vergleich der Jahrgänge 2004, 2005 und 2006
Cano-Lopez et al. (2010)	nach BSA	a) 3 ml/L/Monat	3 Monate	Monastrell	3	Kombinationen mit Holz
Del Alamo et al. (2010)	nach BSA	a) Kontinuierliche O ₂ -Dosage bis max. 20 µg/L gel. Sauerstoff	195 Tage	Tinta del País	2	ausschließlich mit Holz kombiniert (keine Kontrolle)
Gonzalez-del Pozo et al. (2010)	vor/nach BSA	a) 90→10→2 mg/L/Monat	3 Tage, 17 Tage, 3 Monate	Cabernet S.	2	Acetaldehyd, Gesamtphenole, Farbe, Anthocyane (HPLC-DAD)
Nguyen et al. (2010)	vor/während BSA	a) 5 mg/L/Monat b) 20 mg/L/Monat	112 Tage	Cabernet S.	3	O ₂ -Dosage vor und während des BSA im Pilotmaßstab
						Farbe, 3-Mercaptohexanol, sulfidische Fehlaromen (HS-SPME-GC-MS)

Untersuchte analytische Parameter

In den unter Kapitel 2.5.8.3 aufgeführten Studien wurden in erster Linie phenolische Parameter und die Farbeigenschaften mikrooxygenerter Rotweine untersucht (Tabelle 2.15). Die Wahl dieser Charakteristika ist naheliegend, da Sauerstoff-induzierte Veränderungen vor allem die Substanzklasse der phenolischen Verbindungen betreffen, zu welcher die Stoffe gehören, die für die Farbgebung und die Adstringenz der Weine verantwortlich sind (siehe Kapitel 2.1 und 2.4). Neben der Erfassung der phänotypischen Farbeigenschaften beschäftigten sich viele Forschergruppen auch mit der weiterführenden Charakterisierung der farbgebenden Anthocyanaddukte und anderer Pigmentklassen. So zeigen die meisten der in Tabelle 2.16 zusammengefassten Ergebnisse, dass mit einer Farbintensivierung infolge der Mikrooxygenierung auch eine Zunahme der polymeren Pigmente einhergeht. Unter den Reaktionen, die für die Entstehung der polymeren Pigmente verantwortlich sind, wurde in den Studien zur Mikrooxygenierung vor allem die Bildung Methylemethin-verbrückter Anthocyanaddukte näher beleuchtet (ATANASOVA et al., 2002a; CANO-LOPEZ et al., 2006; CANO-LOPEZ et al., 2008), da diese Verbindungen in Verdacht stehen, infolge der Zufuhr von Sauerstoff zu entstehen (TIMBERLAKE und BRIDLE, 1976; ES-SAFI et al., 1999b; ATANASOVA et al., 2002b).

Im Unterschied zur Bildung polymerer Pigmente auf Kosten von monomeren Anthocyanen – ein Sachverhalt, der im Rahmen der meisten Arbeiten nachgewiesen wurde – konnte der Einfluss des Sauerstoffs auf die Bildung von Pyranoanthocyanen bislang nicht eindeutig aufgeklärt werden. Sowohl DEL CARMEN LLAUDY et al. (2006) als auch PEREZ-MAGARINO et al. (2007) fanden keine veränderten Pyranoanthocyanengehalte nach einer Mikrooxygenierung. Dem gegenüber stehen die Aussagen von CANO-LOPEZ et al. (2006), CANO-LOPEZ et al. (2008) und DE BEER et al. (2008), die deutlich höhere Konzentrationen dieser Verbindungen infolge der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr nachweisen konnten. Aufgrund dieser gegensätzlichen Aussagen führen CANO-LOPEZ et al. (2008) an, dass Pyranoanthocyane nur die Intermediate eines komplexen Sauerstoff-induzierten Reaktionsprozesses darstellen und weiteren Veränderungen unterliegen.

Tab. 2.16: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aus (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung.

Quelle	Farbe	Pigmente	Phenole/Tannine
CASTELLARI et al. (2000)	Farbintensität ↑	Polymere Pigmente ↑	Flavan-3-ole ↓ Resveratrol ↓
ATANASOVA et al. (2002a)	Farbintensität ↑ Farbstabilität ↑	Anthocyane ↓ Polymere Pigmente ↑ F-A-Addukte → F-et-A-Addukte ↑	Polymerisationsgrad ↑
DU TOIT et al. (2006b)	Farbintensität ↑ Farbstabilität ↑	Polymere Pigmente ↑ Anthocyane ↓	Gesamtphenole ↓
DEL CARMEN LLAUDY et al. (2006)	Farbintensität ↓ Farbstabilität ↑ Gelbton ↑	Polymere Pigmente ↑ Anthocyane ↓ Pyranoanthocyane →	Polymerisationsgrad ↑ Adstringenz ↓
CANO-LOPEZ et al. (2006)	Farbintensität ↑ Farbstabilität ↑	Polymere Pigmente ↑ Anthocyane ↓ Pyranoanthocyane ↑ F-et-A-Addukte ↑	
PEREZ-MAGARINO et al. (2007)	Farbintensität ↑ Farbstabilität ↑ Orangeton ↑	Polymere Pigmente ↑ Anthocyane ↓ Pyranoanthocyane →	Gesamtphenole ↓
SARTINI et al. (2007)	Farbintensität → Farbstabilität ↑ Orangeton ↑	Polymere Pigmente ↑ Anthocyane ↓	Gesamtphenole ↓ Flavonole ↓

Fortsetzung Tab. 2.16: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aus (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung.

Quelle	Farbe	Pigmente	Phenole/Tannine
CANO-LOPEZ et al. (2008)	Farbintensität ↑ Farbstabilität ↑ Farbton →	Anthocyane ↓ Pyranoanthocyane ↑ F-et-A-Addukte ↑	Gesamtphenole → Polymerisationsgrad ↑
DE BEER et al. (2008)	L* (Helligkeit) ↓ a* (Rotwert) ↓ b* (Gelbwert) ↑	Polymere Pigmente ↑ Pyranoanthocyane ↑	Gesamtphenole → Flavan-3-ole ↓ Flavonole ↓ Adstringenz →
RAYNE et al. (2008)	Farbintensität ↑ Farbstabilität ↑		Phenolindex →

Ogleich der Einfluss des Sauerstoffs auf die polyphenolischen Inhaltsstoffe verhältnismäßig detailliert untersucht wurde und ein Konsens unter den Arbeitsgruppen darüber herrscht, dass der Polymerisationsgrad von Proanthocyanidinen infolge der Mikrooxygenierung zunimmt, sind die Ausführungen zur Veränderungen der Adstringenz durch die Mikrooxygenierung sehr limitiert und widersprüchlich. Im Gegensatz zu DEL CARMEN LLAUDY et al. (2006), die eine Sauerstoff-induzierte Abnahme der Adstringenz diagnostizierten, zeigen DE BEER et al. (2008), dass die Adstringenz eines Pinotage Weines infolge unterschiedlicher Mikrooxygenierungsregime unbeeinflusst blieb. Unter Berücksichtigung der Komplexität des Themas Adstringenz (siehe Kapitel 2.4.2) ist naheliegend, dass die Forschergruppen sehr zurückhaltend mit konkreten Aussagen zur Adstringenz umgehen.

Studien zum Einfluss der Mikrooxygenierung auf die Aromastoffe der Weine wurden bisher nur in sehr geringem Umfang publiziert, so dass viele der propagierten Ziele (siehe Kapitel 2.5.6) bisher unbestätigt blieben. Weder HERNANDEZ-ORTE et al. (2009) noch ORTEGA-HERAS et al. (2008) konnten Veränderungen in der Fruchtaromatik oder einen Rückgang sulfidischer Fehlgerüche infolge einer Mikrooxygenierung nachweisen. Stattdessen zeigten ORTEGA-HERAS et al. (2008), dass die Sauerstoffzufuhr vor dem BSA zu einer verstärkten Bildung von unerwünschten Fuselalkoholen und Fettsäuren führte. Im Unterschied dazu konnte in einer kürzlich publizierten Arbeit die propagierte Entfernung sulfidischer Aromen bestätigt werden, wobei der beobachtete Rückgang des Methanthiols nicht mit einer Zunahme des Dimethyldisulfids oder des Dimethylsulfids einherging und somit die Frage nach dem zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus nicht geklärt werden konnte (NGUYEN et al., 2010).

Ähnlich wie bei den Aromastoffen gibt es nur wenige Veröffentlichungen über die sensorischen Profile mikrooxygenierter Rotweine. DEL CARMEN LLAUDY et al. (2006) zeigen neben einer abnehmenden Farbintensität und einer verminderten Adstringenz, dass bei mikrooxygenierten Weinen die Zunahme in den Attributen Kaffee, Würzig und Getoastet bei einer anschließenden Barriquelagerung stärker ausgeprägt war. Weitaus umfassendere Ergebnisse liefern GONZALEZ-SANJOSE et al. (2008), die deutlich machen, dass die Mikrooxygenierung vor dem BSA farbintensivere und fruchtigere Weine mit reiferer Tanninstruktur hervorbringt. Im Gegensatz dazu zeigen DE BEER et al. (2008) eine Abnahme der Fruchtaromatik infolge der Mikrooxygenierung nach dem BSA, woraus die Autoren schlussfolgern, dass beim späten Einsatz einer Mikrooxygenierung die korrekte Sauerstoffdosage einen entscheidenden Parameter darstellt.

Einfluss oenologischer Parameter

Die systematische Versuchsplanung in einem bioverfahrenstechnischen Prozess ist wegen der Vielzahl von variablen Einflussgrößen von großer Bedeutung (MONTGOMERY, 2000). Aufgrund der hohen Varianz, die bestimmte Prozessparameter in einem Lebensmittelherstellungsverfahren mit

sich bringen, ist es für die Erstellung von Versuchsplänen daher essentiell, die Variation unterschiedlicher Prozessparameter so zu koordinieren, dass der etwaige Einfluss einer Variable mit statistischer Sicherheit berechnet werden kann. In vielen Studien zur Mikrooxygenierung wird das Verfahren der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr in einen umfassenderen Kontext der Rotweinoenologie gesetzt. So verwenden die meisten spanischen Arbeitsgruppen in ihren Versuchen die Mikrooxygenierung nicht als alleinige Versuchsvariable, sondern kombinieren diese mit anderen Maßnahmen, die typischerweise während der Rotweinreifung ergriffen werden (siehe Kapitel 2.5.8.3). Dementsprechend gelang es in vielen Studien trotz der Praxisnähe und -relevanz der Versuche nicht, die gewonnenen Erkenntnisse auf konkrete Versuchsparameter zurückzuführen.

Zur Ermittlung oenologischer Einflüsse während der Mikrooxygenierung setzten TAO et al. (2007) und CANO-LOPEZ et al. (2008) auf experimentelle Designs, in denen die Mikrooxygenierung mit einer über alle Versuche simultan eingesetzten Sauerstoffdosage als konstanter Faktor und verschiedene oenologische Parameter als variable Größen eingesetzt wurden. TAO et al. (2007) untersuchten den Einfluss des SO_2 -Gehalts während der Mikrooxygenierung eines Merlots und zeigen, dass die Bildungsgeschwindigkeit von polymeren Pigmenten mit steigenden SO_2 -Gaben vor der Mikrooxygenierung abnimmt. Gleichzeitig machten TAO et al. (2007) deutlich, dass die Konzentrationen an freier und gesamter SO_2 infolge des Sauerstoffeintrags abgebaut wird und die Ausgangsbedingungen des Weines nach einer bestimmten Mikrooxygenierungsdauer wiederhergestellt werden.

Ebenfalls mit einer über alle Versuche konstant angewandten Sauerstoffzufuhr führten CANO-LOPEZ et al. (2008) die Mikrooxygenierung bei drei Monastrell Weinen durch, die sich in ihrem Phenolprofil unterschieden. Obgleich alle drei Weine infolge der Mikrooxygenierung an Farbintensität und -stabilität zulegen konnten, zeigte der Wein mit der niedrigsten Anthocyankonzentration die geringsten Veränderungen. Gleichzeitig beobachteten CANO-LOPEZ et al. (2008) die stärkste Bildung von Anthocyanaddukten und polymeren Pigmenten in dem Wein, der vor den Mikrooxygenierungsversuchen den höchsten Anthocyangehalt aufwies. Im Unterschied zu den Anthocyanen konnten die Autoren weder Sauerstoff-induzierte Veränderungen der Tannine noch anderer nicht-anthocyanogener Phenole nachweisen. Dementsprechend propagieren CANO-LOPEZ et al. (2008) den Anthocyangehalt als alleinigen Erfolgsparameter bei einer Mikrooxygenierung. Bei einer Gegenüberstellung der Erkenntnisse von CANO-LOPEZ et al. (2008) mit den von VINOVAION (2010) veröffentlichten Empfehlungen (siehe Kapitel 2.5.7.1) fällt jedoch auf, dass der Erfolg einer Mikrooxygenierung sowohl vom Anthocyan- als auch vom Tanningehalt des Weines abhängt. Da diese These in Einklang mit den Phenol-chemischen Grundlagen (siehe Kapitel 2.3.3.3) steht, sollten die von CANO-LOPEZ et al. (2008) veröffentlichten Ergebnisse nur unter Vorbehalt interpretiert werden.

Propagierte analytische Kontrollparameter

Durch maßgebliche Innovationen im Bereich der Sauerstoffmessung bietet sich die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs während der Mikrooxygenierung als ein sinnvoller Kontrollparameter an (DEVATINE et al. 2007). Sowohl NEVARES und DEL ALAMO (2008) als auch LAURIE et al. (2008) konnten zeigen, dass die Sauerstoffverläufe bei verschiedenen Mikrooxygenierungsregimen sehr unterschiedlich ausfielen, wodurch sich dieser Parameter als ausreichend differenzierungsfähig erwies, um ihn als Kontrollparameter einsetzen zu können. Da die Studien zur kontinuierlichen Aufzeichnung von Sauerstoffgehalten jedoch erst vor kurzem Einzug in die wissenschaftliche Forschung gehalten haben, stellt die Interpretation der Werte bislang eine große Herausforderung dar (Du TOIT 2007b).

Obgleich mit analytischen Herausforderungen verbunden, schlagen CARLTON et al. (2007) Acetaldehyd als Verbindung vor, die während der Mikrooxygenierung als Kontrollgröße erfasst werden kann. Anhand von Verlaufsmessungen stellten die Autoren fest, dass die Acetaldehydgehalte zunächst über einen gewissen Zeitraum auf konstantem Niveau blieben und

danach mit einer Rate von ca. 1 mg Acetaldehyd/L/Tag anstiegen. Dieses Verlaufscharakteristikum steht den Autoren zufolge in unmittelbarem Zusammenhang mit der Kinetik phenolischer Polymerisationsreaktionen. CARLTON et al. (2007) mutmaßen, dass der infolge der Fenton-Reaktion gebildete Acetaldehyd nur umgesetzt werden kann solange die Edukte der Polymerisationsreaktionen (Anthocyane und Flavan-3-ole) in ausreichenden Konzentrationen vorliegen. Die Akkumulation des Acetaldehyds bezeichneten CARLTON et al. (2007) als Abbruchkriterium der Mikrooxygenierung, da das Überschreiten der Wahrnehmungsschwelle von Acetaldehyd (40 bis 100 mg/L) einen unmittelbaren qualitätsmindernden Einfluss habe.

3 Material und Methoden

3.1 Traubenmaterial

Mit Spätburgunder, Dornfelder, Cabernet Sauvignon und Lemberger wurden für die Pilotversuche drei Rebsorten ausgewählt, die aufgrund ihrer genetisch determinierten Ausstattung stark in ihren Gerbstoff- und Anthocyangehalten variieren (Tabelle 3.1). Gleichzeitig wurde darauf geachtet, dass die Rebsorten sowohl nationale (Dornfelder, Spätburgunder und Lemberger) als auch internationale Bedeutung (Spätburgunder, Cabernet Sauvignon) haben.

Tab. 3.1: Durchschnittliche Gerbstoff- und Anthocyangehalte in den Beeren verschiedener Rebsorten (Angaben in g/kg Frischegewicht).

	Cabernet Sauvignon	Spätburgunder	Dornfelder
Gerbstoffe	1,3-2,5 ^a	1,1-2,0 ^{b,c}	0,7-1,5 ^c
Anthocyane	1,0-1,8 ^a	0,5-1,0 ^{a,d}	> 3,0 ^d

^a aus VIVAS (2007). ^b aus HOLLMAN und ARTS (2000). ^c aus HILLEBRAND et al. (1998). ^d aus WENZEL et al. (1987).

Die Flächen, von denen die Versuchstrauben der Rebsorten Spätburgunder, Dornfelder und Cabernet Sauvignon der Rebsorten stammten, gehören zur Großlage Gimmeldinger Meerspinne und wurden in den Versuchsjahren 2006 bis 2009 vom Staatsweingut Neustadt bewirtschaftet. In den Anlagen fanden über den Zeitraum der Versuche keine speziellen weinbaulichen oder phytosanitären Behandlungen statt. Für die über verschiedene Jahrgänge durchgeführten Versuche wurde Traubenmaterial verwendet, das aus gleichen Parzellen stammte. Zusätzlich zu den in der Pfalz angebauten Trauben wurden Versuche mit den Rebsorten Spätburgunder und Lemberger durchgeführt, die von einer badischen und einer württembergischen Genossenschaft bezogen wurden. Alle Rebsorten und Jahrgänge, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, sind in Tabelle 3.2 unter Angabe der Traubenherkunft und des Lesedatum zusammengefasst.

Im Vorfeld der Traubenlese wurde darauf geachtet, dass der Anteil *Botrytis cinerea* infizierter Trauben in den Versuchschargen < 10% war. Die Lese der Versuchschargen, die je Rebsorte rund 3 000 kg betrugen, erfolgte mit Ausnahme des Spätburgunders und des Cabernet Sauvignons aus der Pfalz, die von Hand gelesen wurden, mit dem Vollemter.

Tab. 3.2: Lesetermine und Herkunftsangaben zu den Versuchstrauben.

Rebsorte	Jahrgang	Herkunft ^a	Lesedatum
Spätburgunder	2006	Pfalz	06. Oktober
	2007	Pfalz	09. Oktober
	2007	Baden	08. Oktober
	2009	Pfalz	02. Oktober
Dornfelder	2006	Pfalz	28. September
	2007	Pfalz	24. September
Cabernet Sauvignon	2006	Pfalz	17. Oktober
	2007	Pfalz	22. Oktober
Lemberger	2007	Württemberg	10. Oktober

^a Das Traubenmaterial mit der Herkunftsbezeichnung Pfalz stammte von der Großlage Gimmeldinger Meerspinne und wurde für die jeweiligen Rebsorten jahrgangsübergreifend von derselben Parzelle bezogen.

Je nach Lesetechnik wurden die Trauben mittels 300 kg Bütten oder einem Maischewagen zum Technikum des Dienstleistungszentrums Ländlicher Raum Rheinpfalz transportiert. Die Traubenannahme und die Maischeerhitzung des badischen Spätburgunders und des württembergischen Lembergers erfolgte in den Kelterhäusern der Winzer-genossenschaft Waldulm bzw. in der Württembergischen Weingärtner Zentralgenossenschaft (siehe Kapitel 3.2.1.2).

3.2 Weinbereitung und Ausbau

Analog zu den weinbaulichen Maßnahmen und den Bedingungen während der Traubenlese erfolgte die Weinbereitung und Ausbau der Jungweine nach standardisierten Gesichtspunkten, die in folgenden Kapiteln näher erläutert werden. Zusätzlich zum regulären Vinifizierungsprotokoll, das eine rebsorten- und jahrgangsspezifische Vergleichbarkeit der Ergebnisse erlaubte, wurden wichtige oenologische Verfahrensschritte variiert, um deren Einfluss im Rahmen der Versuche zur Mikrooxygenierung zu untersuchen (Tabelle 3.3).

Tab. 3.3: Abweichungen im regulären Vinifizierungsprotokoll.

Standardvinifizierung	Oenologische Varianten
Maischegärung	Maischeerhitzung
Reifung in Edelstahltanks	Reifung in Barriquefässern oder HDPE-Reifetanks
Schwefelung vor der Abfüllung	Zusätzliche Schwefelung nach dem BSA

3.2.1 Maischebehandlung vor der alkoholischen Gärung

Unmittelbar nach der Traubenannahme wurde das Lesegut auf wichtige Reifeparameter analysiert (siehe Kapitel 4.3.1 und 4.4.1) und anschließend mit 87 mg/L Kaliumhydrogensulfit (entspricht 50 mg/L SO₂) behandelt, um die mikrobiologische Sicherheit der Versuchschargen zu garantieren. Die weitere Verarbeitung des Leseguts erfolgte ohne Standzeiten binnen einer Stunde nach Traubenannahme. Die wichtigen Reifeparameter der untersuchten Rebsorten sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tab. 3.4: Reifeparameter der untersuchten Rebsorten.

Reifeparameter	Dornfelder		Spätburgunder				Cabernet S.		Lemb.
	2006	2007	2006	2007	2007	2009	2006	2007	2007
	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Baden	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Württ.
Mostgewicht (°Oe)	82	75	102	106	94	103	89	94	88
Gesamtsäure (g/L)	7,0	6,7	8,5	8,6	7,1	7,8	6,4	7,6	8,0
Flüchtige Säure(g/L)	0,16	0,08	0,13	0,06	0,28	0,08	0,31	0,24	0,04
Äpfelsäure (g/L)	4,7	4,4	4,0	6,2	6,9	4,5	5,2	6,1	5,1
pH-Wert	3,4	3,4	3,1	3,4	3,5	3,3	3,4	3,6	3,6
Gluconsäure (g/L)	0	0	0	0	0	0	0,2	0,4	0
Stickstoff (mg/L)	232	218	385	392	553	261	271	402	377
AE ^a (%)	74	76	65	54	n.a. ^a	n.a. ^a	69	63	n.a. ^a
PR ^a (%)	16	9	42	18	n.a. ^a	n.a. ^a	14	2	n.a. ^a

^a Abkürzungen: AE: Extrahierbarkeit der Anthocyane; PR: Phenolische Reife; n.a.: nicht analysiert.

Maßnahmen vor der Maischegärung

Das aus der Pfalz stammende Traubenmaterial wurde nach dem Transport ins Technikum des Dienstleistungszentrums Ländlicher Raum Rheinpfalz wie oben beschrieben geschwefelt, entrappt und mittels einer Exzentrerschneckenpumpe in eine offene, halbzyindrische Wanne gepumpt. Um ein einheitliches Saft-Schalen-Verhältnis der Maischen zu gewährleisten, wurden die Versuchschargen, bestehend aus rund 3 000 kg Traubenmaterial je Rebsorte und Jahrgang, mit Hilfe eines in der Wanne integrierten Spindelrührwerks 30 Minuten homogenisiert. Anschließend erfolgte die Aufteilung der jeweiligen Versuchschargen in zwölf baugleiche Rotweinfermenter, die mit je 220 L Maische befüllt wurden (siehe Kapitel 3.2.2.1).

Maischeerhitzung

Zusätzlich zu den Trauben aus der Pfalz, bei denen ausschließlich die klassische Maischegärung erfolgte, wurden die Spätburgunder und Lemberger Maischen der badischen und württembergischen Genossenschaftsbetriebe maischeerhitzt und anschließend vom Trester abgetrennt. Die Maischeerhitzung fand in industriellen Maßstäben in der Winzergenossenschaft Waldulm bzw. der Württembergischen Weingärtner Zentralgenossenschaft statt. Bei den badischen Spätburgunder Trauben erfolgte die Erhitzung mit Hilfe eines Röhrenwärmetauschers auf eine Maximaltemperatur von 85 °C. Nach dreiminütiger Heißhaltezeit wurde die Maische auf 45 °C zurückgekühlt und mit dem Multienzympräparat Trenolin Thermo DF (Erbslöh, Geisenheim) behandelt. Nach einer Standzeit von 12 Stunden in der Tankpresse erfolgte die Feststofftrennung unter Anwendung eines Standardpressprogramms für Rotweine. Die Lemberger Maische aus der Württembergischen Weingärtner Zentralgenossenschaft wurde anhand eines Röhrenwärmetauschers auf eine Maximaltemperatur von 84 °C erhitzt und unmittelbar nach sechs Minuten Heißhaltezeit abdekantiert. Der erhaltene Rotmost wurde im Gegenstromwärmetauscher auf 20 °C zurückgekühlt und anschließend mit einem Separator auf Trübungswerte < 20 NTU geklärt.

Die jeweils 2 000 L maischeerhitzten Rotmoste wurden von der Winzergenossenschaft Waldulm und von der Württembergischen Weingärtner Zentralgenossenschaft am 09.10.2007 bzw. am 11.10.2007 zur Verfügung gestellt und mittels Kunststoffcontainer ans Technikum des Dienstleistungszentrums Ländlicher Raum Rheinpfalz transportiert.

3.2.2 Alkoholische Gärung

Sowohl die Maischen der drei Rebsorten Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon als auch die Rotmoste der Rebsorten Spätburgunder und Lemberger wurden mit Saccharose auf einen potentiellen Alkoholgehalt von 105 g/L angereichert und mit der Reinzuchtheife Lalvin BM4x4 (Lallemend, Rexdale, Kanada) inokuliert. Nach Zugabe der Saccharose und 200 mg/L des rehydrierten Hefepräparats erfolgte eine kräftige Durchmischung der Maischen mit einem Handstößel. Auf den Einsatz von Hefenährstoffen wurde generell verzichtet.

Maischegärung

Für die Maischegärung und die dazu parallel stattfindende Makrooxygenierung (siehe Kapitel 3.4.1) standen zwölf bauidentische Rotweinfermenter mit einem Nominalvolumen von jeweils 310 L zur Verfügung. Die zylindrischen Flachbodentanks waren vollständig aus V4A-Stahl gefertigt und maßen 550 mm im Durchmesser sowie 1 300 mm in der Höhe. Die Temperatursteuerung erfolgte über Dreipunktschrittregler, die an jedem Fermenter angebracht waren und den Zufluss von Warm- bzw. Kaltwasser über Magnetventile regulierten. Das Heiz- und Kühlwasser wurde über Pillow Plates geführt, die die Mantelflächen der Tanks radial vollständig und axial zu drei Vierteln bedeckten.

Die Gärbehälter waren mit Deckeln aus V4A-Stahl sowie mit vertikal verschiebbaren Tauchelementen ausgestattet, die ein pneumatisch gesteuertes Unterstoßen des Tresterhutes

während der Maischegärung erlaubten. Die Tauchelemente, die mit jeweils zwei gegenläufig abgeschrägten Schaufeln auf die aufschwimmenden Feststoffbestandteile der Maische drückten, waren radial frei drehbar und garantierten somit das vollständige Umwälzen der Maischen. Die Abdichtung der pneumatisch genutzten Räume gegenüber den Innenräumen der Rotweinfermenter erfolgte mit jeweils zwei keramischen Gleitringdichtungen, die im Zentrum der Deckel angebracht waren.

Im Anschluss an das Befüllen der Fermenter (220 L Maische pro Gärbehälter) wurden die Deckel mit Hilfe von Silikondichtungen auf die Fermenter verschraubt und mit Gärkappen ausgestattet. Die Temperatur wurde während der Gärung auf 28 °C reguliert. Nach Erreichen eines Restzuckergehaltes von 2 g/L erfolgte eine schrittweise Kühlung der Chargen auf 20 °C innerhalb von 48 Stunden. Inklusive der Hauptgärung, die je nach Charge zwischen sechs und sieben Tagen variierte, betrug die Gesamtmazurationszeit der Maischen 20 Tage. Während der Hauptgärung fand das pneumatische Unterstoßen der Tresterhüte stündlich, während der Nachmazeration im vierstündigen Rhythmus statt.

Mostgärung

Die Moste der maischeerhitzten Rebsorten Spätburgunder und Lemberger wurden in jeweils acht baugleichen 100 L Edelstahl tanks vergoren, die in Kapitel 3.2.4.1 näher beschrieben sind. Aufgrund der Vergleichbarkeit zu den maischevergorenen Varianten (siehe Kapitel 3.2.2.1) fand der Abstich der Weine nach 20 Tagen statt. Die Temperatur wurde während der Hauptgärung auf eine für die Vergärung von maischeerhitzten Rotmosten übliche Temperatur von 20 °C reguliert. Nachdem ein Restzuckergehalt von 2 g/L erreicht wurde erfolgte eine Temperierung der Weine auf 18 °C.

3.2.3 Biologischer Säureabbau

Nach Abschluss der 20tägigen Gär- und Mazurationszeit, in welcher die Versuche zur Makrooxygenierung durchgeführt wurden (siehe Kapitel 3.4.1), erfolgte die Egalisierung der vergorenen Maischen über alle Versuchswiederholungen je Variante. Mit Hilfe einer 600 L Tankpresse wurden die Maischen anschließend abgepresst. Die maischeerhitzten Jungweine wurden von der Hefe abgestochen und ebenfalls nach Versuchswiederholungen egalisiert. Die Versuchschargen, die nach der Egalisierung je Variante zwischen 650 und 700 L umfassten, wurden in 700 L Edelstahl tanks gelagert und mit dem *Oenococcus oenos* Präparat Uvaferm Alpha (Lallemand, Rexdale, Kanada) inokuliert, um den BSA einzuleiten. Die in den Tanks entstehenden Kopfraumvolumina, die je nach Versuchsscharge zwischen 0 und 50 L betrugen, wurden unmittelbar nach der Befüllung mit Stickstoff gespült. Um sicherzustellen, dass die Lagerung unter Ausschluss von atmosphärischem Sauerstoff erfolgte, wurde die Kopfraumspülung zweimal wöchentlich wiederholt. Nach Abschluss des BSA (Äpfelsäuregehalte $\leq 0,5$ g/L) erfolgten der Abstich und die Verteilung der Versuchschargen auf 100 L Edelstahl tanks sowie auf die Barriquefässer und die HDPE-Reifetanks (siehe Kapitel 3.2.4).

3.2.4 Ausbau der Jungweine

Unabhängig von der Rebsorte und der untersuchten Sauerstoffdosage wurden alle Versuchsweine in 100 L Edelstahl tanks (siehe Kapitel 3.2.4.1) gelagert und mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen mikrooxygeniert (siehe Kapitel 3.4.2). Parallel dazu erfolgte der Ausbau der maischeerhitzten Weine in Barriquefässern und in HDPE-Reifetanks (siehe Kapitel 3.2.4.2).

Edelstahltanks

Die im Anschluss an den BSA stattfindenden Untersuchungen zum Einfluss der Mikrooxygenierung (siehe Kapitel 3.4.2 und 3.4.3) wurden in baugleichen 100 L Edelstahltanks durchgeführt, die mit einer Bauhöhe von 3200 mm gewährleisteten, dass sich der zugeführte Sauerstoff vollständig lösen konnte. Vor der Befüllung der Tanks, die vom Tankboden aus durchgeführt wurde, erfolgte für jeden Tank eine Spülung mit rund 300 L Stickstoff, um den Sauerstoffgehalt in den Tanks zu senken. Die Kopfraumvolumina, die nach der Befüllung in allen Tanks < 1 L maßen, wurden mit Stickstoff gespült. Die Weine wurden während der Lagerdauer von drei Monaten mittels integrierter Edelstahlröhren auf 16 °C temperiert.

Lagerung in Barriquefässern und HDPE-Reifetanks

Die Jungweine der maischeerhitzten Rebsorten Spätburgunder und Lemberger wurden parallel zu den in den Edelstahltanks stattfindenden Mikrooxygenierungsversuchen in mehrfach benutzten Barriquefässern sowie in 200 L HDPE-Reifetanks (Liquosystems, Kirchheim/Neckar) ausgebaut. Die eingesetzten Reifetanks bestehen aus lebensmittelechtem High Density Polyethylen (HDPE) und weisen laut Hersteller ähnliche Sauerstoffdiffusionsraten wie Barriquefässer aus dritter oder vierter Belegung auf (siehe Kapitel 2.2.1.5). Weiterhin gibt der Hersteller an, dass anders als bei Barriquefässern keine Verblockung mit Weinsedimenten erfolgt, so dass der Eintrag des Sauerstoffs über mehrere Jahre hinweg konstant bleibt (FLECKNOE-BROWN, 2005).

Die Barriquefässer, die im Vorfeld der Versuche bereits über etwa ein Jahr mit unterschiedlichen Rotweinen belegt waren, wurden vor der Benutzung mit Hilfe eines Hochdruckreinigers weitgehend von Sedimenten befreit. Um etwaige Verderber unschädlich zu machen, wurden die Fässer vor ihrem Einsatz mit einer wässrigen SO₂-Lösung (5%) behandelt und anschließend mit Wasser gespült. Sowohl die Barriquefasslagerung als auch die Lagerung in den HDPE-Reifetanks erfolgte in einem Thermokonstantraum bei 16 °C. Die Weine wurden zeitgleich zur dreimonatigen Mikrooxygenierung in jeweils zweifacher Wiederholung gelagert.

3.2.5 Abfüllung

Nach Beendigung der dreimonatigen Lagerdauer, in der die Versuche zur Mikrooxygenierung durchgeführt wurden (siehe Kapitel 3.4.2 und 3.4.3), fand die Schwefelung der Weine mit 80 mg/L SO₂ durch Zugabe einer wässrigen SO₂-Lösung (5%) statt. Nach einigen Tagen, in denen die Versuchschargen unter reduktiven Bedingungen gelagert wurden, wurde der Gehalt an freier SO₂ kontrolliert und gegebenenfalls auf eine Konzentration von 30 mg/L freie SO₂ nachjustiert. Im Vorfeld der Abfüllung wurden die 0,75 L Flaschen mit Heißwasser gereinigt und mit kaltem Wasser nachgespült. Die Abfüllung erfolgte mit Hilfe eines halbautomatischen, zweistelligen Seitz-Fjord Tischfüllers, der mit 200 mm Füllrohren ausgestattet war. Die Füllhöhe wurde durch Rückluftanschnitt an den Füllrohren bei allen Flaschen identisch eingestellt. Nach der Abfüllung wurden die Flaschen mit einem Naturkorken verschlossen und horizontal bei 15 °C gelagert.

3.3 Technik der Sauerstoffzufuhr

Der Sauerstoffeintrag erfolgte unabhängig von der Sauerstoffzehrung im Wein über eine mit Drucksensoren ausgerüstete Steuereinheit (siehe Kapitel 2.5.2), die an eine Sauerstoffflasche angeschlossen wurde. Der verwendete Sauerstoff (BIOGON O E948, Linde Gas, Pullach) entsprach mit 99,9% Reinheit den rechtlichen Ansprüchen (siehe Kapitel 2.5.3). Der applizierte Gasdruck wurde in Abhängigkeit der von den Drucksensoren ermittelten Restriktion von der Steuereinheit so reguliert, dass die eingestellte Sauerstoffdosage über die Fritte in die gärende Maische bzw. in den Rotwein strömen und sich beim Aufsteigen der Sauerstoffblasen komplett lösen konnte. Die einströmende Sauerstoffmenge wurde dann über die allgemeine Gasgleichung

errechnet, indem die Druckdifferenz zwischen dem in der Steuereinheit integrierten Druckminderer und dem hydrostatischen Druck im Tank bestimmt wurde. Die exakte Sauerstoffdosage erfolgte letztlich über Ventile, die je nach gemessener Druckdifferenz nach bestimmten Zeitintervallen öffneten und einen Druckausgleich erlaubten. Für die durchgeführten Untersuchungen zur Makro- und Mikrooxygenierung standen eine Steuereinheit Parsec SAEn 4000 (Thonhauser, Perchtoldsdorf, Österreich) mit zehn Dosierausgängen sowie zwei Steuereinheiten mit der Bezeichnung Modul MOX (IT-Service Licht, Berlin) mit neun bzw. 16 Dosierausgängen zur Verfügung, die nach dem oben beschriebenen Prinzip funktionieren.

Als Schnittstelle zwischen Wein und Sauerstoff wurden unterschiedliche Keramikfritten, die verbunden mit 1 mm i.d. Polyurethan-Schlauchleitungen (Rala GmbH, Ludwigshafen) über PVC-Behälterdurchführungen mit Klemmringverschraubung (RS Components, Mörfelden-Walldorf) von oben in die Tanks eingeführt wurden, eingesetzt. Die Positionierung der Keramikfritten erfolgte bei allen Tanks 50 mm über dem Tankboden mit einer von der Tankwand gemessenen Entfernung von 100 mm (Abb. 3.1). Die Keramikfritten der Firma IT-Service Licht, bestehend aus einem hohlen Keramikzylinder, zwei Silikondichtungen und einem Edelstahlgehäuse, wurden für alle Versuche im Jahrgang 2006 eingesetzt. Der beschichtete Hohlzylinder wies eine Porengröße von $0,4\ \mu\text{m}$ auf und wurde mit Hilfe der Silikondichtungen im Edelstahlgehäuse verschraubt. In den folgenden Versuchsjahren wurden Keramikfritten der Firma Thonhauser verwendet, die aus einer 2 mm dicken Keramikscheibe mit 18 mm effektivem Durchmesser, einem zylindrischen Edelstahlgehäuse sowie einem Teflondichtring aufgebaut waren. Um eine möglichst kleine Blasenbildung zu realisieren, wiesen die Keramikscheiben eine Porengröße von $0,05\ \mu\text{m}$ auf.

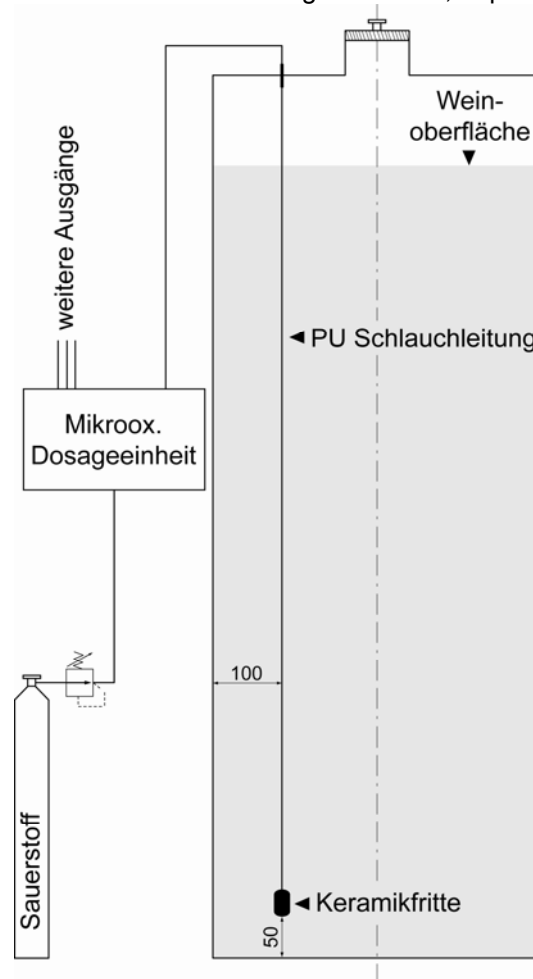


Abb. 3.1: Sauerstoffzufuhr über eine Dosageeinheit und eine Keramikfritte.

3.4 Protokoll der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr

Die in folgenden Kapiteln gemachten Angaben über die Zeiträume und die Dosagemengen des Sauerstoffs sind im Kontext mit dem in Kapitel 3.2 erläuterten Vinifizierungsprotokoll zu betrachten (Abb. 3.2). Die Sauerstoffzufuhr nach dem BSA wird als Mikrooxygenierung, der Sauerstoffeintrag während der in Kapitel 3.2.2 geschilderten alkoholischen Gärung als Makrooxygenierung bezeichnet.

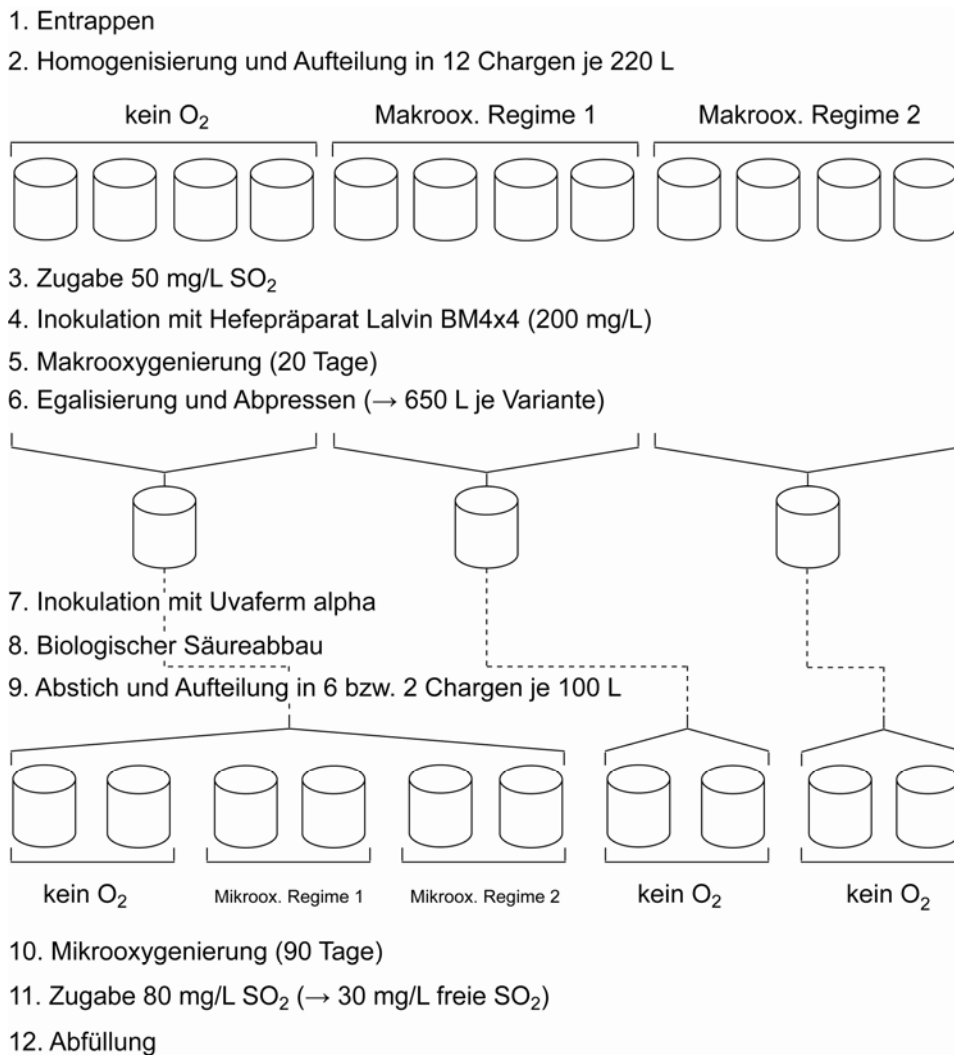


Abb. 3.2: Standardisierter Versuchsablauf.

Da die Höhe der Sauerstoffdosage bei den meisten der kommerziell erhältlichen Mikrooxygenierungsgeräte mit der Einheit mg O₂/L/Monat eingestellt wird, wurde diese in der vorliegenden Studie verwendet (1 mg O₂/L/Monat ≈ 0,7 ml O₂/L/Monat ≈ 1,008 µmol O₂/L/Tag). Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurden die Versuchsweine ungeachtet der Variation des Sauerstoffeintrags in baugleichen Behältern und unter simultanen Bedingungen ausgebaut. Während der Vinifizierung wurde darauf geachtet, dass die Weine möglichst wenig Kontakt mit atmosphärischem Sauerstoff hatten, so dass der Einfluss des kontinuierlich dosierten Sauerstoffs auf die Weine der verschiedenen Rebsorten und Jahrgänge deutlich wurde.

3.4.1 Makrooxygenierung

Die Makrooxygenierung der Maischen und der maischeerhitzten Moste begann unmittelbar nach der Inokulation mit dem Hefepräparat und wurde über einen Zeitraum von 20 Tagen unter den oben erläuterten Bedingungen durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.2). Tabelle 3.5 gibt einen Überblick über die applizierten Sauerstoffdosagen für die untersuchten Rebsorten aller Jahrgänge.

Tab. 3.5: Während der Makrooxygenierung applizierte Dosagen in mg O₂/L/Monat.

Variante	Dornfelder		Spätburgunder				Cabernet S.		Lemb.
	2006	2007	2006	2007	2007	2009	2006	2007	2007
	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Baden	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Württ.
Kontrolle	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Regime 1	20	100	20	20	20	20	20	100	20
Regime 2	100	300	100	100	-	100	100	300	-

Je Rebsorte und Jahrgang wurden jeweils zwei Regime der Makrooxygenierung untersucht. Da während der alkoholischen Gärung Versuchsvarianzen entstehen können, erfolgte eine statistische Absicherung mit Hilfe von vier Versuchswiederholungen. Zusätzlich zu den Varianten, die mit Sauerstoff behandelt wurden, erfolgte die Vergärung von Kontrollweinen der jeweiligen Rebsorte unter Ausschluss von Sauerstoff. Diese wurden ebenfalls in vierfacher Wiederholung unter identischen Bedingungen in baugleichen Fermentern vergoren. Insbesondere aufgrund der variierenden Anthocyan- und Tanninkonzentration der Rebsorten wurden im Versuchsjahr 2007 die Sauerstoffdosagen für die Rebsorten Dornfelder und Cabernet Sauvignon gesteigert.

3.4.2 Mikrooxygenierung

Die Mikrooxygenierung der Jungweine begann unmittelbar nach der Befüllung der Edelstahltanks und wurde unter den in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die während der Mikrooxygenierung applizierten Sauerstoffdosagen waren im Vergleich zur Makrooxygenierung deutlich geringer, wurden jedoch über einen längeren Zeitraum von drei Monaten appliziert (Tabelle 3.6). Die Jungweine, die gemäß den nachfolgenden Angaben mikrooxygeniert wurden, stammten aus den Kontrollchargen der Makrooxygenierungsversuche und wurden daher ausschließlich nach dem BSA mit Sauerstoff behandelt.

Tab. 3.6: Während der Mikrooxygenierung applizierte Dosagen in mg O₂/L/Monat.

Variante	Dornfelder		Spätburgunder				Cabernet S.		Lemb.
	2006	2007	2006	2007	2007	2009	2006	2007	2007
	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Baden	Pfalz	Pfalz	Pfalz	Württ.
Kontrolle	0	0	0	0	0	-	0	0	0
Regime 1	1	5	1	1	5	1	1	5	5
Regime 2	5	20	5	5	-	5	5	20	-

Alle untersuchten Varianten wurden in zweifacher Wiederholung mikrooxygeniert. Ferner wurden Kontrollweine der Rebsorten unter Ausschluss von Sauerstoff unter einheitlichen Bedingungen in zweifacher Ausführung in den gleichen Behältern gelagert. Da die Anzahl der baugleichen 100 L Edelstahltanks (siehe Kapitel 3.2.4.1) auf 16 Stück limitiert war und beide Mikrooxygenierungsregime sowie die jeweilige Kontrolllagerung zeitgleich durchgeführt wurden, fanden die Untersuchungen für verschiedene Rebsorten zeitlich versetzt statt. Bis zum Beginn der Mikrooxygenierung wurden die Jungweine in den unter Kapitel 3.2.3 beschriebenen 700 L Edelstahltanks gelagert. In den Monaten November bis Januar wurden sowohl maischevergozene als auch maischeerhitzte Spätburgunder Weine mit Sauerstoff behandelt. Die Mikrooxygenierung der Dornfelder und Lemberger Weine fand von Februar bis April statt, die Weine der Rebsorte Cabernet Sauvignon wurden von Mai bis Juli mikrooxygeniert. Analog zu den Makrooxygenierungsversuchen wurden die während der Mikrooxygenierung applizierten Sauerstoffdosagen für die Rebsorten Dornfelder und Cabernet Sauvignon aufgrund der höheren Anthocyan- und Tanninkonzentration im Jahrgang 2007 erhöht.

3.4.3 Mikrooxygenierung geschwefelter Weine

Die Mikrooxygenierung geschwefelter Jungweine wurde in Anlehnung an das in Kapitel 3.4.2 beschriebene Versuchsprotokoll im Anschluss an den BSA gestartet und über drei Monate ausgeführt. Die diesen Versuchen zugrunde liegenden 2007er Spätburgunder wurden während der Maischegärung mit 20 mg O₂/L/Monat makrooxygeniert (siehe Kapitel 3.4.1) und nach dem BSA mit einer 5%igen SO₂-Lösung auf 30 mg/L freie SO₂ geschwefelt. Tabelle 3.7 zeigt die während der Mikrooxygenierung applizierten Sauerstoffdosagen sowie die Konzentrationen der freien SO₂. Analog zu den bereits geschilderten Untersuchungen zur Mikrooxygenierung wurden alle Varianten in zweifacher Wiederholung ausgebaut. Unbehandelte Kontrollweine der jeweiligen Rebsorte wurden unter Ausschluss von Sauerstoff in den gleichen Behältern und unter einheitlichen Bedingungen in zweifacher Ausführung gelagert.

Tab. 3.7: Während der Mikrooxygenierung geschwefelter Jungweine applizierte Sauerstoffdosagen und freie SO₂-Gehalte.

	Sauerstoffdosage (mg O ₂ /L/Monat)	Freie SO ₂ (mg/L)
Kontrolle	0	0
Regime 1	5	0
Regime 2	5	30

3.5 Sauerstoffmessung

3.5.1 Messprinzip

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes erfolgte mit Hilfe von Optroden, bei denen im Vergleich zu den herkömmlichen Clark-Elektroden kein Sauerstoff während des Messvorgangs verbraucht wird. Dementsprechend kann das Verfahren anströmungsfrei sowohl in flüssigen als auch in gasförmigen Medien eingesetzt werden (SHARMA und WOLFBEIS, 1988). Zur Messung werden in der Regel Übergangsmetalle wie beispielsweise Ruthenium Diimin-Komplexe eingesetzt, die auf Sauerstoffpermeablen Membranen immobilisiert sind und als Fluorophore dienen (KLIMANT und WOLFBEIS, 1995). Die fluoreszierenden Metallkomplexe werden bei Anwesenheit von Sauerstoff selektiv gequencht. Die Abschwächung der Fluoreszenz ist dabei proportional zur Konzentration des Quenchers (Sauerstoff) und kann über standardisierte Gasmischungen kalibriert werden.

Sowohl die Sauerstoffgehalte im Kopfraum der Tanks (HO) als auch die Sauerstoffkonzentrationen im Wein (DO) wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem Messsystem der Firma PreSens bestimmt, das aus Sensorspots (PST6, $\varnothing = 5$ mm, PreSens, Regensburg), einem isolierten, koaxial aufgebauten Glasfaserkabel, sowie einer Quelle und einem Empfänger für die Lichtsignale (FIBOX3 trace, PreSens, Regensburg) besteht. Laut Hersteller betragen die Nachweisgrenzen des Verfahrens 0.0095% Luftsättigung für gasförmige und 1 $\mu\text{g/L}$ für flüssige Medien. Weiterhin gibt der Hersteller an, dass das System unabhängig von pH-Wert und Ionenstärke arbeitet und nicht auf andere gelöste Gase sowie gelöste Ionen reagiert. Mit Hilfe standardisierter Gasmischungen wurde die Kalibrierung der Sensorspots werkseitig durchgeführt; die ermittelten Kalibrierdaten wurden manuell in die Messgeräte eingegeben.

3.5.2 Technische Umsetzung der Sauerstoffmessung

Da die oben beschriebenen Sensorspots unabhängig von der Glasfaser montiert werden können, war es möglich, die Messungen der Sauerstoffgehalte während den Mikrooxygenierungsversuchen von der Tankaußenseite durchzuführen, ohne die Versuchstanks öffnen zu müssen. Hierzu wurden die Sensorspots gemäß des Benutzerhandbuchs an der Innenseite von 10 mm i.d. Glasrohren mit einem Silikonkleber (RS Components, Mörfelden-Walldorf) angebracht. Die Messung der Sauerstoffkonzentrationen erfolgte dann von außen durch das Glas, indem das Glasfaserkabel an die Spots gehalten wurde (Abb. 3.4). Hierfür wurden Stative benutzt, die eine von Fremdlicht abgeschirmte, ruhige Positionierung der Glasfaserkabel erlaubten.

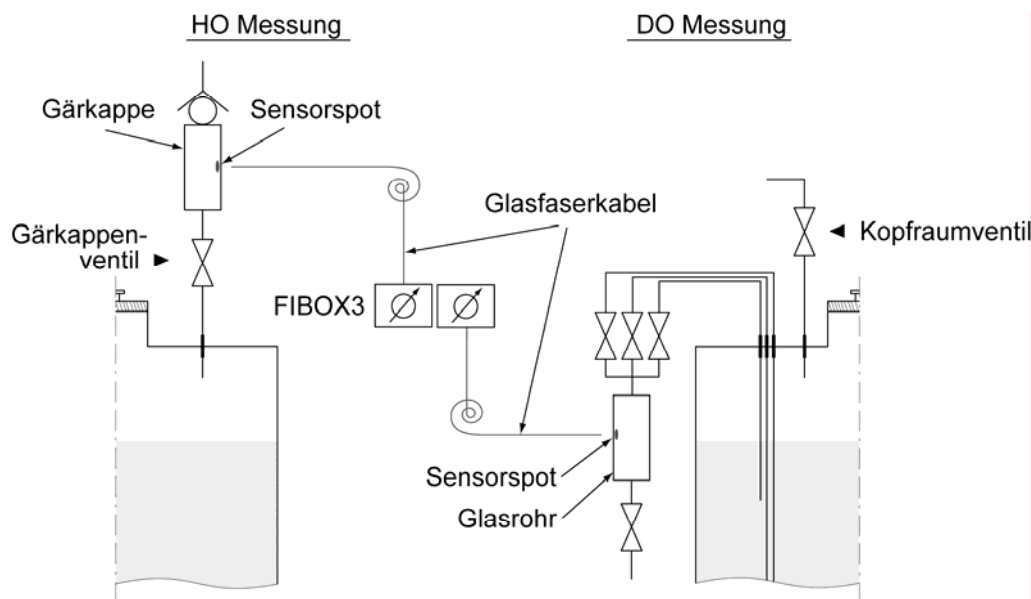


Abb. 3.3: Aufbau und Prinzip der nicht-invasiven Sauerstoffmessung an den Versuchstanks (linke Bildhälfte: HO-Messung; rechte Bildhälfte: DO-Messung).

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Kopfraum der Tanks (HO), die vor der Messung der Sauerstoffkonzentration im Wein und der Probennahme stattfand, erfolgte mit Hilfe von Sensorspots, die unterhalb des Wasserspiegels in gläsernen Gärkappen (Kellereibedarf Reinhardt, Deidesheim) befestigt wurden (Abb. 3.4, linke Bildhälfte). Die Gärkappen waren wiederum mit den in den Kopfraum der Tanks eingetauchten Edelstahlkapillaren (siehe Kapitel 3.5.1) verbunden. Das während der alkoholischen Gärung entstehende CO_2 sorgte für einen Gasfluss durch die Gärkappe, der ausgenutzt wurde, um die Messung des HO-Gehaltes durchzuführen. Um die HO-Messung im Anschluss an die Gärung durchzuführen, wurde der Gasfluss mit Hilfe einer Handpumpe erzeugt (BOLA A 124-16, Bohlender GmbH, Grünsfeld), die für den Messvorgang am Ausgang der Gärkappe montiert wurde. Die Temperaturkompensation während der HO-Messung

erfolgte mit Hilfe eines im Messgerät integrierten Temperaturfühlers, der während der Messung in das ausströmende Gas gehalten wurde.

Im Anschluss an die Bestimmung des HO-Gehaltes fand die Messung der Sauerstoffkonzentration im Wein (DO-Messung) statt, die wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben in unterschiedlichen Tanktiefen durchgeführt wurde. Hierfür wurde zunächst das Gärkappenventil geschlossen und Stickstoff über das Kopfraumventil in den Kopfraum der Tanks geleitet. Der aufgrund des Überdrucks aus den Tanks beförderte Wein wurde über die Edelstahlkapillaren und entsprechende Positionsventile in ein 10 mm i.d. Glasrohr (LHG, Karlsruhe) geleitet, in dem die Sauerstoffmessung wie oben beschrieben an einem eingeklebten Sensorspot stattfand (Abb. 3.4, rechte Bildhälfte). Die Temperaturkompensation während der DO-Messung erfolgte durch manuelle Eingabe der jeweiligen, an den Tanks gemessenen, Temperaturen in die Software der Messgeräte. Im Vorfeld der Bestimmungen der HO- und DO-Konzentrationen wurden die gläsernen Messzellen sorgfältig mit Wein bzw. Kopfraumgas gespült. Die Messung selbst erfolgte bei stationären Bedingungen (Ventile geschlossen) über einen Zeitraum von 30 Sekunden. In regelmäßigen Abständen wurde die Kalibrierung der Sensorspots überprüft, indem die Messzellen mit Stickstoff befüllt wurden. Bei abweichenden Prüfwerten oder nach drei Monaten wurden die Sensorspots ausgetauscht.

3.5.3 Protokoll der Sauerstoffmessung und Prozessierung der Messwerte

Unabhängig vom Versuchsregime erfolgten die DO-Messungen im Zentrum der Tanks und in den gleichen Intervallen wie in Kapitel 3.5.2 angegeben. Die Bestimmungen der HO-Gehalte sowie die DO-Messungen in unterschiedlichen Tanktiefen wurden nur zu Beginn, zur Halbzeit und am Ende der jeweiligen Versuchsregime (Makrooxygenierung, Mikrooxygenierung) durchgeführt. Während des Messzeitraums von 30 Sekunden wurden zehn Messwerte ermittelt (die Aufnahmezeit betrug eine Messung pro drei Sekunden), die anschließend gemittelt und für valide erklärt wurden, wenn der Variationskoeffizient über die zehn Messwerte < 1% war. Bei höheren Fehlerwerten wurden die Probenahme und die Messung wiederholt bzw. die Sensorspots ausgetauscht.

Die Messwerte werden in der vorliegenden Arbeit mit der Einheit µg/L für den im Wein gelösten Sauerstoff (DO) und mit der Einheit % Luftsättigung für den Anteil des Sauerstoffs in den Kopfräumen der Tanks (HO) angegeben. Des Weiteren wurde aus den DO-Messwerten und der applizierten Sauerstoffdosage (AOD) die Sauerstoffsverbrauchsrate (OVR) für die unterschiedlichen Versuchsregime (Makrooxygenierung, Mikrooxygenierung) berechnet (Gleichung 3.1).

$$\text{OVR} \left(\frac{T_i + T_{i+1}}{2} \right) = \text{AOD} - \frac{\text{DO}_{i+1} - \text{DO}_i}{T_{i+1} - T_i} \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

mit OVR: Sauerstoffverbrauchsrate (µg/L/Tag)
AOD: Applizierte Sauerstoffdosage (mg/L/Monat)
T_i: Zeitpunkt (Tag)
DO: Gelöster Sauerstoff (µg/L)

3.5.4 Wiederholbarkeit der Sauerstoffmessung

Die Wiederholbarkeit der DO-Bestimmungen wurde überprüft, indem an einem beliebigen Tank (Mikrooxygenierung mit 5 mg O₂/L/Monat) drei Messungen in einem Abstand von fünf Minuten durchgeführt wurden (Tabelle 3.8). Die Messzellen (Abb. 3.3) wurden dabei nach jeder Messung entleert, mit Stickstoff gespült und aus dem Tankzentrum neu befüllt. Die Reproduzierbarkeitstests erfolgten zu Beginn, zur Halbzeit und am Ende eines frei gewählten Versuchsregimes (Mikrooxygenierung von 2007er Spätburgundern).

Tab. 3.8: Während der Mikrooxygenierung von 2007er Spätburgundern durchgeführter Reproduzierbarkeitstest der Sauerstoffmessung.

	Sauerstoffgehalte im Wein (µg/L)		
	am 1. Tag	am 47. Tag	am 92. Tag
Messwert 1	148	69	450
Messwert 2	153	67	463
Messwert 3	152	71	452
Mittelwert	151	69	455
Standardabweichung	2,6	2,0	7,0
Variationskoeffizient (%)	1,8	2,9	1,5

4 Ergebnisse und Diskussion

Neben der Farbintensivierung und -stabilisierung rückt die für den Geschmack sehr wichtige Tanninstruktur der Rotweine zunehmend in den Mittelpunkt des kellerwirtschaftlichen Handelns. Verschiedene oenologische Verfahren wie beispielsweise die Mikrooxygenierung versprechen dabei die Umwandlung der harten, unreifen Gerbstoffe zu weichen, samtigen Tanninen. Die Notwendigkeit zur genaueren Untersuchung solcher Maßnahmen ergibt sich zum einen aus dem Anliegen der Winzer diese Vorgänge genau steuern zu können. Zum anderen zwingt der Wunsch der Verbraucher, auch Rotweine frühzeitig trinken zu können, zu innovativen Ideen, wie die Reifeentwicklung von Rotweinen zu optimieren ist. Mit Spätburgunder, Cabernet Sauvignon und Dornfelder wurden drei Rebsorten untersucht, die extrem im Gehalt an Anthocyanen und Tanninen variieren.

4.1 Einführung

4.1.1 Farbe und Tanninstruktur

Die Farbe von Rotmosten und Jungweinen wird in hohem Maße durch monomere Anthocyane bestimmt. Durch die im Reifeverlauf entstehenden Verbindungen der Anthocyane mit den Tanninen erfolgt eine Stabilisierung und Veränderung ihrer Farbe. Zum einen können polymere Anthocyanpigmente nicht mehr durch SO_2 gebleicht werden und zum anderen zeigen sie einen veränderten und oftmals intensiveren Rotton. Nicht nur die farbgebenden Substanzen sondern auch die für den Geschmack und das Mundgefühl der Weine verantwortlichen Tannine erfahren im Lauf der Reifeentwicklung strukturelle Veränderungen. Die anfänglich grün und unreif wirkenden monomeren Tanninbausteine gehen mit fortschreitender Polymerisation in eine samtige, weiche Adstringenz über.

Sowohl die Stabilisierung und Vertiefung der Farbe als auch die Reifung der Tannine stehen in engem Zusammenhang mit der Sauerstoffaufnahme während der Tanklagerung von Rotweinen. Ob infolge einer Mikrooxygenierung eine höhere Farbstabilität, ein weicherer Mundgefühl und samtigere Tannine erreicht werden, oder bei zu viel Sauerstoff Farbverluste zu beklagen sind, entscheiden, abgesehen von der Sauerstoffdosage, die Anthocyan- und Tanninkonzentrationen der Jungweine. Da Anthocyane und Tannine in hohem Maße untereinander Verbindungen eingehen können, stellt das Verhältnis von Tanninen zu Anthocyanen eine wichtige Größe neben den absoluten Konzentrationen dieser Stoffe im Jungwein dar.

In Abb.4.1 wird deutlich, dass bei Dornfelder Jungweinen ein sehr geringes Tannin-Anthocyan-Verhältnis vorliegt, das auf den hohen Anthocyangehalt dieser Rebsorte zurückgeführt werden kann. Im Vergleich dazu weisen Cabernet Sauvignon und Spätburgunder Jungweine deutlich höhere Tannin-Anthocyan-Verhältnisse auf. Neben dem Einfluss der Rebsorte können auch jahrgangsbedingte Schwankungen zu stark unterschiedlichen Gehalten an Farb- und Gerbstoffen beitragen. Insbesondere beim Spätburgunder führen die Jahrgangseinflüsse zu stark variierenden Tannin-Anthocyan-Verhältnissen, was in der geringen Anthocyankonzentration dieser Rebsorte begründet liegt.

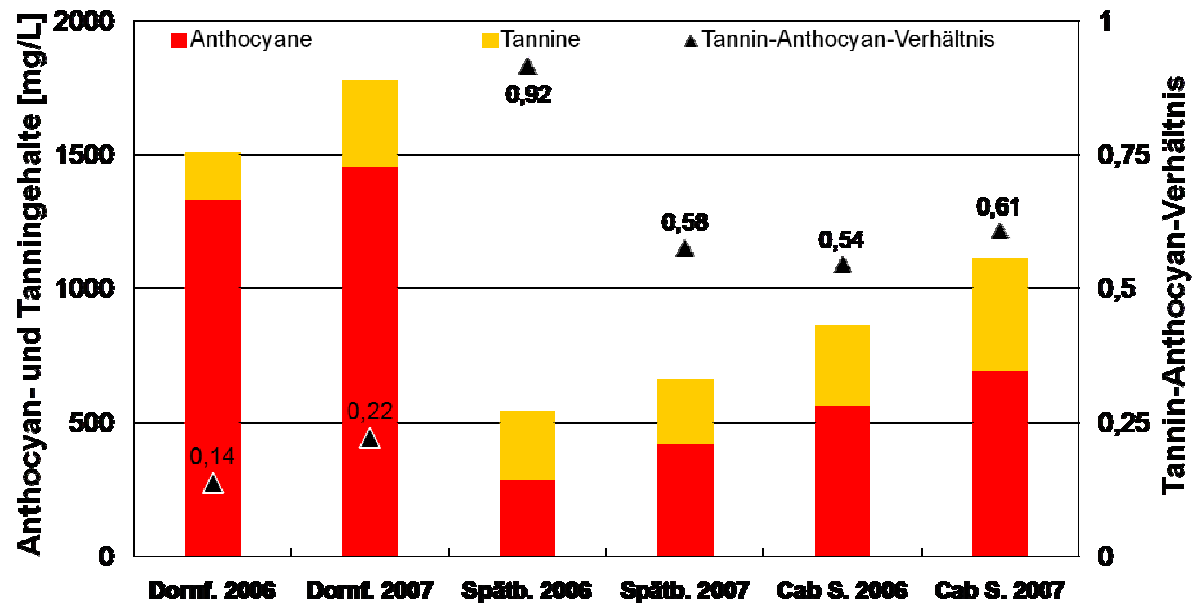


Abb. 4.1: Anthocyan- und Tanningehalte nach der Maischegärung

4.1.2 Rebsorteneinfluss des Sauerstoffs

Sowohl die Anthocyan- als auch die Tanningehalte von Jungweinen werden maßgeblich durch die Rebsorte beeinflusst. Neben der Rebsorte spielen jedoch auch Jahrgang, angewandtes Gärverfahren und Gärbedingungen eine große Rolle. Somit muss die Frage nach der Rebsorteneignung einer Mikrooxygenierung stets im Kontext mit diesen Faktoren betrachtet werden. Letztlich ist entscheidend, in welchem Verhältnis die aus den Traubenkernen extrahierten Tannine zu den aus den Traubenschalen extrahierten Anthocyanen stehen.

Im Anschluss an die dreimonatige Mikrooxygenierung wurden alle Weine mit Hilfe der Quantitativen Deskriptiven Analyse sensorisch untersucht. Der sensorische Einfluss einer Mikrooxygenierung mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff ist in Abb. 4.2 als Differenzwert zur Kontrollvariante der jeweiligen Rebsorte dargestellt. Es wird deutlich, dass 2007er Spätburgunder Weine infolge der Mikrooxygenierung sowohl eine Vertiefung als auch eine Violettverschiebung ihrer Farbe erfuhren. Auch der mikrooxygenierte Cabernet Sauvignon zeigte im Vergleich zur Kontrollvariante eine intensivere Farbe. Neben den Farbeigenschaften wurden das Mundgefühl und die trockenen Tannine von Spätburgunder und Cabernet Sauvignon durch die Sauerstoffzufuhr beeinflusst. Entgegen der Hypothese, dass die Sauerstoff-induzierte Reifung der Gerbstoffe zu weicheren, samtigeren Tanninen führt, wurde das Mundgefühl dieser Weine infolge der Mikrooxygenierung als härter empfunden.

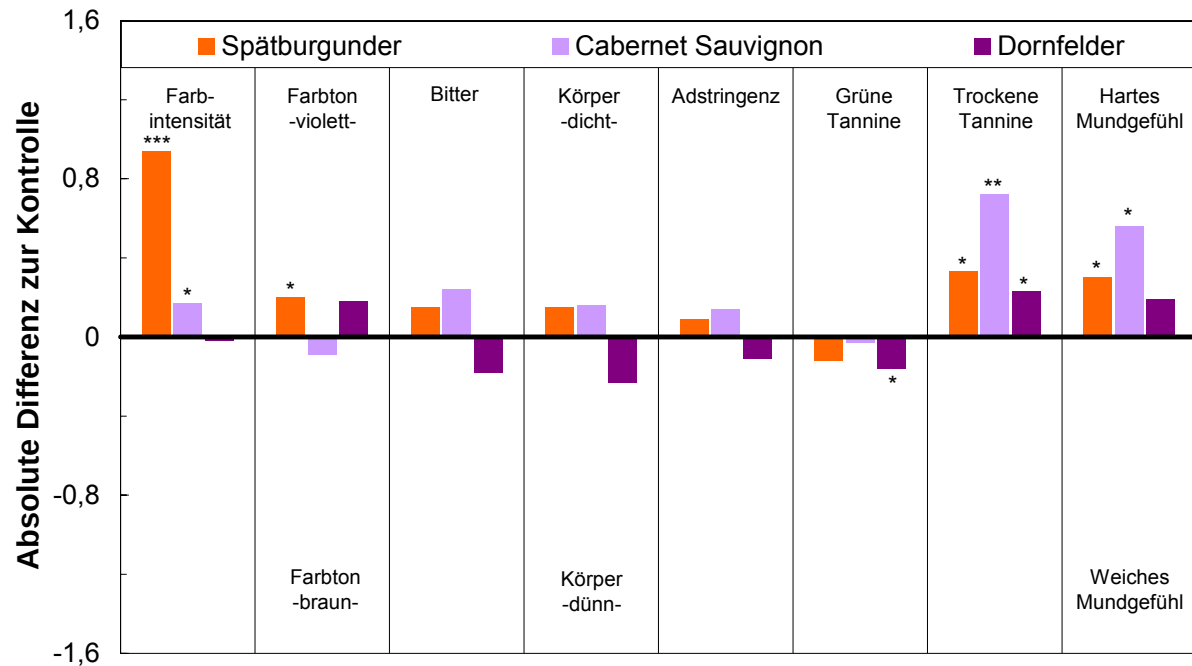


Abb. 4.2: Sensorischer Einfluss der Mikrooxygenierung mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff auf 2007er Rotweine (Signifikanzangaben: * $p < 0,1$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$)

4.1.3 Für welche Weine birgt die Mikrooxygenierung Potential?

Um den infolge der Mikrooxygenierung neu gebildeten Anthocyan-Tannin-Verbindungen einen farbintensivierenden Effekt zuschreiben zu können, sollte eine in Relation zum Anthocyangehalt vorliegende Konzentration an monomeren Tanninen nicht überschritten werden. Ein überproportional hoher Anteil an monomeren Gerbstoffbausteinen führt zur Bildung brauner Farbpigmente und folglich zum Verlust der gewünschten Rotfärbung der Weine. Nach Interpretation der Versuchsergebnisse konnte ein kritisches Tannin-Anthocyan-Verhältnis von 0,7 ermittelt werden (Abb. 4.3). Für Tannin-Anthocyan-Verhältnisse $< 0,7$ sind farbintensivierende Effekte, für Werte $> 0,7$ irreversible Farbverluste und Braunfärbung infolge der Mikrooxygenierung zu erwarten (die Angaben gelten für die empfohlenen Sauerstoffdosagen für einen Anwendungszeitraum von drei Monaten unmittelbar nach dem BSA). Keine Veränderung der Farbe wird bei Jungweinen mit einem Tannin-Anthocyan-Verhältnis $< 0,3$ erwartet, da die Bildung polymerer Farbpigmente vermutlich aufgrund der im Verhältnis zu den Anthocyanen geringen Tanninkonzentration stark limitiert ist.

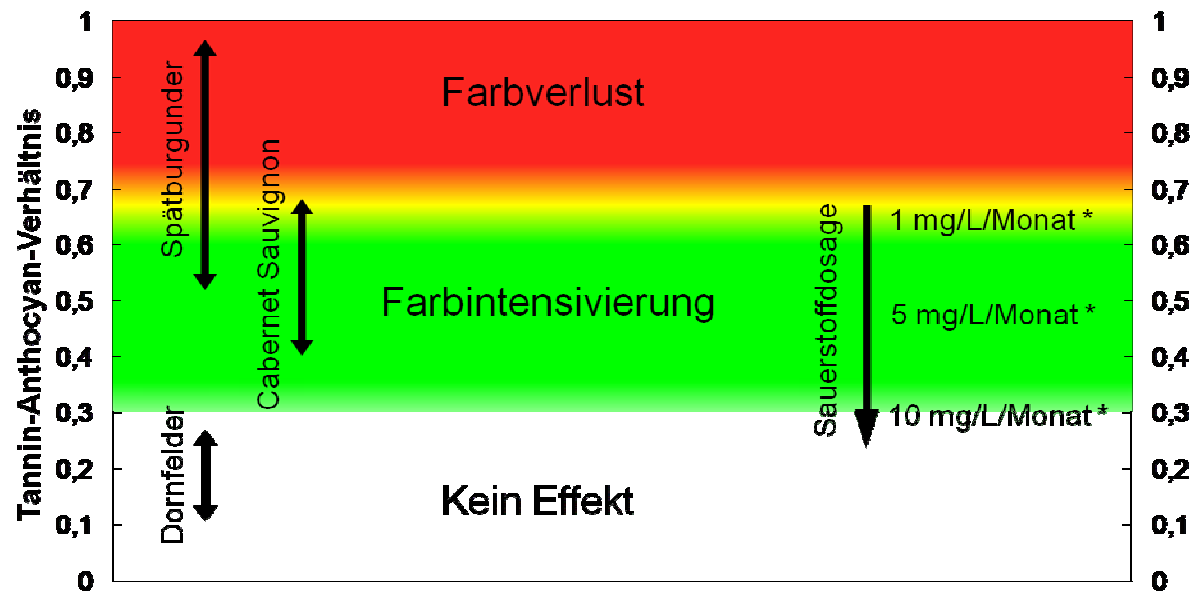


Abb. 4.3: Farbeinfluss der Mikrooxygenierung in Abhängigkeit des Tannin-Anthocyan-Verhältnisses mit empfohlenen Sauerstoffdosagen (* bei Anwendung im frühen Lagerstadium für drei Monate)

Einfluss der Jahrgangsunterschiede

Neben den Farbeinflüssen verspricht die Anwendung einer Mikrooxygenierung die Umwandlung von grünen, unreifen zu weichen, samtigen Tanninen. Wie bereits in Abb. 4.2 dargestellt, wurde infolge der Sauerstoffzufuhr zu Spätburgunder und Cabernet Sauvignon jedoch ein tendenziell härteres Mundgefühl festgestellt. Die Ursache hierfür liegt in der Struktur der gebildeten Polymermoleküle begründet. Kleine Anthocyan-Tannin-Verbindungen aus zwei bis vier Monomerbausteinen haben demnach zwar einen farbintensivierenden Effekt, führen aber auch zur verstärkten Empfindung einer trockenen, harten Adstringenz. Wie etlichen Literaturquellen zu entnehmen ist, rufen erst Polymerkomplexe ab zehn Tanninbausteinen ein weiches, samtigeres Mundgefühl hervor. Um die Entstehung solch größer Polymerverbindungen beobachten zu können, müssen entweder deutlich höhere Sauerstoffdosagen (> 20 mg/L/Monat) eingesetzt werden oder Tannin-Anthocyan-Verhältnisse > 0,7 vorliegen. Sowohl die Zufuhr von großen Mengen Sauerstoff als auch die Mikrooxygenierung von Weinen mit einem Tannin-Anthocyan-Verhältnis > 0,7 würde jedoch zu irreversiblen Farbverlusten und zur Braunfärbung der Weine führen.

Die Gegenüberstellung der sensorischen Einflüsse einer Mikrooxygenierung von 2006er und 2007er Spätburgundern macht dieses Phänomen deutlich (Abb. 4.4). Mikrooxygenierte 2006er Spätburgunder zeigten in erster Linie deutliche Farbverluste und eine Braunverschiebung des Farbtons. Dessen ungeachtet konnte diesen Weinen infolge der Sauerstoffzufuhr ein Rückgang der grünen Tannine und ein weiches Mundgefühl zugeschrieben werden. Im Unterschied dazu wurde bei der gleichen Rebsorte im Jahrgang 2007 eine Farbvertiefung festgestellt, die mit einer tendenziellen Zunahme der trockenen Tannine einherging.

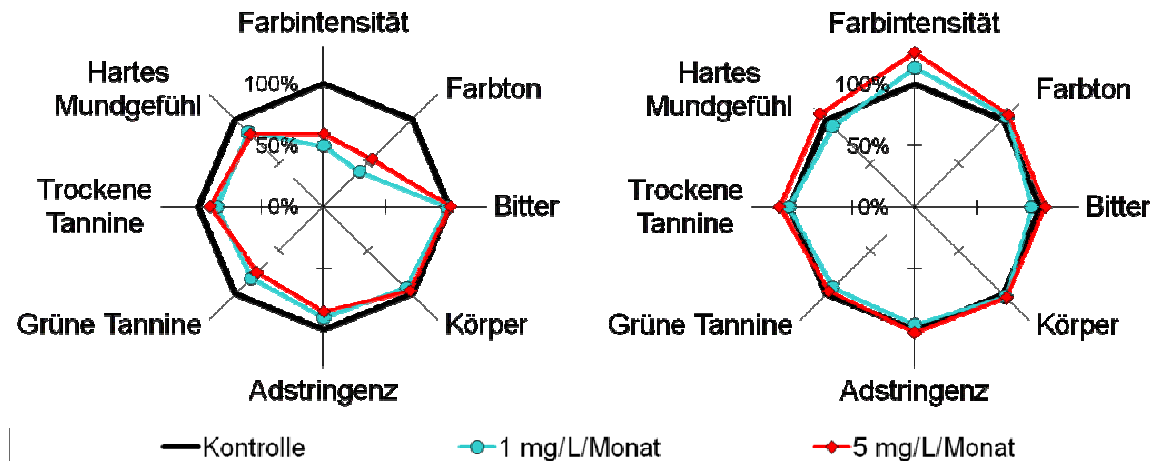


Abb. 4.4: Sauerstoffeinfluss auf sensorische Merkmale mikrooxygenerter Spätburgunder Weine der Jahrgänge 2006 (links) und 2007 (rechts).

Die sehr unterschiedlichen Einflüsse der Mikrooxygenierung auf die sensorischen Eigenschaften des Spätburgunders (Abb. 4.4) können mit Hilfe des stark variierenden Tannin-Anthocyan-Verhältnisses erklärt werden (Abb. 4.3). Die im Jahrgang 2006 überproportional hohe Tanninkonzentration führte einerseits zur Bildung brauner Pigmente, die vorwiegend aus Tanninbausteinen bestehen. Andererseits konnten diese – für die Farbe nachteiligen – Polymerkomplexe eine Größe erreichen, die für das weiche Mundgefühl der Weine verantwortlich ist. Der höhere Anthocyangehalt und das damit verbundene geringe Tannin-Anthocyan-Verhältnis war im Jahrgang 2007 für die Bildung von Anthocyan-Tannin-Verbindungen verantwortlich, die mit einer Größe von zwei bis drei Monomerbausteinen zur Farbvertiefung der Weine beitrugen. Das Ausbleiben der starken Polymerisation von Gerbstoffmolekülen und die Bildung der weitaus kleineren Anthocyan-Tannin-Dimere führten bei 2007er Spätburgundern zu einer geringfügig stärkeren Wahrnehmung des harten Mundgefühls.

4.1.4 Fazit Rebsorte und Jahrgang

Neben der korrekt bemessenen Sauerstoffdosage richtet sich der Erfolg einer Mikrooxygenierung maßgeblich nach dem Anthocyan- und Tanningehalt des Jungweines. In welchen Konzentrationen diese Stoffe vorliegen ist hauptsächlich von der Rebsorte, aber auch von Jahrgangseinflüssen und dem angewandten Gärverfahren abhängig. Je nachdem wie viel Sauerstoff bei vorliegendem Tannin-Anthocyan-Verhältnis dosiert wird, kann einerseits eine Farbvertiefung oder andererseits eine Braunfärbung der Weine stattfinden. Für Tannin-Anthocyan-Verhältnisse $< 0,7$ ist unter Beachtung der empfohlenen Sauerstoffdosagen die Entstehung qualitätsmindernder, brauner Farbpigmente ausgeschlossen. Wenngleich infolge der Mikrooxygenierung stets ein tendenzieller Rückgang der grünen Tannine erfolgt, können die oftmals wünschenswerten weichen Tannine mit Hilfe dieses Verfahrens nicht erzielt werden. In einem Satz: Moderater Sauerstoffeintrag führt zu Farbintensivierung mit unerwünschter Zunahme trockener Tannine; viel Sauerstoff führt zu weicheren Tanninen bei unerwünschtem Farbverlust. Über die Wahl des richtigen Zeitpunktes und der Mengen an zugeführtem Sauerstoff kann allerdings eine Optimierung erreicht werden (siehe Kapitel 4.2 und 4.4.6).

4.2 Unterschiedlicher Einfluss der Mikro- und Makrooxygenierung

Neben der Farbintensivierung und -stabilisierung verspricht kontinuierlich dosierter Sauerstoff während der Rotweinreifung die Umwandlung harter, unreifer Gerbstoffe in samtige Tannine. Die

infolge der Sauerstoffzufuhr entstehenden polymeren Farbpigmente können zum einen nicht mehr durch SO₂ gebleicht werden und zum anderen zeigen sie einen veränderten und oftmals intensiveren Rotton. Im Lauf der Reifeentwicklung erfahren auch die für den Geschmack und das Mundgefühl der Weine verantwortlichen Tannine strukturelle Veränderungen durch den Sauerstoff. Die anfänglich grün und unreif wirkenden monomeren Tanninbausteine gehen mit fortschreitender Polymerisation in eine samtige, weiche Adstringenz über. Neben der Zusammensetzung des Traubenmaterials sind die korrekt bemessene Sauerstoffdosage, der Anwendungszeitpunkt einer Sauerstoffzufuhr und der Dosagezeitraum wichtige Kriterien einer erfolgreichen Mikrooxygenierung. Vom Zusammenspiel dieser Faktoren hängt ab, inwieweit der gewünschte Rotton und weiche Tannine entstehen oder braune Pigmente und trockene Gerbstoffe zu beklagen sind.

4.2.1 Sauerstoffdosage und Anwendungszeitpunkt

Abhängig von der Rebsorte, dem Ausbaustadium und angewandter oenologischer Praktiken (SO₂-Gabe, Maischegärdauer, etc.) unterliegt der potentielle Sauerstoffverbrauch von Rotweinen enormen Schwankungen. Dementsprechend ist das Spektrum der typischen Dosageraten bei der Mikrooxygenierung sehr groß (Tab. 4.1). Unabhängig vom Einsatzzeitpunkt der Mikrooxygenierung ist in jedem Fall darauf zu achten, dass der dosierte Sauerstoff unter der potentiellen Verbrauchsrate des Rotweins liegt, so dass keine Anreicherung von Sauerstoff im Wein stattfinden kann. Auch die geforderten Temperaturen müssen beachtet werden.

Tab. 4.1: Untersuchte Sauerstoffdosagen (eigene Versuche¹ und Auswahl einiger Literaturquellen²⁻⁶)

Rebsorte	Einsatzzeitpunkt	O ₂ -Dosage	Zeitraum
Cabernet S., Spät-burgunder, Dornfelder	Maischegärung	20-300 mg/L/Monat ¹	2-3 Wochen
Cabernet Sauvignon	Maischegärung	20-40 ml/L/Monat ²	3-4 Wochen
Cabernet S., Merlot, Syrah	Nach Presse, vor BSA	20-60 ml/L/Monat ³	2-3 Wochen
Cabernet Sauvignon	Nach Presse, vor BSA	60-90 mg/L/Monat ⁴	1-2 Wochen
Cabernet S., Spät-burgunder, Dornfelder	Nach BSA	1-20 mg/L/Monat ¹	3 Monate
Cabernet Sauvignon, Syrah	Nach BSA	1-5 ml/L/Monat ³	1-3 Monate
Spätburgunder	Nach BSA	1-24 mg/L/Monat ⁵	3-6 Monate

¹ am DLR Rheinpfalz durchgeführte Untersuchungen in den Jahren 2006 und 2007; ² MITCHELL, 2002; ³ LOCH 2002;

⁴ LEMAIRE et al., 2001; ⁵ BERNATH et al., 2002

In den zahlreichen Applikationsstudien zur Mikrooxygenierung bewegen sich die untersuchten Sauerstoffdosagen von 1 bis 100 mg Sauerstoff pro Liter Wein und Monat (Tabelle 4.1). Der Anwendungszeitraum liegt dabei zwischen einer Woche und sechs Monaten. Neben dem Einfluss der Rebsorte richten sich sowohl die Höhe der Sauerstoffdosage als auch der Anwendungszeitraum der Mikrooxygenierung maßgeblich nach dem Einsatzzeitpunkt der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr. Der Eintrag von Sauerstoff während oder unmittelbar nach der Maischegärung wird als Makrooxygenierung bezeichnet. Dieser Begriff leitet sich von der Tatsache ab, dass hohe Sauerstoffdosagen (20 bis 300 mg/L/Monat) über einen kurzen Zeitraum (1 bis 3 Wochen) appliziert werden.

Findet die Zufuhr von Sauerstoff nach dem BSA statt, spricht man im klassischen Sinne von einer Mikrooxygenierung. Hierbei werden den Weinen im Reifestadium wesentlich geringere Sauerstoffdosagen (1-20 mg/L/Monat) über einen Zeitraum von 2 bis 6 Monaten zugeführt. Die absolut dosierte Sauerstoffmenge ist bei einer Mikrooxygenierung im Durchschnitt etwa halb so hoch wie die Menge an Sauerstoff, die bei einer Makrooxygenierung zugeführt wird (DYKES, 2007).

Sauerstoffdosage in ml/L/Monat oder mg/L/Tag

Da die zahlreichen Hersteller von Mikrooxygenierungsgeräten unterschiedliche Maßeinheiten benutzen, ist beim Einsatz der Makro- oder Mikrooxygenierung auf die Angabe der Maßeinheit zu achten. Umrechnung: 1 mg/L/Monat $\approx$ 0,03 mg/L/Tag $\approx$ 0,7 ml/L/Monat $\approx$ 0,02 ml/L/Tag.

4.2.2 Strukturierung und Harmonisierung

Sauerstoff beeinflusst zu jedem Zeitpunkt des Weinbereitungsprozesses die sensorischen Eigenschaften von Rotweinen. Die Aroma-, Farb- und Geschmacksstoffe unterliegen dabei keiner linear verlaufenden Entwicklung. Vielmehr erfahren viele der sensorischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Ausbaustadiums periodisch zu- und abnehmende Intensitäten (LEMAIRE, 1995). Wie in Abb. dargestellt, können die Veränderungen der Aroma- und Geschmacksmerkmale, die im Verlauf des Herstellungsprozesses von Rotweinen stattfinden, in zwei Phasen unterteilt werden: die Strukturierungsphase und die Harmonisierungsphase.

Die Strukturierungsphase umfasst die Zeitspanne von der Maischegärung bis zum BSA und dauert zwischen vier Wochen und sechs Monaten. Die Bezeichnung *Strukturierungsphase* leitet sich davon ab, dass in diesem Stadium der Weinbereitung eine rasante Entwicklung der Tanninstruktur erfolgt. Die aus den Traubenkernen extrahierten Tanninbausteine hinterlassen dabei zunächst einen grünen, bitteren und unreifen Eindruck und gehen mit einer stark adstringierenden Wirkung einher. Parallel zur strukturellen Entwicklung der Rotweine scheint die sensorisch wahrnehmbare Intensität einiger primärer und sekundärer Aromastoffe in dieser Phase abzunehmen. DYKES (2007) bezeichnet die Entwicklung der Weine während der Strukturierungsphase als „entgegengesetzt zu dem was erwünscht ist“. Wie im weiteren Verlauf der Ausführungen deutlich wird, handelt es sich hierbei nur um den vorübergehenden sensorischen Eindruck, der in keinem Zusammenhang mit der Qualität abgefüllter Weine steht.

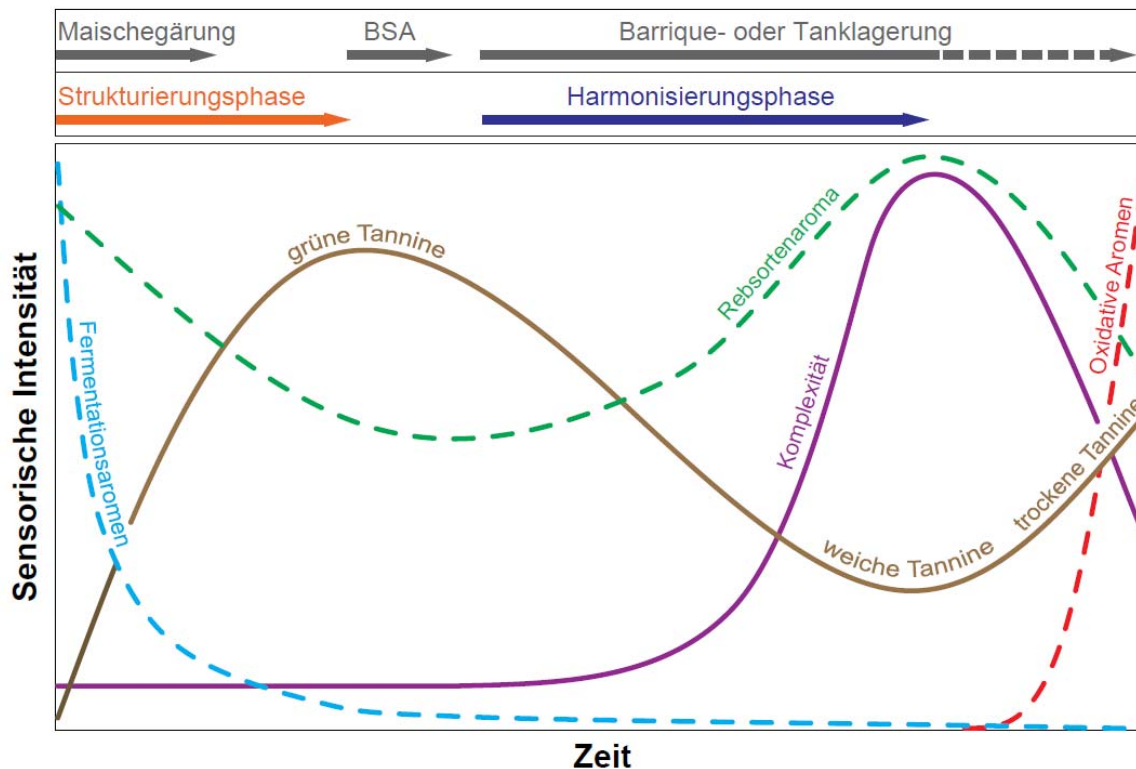


Abb. 4.5: Sensorische Entwicklung eines mikrooxygenierten Rotweins im Verlauf der Weinbereitung (eigene Darstellung in Anlehnung an LEMAIRE, 1995).

Neben einigen wichtige Parametern (Maischeschwefelung, Extraktion von Tanninen und Anthocyanen, Temperatur) spielt die bedarfsgerechte Sauerstoffzufuhr während der Strukturierungsphase von Rotweinen (Makrooxygenierung) eine große Rolle. Ungeachtet des sensorischen Einflusses von Sauerstoff spielt dieser eine grundlegende Rolle für die Vermehrung und Leistungsfähigkeit von Hefezellen. Durch die verbesserte Vitalität der Hefezellen werden Gärstockungen unwahrscheinlicher. Obgleich bei einer Makrooxygenierung die sensorische Aufwertung in der Regel nicht unmittelbar zu Tage tritt, ist der frühzeitig dosierte Sauerstoff von großer Bedeutung für die Farbe und den Geschmack der Weine. Zum einen kann die sauerstoffbedingte Polymerisierung monomerer Anthocyane bereits im Jungweinstadium zur Farbvertiefung und -stabilisierung beitragen. Zum anderen ist die frühe Wirkung des Sauerstoffs ein entscheidender Faktor für eine harmonische Tanninstruktur im ausgebauten Wein.

Der Abschluss der Strukturierungsphase wird durch das sensorische Intensitätsmaximum grüner Tannine charakterisiert (Abb. 4.5). Die in den folgenden Wochen und Monaten stattfindende Umwandlung der unreifen und grünen Gerbstoffe in weiche, samtige Tannine wird als Harmonisierungsphase bezeichnet. Parallel zu diesem Reifeprozess gewinnen die Weine an Komplexität und erfahren eine Intensitätszunahme rebsortentypischer Fruchtaromen (LEMAIRE, 1995). Analog zur Barriquelagerung kann die Mikrooxygenierung in der Harmonisierungsphase einen positiven Beitrag zur Rotweinfarbe leisten und das Mundgefühl der Weine abrunden. Da die Reduktionskraft der Weine mit zunehmender Reifung abnimmt, sollte die Mikrooxygenierung zu einem frühen Zeitpunkt nach dem BSA beginnen und mit geringer Sauerstoffdosage möglichst mehrere Monate durchgeführt werden. Mit fortschreitender Lager- und Mikrooxygenierungsdauer erfahren die Weine ein sensorisches Optimum, das den Abschluss der Harmonisierung der Weine andeutet (PARISH et al., 2000). Extrem oxidative Bedingungen sollten ab diesem Zeitpunkt verhindert werden, um Verluste von Aromastoffen, eine unerwünschte Braunfärbung oder gar die Entstehung von flüchtiger Säure zu verhindern. Da die sensorische Beurteilung dieses unbekannten, optimalen Zeitpunkts sehr schwierig ist, stellt sich die Frage nach einem geeigneten Indikator, um den Endpunkt der Mikrooxygenierung präzise und robust feststellen zu können.

4.2.3 Acetaldehyd als Sauerstoffindikator?

Wie in etlichen Literaturquellen beschrieben wurde, findet die sauerstoffbedingte Polymerisierung von Tanninen und Anthocyanen über das Acetaldehyd als Brückenbildner statt. Acetaldehyd entsteht infolge des Sauerstoffeintrags und kommt in Wein nur dann in freier Form vor, so lange die möglichen Bindungspartner (monomere Anthocyan- und Tanninbausteine und SO_2) nicht mehr in ausreichender Konzentration vorliegen. Die erste umfangreiche Studie zum Acetaldehyd als Sauerstoffindikator bei der Mikrooxygenierung veröffentlichte CARLTON et al. (2007) am Beispiel eines Merlots. Die Kalifornischen Wissenschaftler bezeichnen in ihrem Aufsatz das Acetaldehyd „als scheinbar geeigneten Indikator zur Bestimmung des Endpunkts einer Mikrooxygenierung“. Die am DLR Rheinpfalz durchgeführten Versuche zur Makro- und Mikrooxygenierung der Rebsorten Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon bestätigten die Aussagen von CARLTON et al. (2007) und lieferten darüber hinaus ein deutlich differenzierteres Bild über die Entwicklung der potentiellen Indikatorsubstanz im Verlauf der Rotweinbereitung (Abb.4.6).

Während der Maischegärung entstehen im Zuge der Bildung von Ethanol hohe Konzentrationen an freiem Acetaldehyd (Abb. 4.6). Erst mit abklingender Gäraktivität zeigt sich der Einfluss der Makrooxygenierung durch erhöhte Acetaldehydgehalte. Je nach Sauerstoffdosage kann die Konzentration dieser Substanz nach dem Abpressen der Maische bis zu doppelt so hoch sein wie unter reduktiven Gärbedingungen. Nicht zuletzt wegen des BSA, bei dem der Acetaldehyd nahezu vollständig abgebaut wird, sind hohe Acetaldehydkonzentrationen im Anschluss an die Maischegärung unproblematisch. Diese Tatsache unterscheidet die Makrooxygenierung grundlegend von der Mikrooxygenierung. Die frühzeitige Bildung des Acetaldehyds ist ungefährlich

und kann in gleichem Maße zur Entstehung weicher, samtiger Tannine beitragen wie bei einer spät stattfindenden Mikrooxygenierung.

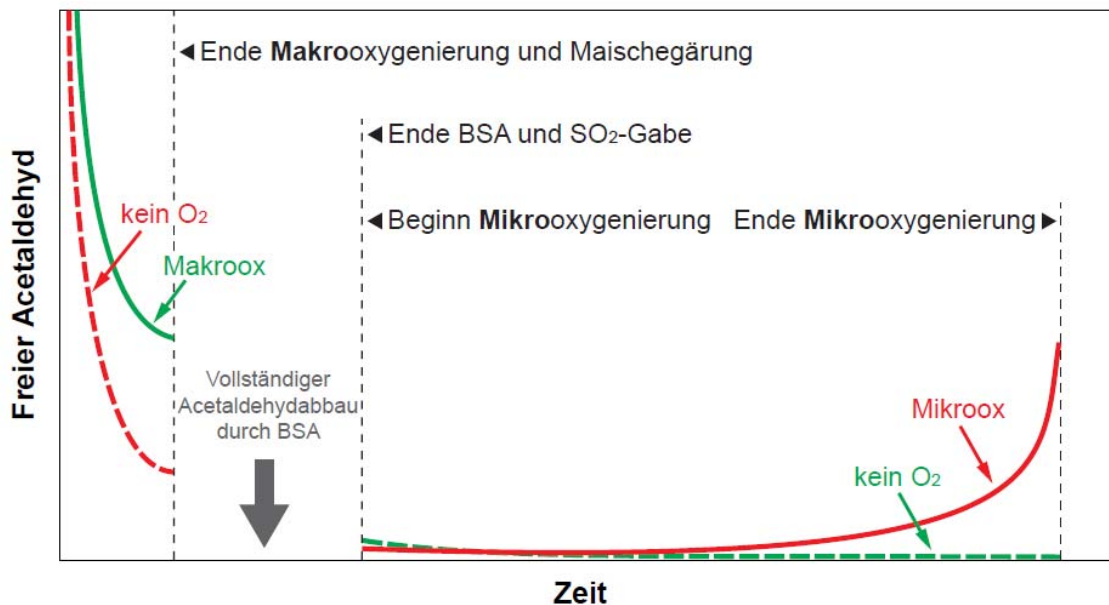


Abb. 4.6: Entwicklung des Acetaldehydgehalts von makro- und mikrooxygenierten Rotweinen im Verlauf der Weinbereitung

Unabhängig davon, ob eine Makrooxygenierung vor dem BSA durchgeführt wurde, zeigen spundvoll gelagerte Rotweine nach dem BSA keine erhöhten Acetaldehydgehalte. Bei einer Mikrooxygenierung nach dem BSA erfährt die Konzentration an freiem Acetaldehyd nur dann eine Zunahme, wenn durch den Sauerstoffeintrag mehr Acetaldehyd entsteht als von den Anthocyanen und Tanninen verbraucht wird. Sobald die gewünschte Polymerisation von Anthocyanen und Tanninen aufgrund des geringen Gehaltes einer dieser Substanzen limitiert wird oder die freie SO₂ als unmittelbarer Bindungspartner verbraucht ist, kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Acetaldehyds. Da eine rasante Konzentrationszunahme des freien Acetaldehyds im Verlauf der Mikrooxygenierung in direktem Zusammenhang mit der stagnierenden Polymerisation von Anthocyanen und Tanninen steht, eignet sich diese Substanz als Sauerstoffindikator im Reifeprozess von Rotweinen.

Da die chemisch-analytische Bestimmung von freiem Acetaldehyd aufwendig und teuer ist, kann in der Praxis häufig nur eine sensorische Kontrolle auf die Anwesenheit dieser Verbindung erfolgen. Der Geruchsschwellenwert des Acetaldehyds in Rotweinen liegt je nach Literaturquelle zwischen 40 und 100 mg/L und ist damit zu hoch, um geringe Anstiege wahrnehmen zu können. Da bereits Gehalte von rund 10 mg/L freiem Acetaldehyd am Ende der Mikrooxygenierung auf eine Überoxygenierung hindeuten ist die sensorische Acetaldehydkontrolle ungeeignet. Bis eine günstige, praktikable Bestimmung des freien Acetaldehyds unterhalb seiner Geruchsschwelle möglich ist, bleibt die Anwendung des Mikrooxygenierungsprozesses aufgrund der fehlenden Kontrollmöglichkeit mit einem gewissen Risiko verbunden.

4.2.4 Makro- und Mikrooxygenierung im Vergleich

Die korrekte Sauerstoffdosage zum richtigen Zeitpunkt entscheidet darüber, ob eine intensivere Farbe, ein weiches Mundgefühl und samtigere Tannine erreicht werden, oder bei zu viel Sauerstoff eine Braunfärbung der Weine zu beklagen ist. Um den Einfluss des Anwendungszeitpunkts der Sauerstoffzufuhr genauer zu beleuchten, wurden die Farb- und

Geschmackseigenschaften von makro- und mikrooxygenierten 2007er Spätburgundern mit Hilfe der Quantitativen Deskriptiven Analyse (QDA) sensorisch untersucht (Abb.4.7). Die Weine wurden mit 20 und 100 mg/L/Monat Sauerstoff über einen Zeitraum von 16 Tagen während der Maischegärung (Makrooxygenierung) bzw. mit 1 und 5 mg/L/Monat Sauerstoff über einen Zeitraum von 3 Monaten im Anschluss an den BSA (Mikrooxygenierung) behandelt. Die Verkostung aller Weine fand nach Abschluss der Mikrooxygenierung mit 25 Prüfern in dreifacher Wiederholung statt.

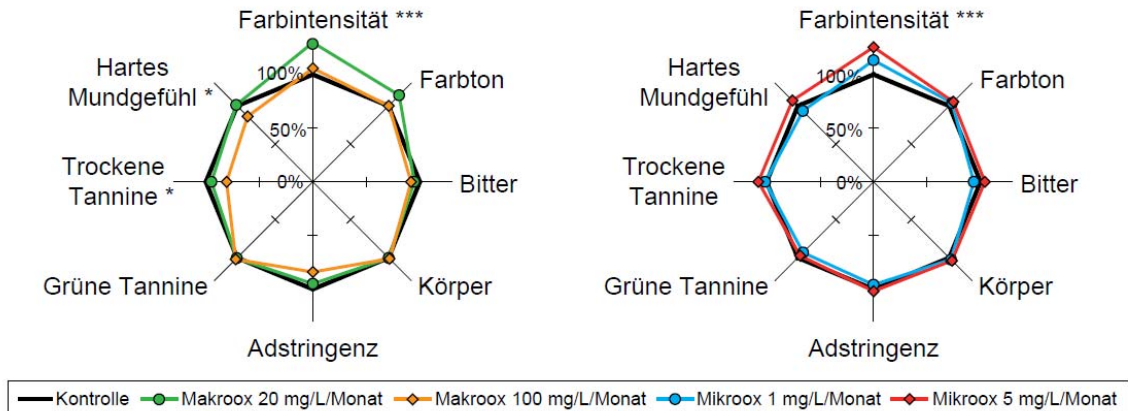


Abb. 4.7: Sauerstoffeinfluss auf die Farb- und Geschmackseigenschaften von **makrooxygenierten** (linkes Bild) und **mikrooxygenierten** (rechtes Bild) 2007er Spätburgunder Weinen im Vergleich zur reduktiv ausgebauten Kontrollvariante (Signifikanzniveaus: * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$).

Es wird deutlich, dass die Weine sowohl bei der Makro- als auch bei der Mikrooxygenierung eine Intensivierung der Farbe erfahren. Ausschließlich die mit 100 mg/L/Monat Sauerstoff makrooxygenierten Spätburgunder zeigen einen Rückgang der trockenen Tannine und ein weiches Mundgefühl (Abb. 4.7 linkes Bild). Sowohl die mit 20 mg/L/Monat Sauerstoff makrooxygenierten Weine als auch die beiden Mikrooxygenierungsvarianten bleiben hinsichtlich ihrer Geschmackseigenschaften unbeeinflusst. Die wünschenswerten weichen Tannine können demzufolge nur mit hohen Sauerstoffdosagen erzielt werden. Es ist allerdings zu beachten, dass mit steigender Sauerstoffdosage vermehrt braune Farbpigmente entstehen und der positive Einfluss auf die Rotweinfarbe zunehmend schwächer wird. Insbesondere bei der Mikrooxygenierung besteht die Gefahr, dass ein zu hoher Sauerstoffeintrag zur Bildung braunfarbiger Pigmente führt und die Farbintensität der Weine abnimmt.

Die Ergebnisse eines Rangfolgetest mit 2006er Cabernet Sauvignon zeigen, dass eine Sauerstoffzufuhr unabhängig von ihrem Einsatzzeitpunkt die Präferenz der Weine deutlich erhöhen kann (Abb. 4.8). Dabei werden die mit 5 mg/L/Monat mikrooxygenierten Weine gegenüber den Weinen bevorzugt, die im Zuge der Makrooxygenierung mit Sauerstoff behandelt wurden. Eine Steigerung der Sauerstoffdosage von 100 auf 300 mg/L/Monat bei der Makrooxygenierung führte zur abnehmenden Präferenz bei den Prüfern.

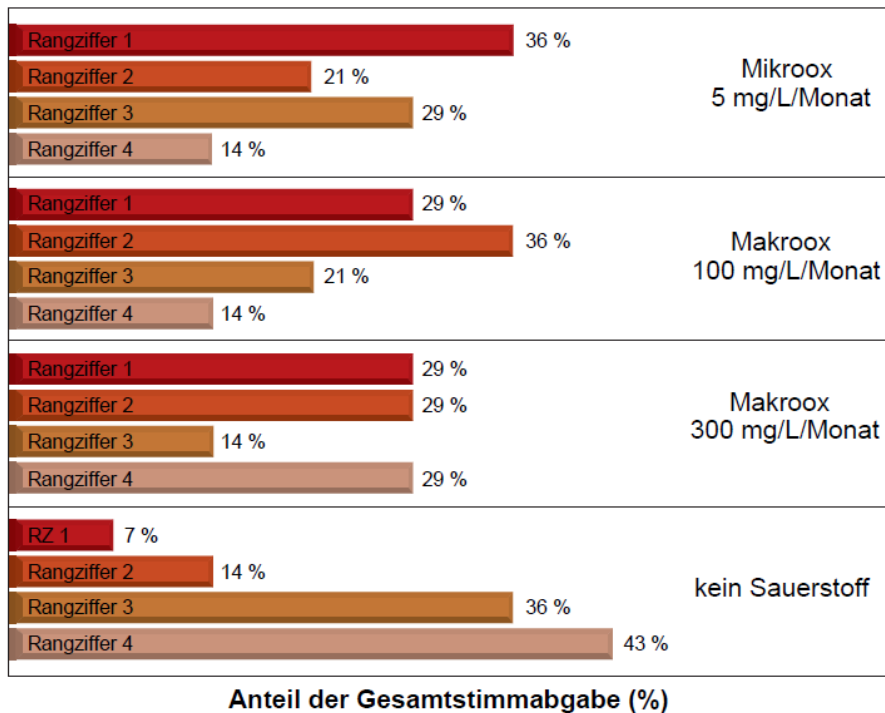


Abb. 4.8: Sauerstoffeinfluss auf die Geschmackspräferenz von makro- und mikrooxygenierten 2006er Cabernet Sauvignon Weinen im Vergleich zur reduktiv ausgebauten Kontrollvariante.

Aus den Resultaten des Rangfolgetests wird deutlich, dass sowohl die Mikrooxygenierung als auch die Makrooxygenierung die Qualität von Rotweinen verbessern können. Welches der beiden Verfahren im Einzelfall angewendet werden soll oder ob eine Kombination aus beidem sinnvoll ist, entscheidet letztlich die Zusammensetzung des Traubenmaterials und die angestrebte Stilrichtung. Die praktischen Erfahrungen des Winzers stellen einen wichtigen Beitrag zur optimalen Anwendung der Verfahren zum Sauerstoffeintrag dar.

4.2.5 Fazit Makro oder Mikrooxygenierung

Folgende Vor- und Nachteile lassen sich für die beiden Vorgehensweisen zusammenfassen:

Makrooxygenierung:

- Kann sowohl während der Gärung als auch nach dem Abpressen der Maische erfolgen
- Dosagezeitraum bis zu vier Wochen
- Für faules Lesegut ungeeignet
- Sollte mit einsetzendem BSA abgeschlossen sein
- Zu Beginn der Maischegärung: Sauerstoffzufuhr unterstützt Vermehrung und Leistungsfähigkeit von Hefezellen
- Je nach Traubenmaterial 20 bis 100 mg/L/Monat Sauerstoff zur gärenden Maische → Keine Gefahr einer Überoxygenierung
- In Abhängigkeit der Zusammensetzung zwischen 10 und 30 mg/L/Monat Sauerstoff zum Jungwein vor dem BSA → Geringe Gefahr einer Überoxygenierung
- Erhöhte Acetaldehydkonzentrationen unproblematisch
- Prognose über sauerstoffbedingte Veränderungen anhand sensorischer Verkostung schwierig, da Jungweine während und nach der Gärung starken Veränderungen unterliegen
- Bei geschlossenen Überschwallsystemen sinnvolle Ergänzung zur Maischegärung

Mikrooxygenierung:

- Geeignet für Weine mit ausgewogenem Tannin-Anthocyan-Verhältnis (hierzu mehr in der nächsten Ausgabe des Deutschen Weinmagazins)
- Möglichst früher Einsatz nach dem BSA empfehlenswert (je jünger der Wein, desto geringer die Gefahr)
- Je nach Tannin- und Farbgehalt des Jungweins Zufuhr zwischen 1 und 10 mg/L/Monat Sauerstoff
- Dosagezeitraum zwischen drei und sechs Monaten (lange & geringe Dosagen besser wie kurze & hohe)
- Schonendes Verfahren, den Sauerstoffbedarf von Rotweinen zu decken → (Über-)Sättigungen mit Sauerstoff werden vermieden
- Aufgrund hoher Automatisierung geringer Arbeitsaufwand
- Vorteil der Dosierbarkeit gegenüber anderen Verfahren (Abstich, Holzfass, Reifetank)
- Temperaturkontrolle notwendig → Mikrooxygenierung zwischen 14 und 17 °C
- Aufgrund mangelnder Möglichkeiten einer Prozesskontrolle ist der optimale Endpunkt der Mikrooxygenierung schwer zu prognostizieren
- Mit zunehmender Reife der Rotweine steigende Gefahr der Überoxygenierung

4.3 Welche Rebsorten eignen sich?

Während des traditionellen Reifungsprozesses von Rotweinen in Holzfässern diffundiert Sauerstoff allmählich in den Wein und leitet dort Reaktionen ein, die letztendlich in der Vertiefung und Stabilisierung der roten Farbe und der geschmacklichen Abrundung der Adstringenz der Rotweine resultieren. Gerade bei Weinen im mittleren und unteren Preissegment ist der Ausbau in Barriquefässern jedoch aufgrund des hohen Kosten- und Arbeitsaufwandes weder möglich noch vom Verbraucher zwangsläufig erwünscht. Die alternativ zum Holzfassausbau stattfindende Lagerung in Edelstahltanks mindert das Ausmaß der Sauerstoffaufnahme im Reifeverlauf von Rotweinen erheblich. Da die Reifeentwicklung jedoch maßgeblich von der Sauerstoff-bedingten Verknüpfung von farbgebenden Anthocyanen mit Tanninen abhängt, ist bei vielen Rotweinen der gezielte Eintrag von Sauerstoff notwendig, um farbstabile, körperreiche Weine mit weicher Tanninstruktur zu erzeugen.

Wie RIBEREAU-GAYON et al. (2006) berichten, liegt der durchschnittliche Sauerstoffeintrag über den Gesamtzeitraum der Rotweinbereitung bei 15 bis 40 mg/L/Jahr. In deutlichem Kontrast dazu führt SINGLETON (1987) an, dass der Sauerstoffbedarf tanninbetonter, farbstarker Rotweine das zehn- bis zwanzigfache dieser Werte betragen kann. Die Notwendigkeit zur genaueren Untersuchung solcher Aussagen ergibt sich zum einen aus dem Anliegen der Winzer, bestimmte Rotweinsorten mit der optimalen Sauerstoffdosage versorgen zu können. Zum anderen zwingt der Wunsch der Verbraucher, auch Rotweine frühzeitig trinken zu können, zu innovativen Ideen, wie die Reifeentwicklung von Rotweinen zu optimieren ist. Mit Spätburgunder, Cabernet Sauvignon und Dornfelder wurden daher in den Jahrgängen 2006 und 2007 am DLR Rheinpfalz drei Rebsorten untersucht, die extrem im Gehalt an Anthocyanen und Tanninen variieren und einen großen Teil des in Deutschland produzierten Rotweinspektrums abdecken.

4.3.1 Sauerstoffabhängige Strukturierung des Rotweins

Im Unterschied zur Weißweinbereitung können geringe Sauerstoffmengen bei der Herstellung von Rotweinen maßgeblich zur Strukturierung der Weine beitragen. Neben den Gesichtspunkten der Extraktion phenolischer Inhaltsstoffe bewirkt beispielsweise das Überschwappen im Jungweinstadium eine Sauerstoffaufnahme von rund 6 mg/L pro Überflutungszyklus. Diese semikontinuierliche Anreicherung von Sauerstoff während der alkoholischen Gärung kann zu einer

frühzeitigen Polymerisierung der Gerbstoffe und Stabilisierung der späteren Rotweinfarbe führen. Ähnliche Effekte können bei einer kontinuierlichen Makrooxygenierung während der Maischegärung von Rotweinen beobachtet werden. Junge Rotweine setzen dabei pro Tag bis zu 1 mg/L Sauerstoff, reifere Rotweine bis zu 0,5 mg/L Sauerstoff pro Tag chemisch um. Im Kontrast zu den durchschnittlichen Sauerstoffaufnahmen zwischen 15 und 40 mg/L/Jahr über den Zeitraum der Weinbereitung (RIBEREAU-GAYON et al., 2006), führt SINGLETON (1987) an, dass der Sauerstoffbedarf tanninbetonter, farbstarker Rotweine das zehn- bis zwanzigfache dieser Werte betragen kann. In Abhängigkeit des Traubenmaterials, des Jahrgangs und angewandter oenologischer Maßnahmen sind die sensorischen Veränderungen, die sich infolge Sauerstoff-induzierter Reifereaktionen von Tanninen, Anthocyanen und anderen Inhaltsstoffe ergeben, sehr unterschiedlich zu bewerten. So reichen die sensorischen Einflüsse einer Barriquefasslagerung bzw. einer Mikrooxygenierung von weicheren Tanninen und einer intensiveren Farbe bis zur Braunfärbung der Weine und der Bildung oxidativer Aromen.

Sowohl während der alkoholischen Gärung als auch gegen Ende des BSA erreicht das Redoxpotential der Rotweine Minimalwerte, die den äußerst reduktiven Zustand in diesen Stadien der Weinbereitung widerspiegeln (Abb. 4.9). Je reduktiver der Wein, desto höher muss eine Sauerstoffzufuhr bemessen sein, um eine positive Wirkung auf die Tanninstruktur herbeizuführen. Demnach können im Zuge der Makrooxygenierung von Jungweinen entsprechend hohe Sauerstoffmengen dosiert werden. Umgekehrt sollten Rotweine, die im Reifeverlauf einen zunehmend oxidativen Zustand annehmen, nicht länger mit Sauerstoff behandelt werden. Der Einsatz von SO_2 kann in diesem späten Ausbaustadium die Weine vor ungewollten Oxidationsreaktionen schützen. Wie bei der Herstellung von Weißweinen wird die Spanne des sensorischen Optimums im Verlauf der Rotweinbereitung mit fortschreitendem Reifeverlauf kleiner, so dass eine korrekt bemessene Sauerstoffdosage zu Rotweinen zunehmend wichtiger wird.

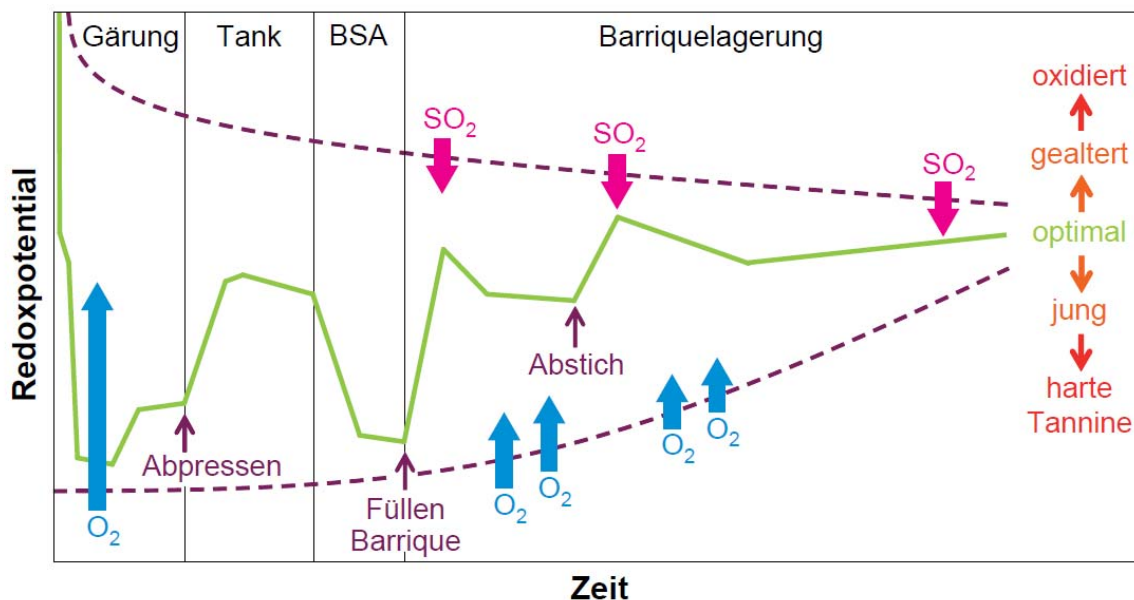


Abb. 4.9: Verlauf des Redoxpotentials während der Rotweinbereitung mit Ober- und Untergrenze für das sensorische Optimum (Gestrichelte Linien) (eigene Darstellung in Anlehnung an TROST, 1988; RIBEREAU-GAYON et al., 2006).

4.3.2 Die Rolle des Acetaldehyds bei der Rotweinreifung

Vor mehr als dreißig Jahren konnten Wissenschaftler aus den USA belegen, dass bei der Weinreife mit kontinuierlicher Sauerstoffzufuhr Acetaldehyd gebildet wird und eine Schlüsselrolle bei der Entwicklung der Farbe und des Geschmacks einnimmt (WILDENRADT et al., 1974;

TIMBERLAKE et al., 1976). Wie seit dieser Zeit durch eine Vielzahl an Veröffentlichungen belegt wurde, entsteht der Acetaldehyd infolge einer vom Sauerstoff ausgehenden Reaktionskette an deren Ende die Oxidation von Ethanol steht. In welchen Konzentrationen Acetaldehyd gebildet wird hängt dabei maßgeblich vom Vorhandensein bestimmter Tanninbausteine ab. Im Vergleich zu tanninreichen Jungweinen weisen tanninarme Weinen ein höheres Potential zur Bildung von Acetaldehyd auf.

Als äußerst reaktive Substanz verknüpft das entstandene Acetaldehyd die Tanninbausteine mit den rotfarbigen Anthocyanmolekülen (ES-SAFI et al., 1999). Die neu verknüpften Verbindungen können nicht mehr durch SO_2 gebleicht werden und zeigen einen veränderten und intensiveren Rotton (FRANCIA-ARCHIA et al., 1997). Aus Abb. 4.10 wird deutlich, dass die Zugabe von Acetaldehyd zu Modellweinen in einer Farbvertiefung der Weine resultiert, die unter anderem auf die gebildeten Tannin-Anthocyan-Verbindungen zurückgeführt werden kann. Da sowohl die farbigen Anthocyane als auch die Tannine an der Entstehung der polymeren Verbindungen beteiligt sind, stellt das Verhältnis von Tanninen zu Anthocyanen eine wichtige Größe neben den absoluten Konzentrationen dieser Stoffe dar. Die mittels Modellweinen durchgeführte Versuchsreihe (Abb. 4.10) zeigt, dass mit zunehmendem Tannin-Anthocyan-Verhältnis die Vertiefung der Farbe bereits bei geringeren Acetaldehydzugaben eintritt (Farbintensivierung von C1 nach C2; kein Effekt von A1 nach A2).



Abb. 4.10: Farbvertiefung nach Acetaldehydzugabe in Modellweinen mit unterschiedlichem Tannin-Anthocyan-Verhältnis (Kodierungen siehe Tabelle unterhalb).

Tab. 4.2: Erläuterungen zu Abb. 4.10

	Tannin-Anthocyan-Verhältnis¹	Vergleichbar mit Rebsorte
A	1:5	Dornfelder
B	1:2	Cabernet S., Spätburgunder
C	1:1	farbschwache Spätburgunder
	Acetaldehydzugabe in mg/L	Vergleichbar mit O₂-Dosage
1	keine	Spundvoll im Edeltank
2	2	1 mg/L/Monat ²
3	20	10 mg/L/Monat ²

¹ die Summe aus Anthocyan- und Tanningehalt betrug bei allen Modellansätzen 600 mg/L

² berechnet für Sauerstoffdosagen über drei Monate nach dem BSA

4.3.3 Farbe und Tannine unterschiedlicher Rebsorten

Die Farbe von Jungweinen nach der Maischegärung wird in hohem Maße durch monomere Anthocyane bestimmt. Durch die im Reifeverlauf entstehenden Verbindungen der Anthocyane mit den Tanninen erfolgt eine Stabilisierung und Vertiefung ihrer Farbe. Nicht nur die farbgebenden Substanzen sondern auch die für den Geschmack und das Mundgefühl der Weine verantwortlichen Tannine erfahren im Lauf der Reifeentwicklung strukturelle Veränderungen. Mit zunehmender Kettenlänge der Tannine gehen die grünen Tannine in eine samtige, weiche Adstringenz über.

Sowohl die Stabilisierung und Vertiefung der Farbe als auch die Reifung der Tannine stehen über die Bildung von Acetaldehyd in engem Zusammenhang mit der Sauerstoffaufnahme während der Herstellung von Rotweinen.

Ob infolge einer Mikrooxygenierung eine höhere Farbstabilität, ein weicheres Mundgefühl und samtigere Tannine erreicht werden, oder ob bei zu viel Sauerstoff Farbverluste zu beklagen sind, entscheidet abgesehen von der Sauerstoffdosage das Tannin-Anthocyan-Verhältnis der Jungweine. Dieses Verhältnis wird ermittelt, indem man den Quotienten aus dem Tanningehalt zur Anthocyankonzentration bildet. Die errechnete Größe ermöglicht es dann, Rebsorten eindeutig differenzieren und Jahrgangsschwankungen präzise darstellen zu können.

Aus Abb. 4.11 wird ersichtlich, dass bei Dornfeldern nach zweiwöchiger Maischegärung ein sehr geringes Tannin-Anthocyan-Verhältnis vorliegt, das auf den hohen Anthocyangehalt dieser Rebsorte zurückgeführt werden kann. Im Vergleich dazu zeigen Cabernet Sauvignon und Spätburgunder Jungweine deutlich höhere Tannin-Anthocyan-Verhältnisse. Neben dem Einfluss der Rebsorte können auch jahrgangsbedingte Schwankungen zu stark unterschiedlichen Gehalten an Anthocyanen und Tanninen führen. Aus Abb. 4.11 wird deutlich, dass insbesondere beim Spätburgunder der problematische Jahrgang 2006 wenig farbgebende Anthocyane hervorbrachte und folglich ein stark erhöhtes Tannin-Anthocyan-Verhältnis gemessen wurde.

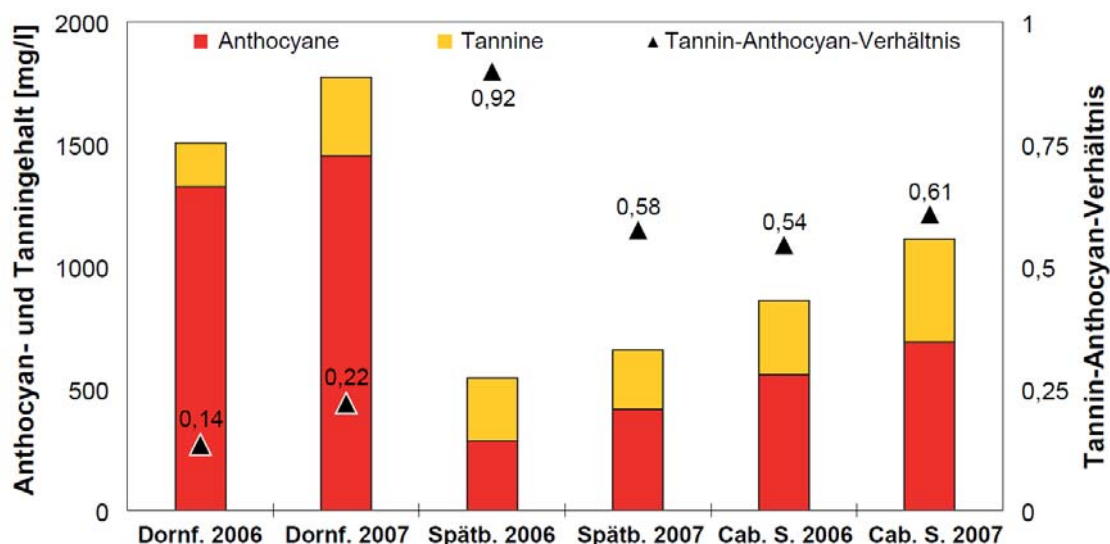


Abb. 4.11: Anthocyan- und Tanningehalte verschiedener Rotweine nach der Maischegärung (rechte Größenachse zeigt das errechnete Tannin-Anthocyan-Verhältnis).

4.3.4 Sensorischer Einfluss auf unterschiedliche Rebsorten

Um den Rebsorteneinfluss bei der Mikrooxygenierung zu beleuchten, wurden die Farb-, Aroma- und Geschmackseigenschaften von mikrooxygenierten 2006er und 2007er Rotweinen mit Hilfe der Quantitativen Deskriptiven Analyse (QDA) sensorisch untersucht (Abb. 4.12 zeigt den Jhg. 2007 und Abb. 4.13 zeigt den Jhg. 2006). Die Weine der Rebsorten Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon wurden hierzu mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff über einen Zeitraum von 3 Monaten im Anschluss an den BSA behandelt. Parallel zur Mikrooxygenierung wurden Kontrollvarianten aller Rebsorten in baugleichen Tanks unter reduktiven Bedingungen gelagert. Die Verkostung der Weine fand nach Abschluss der Mikrooxygenierung mit 25 Prüfern in dreifacher Wiederholung statt.

Aus Abb. 4.12 wird deutlich, dass 2007er Spätburgunder Weine infolge der Mikrooxygenierung sowohl eine Vertiefung als auch eine Violettverschiebung ihrer Farbe erfuhren. Auch der mikrooxygenierte Cabernet Sauvignon zeigte im Vergleich zur Kontrollvariante eine

intensivere Farbe. Anders als die Rebsorten Spätburgunder und Dornfelder erfuhren Cabernet Sauvignon Weine infolge der Mikrooxygenierung eine Zunahme der Fruchtaromen Sauerkirsche, Cassis und Himbeere. Mikrooxygenierte Spätburgunder wiesen dagegen einen Rückgang an Himbeere-Noten auf. Neben den Farb- und Aromaeigenschaften wurde das Mundgefühl von mikrooxygenierten Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weinen als härter beurteilt. Bei tendenzieller Abnahme der grünen Tannine wurden die trockenen Tannine bei allen Rebsorten infolge der Mikrooxygenierung stärker wahrgenommen (Abb. 4.12).

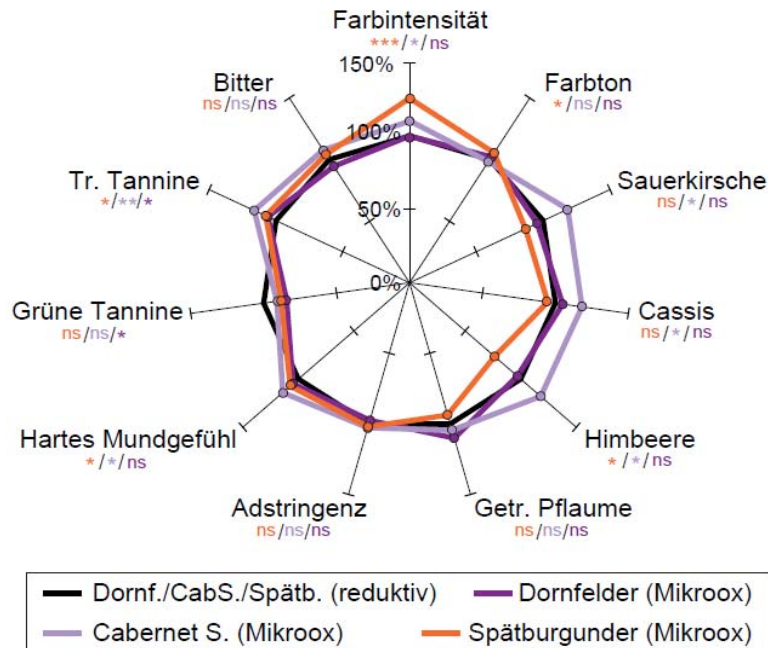


Abb. 4.12.: Sensorischer Einfluss der Mikrooxygenierung mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff auf unterschiedliche Rebsorten des Jahrgangs 2007 im Vergleich zu reduktiv ausgebauten Kontrollen (Varianzanalyse je Rebsorte mit Signifikanzangaben: * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,001$; ns = nicht signifikant).

Neben der Stabilisierung und Vertiefung der Farbe verspricht die Anwendung einer Mikrooxygenierung die Umwandlung von grünen, unreifen zu weichen, samtigen Tanninen. Wie in Abb. 4.12 dargestellt, konnte der propagierte Rückgang der grünen Tannine bei allen Rebsorten bestätigt werden. Entgegen der Hypothese, dass die Sauerstoff-induzierte Reifung der Rotweine zur weicheren, samtigeren Wahrnehmung der Tannine führt, wurde bei Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weinen infolge der Mikrooxygenierung ein härteres Mundgefühl festgestellt. Die Ursache hierfür liegt in der Struktur der gebildeten Polymermoleküle begründet. Kleine Anthocyan-Tannin-Verbindungen aus zwei bis vier Bausteinen haben demnach zwar einen farbintensivierenden Effekt, führen aber auch zur verstärkten Empfindung einer trockenen, harten Adstringenz. Wie etlichen Literaturquellen zu entnehmen ist, rufen erst Polymerkomplexe ab zehn Tanninbausteinen ein weicheres, samtigeres Mundgefühl hervor (VIDAL et al., 2003). Um die Entstehung solch größer Polymerverbindungen beobachten zu können, müssen entweder deutlich höhere Sauerstoffdosagen (> 20 mg/L/Monat) eingesetzt werden oder Tannin-Anthocyan-Verhältnisse $> 0,7$ vorliegen. Sowohl die Zufuhr von großen Mengen Sauerstoff als auch die Mikrooxygenierung von Weinen mit einem Tannin-Anthocyan-Verhältnis $> 0,7$ würden jedoch zu irreversiblen Farbverlusten und zur Braunfärbung der Weine führen.

4.3.5 Enorme Jahrgangsunterschiede

Wie die Darstellung der Anthocyan- und Tanningehalte in Abb. 4.11 macht der Vergleich der sensorischen Einflüsse einer Mikrooxygenierung von 2006er und 2007er Weinen deutlich, dass die Zusammensetzung des Traubenmaterials einer Rebsorte großen Jahrgangsbedingten Schwankungen unterliegen kann. Dementsprechend können die Effekte einer Mikrooxygenierung bei der gleichen Rebsorte in unterschiedlichen Jahrgängen sehr unterschiedlich ausfallen (vgl. Abb. 4.12 und Abb. 4.13). So zeigten mikrooxygenierte 2006er Spätburgunder im Unterschied zu 2007 in erster Linie Farbverluste und eine Braunverschiebung ihres Farbtons (Abb. 4.13). Dessen ungeachtet konnte den Spätburgundern aus 2006 infolge der Sauerstoffzufuhr ein deutlicher Rückgang der grünen Tannine und ein weiches Mundgefühl zugeschrieben werden. Neben den veränderten Farb- und Geschmacksmerkmalen zeigten die mikrooxygenierten 2006er Spätburgunder eine deutliche Intensitätszunahme des auf Oxidation hindeutenden Fruchtaromas „Getrocknete Pflaume“. Im Vergleich zum Spätburgunder und Cabernet Sauvignon wurden in beiden untersuchten Jahren die geringsten Einflüsse bei den Dornfeldern festgestellt. Im Jahrgang 2006 konnte bei den Weinen dieser Rebsorte lediglich eine nachteilige Abnahme der Fruchtaromen infolge der Mikrooxygenierung ermittelt werden. Vergleichbar mit 2007 wurde bei 2006er Cabernet Sauvignon Weinen eine Farbintensivierung durch die Sauerstoffzufuhr festgestellt. Die als positiv zu beurteilende Intensitätszunahme der Aromattribute beim 2007er Cabernet Sauvignon konnte 2006 nicht ermittelt werden. Nichtsdestotrotz war der Einsatz der Mikrooxygenierung bei dieser Rebsorte aufgrund der Farbvertiefung und des Rückgangs der grünen und trockenen Tannine in beiden Jahren als gewinnbringend zu bewerten (Abb. 4.12 und 4.13).

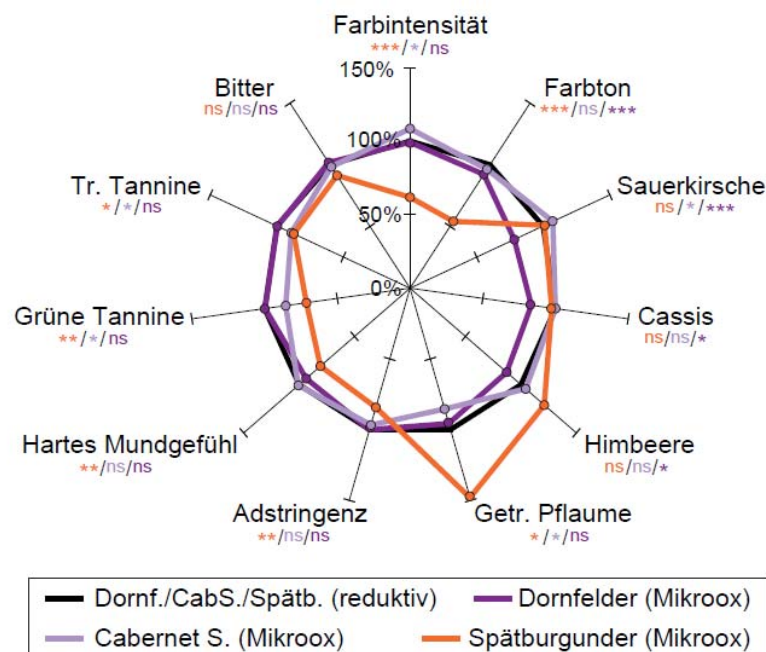


Abb. 4.13: Sensorischer Einfluss der Mikrooxygenierung mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff auf unterschiedliche Rebsorten des Jahrgangs 2006 im Vergleich zu reduktiv ausgebauten Kontrollen (Varianzanalyse je Rebsorte mit Signifikanzangaben: * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,001$; ns = nicht signifikant).

Sowohl 2006 als auch 2007 zeigte der Spätburgunder die deutlichsten Veränderungen durch eine Mikrooxygenierung. Darüber hinaus wurden bei dieser Rebsorte im Jahrgangvergleich stark unterschiedliche Einflüsse der Mikrooxygenierung auf die sensorischen Eigenschaften festgestellt. Diese können anhand des Tannin-Anthocyan-Verhältnisses erklärt werden, das sich insbesondere bei den Spätburgundern von 2006 nach 2007 deutlich veränderte (siehe Ausführungen oben; Abb. 4.11). Die im Jahrgang 2006 überproportional hohe Tanninkonzentration führte einerseits zur Bildung brauner Pigmente, die vorwiegend aus Tanninbausteinen bestehen. Andererseits konnten diese – für die Farbe nachteiligen – Polymerkomplexe eine Größe erreichen, die letztlich ein weiches Mundgefühl hervorrufen. Der höhere Anthocyangehalt und das damit einhergehende geringe Tannin-Anthocyan-Verhältnis im Jahrgang 2007 war für die Bildung von Anthocyan-Tannin-Verbindungen verantwortlich, die mit einer Größe von zwei bis drei Monomerbausteinen zur Farbvertiefung der Weine beitrugen. Das Ausbleiben der starken Polymerisation von Tanninen und die Bildung der weitaus kleineren Anthocyan-Tannin-Dimere führten gleichzeitig zu einer stärkeren Wahrnehmung des harten Mundgefühls.

4.3.6 Fazit Rebsorten

- Weine mit ausgewogenem Tannin-Anthocyan-Verhältnis zwischen 0,3 und 0,7 (Farbstarke Spätburgunder und Lemberger, alle Cabernet Sorten, Regent, Merlot, Domina) eignen sich zur Mikrooxygenierung.
- Für Cabernet Sauvignon ist eine Sauerstoffdosage in Höhe von 5 mg/L/Monat über drei Monate nach dem BSA empfehlenswert.
- Bei Spätburgundern sollte die Mikrooxygenierung nur in guten Jahrgängen bei geringen Erträgen und reifem Traubenmaterial Anwendung finden → 1-5 mg/L/Monat Sauerstoff über drei Monate nach dem BSA
- Typische Dornfelder zeigen sich aufgrund ihres geringen Tanningehalts durch die Mikrooxygenierung nur minimal beeinflusst.
- Farbschwache Rebsorten sind wegen der geringen Gehalte an farbgebenden Anthocyanen für die Mikrooxygenierung ungeeignet → Gefahr der Braunfärbung
- Aufgrund der geringen Farbe ist faules Lesegut für die Mikrooxygenierung grundsätzlich ungeeignet.
- Die Frage, ob sich ein bestimmter Jungwein zur Mikrooxygenierung eignet oder nicht ist grundsätzlich die gleiche, die sich bei der Barrique- oder Holzfasslagerung von Rotweinen stellt.
- Einsatz von SO₂ möglichst hinauszögern, da SO₂ Acetaldehyd abbindet und folglich gewünschte Reifungsvorgänge der Tannine gebremst werden.
- Eine analytische Eignungsprüfung von Jungweinen zur Mikrooxygenierung ist anhand des Tannin-Anthocyan-Verhältnisses grundsätzlich möglich, jedoch in vielen Fällen aufgrund fehlender analytischer Möglichkeiten (noch) nicht realisierbar.
- Denkbar sind frühzeitige Verschnitte von Rebsorten, um das Tannin-Anthocyan-Verhältnis in eine günstige Richtung zu verschieben.
- Ein Saftentzug vor der Maischegärung kann bei knapp ungünstigen Verhältnissen ebenfalls zur Optimierung beitragen

4.4 Mikrooxygenierung bei der Maischeerhitzung

Insbesondere in Deutschland findet die Maischeerhitzung Anwendung, um fruchtige, tanninarme Rotweine mit kräftiger, roter Farbe herzustellen. Die Maischeerhitzung erlaubt die Verarbeitung großer Traubenmengen in relativ kurzer Zeit und bei Lesegut mit Fäulnisgraden über 10% sorgt sie für ideale Farbausbeuten, da sie die farbzerstörende Laccase thermisch inaktiviert. Im Vergleich zur klassischen Maischegärung wurde der Reifeverlauf von maischeerhitzten Rotweinen nur in wenigen Studien beleuchtet.

Die wachsende Beliebtheit deutscher Rotweine kann nicht zuletzt auf die große Vielfalt unterschiedlicher Stilrichtungen zurückgeführt werden, die in den Kellern deutscher Weingüter, Genossenschaften und Weinkellereien erzeugt werden. So reicht das Angebot von international konkurrenzfähigen Premium-Rotweinen mit komplexer Tanninstruktur bis zu unkomplizierten Trinkweinen mit fruchtig-leichtem Charakter. Insbesondere Rotweine aus dem Segment der fruchtigen, tanninarmen Weine werden häufig mittels der Maischeerhitzung hergestellt. Die kontinuierliche Prozessführung bei der Maischeerhitzung erlaubt die Verarbeitung großer Mengen Traubenmaterials zu frühzeitig trinkbaren Rotweinen, die vor allem die Verbrauchergruppen ansprechen, die sich an der starken Adstringenz und dem bitteren Geschmack vieler klassischer Rotweine stören.

Im Unterschied zur klassischen Maischegärung, bei der insbesondere Geschmacks- und Farbstoffe aus der Traube durch alkoholische Extraktion in den Jungwein gelangen, handelt es sich bei der Maischeerhitzung um einen thermischen Extraktionsprozess. Hierbei werden die wertgebenden Inhaltsstoffe infolge der hohen Temperaturen aus den eingemaischten Trauben ausgelöst und in den Rotmost überführt. Im Unterschied zu den Kerntanninen erfahren die in den Traubenhäuten lokalisierten Anthocyane bei der Maischeerhitzung eine nahezu vollständige Extraktion. Folglich weisen maischeerhitzte Weine nach der alkoholischen Gärung im Unterschied zu maischevergorenen Jungweinen hohe Anthocyan- und geringe Tanningehalte auf. Obgleich bei der Maischeerhitzung vergleichsweise tanninarme Weine entstehen, die einer geringeren Lager- und Reifungsdauer bedürfen, unterliegen maischeerhitzte Weine bei ihrer Reifung den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie maischevergorene Jungweine.

4.4.1 Tannin-Anthocyan-Verhältnis als Eignungsindikator für die Mikrooxygenierung

Durch die im Laufe der Weinreifeung entstehenden Verbindungen aus Anthocyanen und Tanninen findet eine Stabilisierung und – unter gewissen Voraussetzungen – eine Vertiefung der Weinfarbe statt. Insbesondere in Hinblick auf die kurzen Lagerdauer maischeerhitzter Weine kann der in Form einer Mikrooxygenierung kontinuierlich zugeführte Sauerstoff diese Entwicklung maßgeblich unterstützen. Analog zu den maischevergorenen Rotweinen muss eine in Relation zum Anthocyangehalt vorliegende Mindestkonzentration an Tanninbausteinen vorhanden sein, um den infolge der Mikrooxygenierung neu gebildeten Anthocyan-Tannin-Verbindungen einen farbintensivierenden Effekt zuschreiben zu können.

Aus Abb.4.14 wird deutlich, dass bei maischevergorenen Spätburgunder Jungweinen ein vergleichbar hohes Tannin-Anthocyan-Verhältnis vorliegt. Dieses kann auf die Extraktion der Kerntannine während der Maischegärung und die daraus resultierenden hohe Tanninkonzentration zurückgeführt werden. Im Vergleich dazu zeigen Jungweine maischeerhitzter Rebsorten deutlich geringere Tanningehalte. In Abhängigkeit des jeweiligen Tannin-Anthocyan-Verhältnisses konnte für die untersuchten Jungweine eine optimale Sauerstoffdosage für eine dreimonatige Mikrooxygenierung im Anschluss an den BSA ermittelt werden (Abb. 4.14). Diese betrug bei den maischevergorenen 2007er Spätburgundern aus der Pfalz 2-3 mg/L/Monat Sauerstoff, bei den

maischeerhitzten 2007er Spätburgundern aus Baden 6-7 mg/L/Monat Sauerstoff. Gemäß dem Modell aus Abb. eigneten sich die maischeerhitzten Lemberger aufgrund ihres geringen Tannin-Anthocyan-Verhältnisses von $< 0,2$ kaum für die Mikrooxygenierung.

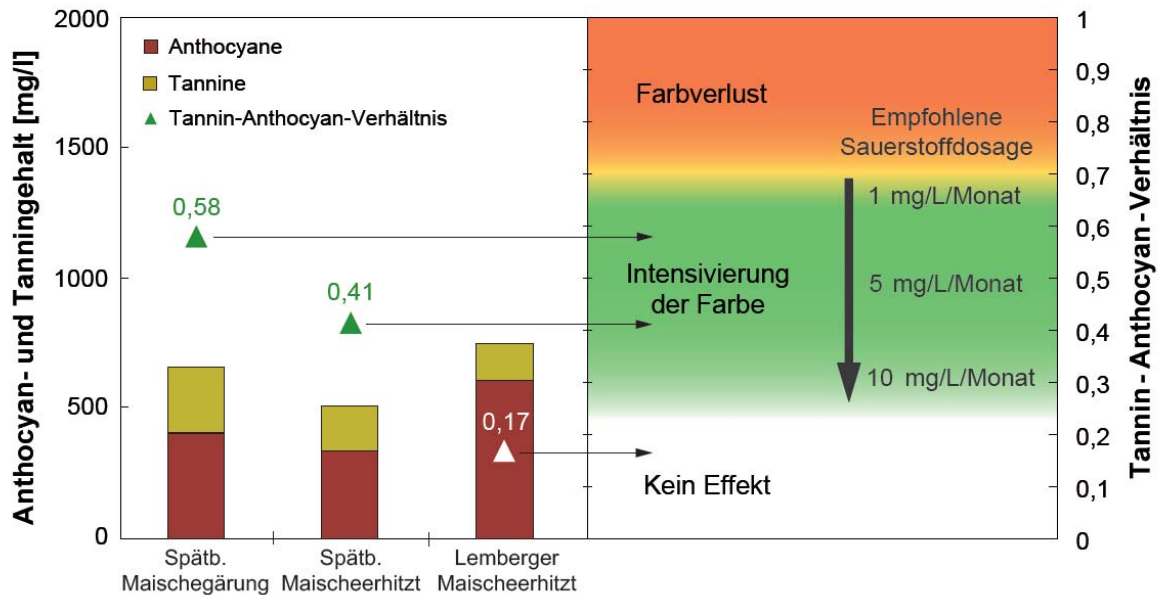


Abb. 4.14: Anthocyan- und Tanningehalte sowie Tannin-Anthocyan-Verhältnisse der untersuchten Rotweine des Jahrgangs 2007 nach der alkoholischen Gärung mit Dosierungsempfehlungen bei Anwendung der Mikrooxygenierung im frühen Lagerstadium über drei Monate.

Um den Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf die Farb-, Aroma- und Geschmackseigenschaften von maischeerhitzten und maischevergorenen Rotweinen zu untersuchen, wurde im Anschluss an den standardisierten Weinausbau im Technikum des DLR Rheinpfalz eine umfangreiche Quantitative Deskriptive Analyse (QDA) mit 25 geschulten Prüfern durchgeführt (Ergebnisse in Abb. 4.16 bis 4.18). Die Makrooxygenierung der Jungweine fand parallel zur alkoholischen Gärung über einen Zeitraum von 14 Tagen statt (Gärkurven in Abb. 4.15). Aus Gründen der Vergleichbarkeit betrug die Sauerstoffdosage bei den Rotmosten und Maischen einheitliche 20 mg/L/Monat. Im Anschluss an den BSA wurden die Weine der maischeerhitzten Spätburgunder und Lemberger sowie der maischevergorenen Spätburgunder über einen Zeitraum von 3 Monaten mikrooxygeniert. Hierbei wurde wiederum eine bei allen Weinen einheitliche Sauerstoffzufuhr von 5 mg/L/Monat realisiert. Parallel zur Mikrooxygenierung wurden Kontrollvarianten aller Rebsorten in baugleichen Tanks unter reduktiven Bedingungen gelagert. Die Verkostung der Weine fand nach Abschluss der Mikrooxygenierung in dreifacher Wiederholung statt.

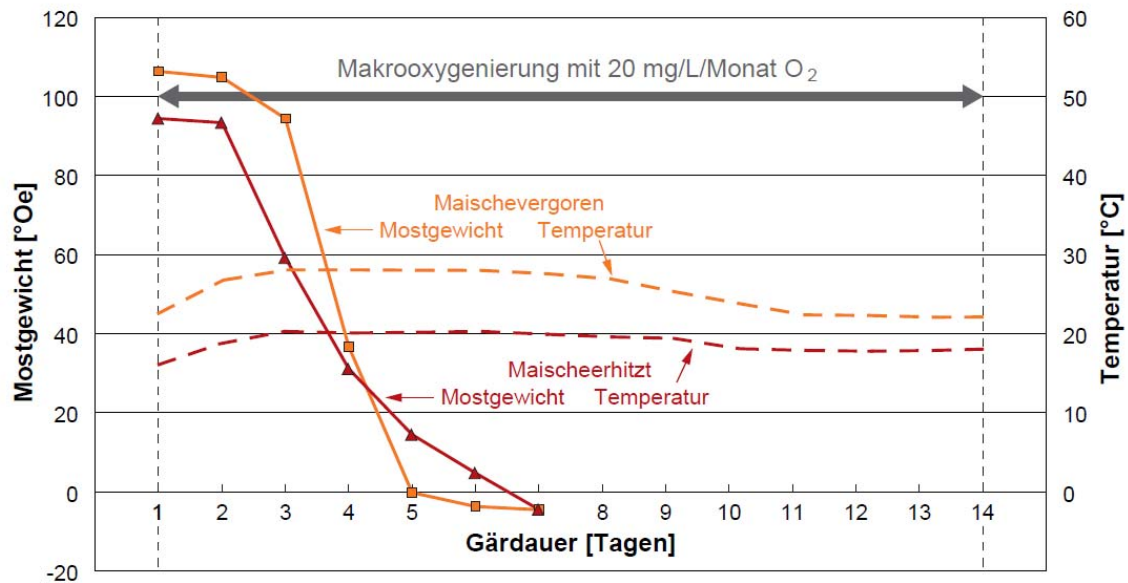


Abb. 4.15: Temperaturverlauf und Abnahme des Mostgewichts während der Gärung von maischeerhitzten und maischevergorenen 2007er Spätburgundern.

4.4.2 Sauerstoffzufuhr bei maischeerhitzten Rotweinen?

Die Ergebnisse der QDA in Abb. machen deutlich, dass die maischeerhitzten 2007er Spätburgunder Weine infolge der Mikrooxygenierung nach dem BSA sowohl eine Vertiefung als auch eine Violettschiebung ihrer Farbe erfuhren. In deutlichem Kontrast dazu zeigten die maischeerhitzten Spätburgunder bei Anwendung der Makrooxygenierung während der alkoholischen Gärung deutliche Farb- und Aromenverluste. Die Gründe für die ungleichen Effekte des Sauerstoffs sind zum einen in der Sauerstoffdosage selbst und zum anderen in der Temperatur während der Sauerstoffzufuhr zu suchen. So kann die zweiwöchige Makrooxygenierung mit ihren hohen Dosagemengen zur schnellen Übersättigung des tanninarmen Jungweines mit dem reaktiven Sauerstoff führen. Dieser reagiert dann bei Temperaturen von 20 °C schnell mit den wenigen Tanninbausteinen zu großen, braunen Farbpigmenten. Nachdem die Tannine einen Großteil ihres Oxidationsschutzes infolge des Polymerisationsprozesses eingebüßt haben, kann der Sauerstoff dann bestimmte Aromastoffe oxidieren, die letztlich im unerwünschten Verlust von fruchtigen Aromen zum Ausdruck kommen (Abb 4.16).

Neben der Entstehung brauner Farbpigmente und den Einbußen an Fruchtaromatik trug die Makrooxygenierung zu einem weicheren Mundgefühl und einem geringeren Bittergeschmack von maischeerhitzten Spätburgundern bei. Ebenso wie der qualitätsmindernde Branton können diese sensorischen Veränderungen auf die neu gebildeten, hochmolekularen Tanninverbindungen zurückgeführt werden. Im Unterschied zur kurzen Makrooxygenierung mit hoher Sauerstoffdosage verhindern sowohl die langsam erfolgende Sauerstoffzufuhr als auch eine geringere Temperatur bei der dreimonatigen Mikrooxygenierung die Bildung dieser großen Tanninkomplexe. Statt brauner Pigmente entstehen bei gering dosiertem Sauerstoff und Temperaturen zwischen 13° und 17 °C Verbindungen aus farbgebenden Anthocyanen und Tanninbausteinen von geringerer Größe, die maßgeblich zur Farbvertiefung der Weine beitragen. Auch die bei den maischeerhitzten Weinen als wichtig geltende Fruchtaromatik erfuhren durch den langsam zugeführten Sauerstoff nach dem BSA eine günstige Veränderung. So wurden die Weine nach der Mikrooxygenierung tendenziell fruchtiger wahrgenommen als die reduktiv ausgebauten Kontrollweine.

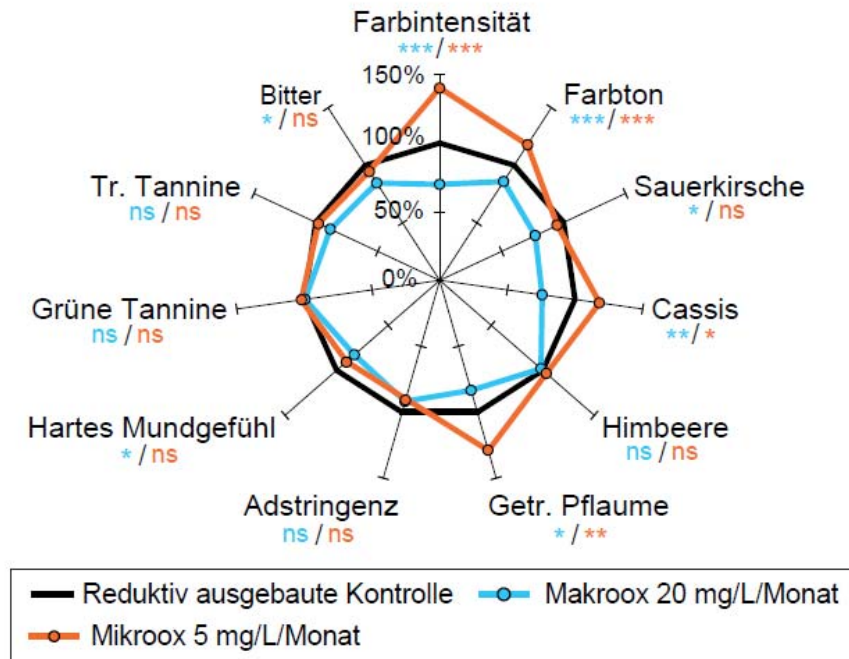


Abb. 4.16: Sensorischer Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf maische-erhitzte 2007er Spätburgunder (Varianzanalysen mit Signifikanzangaben: * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,001$; ns = nicht signifikant).

4.4.3 Maischeerhitzung und Maischegärung im Vergleich

Analog zu den maischeerhitzten Spätburgundern konnte auch bei den maischevergorenen Weinen dieser Rebsorte eine Farbvertiefung sowie eine Violettverschiebung infolge der Mikrooxygenierung über drei Monate beobachtet werden (Abb. 4.16). Im Vergleich der Gärverfahren erfuhren die maischeerhitzten Weine deutlich stärkere Veränderungen durch die Mikrooxygenierung. Sowohl maischeerhitzte als auch maischevergorene Spätburgunder wurden im Jahrgang 2007 anhand ihrer Tannin-Anthocyan-Verhältnisse als sauerstofftolerant charakterisiert. Gleichwohl zeigen sich die maischerhitzten Spätburgunder mit einem Tannin-Anthocyan-Verhältnis von 0,4 besser für die Mikrooxygenierung mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff geeignet als die maischevergorenen Weine mit einem Indikationswert von 0,6 (siehe Abb. 4.17).

Als deutlicher Unterschied zwischen maischeerhitzten und maischevergorenen Spätburgundern stellte sich der Einfluss der Makrooxygenierung heraus. Anders als bei den maischeerhitzten Weinen führte die Makrooxygenierung maischevergorener Spätburgunder zur Farbintensivierung und Farbtonvertiefung, die sogar stärker zu Buche schlugen als nach der Mikrooxygenierung (Abb. 4.17). Wenngleich die Temperaturen während der Maischegärung in der Regel deutlich über denen der Rotmostgärung liegen, stellt die langsam fortschreitende Extraktion von Kerntanninen und Anthocyanen einen einträglichen Schutz vor ungewollten Oxidationserscheinungen dar. Dennoch gilt auch bei der Maischegärung eine Toleranzgrenze bei der forcierten Sauerstoffzufuhr, die je nach Rebsorte und Extraktionsbedingungen zwischen 20 und 100 mg/L/Monat Sauerstoff liegen kann.

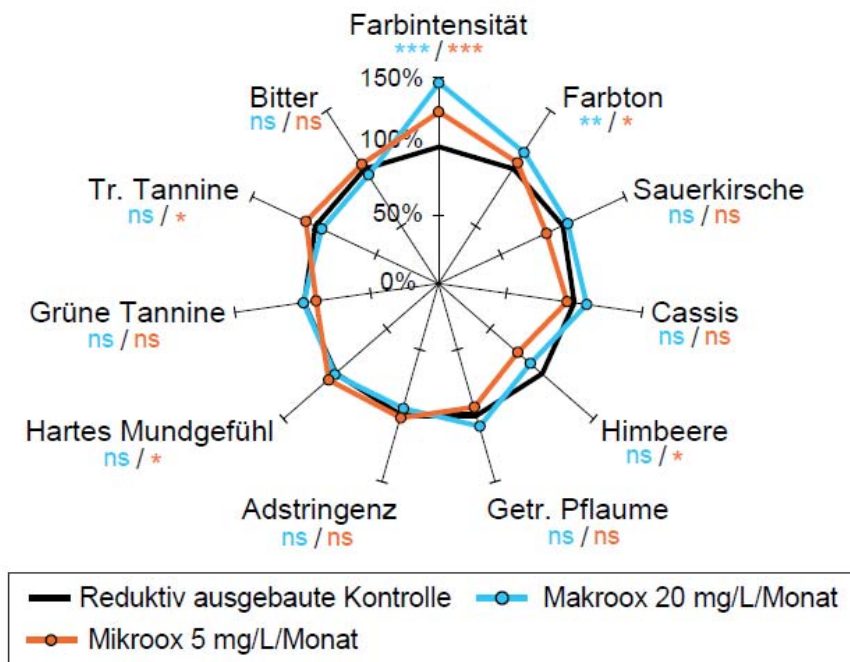


Abb. 4.17: Sensorischer Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf maische-vergorene 2007er Spätburgunder (Varianzanalysen mit Signifikanzangaben: * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,001$; ns = nicht signifikant).

4.4.4 Keine Effekte bei geringen Tanningehalten

Im Unterschied zu den Spätburgundern zeigte sich die Farbe der maischeerhitzten Lemberger durch die Sauerstoffzufuhr unbeeinflusst (Abb. 4.19). Ebenso konnte bei den Geschmackseigenschaften kein Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung festgestellt werden. Diese Ergebnisse können anhand des geringen Tannin-Anthocyan-Verhältnisses dieser Weine erklärt werden (siehe Abb. 4.14), wonach im Vergleich zum Anthocyangehalt nur eine sehr geringe Konzentration an Tanninbausteinen vorliegt. Folglich ist die Bildung von polymeren Farbpigmenten durch den Sauerstoffeintrag stark limitiert. Lediglich das als Indikatoraroma für oxidative Aromen geltende Aromattribut Getrocknete Pflaume nahm bei den maischeerhitzten Lembergern ebenso wie bei den maischeerhitzten Spätburgundern infolge der Mikrooxygenierung deutlich zu (Abb. 4.18 und Abb. 4.16). Diese bei beiden maischeerhitzten Rebsorten beobachtete Aromaveränderung ist auf die geringen Tanningehalte der Weine und folglich auf den fehlenden Oxidationsschutz durch die Tannine zurückzuführen. Hier stellt sich für die Praktiker die Frage, ob man durch einen gezielten Einsatz von oenologischen Tanninen, die einen hohen Gehalt an unpolymersiertem Catechin aufweisen, die Eignung für die Mikrooxygenierung verbessern kann. Die reaktivste und wichtigste Substanz ist im Hinblick auf die Bildung stabiler Verbindungen das Catechin. Dieses kann über mit Hilfe des Acetaldehyds stabile Verbindungen mit Anthocyanen eingehen und somit die Farbe stabilisieren. Während der Rotweinbereitung kann ein Zusatz reaktiver, catechinreicher Tanninpräparate zum einen die Farbe stabilisieren und gleichzeitig zu einer Proteinausfällung führen, wodurch die traubeneigenen Gerbstoffe vor einer frühzeitigen Ausfällung geschützt werden (Kamikazeeffekt). Um die Reaktivität verschiedener Tanninpräparate zu testen, wurde eine Trübungsmessung (NTU) nach Zugabe eines Ethanalüberschusses zu einer definierten Tanninlösung vorgeschlagen. Ein Test verschiedener Produkte zeigte, dass nur Catechine die nötige Reaktivität besitzen. Nicht alle diese Produkte zeigten jedoch zufriedenstellende Ergebnisse, was auf einen Oxydationsschritt im Herstellungsverfahren, wodurch die Reaktivität verloren geht, zurückgeführt werden kann (HERR, 2008). Für diesen gezielten Einsatz

von oenologischen Tanninen zur Farbstabilisierung und wäre es folglich hilfreich, so viele Informationen wie möglich über die Zusammensetzung der Tanninpräparate zu erhalten und Präparate mit einem hohen Anteil von Catechinen zu wählen. Die in den Präparaten enthaltenen Tannine aus anderen Quellen (Quebracho, Gallnuss) dienen meist dem Oxidationsschutz durch das Abfangen von Sauerstoff.

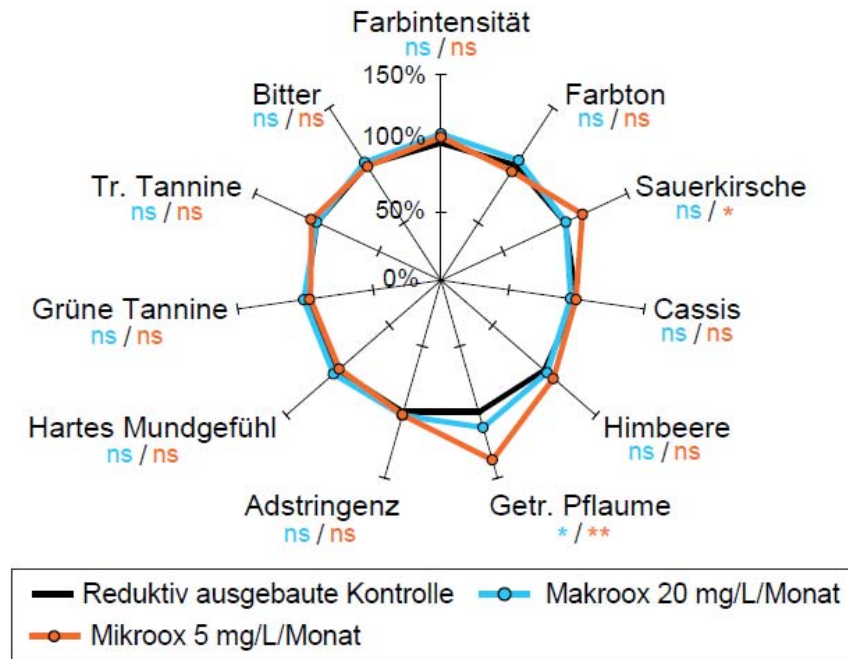


Abb. 4.18: Sensorischer Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf maische-erhitzte 2007er Lemberger (Varianzanalysen mit Signifikanzangaben: * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,001$; ns = nicht signifikant).

4.4.5 Temperatur bei der Mikrooxygenierung

Ein entscheidender Faktor bei den Reifungsvorgängen von Rotweinen ist ihre Temperatur während der Lagerung. Sie bestimmt die Geschwindigkeit sämtlicher chemischer Reaktionen und das Löslichkeitsverhalten von Sauerstoff. Es ist ein Trugschluss zu glauben, dass eine höhere Temperatur bei der Reifung zu verkürzten Lagerzeiten führt. Insbesondere Sauerstoff-bedingte Reifungsreaktionen können schnell zu ungewollten Qualitätsverlusten führen (Braunfärbung, oxidative Aromaten). Deshalb ist die Temperatur von Rotweinen vor allem dann von großer Bedeutung, wenn ein Sauerstoffeintrag stattfindet.

Dabei sind zwei gegenläufige Effekte zu bedenken: Mit zunehmender Temperatur sinkt wie bei jedem Gas (z. B. Kohlensäure) die Löslichkeit von Sauerstoff in Wein. Gleichzeitig aber reagiert der Sauerstoff umso schneller, je wärmer der Wein ist. Schwierig wird es bei zu niedrigen Temperaturen, weil sich dann sehr viel Sauerstoff löst, der aber wegen einer verlangsamten Reaktionsgeschwindigkeit nicht komplett abgebaut wird, sondern sich anreichert. Man kann bei zu niedrigen Temperaturen sensorisch und chemisch nur die Wirkung eines Teils des zugeführten Sauerstoffs messen. Erfolgt nun im Frühjahr oder bei der Anwärmung der Weine vor der Füllung ein plötzlicher Temperaturanstieg, so reagiert der gelöste Sauerstoff komplett mit den Tanninen und Anthocyanen, ohne dass noch eingeschritten werden kann. Dies hat in der Vergangenheit zu enttäuschenden Ergebnissen geführt; Verluste an Farbe und Frucht sowie Brauntöne waren die Folge. Daher sollte beim korrekten Einsatz der Makro- oder Mikrooxygenierung die Temperatur unter 17 °C liegen, um eine langsame Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs zu gewährleisten. Gleichzeitig darf die Temperatur des mikrooxygenierten Weines nicht unter 12 °C sinken, da sonst

hohe Sauerstoffkonzentrationen im Wein angereichert werden, die bei einer späteren Erwärmung des Weines unkontrolliert reagieren können.

Anhand der Verläufe der Anthocyangehalte von mikrooxygenierten 2006er Cabernet Sauvignon wird deutlich, welchen Einfluss ein Temperatursprung von 5 °C auf die Sauerstoffbedingten Reifungsreaktion hat (Abb. 4.19). Bei einer Temperatur von 20 °C findet unter Anwendung der hohen Sauerstoffdosage von 20 mg/L/Monat ein rapider Polymerisationsprozess monomerer Anthocyane statt, der je nach Tannin-Anthocyan-Verhältnis zur Braunfärbung der Weine führen kann. Die deutlich langsamer absinkenden Anthocyangehalte bei 15 °C deuten im Unterschied dazu auf einen gewinnbringenden Reifeverlauf hin. Dementsprechend ist mit der Sauerstoff-induzierten Bildung von farbvertiefenden Pigmenten zu rechnen.

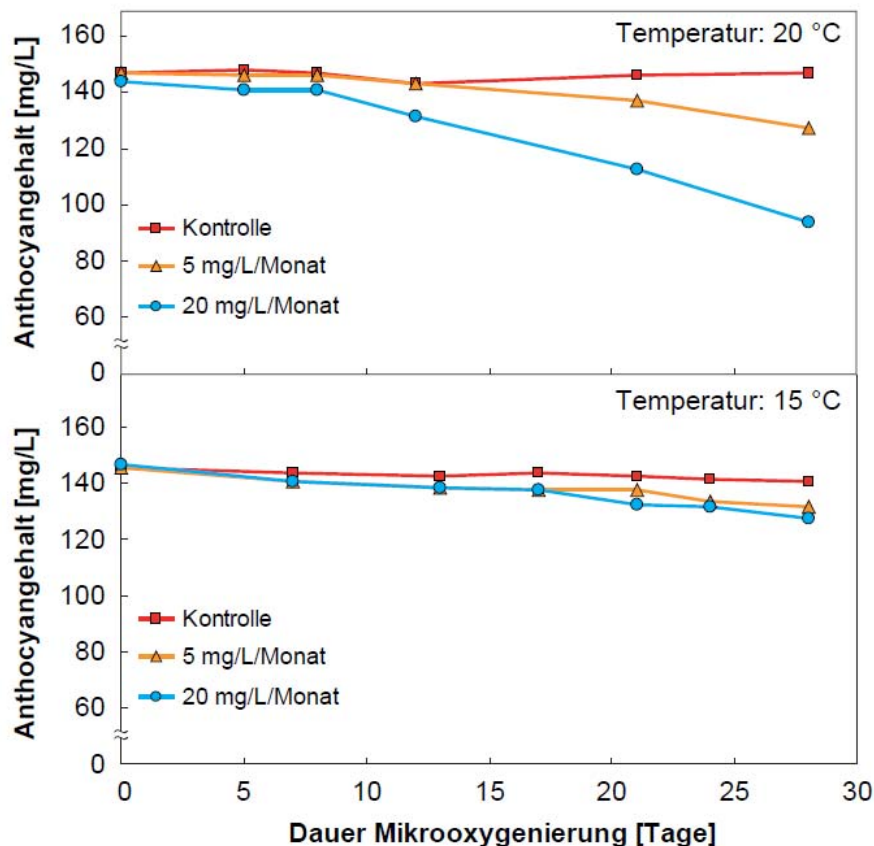


Abb. 4.19: Entwicklung der Anthocyangehalte während der Mikrooxygenierung bei 20 °C (Darstellung oben) und bei 15 °C (Darstellung unten) von 2006er Cabernet Sauvignon.

4.4.6 Zeitpunkt des Sauerstoffeinsatzes bei maischeerhitzten Rotweinen

Die Ergebnisse eines Rangfolgetest mit maischeerhitzten 2007er Spätburgundern zeigen, dass eine dreimonatige Mikrooxygenierung nach dem BSA die Präferenz der Weine erhöhen kann (Abb. 4.20). Diese qualitative Aufwertung ist vor allem auf die dunklere Farbe, den tieferen Farbton und die intensivere Fruchtaromatik zurückzuführen (siehe Ergebnisse der QDA in Abb. 4.16). In deutlichem Unterschied dazu führte die zweiwöchige Makrooxygenierung während der Gärung bei den gleichen Weinen zur Bildung brauner Farbpigmente und zu Einbußen in der Fruchtaromatik, was in einem deutlichen Qualitätsverlust zum Ausdruck kam. Als entscheidende Gründe hierfür sind die hohe Temperatur der gärenden Rotmoste sowie der geringe Oxidationsschutz durch die niedrigen Tanningehalte der maischeerhitzten Weine anzuführen.

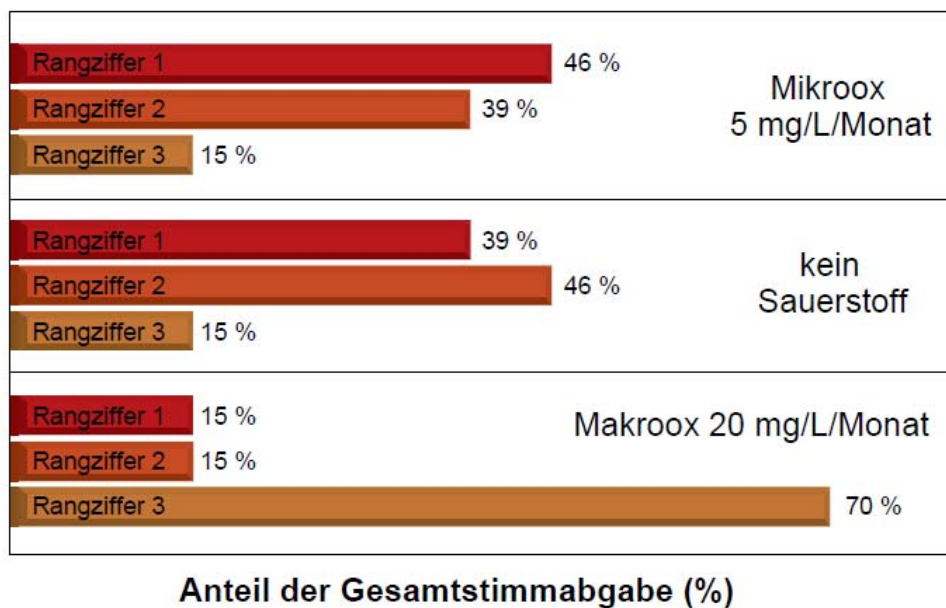


Abb. 4.20: Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf die Geschmackspräferenz von maischeerhitzten 2007er Spätburgundern im Vergleich zur reduktiv ausgebauten Kontrollvariante.

4.4.7 Fazit Oxygenierung bei der Maischerhitzung

- Die Mikrooxygenierung nach dem BSA ist ein sinnvolles Reifungsinstrument bei maischeerhitzten Weinen mit ausgewogenem Tannin-Anthocyan-Verhältnis zwischen 0,3 und 0,7 (Spätburgunder, Regent, Portugieser), die zu einer schnelleren Farbstabilisierung, Farbvertiefung und ausgeprägteren Fruchtaromatik führt.
- Aufgrund des geringen Tanningehalts maischeerhitzter Weine ist bei korrektem Einsatz der Mikrooxygenierung (Dauer zwei bis drei Monate nach dem BSA; Sauerstoffdosage ≤ 5 mg/L/Monat; Temperatur zwischen 13 und 17 °C) keine Braunfärbung zu erwarten.
- Durch die Zugabe önologischer Tanninpräparate mit hohen Catechingehalten oder einem Verschnitt mit maischevergorenen Jungweinen nach der Vergärung der erhitzten Rotmoste könnte der gewinnbringende Effekt der Mikrooxygenierung verstärkt werden.
- Maischeerhitzte Weine aus farbstarken Rebsorten (Dornfelder, Lemberger) zeigen sich durch die Mikrooxygenierung unbeeinflusst.
- Im Gegensatz zu maischevergorenen Rotweinen ist generell bei der Vergärung maischeerhitzter Rotmoste von einer Makrooxygenierung wegen der hohen Gärtemperaturen abzuraten.

4.5 Holzfass, Reifetank und Mikrooxygenierung – ein Vergleich

Sauerstoff kann die geschmackliche und farbliche Entwicklung von Rotweinen während der Reifung maßgeblich unterstützen. Wie die Barriquefasslagerung verfolgt auch die Mikrooxygenierung das Ziel, Rotweine während der Reifung mit Sauerstoff zu versorgen. Im Unterschied zum traditionellen Ausbau im Holzfass wird dem Wein bei der Mikrooxygenierung Sauerstoff aktiv über semipermeable Schläuche oder Fritten zugeführt. Als eine Methode, den Diffusionsprozess von Sauerstoff in Holzfässer nachzuahmen, gilt auch der Ausbau in permeablen Reifetanks.

Während des Ausbaus wird tanninbetonten, farbstarken Rotweinen häufig Sauerstoff zugeführt, um ihren Reifeprozess zu unterstützen. Die Möglichkeiten, einen Rotwein während

seiner Reifung mit Sauerstoff zu versorgen, sind dabei sehr vielfältig. Der Ausbau in Holzfässern, Sauerstoff-permeablen Reifetanks und das Flaschenlager mit Korkverschlüssen zählen zu den passiven oder diffusiven Verfahren der Sauerstoffzufuhr. Im Unterschied dazu beschreibt die Mikrooxygenierung einen aktiven oder infusiven Prozess, bei dem der Sauerstoffeintrag genau dosiert werden kann. Der Vorteil der Dosierbarkeit kann bisweilen jedoch nur bedingt genutzt werden, da nur wenige Quellen verlässliche Angaben über den Sauerstoffbedarf verschiedener Rotweine liefern.

Ob der Sauerstoffbedarf der Weine bei den passiven Verfahren (Holzfass, Reifetank, Korkverschluss) stets optimal gedeckt wird, ist fraglich. In der Regel liegt die Sauerstoffdiffusion in Holzfässern unterhalb des Maximalbedarfs der meisten Rotweine, womit eine Überoxygenierung der Weine verhindert wird. Die Sauerstoffmenge, die beim Ausbau in Sauerstoff-permeablen Reifetanks in den Wein diffundieren kann, ist um den Faktor 2,5 bis 10 geringer als bei Barriquefässern. Somit ist ausgeschlossen, dass Rotweine – egal welcher Rebsorte – eine schädliche Einflussnahme durch den Sauerstoff erfahren. Tab. 4.3 gibt einen Überblick über die Sauerstoffaufnahmen von verschiedenen diffusiven Lagerungsverfahren.

Tab. 4.3: Sauerstoffaufnahme(n) während der Lagerung von Weinen.

Prozess/Ausbau	Sauerstoffaufnahme	Quelle
Befüllen	2-6 mg/L/Vorgang	eigene Versuche
Lagerung Barriquefass (neu)	3-4 mg/L/Monat	RIBEREAU-GAYON et al. (2006)
Lagerung Barriquefass (4. Belegung, gereinigt)	1-2 mg/L/Monat	eigene Versuche
Kopfraum im Barriquefass	0,6 mg/L/Monat	FLECKNOE-BROWN (2005)
Beifüllen Barriquefass	0,25 mg/L/Vorgang	RIBEREAU-GAYON et al. (2006)
Abstich	3-5 mg/L/Vorgang	RIBEREAU-GAYON et al. (2006)
5 000 L Reifetank	0,4 mg/L/Monat	FLECKNOE-BROWN (2005)
Flaschenlager mit Naturkork	0,01-0,1 mg/L/Monat	WEIK (2008)

4.5.1 Wirkung der Mikrooxygenierung im Barrique

Die Sauerstoffdiffusion in Barriquefässern wird durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt. Neben der Herkunft des Holzes, der Anzahl der Belegungen und der Lage des Spundes (oben oder seitlich) spielen Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftzirkulation im Keller eine wichtige Rolle. In erster Linie sind die Daubenzwischenräume, das Holz selbst und das Spundloch die entscheidenden Passagezonen für den Sauerstoff. Bei neuen Fässern diffundieren rund 4 mg/L/Monat Sauerstoff durch diese Passagezonen. In Abb. 4.21 ist der prozentuale Anteil des Sauerstoffs dargestellt, der durch diese Passagezonen bei neuen, Barriquefässern mit obenliegendem Silikonstopfen in den Wein gelangt (VIVAS, 1997).

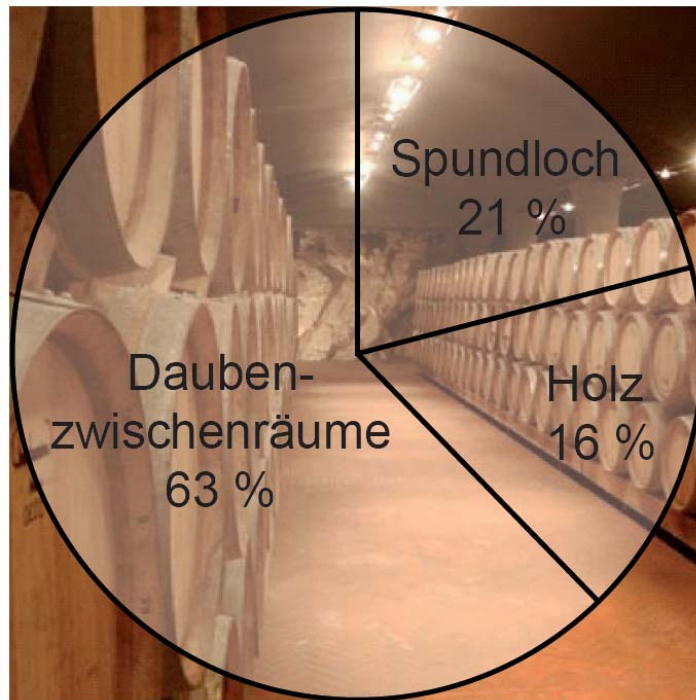


Abb. 4.21: Sauerstoffaufnahme im Barriquefass (Foto: Durner; Grafik in Anlehnung an VIVAS, 1997)

Die poröse Struktur des Holzes ist für einen Austausch von Flüssigkeiten und Gasen während der Lagerung des Weines im Barriquefass verantwortlich. Sobald das Barriquefass befüllt wird, diffundiert der Wein (sprich Wasser und Ethanol) ins Holz. Dieser Diffusionsprozess, der für die Entstehung eines Unterdrucks im Fass verantwortlich ist, führt zu einem Verlust von 300-600 ml Wein pro Woche (je nach relativer Luftfeuchtigkeit im Keller). Geht man von dichten Barriquefässern aus, beträgt der Druck rund 7/8 des normalen Luftdrucks (FLECKNOE-BROWN, 2002).

Neben dem erwähnten Druckgradienten zwischen der Innen- und Außenseite des Barriquefasses existiert ein Konzentrationsunterschied verschiedener Gase. So ist der Sauerstoffgehalt der Luft größer als der des Weines und die CO_2 -Konzentration des Weines größer als die der Luft. Den Gesetzen der Diffusion folgend kommt es aufgrund dieser Konzentrationsunterschiede zu einem steten Austausch dieser Stoffe durch die poröse Holzmembran. Schematisch ist dieser Stoffaustausch in Abb. 4.22 dargestellt. Als Folge dieses Konzentrationsgradienten nimmt der CO_2 -Gehalt des Weines im Fass mit fortschreitender Lagerdauer ab. Gleichzeitig wird dem Wein stetig neuer Sauerstoff zugeführt, der unmittelbar durch die Tannine und Anthocyane verbraucht wird und maßgeblich zur Reifung des Weines beiträgt.

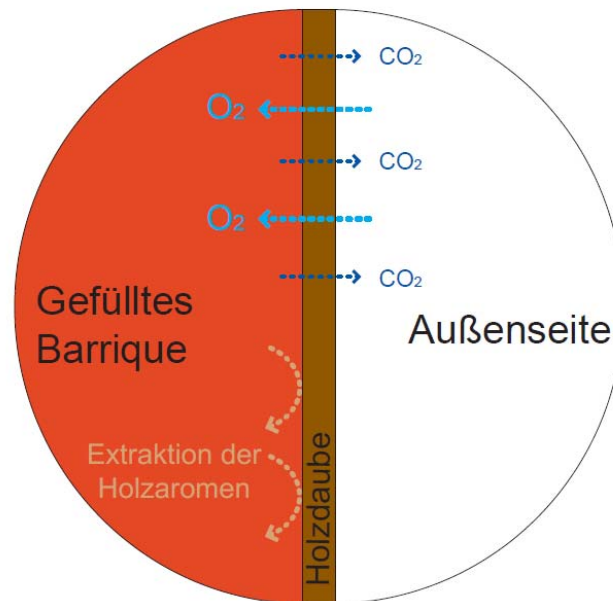


Abb. 4.22: Diffusions- und Extraktionsvorgänge im Barriquefass (Grafik in Anlehnung an FLECKNOE-BROWN, 2004)

4.5.2 Vorteile der Mikrooxygenierung

In den meisten Fällen liegt die Sauerstoffdiffusion in Barriquefässern unterhalb den Konzentrationen an Sauerstoff, die Rotweine konsumieren können. Verglichen mit der durchschnittlichen Sauerstoffaufnahme über den Gesamtzeitraum der Weinbereitung, die laut RIBEREAU-GAYON et al. (2006) zwischen 15 und 40 mg/L Sauerstoff pro Jahr liegt, argumentiert SINGLETON (1987), dass der Sauerstoffbedarf tanninbetonter, farbstarker Rotweine das zehn- bis zwanzigfache dieser Werte betragen kann. Neben diesem und weiteren Gesichtspunkten erscheint der Einsatz einer aktiven Sauerstoffzufuhr zu Rotweinen sinnvoll. Nachfolgend werden einige Argumente angeführt, die für den Einsatz der Mikrooxygenierung sprechen:

Regulierung der Sauerstoffdosage

Abhängig von der Rebsorte und vom Jahrgang variiert der Sauerstoffbedarf von Rotweinen beträchtlich. Darüber hinaus nimmt er mit zunehmender Reifedauer ab. Im Vergleich zur Barriquefasslagerung, bei der keine Steuerungsmöglichkeit der Sauerstoffdiffusion besteht, kann bei der Mikrooxygenierung die Sauerstoffdosage sowohl der Rebsorte als auch dem Stadium der Weinbereitung angepasst werden.

Frühzeitige Trinkreife von Rotweinen

Im Hinblick auf den enormen Wettbewerb, dem die Weingüter und Genossenschaften ausgesetzt sind, ist es oftmals entscheidend, frühzeitig große Mengen trinkreifer Weine produzieren zu können. Anders als bei der Lagerung in Holz- oder Barriquefässern, bei der die Weine für gewöhnlich so lange in den Fässern gelagert werden, bis ihre optimale Reife erreicht ist, kann durch eine bedarfsgerechte Dosierung des Sauerstoffs bei der Mikrooxygenierung die Lagerdauer der Weine verkürzt werden.

Typische Holzstilistik durch kombinierten Einsatz von Mikrooxygenierung und Chips

Neben der Funktion als Sauerstofflieferant werden Barriquefässer auch eingesetzt, um das Geschmacks- und Aromaspektrum von Rotweinen durch das Holz abzurunden. Bei einer Mikrooxygenierung in Edelstahltanks kann zwar eine qualitative Verbesserung von Farb-, Aroma-

und Geschmacksstoffen durch den Sauerstoff erfolgen, ein Zugewinn an charakteristischen Holz-Noten ist aber nicht möglich. Die Mikrooxygenierung von gechipsten Rotweinen stellt demnach eine ökonomisch sinnvolle Variante dar, um die steigende Nachfrage nach gehobenen Trinkweinen mit internationaler Prägung zu bedienen.

Robuster Sauerstofflieferant

Im Vergleich zu Barriquefässern, die aufgrund der Ablagerung von Weinstein und anderen Depotstoffen mit zunehmender Belegungszahl ihre Funktion als kontinuierlicher Sauerstofflieferant verlieren, kann die Mikrooxygenierung als ein robuster und langlebiger Versorger von Sauerstoff eingesetzt werden. Der aus den Keramikfritten kontinuierlich austretende Sauerstoff verhindert weitgehend das Eindringen von Sedimenten in die Keramik. Nach der Benutzung von Keramikfritten können etwaige Ablagerungen auf der Frittenoberfläche mit Tankreiniger und Zitronensäure entfernt werden.

Deckung des Sauerstoffbedarfs für Rotweine im mittleren und unteren Preissegment

Der Ausbau in Barriquefässern ist Rotweinen der gehobenen Preisklasse vorenthalten. Basisweine und Weine des mittleren Preissegments werden dagegen meist in Edelstahltanks gelagert bevor sie abgefüllt werden. Der Ausbau in Edelstahl verhindert jeglichen Zutritt von Sauerstoff und schränkt daher den Reifeprozess von Rotweinen ein. Die Folgen sind oftmals unreif wirkende und verschlossene Weine mit hohen Gehalten an CO₂.

Mikrobiologische Sicherheit

Insbesondere bei der Wiederbelegung von Holzfässern besteht die Gefahr der Kontamination mit *Brettanomyces*. Eine penible Fasshygiene mit Schwefel, mit der ein Brett-Ton in der Regel vermieden werden kann, führt häufig zu sehr hohen Gehalten an freier SO₂, die den Reifeverlauf von Rotweinen deutlich verlangsamen. Bei der Lagerung von Weinen in Edelstahltanks ist eine Infektion mit *Brettanomyces* so gut wie ausgeschlossen. Die Mikrooxygenierung stellt bei Beachtung der richtigen Dosagemengen und -zeiträume keine Gefahr einer mikrobiellen Verunreinigung der Weine dar.

4.5.3 Nachteile der Mikrooxygenierung

Gefahr der Überoxygenierung

Eine Sauerstoffüberdosierung kann zu einer Farb- und Aroma-zerstörenden Oxidation, eine zu lange Sauerstoffbehandlung zu einer Umlagerung von weichen zu trockenen Tanninen führen. Diese Phänomene wurden insbesondere bei den Rebsorten Spätburgunder und Portugieser beobachtet, die in problematischen Jahrgängen mit hohen Sauerstoffdosagen mikrooxygeniert wurden. Weiterhin wurde von der Entstehung flüchtiger Säure berichtet (FISCHER und WEIK, 2005), die bei der Mikrooxygenierung von Weinen entstehen kann.

Mangelnde Reputation

Im Unterschied zum Barriquefassausbau kann die Mikrooxygenierung (bislang) nicht als verkaufsfördernde Werbeaussage eingesetzt werden. Die Mikrooxygenierung sowie die potentiellen Vorteile des Verfahrens sind den Verbrauchern weitgehend unbekannt. Bei vielen Konsumenten, die der Weinbereitung einen hohen traditionellen Wert beimessen, könnte die Mikrooxygenierung als technische Innovation sogar auf Ablehnung stoßen.

Fehlende Erfahrungswerte, widersprüchliche Erkenntnisse, verwirrende Begriffe

Welcher Wein eignet sich? Wie hoch und zu welchem Zeitpunkt kann der Sauerstoff dosiert werden? Diese und andere Fragen zur Mikrooxygenierung müssen von Oenologen und oenologischen Beratern meist anhand von empirischen Kenntnissen beantwortet werden. Viele

widersprüchliche Erfahrungen und Begrifflichkeiten von verschiedenen Forschungs- und Beratungsstellen kursieren in der Diskussion um den Einsatz der Mikrooxygenierung, was viele Betriebe davon abhält das Verfahren zu implementieren.

Bislang beschränkte Möglichkeiten der Prozesskontrolle

Wie bei der Holzfasslagerung fehlen objektive, analytische Methoden um den Reifeprozess von Rotweinen unter oxidativen Bedingungen zu kontrollieren. Ohne eine robuste und kontinuierliche Überwachung des Mikrooxygenierungsprozesses ist es nur schwer möglich, den stark variierenden Sauerstoffbedarf verschiedener Weine optimal zu decken. Die Folgen sind häufig zu kurz oder zu knapp bemessene Sauerstoffdosagen, die ohne sensorischen Effekt bleiben und ökonomisch sinnlos sind.

Technologie der Sauerstoffdosierung steckt noch in Kinderschuhen

Obgleich die Mikrooxygenierung als „kontinuierliche Sauerstoffdosierung“ beschrieben wird, erfolgt die Zufuhr des Sauerstoffs bei allen erhältlichen Geräten zeitlich getaktet. Das resultierende Sägezahnprofil (POUR NIKFARDJAM, 2004) bildet nicht die Kontinuität der Sauerstoffdiffusion in Barriquefässern nach und kann zur zeitweisen Überoxygenierung der Weine führen. Weiterhin stellen die Keramik- oder Metallschwammfritten der meisten Hersteller eine schlechte Schnittstelle zwischen gasförmigem Sauerstoff und Wein dar. Statt der gewünschten feinperligen Verteilung von kleinsten Sauerstoffbläschen sind bei vielen Fritten wenige, große Sauerstoffblasen zu beobachten, die in hoher Geschwindigkeit im Wein aufsteigen ohne in Lösung zu gehen.

4.5.4 Holzfass und Mikrooxygenierung im sensorischen Vergleich

Im Vergleich zu reduktiv ausgebauten 2007er Spätburgundern zeigten mikrooxygenierte und Barriquefass-gelagerte Spätburgunder eine ähnliche Intensitätszunahme der Farbe (Abb. 4.23). Auch die Veränderungen der Aromattribute von mikrooxygenierten Spätburgundern sind mit denen vergleichbar, die sich zeigten, wenn die Weine über drei Monate im viertbelegten Barriquefass ausgebaut wurden. Die Mikrooxygenierung mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff über 90 Tage führte im Unterschied zur Barriquefasslagerung zu einer stärkeren Violettschiebung des Farbtons. Ferner konnte eine Intensitätsabnahme der Grünen Tannine ausschließlich bei den Barriquefassweinen beobachtet werden, die jedoch mit einer tendenziell zunehmenden Intensität der Trockenen Tannine einherging. Der oxidative Anstieg von Karamell-Noten war bei den Barriquefass-gelagerten Spätburgundern deutlich stärker ausgeprägt.

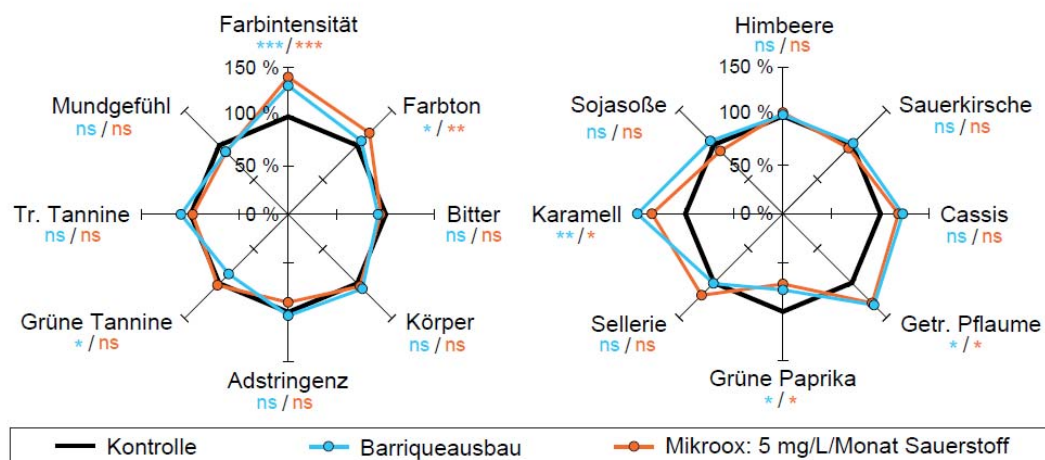


Abb. 4.23: Sensorischer Einfluss des Barriqueausbaus (4. Belegung, gereinigt) im Vergleich zur Mikrooxygenierung bei 2007er Spätburgundern. Varianzanalysen mit Signifikanzangaben: * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,001$; ns = nicht signifikant.

Reifetanks als Sauerstoffversorger?

Die untersuchten 300 L Reifetanks der Firma Liquosystems (Abb. 4.24) bestehen aus lebensmittelechtem High-Density Polyethylen (HDPE) und weisen laut Hersteller ähnliche Sauerstoffdiffusionsraten wie Barriquefässer aus dritter oder vierter Belegung auf. Weiterhin gibt der Hersteller an, dass anders wie bei Barriquefässern keine Verblockung mit Weinsedimenten erfolgt, so dass der Eintrag des Sauerstoffs über mehrere Jahre hinweg konstant ist (weitere Informationen unter http://www.liquosystems.de/page/produkte/herst_56/slist.html).



Abb. 4.24: Reifetanks der Firma Liquosystems im Einsatz (Foto: Durner)

Die Farbintensität von 2007er Spätburgunder Weinen nahm sowohl durch die dreimonatige Mikrooxygenierung als auch durch den Ausbau in Sauerstoff-permeablen Reifetanks deutlich zu (Abb. 4.25). Insbesondere der ähnliche Farbeinfluss macht deutlich, dass annähernd gleiche Mengen Sauerstoff in den Reifetanks ankommen wie bei der Mikrooxygenierung mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff. Die Mikrooxygenierung mit 5 mg/L/Monat Sauerstoff führte im Unterschied zur Lagerung der Weine in den 300 L Reifetanks zu einer deutlichen Violettschiebung der Farbe. Nur infolge der dreimonatigen Lagerung in Reifetanks konnte ein weiches Mundgefühl der Weine beobachtet werden. Weitere Unterschiede zwischen dem aktiven Sauerstoffeintrag bei der Mikrooxygenierung und der passiven Sauerstoffdiffusion durch die Polyethylentanks zeigten die untersuchten Aromaattribute. Demnach führte der Ausbau der Spätburgunder in den Reifetanks zu teilweise ausgeprägten Intensitätsabnahmen der Fruchtaromen, wobei hauptsächlich das Attribut Himbeere betroffen war. Im Unterschied dazu konnte die infolge der Mikrooxygenierung ermittelte Intensitätszunahme der Getrockneten Pflaume bei den in den Reifetanks gelagerten Weinen nicht beobachtet werden.

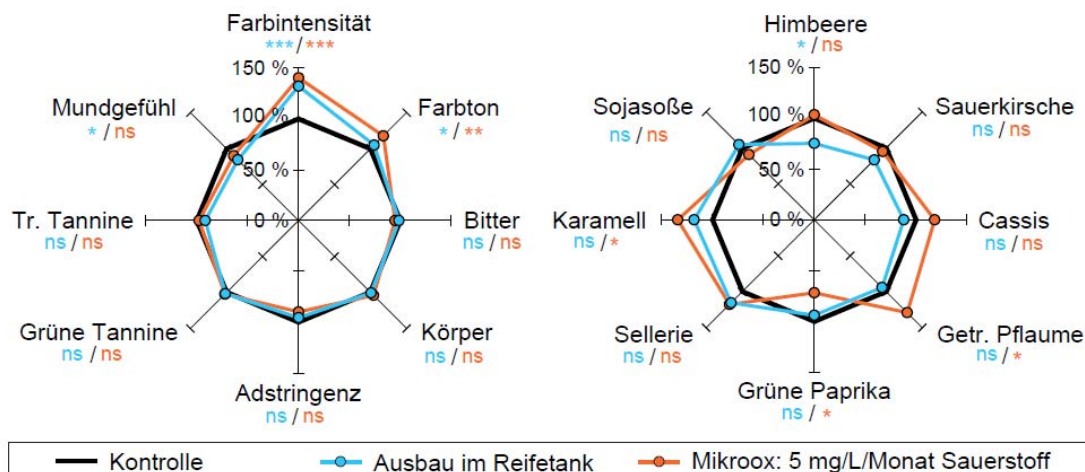


Abb. 4.25: Sensorischer Einfluss eines 300 L Reifetanks im Vergleich zur Mikrooxygenierung bei 2007er Spätburgundern. Varianzanalysen mit Signifikanzangaben: * = $p < 0,05$; ** = $p < 0,01$; *** = $p < 0,001$; ns = nicht signifikant.

4.5.5 Kostenvergleich

In nachfolgender Kostenaufstellung handelt es sich um einen Vergleich von verschiedenen Verfahren zur Sauerstoffversorgung der Weine. Die Kosten, die beim Ausbau von Rotweinen in gebrauchten Barriquefässern entstehen, liegen bei € 0,24 pro Liter Wein (Tab 4.4). Im Vergleich zu den Barriquefässern können € 0,01 bis € 0,03 pro Liter eingespart werden, wenn der Ausbau in Reifetanks erfolgt. Dies liegt insbesondere in der längeren Nutzungsdauer der Reifetanks begründet, die darauf zurückzuführen ist, dass Weinstein und andere Depotstoffe hier nicht zur Abnahme der Sauerstoffdiffusion führen. Eine deutliche Kostensenkung ergibt sich nur beim Einsatz der Mikrooxygenierung, da diese Technik auch bei großen Volumen Anwendung finden kann.

Tab. 4.4: Fixkostenvergleich von Holzfassausbau, Mikrooxygenierung und Lagerung in Reifetanks

	Barrique (gebraucht)	Flextank Zylinder (Fa. Liquosystems)			Mikrooxygenierung (Fa. Thonhauser)	
Anschaffungskosten [€]	150	400	900	2.900	2.900	
Nutzungsdauer [Jahre]	5	10	10	10	10	
Abschreibung [€]	30	40	90	290	290	
Zins (5 %) [€]	4	10	23	73	73	
Kosten Unterbringung [€]	20	20	100	-	-	
Sonstige Kosten [€]	-	-	-	310 ¹	310 ¹	
Jährliche Fixkosten [€]	54	70	213	673	673	
Verarbeitetes Volumen [L]	225	300	1 000	5 000	50 000	
Fixkosten [€/L]	0,24	0,23	0,21	0,13 ²	0,01 ²	

¹Kosten für Keramikfritte (€ 200), Schlauchleitungen (€ 5), Druckminderer (€ 70) und technischen Sauerstoff (€ 35/20kg).

²Mehrkosten im Vergleich zum konventionellen Ausbau in Edelstahltanks

4.5.6 Die Rolle des CO₂

In den meisten Rotweinen wird CO₂ als störend empfunden. Im Reifeverlauf der Weine ist es deshalb häufig erforderlich, restliches CO₂ aus der Gärung gezielt zu entfernen. Das Rühren von erwärmten Weinen in offenen oder hohl liegenden Gebinden ist eine gerne angewandte Methode

zur Entbindung der CO_2 , die jedoch zu ungewollten Verlusten an Aromastoffen führen kann. Bei diesem Verfahren ist es nicht möglich, die an der turbulenten Weinoberfläche stattfindende Sauerstoffaufnahme zu steuern. Insbesondere bei Sauerstoff-empfindlichen Weinen (Portugieser, farbschwache Spätburgunder) kann ein hoher Sauerstoffeintrag im späten Reifestadium zu Brautönen und oxidativen Aromen führen.

Die Entwicklung des CO_2 -Gehaltes über die Lagerdauer kann für unterschiedliche Ausbautechniken sehr stark variieren (Abb. 4.26). So führte der Sauerstoffeintrag von 5 mg/L/Monat bei der Mikrooxygenierung zu einer anfänglich rapiden Abnahme des CO_2 -Gehaltes auf 0,4 g/L. Dieser Effekt steht gewissermaßen im Widerspruch zu der Annahme, dass der gesamte Sauerstoff in Lösung geht und chemisch reagiert. Vielmehr ist davon auszugehen, dass besonders beim Anfahren der Mikrooxygenierung ein Teil des dosierten Sauerstoffs ungelöst bleibt, die CO_2 im Wein entbindet und in Form eines Sauerstoff-Kohlendioxid-Gasgemischs an die Oberfläche aufsteigt. Neben der Mikrooxygenierung stellt auch der Ausbau in Barriquefässern eine gute Möglichkeit dar, die CO_2 abzureichern. Auch die neuerdings angebotenen Membranverfahren zur Entfernung von Gasen eignen sich bestens. Einen nur geringen Effekt zeigten die Weine, die in den 300 L Reifetanks ausgebaut wurden. Der in der abgefüllten Flasche gemessene CO_2 -Gehalt lag mit 0,7 g/L nur 0,1 g/L unter der reduktiv ausgebauten Kontrollvariante. Grundlegend scheint der Abreicherungsseffekt bei den untersuchten Verfahren insbesondere im Verlauf des ersten Monats stattzufinden. Die im weiteren Lagerungsverlauf beobachtete CO_2 -Abnahme lag bei allen Ausbaumethoden zwischen 0,1 und 0,2 g/L.

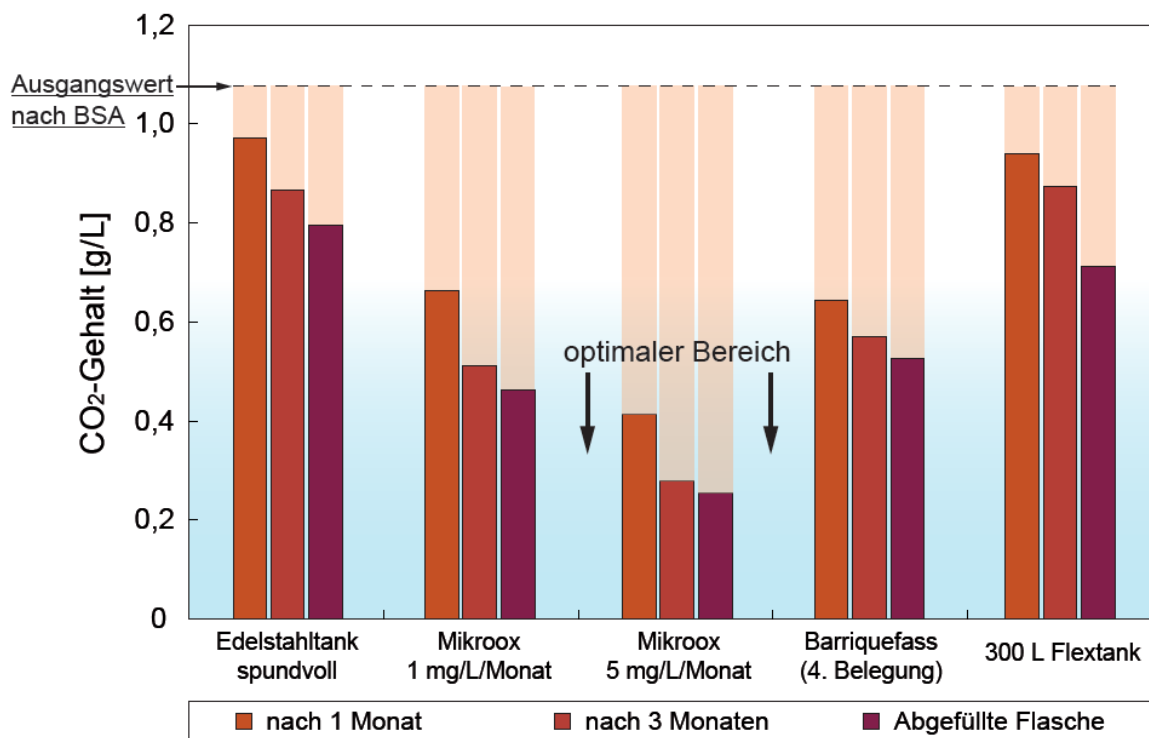


Abb. 4.26: Entwicklung des CO_2 -Gehaltes über die Lagerdauer von 2007er Spätburgundern für unterschiedliche Ausbautechniken.

4.5.7 Fazit Behältereinfluss

- Im Vergleich zu den diffusiven Verfahren (Barriquefass, Reifetanks) kann der Sauerstoff bei der Mikrooxygenierung bedarfsgerecht dosiert werden → Sauerstoffdosagen nach dem BSA bis zu 10 mg/L/Monat für farbstarke Rebsorten mit ausgeprägten Tanninen.
- Die Erfahrungswerte, die in vielen Betrieben beim Ausbau in Barriquefässern vorhanden sind, fehlen für die Mikrooxygenierung und Reifetanks.
- Die Sauerstoffdiffusionsrate nimmt in Barriquefässern mit zunehmendem Alter ab. Die Mikrooxygenierung kann als konstanter, robuster und langlebiger Sauerstofflieferant eingesetzt werden.
- Unter den beschriebenen Bedingungen zeigen 300 L Reifetanks und viertbelegte Barriquefässer einen ähnlichen farbvertiefenden Effekt wie die Mikrooxygenierung.
- Der Einfluss auf die Aromatik der Weine ist bei Mikrooxygenierung und gebrauchten Barriquefässern vergleichbar.
- Insbesondere bei der Verarbeitung großer Mengen ist die Mikrooxygenierung das günstigste Verfahren.
- Die Mikrooxygenierung führt bereits bei geringen Dosagemengen zur deutlichen Verringerung des CO₂-Gehalts.

4.6 Die Rolle des Sauerstoffs bei der Weißweinbereitung

Die potentielle Wirkung des Sauerstoffs auf den Wein beginnt mit dem Freisetzen des Mostes aus der Beere und hält lange bis nach der Flaschenfüllung an. Einerseits lässt der Sauerstoff bei richtiger Dosierung Rotweine positiv entfalten, andererseits ist er häufig Grund einer Qualitätsminderung von Weiß- und Rotweinen. Die Fähigkeit von Mosten und Weinen, Sauerstoff abzubinden, unterliegt in Abhängigkeit vom Ausbaustadium und der stofflichen Zusammensetzung großen Schwankungen. Abgefüllte Weißweine können demnach 500- bis 1 000-mal weniger Sauerstoff abbinden als ihre entsprechenden Weißmoste (FERRARINI et al., 2001). Im Unterschied zum fertigen Wein sind im Most enzymatische Oxidationsreaktionen zu beobachten, die durch sogenannte Polyphenoloxidasen katalysiert werden und wesentlich schneller ablaufen als rein chemische Oxidationsprozesse. Der Sauerstoffverzehr von Weinen aus Botrytis belastetem Lesegut kann aufgrund des erhöhten Vorkommens dieser Enzyme ein Dreifaches dessen von gesundem Lesegut betragen. Neben diesen rasant ablaufenden enzymkatalysierten Reaktionen können auch die verhältnismäßig langsamen chemischen Oxidationsreaktionen zu sensorischen Veränderungen der Weine führen. Vom Jungweinstadium bis ins Glas des Verbrauchers sind somit die Aroma- und Farbstoffe sowie die geschmacksgebenden Inhaltsstoffe ständigen Änderungen durch den Sauerstoff unterworfen. Inwieweit diese Veränderungen eintreten und ob sie qualitätssteigernd oder -minimierend wirken hängt zum einen vom Sauerstoffeintrag selbst und zum anderen von der Zusammensetzung der Weine ab.

Da es weder möglich noch zwangsläufig erwünscht ist, einen Wein herzustellen, ohne dass er mit Sauerstoff in Berührung kommt, ist die differenzierte Betrachtung der Sauerstoffwirkung nach Rebsorte, Stilrichtung und Reifeverlauf folgerichtig und sinnvoll. Insbesondere in Abhängigkeit von der Rebsorte und dem Reifestadium unterliegt der Sauerstoffbedarf der Weine großen Schwankungen, der sich oftmals nicht mit dem tatsächlichen Sauerstoffeintrag während der Vinifikation deckt. Bei der Oxidation von Weißmosten zeigt sich der Einsatz hoher Sauerstoffmengen als förderlich für die Lagerstabilität der fertigen Weine. Als Nachteil dieser Methode steht der Abbau einiger sortentypischer Aromastoffe zur Diskussion, die beispielsweise Sauvignon blanc Weinen ihren gewollt vegetabilen Charakter verleihen. Unabhängig von der Rebsorte kann Sauerstoff im Angärstadium das Hefewachstum fördern. Auch Gärstockungen werden unwahrscheinlicher, wenn die Fitness der Hefezellen zu Beginn der alkoholischen Gärung

durch den Sauerstoff unterstützt wurde. Um die Oxidation von Bukettstoffen, die aus der Traube stammen und bei der alkoholischen Fermentation entstehen, zu vermeiden, sollte nach Abschluss der Gärung von Weißweinen der Sauerstoffeintrag weitestgehend unterbunden werden. Im Unterschied dazu kann sich eine kontrollierte Sauerstoffzufuhr zu Rotweinen auch im Anschluss an den BSA als gewinnbringend erweisen. Insbesondere Farbvertiefende und Farbstabilisierende Effekte aber auch das Weicherwerden der Tannine sind auf die Sauerstoff-induzierte Strukturierung zurückzuführen. Da die Abfüllung der Weine in der Regel eine Quelle unerwünschten Sauerstoffeintrags darstellt, sind unterschiedliche Maßnahmen sinnvoll, um diesen zu minimieren. Durch das Vorspannen der Flaschen mit Inertgas und infolge einer schonenden Behandlung der Weine unmittelbar vor der Abfüllung kann die Sauerstoffaufnahme stark begrenzt werden. Der somit verringerte Sauerstoffgehalt schlägt sich in der Ersparsnis von bis zu 16 mg/L freier SO_2 nieder.

4.6.1 Verbrauch des gelösten Sauerstoffs

Die Löslichkeit von Sauerstoff in Mosten und Weinen beträgt bei Raumtemperatur und Normaldruck rund 8 mg/L, wobei mit abnehmender Temperatur und steigendem Druck höhere Konzentrationen des Gases gelöst vorliegen können. Entsprechend des Gesetzes der Partialdrücke von Dalton ist die Löslichkeit von reinem Sauerstoff rund fünfmal größer als von Luftsauerstoff (SINGLETON, 1987). Rotweine zeigen im Vergleich zu Weißweinen ein deutlich höheres Potential Sauerstoff abzubinden, das jedoch mit zunehmender Weinreife geringer wird (Abb. 4.27). Dieser Rebsorten- und jahrgangsbedingte Unterschied kann durch die Konzentration und den strukturellen Aufbau phenolischer Substanzen erklärt werden. In jungen Rotweinen liegen monomere Gerbstoffbausteine in hohen Konzentrationen vor, die den eingebrachten Sauerstoff rasch abbinden können, während Weißweine aufgrund der geringen gehalte phenolischer Substanzen deutlich weniger Sauerstoff aufnehmen können.

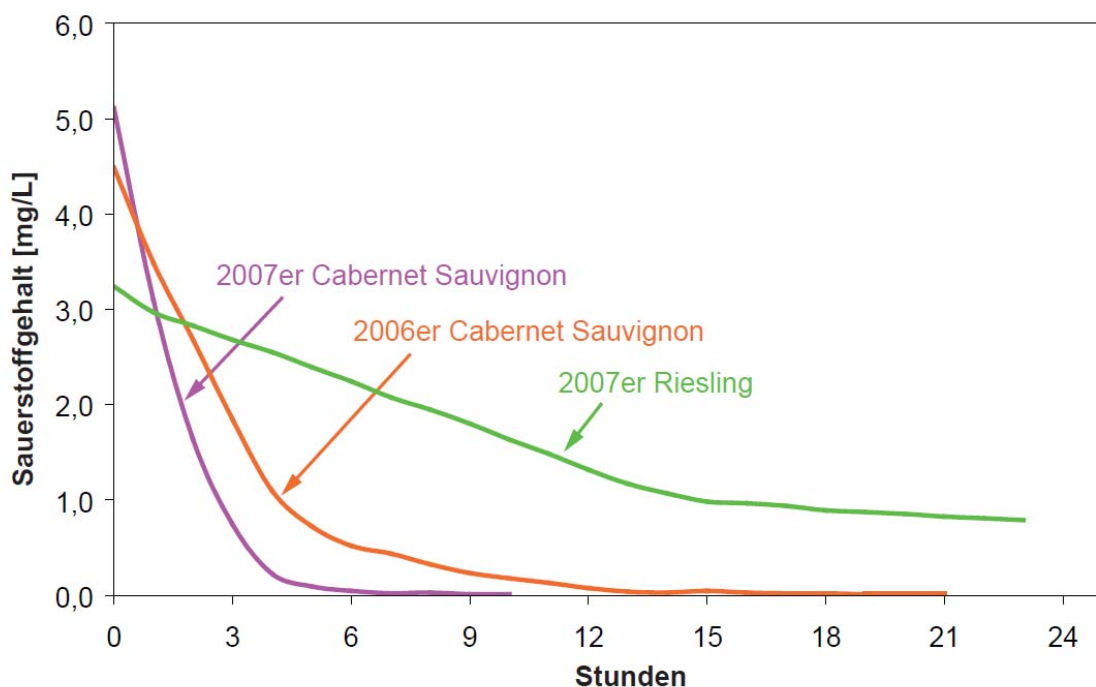


Abb. 4.27: Sauerstoffverbrauch von Weiß- und Rotweinen nach forciertem Sauerstoffeintrag (Messwerte aus eigenen Versuchen).

4.6.2 Sauerstoffbedarf der Hefen

Sauerstoff spielt eine grundlegende Rolle für die Vermehrung und Leistungsfähigkeit von Hefezellen. In Anwesenheit von Sauerstoff werden die für die Zellmembranen der Hefen erforderlichen Fettsäuren und Sterole verstärkt gebildet, was letztlich für eine hohe Vitalität der Hefen im gärenden Wein sorgt (INSA et al, 1994). Ein Sauerstoffeintrag zu Beginn der Gärung bietet dementsprechend die Vorteile einer verkürzten Angärphase und einer erhöhten Gärintensität. Durch die verbesserte Fitness der Hefezellen werden Gärstockungen unwahrscheinlicher. Der Einfluss des Sauerstoffs auf die Hefezellpopulation und die damit einhergehende Ethanolbildung bzw. Glucoseabnahme kann ab einer Sauerstoffkonzentration von rund 2 mg/L im angärenden Most beobachtet werden (Abb. 4.28). Mit einsetzender Hauptgärung wird dann jeglicher gelöste Sauerstoff nahezu vollständig aus dem Jungwein ausgetrieben, da die Löslichkeit des Gases aufgrund des entstehenden CO₂ stark beschränkt ist. Mit dem Abklingen der Hauptgärung bei Weißweinen sollte diese sauerstoffarme Umgebung möglichst erhalten bleiben (Erläuterungen siehe oben). Bei vergorenen Rotmaischen kann eine Sauerstoffzufuhr auch nach Abschluss der Hauptgärung zur Strukturierung der Weine beitragen.

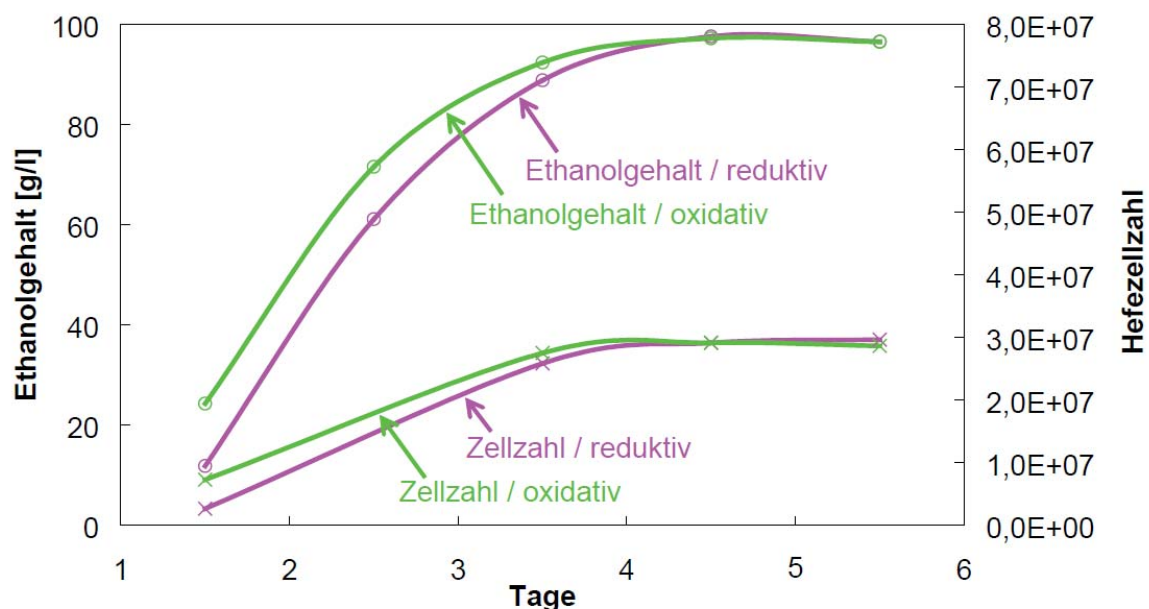


Abb. 4.28: Entwicklung des Ethanolgehalts und der Hefezellzahl im Verlauf der Gärung für reduktive und oxidative Gärführungen von 2006er Spätburgundern (Messwerte aus eigenen Versuchen).

4.6.3 Sauerstoffaufnahme während der Weinbereitung

Die durchschnittliche Sauerstoffaufnahme bei der Weinbereitung liegt in Abhängigkeit der unterschiedlichen Kellerpraktiken zwischen 15 und 40 mg/L/Jahr (RIBEREAU-GAYON et al., 2006). Obwohl bei den meisten Verarbeitungsschritten eine Minimierung des Sauerstoffeintrags angestrebt wird, werden einige Techniken des gezielten Sauerstoffeinsatzes als gewinnbringende Maßnahmen der traditionellen und modernen Kellerwirtschaft erachtet (Mostoxidation und -flotation, Überschwappen, Barrique- und Holzfasslagerung, Mikrooxygenierung, Flaschenreife). Da es weder möglich noch zwangsläufig erwünscht ist, einen Wein herzustellen, ohne dass er in irgendeiner Form mit Sauerstoff in Berührung kommt, stellt die gezielte Lenkung des Sauerstoffeintrags während der Weinbereitung ein sinnvolles Instrumentarium der Oenologie dar. Die Kenntnis über die Sauerstoffaufnahme während der Weinbereitung und -lagerung ist die Voraussetzung, um Prävention der Sauerstoffaufnahme, Neutralisation der Sauerstoffwirkung oder gezielten Einsatz von Sauerstoff zu betreiben (Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Sauerstoffeintrag bei unterschiedlichen Prozessen während der Weinbereitung und -lagerung.

Stadium	Prozess	Sauerstoffaufnahme
Maische/Most	Einmaischen/Abpressen	5-8 mg/L ¹
Jungwein	Überschwallen	6 mg/L ¹
	Pumpvorgang	1-4 mg/L ^{1,2}
	Tankbefüllen	2-6 mg/L ^{1,2}
Fasswein	Barriquefass (neu)	3-4 mg/L/Monat ¹
	Barriquefass (2. Belegung)	1-2 mg/L/Monat ²
	Edelstahltank (spundvoll)	nicht messbar ²
	Filtration	4-7 mg/L ¹
Flaschenwein	Abfüllung	0,5-5 mg/L ²
	Schraubverschluss	nicht messbar ²
	Naturkorken	0,01-0,1 mg/L/Monat ²

¹ aus RIBEREAU-GAYON et al. (2006). ² Messwerte aus eigenen Versuchen

4.6.4 Reduktiver Ausbau von Weißweinen

Um die Haltbarkeit und Aromastabilität von Weißweinen zu fördern, sollten Oxidationsprozesse spätestens nach der alkoholischen Gärung weitgehend unterbunden werden. Die Prävention der Sauerstoffaufnahme während des Ausbaus von Weißweinen stellt neben dem Einsatz von Schwefeldioxid und Ascorbinsäure die eleganteste und preisgünstigste Methode dar, um reduktive Bedingungen zu schaffen. Insbesondere Pumpvorgänge und das Befüllen von Tanks sind unwillkommene Quellen des Sauerstoffeintrags während der Weinbereitung. So können beispielsweise undichte Schlauchverbindungen oder poröse Dichtungen am Einlass einer Pumpe zur Vervierfachung des Sauerstoffgehalts im Wein führen. Beim Füllen von Tanks und bei Filtrationsprozessen erweist sich neben einer sorgfältigen Arbeitsweise die Verwendung von Inertgas (CO₂, Stickstoff, Argon) als nützlich. Eine vor der Füllung durchgeführte Stickstoffspülung eines 100 hL Tanks kann die Sauerstoffaufnahme um das Dreifache herabsetzen.

Das Redoxpotential von Weißweinen erreicht nach Abschluss der alkoholischen Gärung seinen tiefsten Punkt (Abb. 4.29). Dementsprechend befindet sich der vergorene Jungwein in einem reduktiven Zustand und ist gewissermaßen „Sauerstoffverträglich“. Dennoch sollte mit Hinblick auf die mit zunehmendem Weinalter kleiner werdende Spanne des sensorischen Optimums bereits in diesem frühen Stadium eine aktive Prävention der Sauerstoffaufnahme erfolgen (Möglichkeiten siehe oben). Mit fortdauernder Tanklagerung nimmt die Notwendigkeit, reduktiv zu arbeiten, in der Regel zu. Die Relevanz der Sauerstoffprävention ist hauptsächlich von der Rebsorte und der angestrebten Stilrichtung abhängig. Abhängig davon, inwieweit die Sauerstoffaufnahme während des Ausbaus begrenzt wurde, lässt sich letztlich die Menge an SO₂ bemessen, die vor der Abfüllung der Weine dosiert werden muss (Erläuterungen siehe unten).

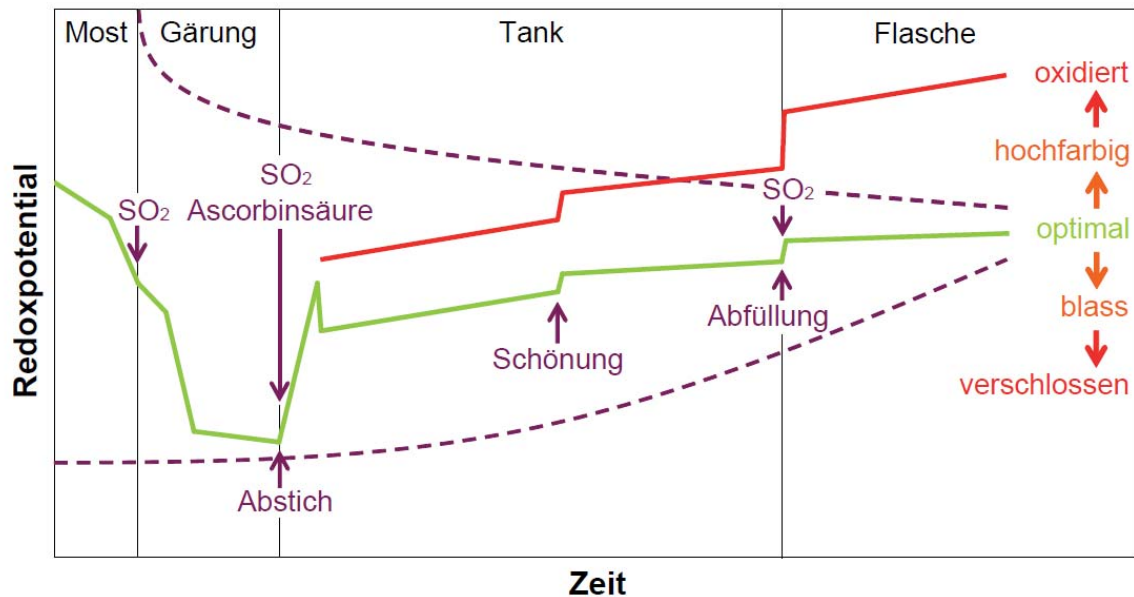


Abb. 4.29: Verlauf des Redoxpotentials während der Weißweinbereitung mit Ober- und Untergrenze für das sensorische Optimum (Gestrichelte Linien) (eigene Darstellung in Anlehnung an TROST, 1988; RIBEREAU-GAYON et al., 2006).

4.6.5 Reduktive oder oxidative Verarbeitung von Weißmost

Eine scheinbar zur reduktiven Weißweinherstellung in Widerspruch stehende Methode ist die Mostoxidation und die Mostflotation mittels Luft. Hierbei erfolgt eine Übersättigung des Mostes mit Sauerstoff, um phenolische Verbindungen zu oxidieren und durch Kondensationsreaktionen auszufällen. Infolge der forcierten Abreicherung von phenolischen Weininhaltsstoffen werden Weine erhalten, die sich durch ihre lagerstabile Farbe auszeichnen (MÜLLER-SPÄTH, 1977). Die bei einer Mostoxidation aufgenommenen Sauerstoffmengen liegen zwischen 30 und 60 mg/L, wobei pro Minute bis zu 2 mg/L Sauerstoff durch enzymatische und chemische Reaktionen umgesetzt werden können (MÜLLER-SPÄTH, 1977; RITTER et al., 1996a; RITTER et al., 1996b). Obgleich die verbesserte Lagerstabilität von mostoxidierten Weinen längst nicht mehr in Frage gestellt wird, ist eine reduktiv ausgerichtete Verarbeitung von Weißmosten für einige Rebsorten und Weintypen nach wie vor die Methode der Wahl. Das Motiv einer reduktiven Traubenverarbeitung liegt im Erhalt traubeneigener, meist schwefelhaltiger Aromastoffe (v. a. bei Sauvignon blanc), die infolge einer starken Oxidation des Mostes abgebaut werden können (SCHNEIDER, 2005). Neben der Minimierung des Sauerstoffeintrags durch den Einsatz großvolumiger Tankpressen und Inertgasen kann die Wirkung des Sauerstoffs durch den Einsatz von SO₂ (Inaktivierung der Polyphenoloxidasen) und Ascorbinsäure (Antioxidans) weitestgehend neutralisiert werden. Darüber hinaus können die enzymatisch katalysierten Oxidationsreaktionen im Zuge einer kühlen Verarbeitung des Traubenmaterials stark verlangsamt werden (rund 50% bei einer Kühlung von 15 auf 5 °C). Abb. gibt einen Überblick über die Strategien zur Steuerung der Sauerstoffaufnahme bei der Traubenverarbeitung. Ob eine extrem reduktive oder stark oxidative Mostbehandlung von Vorteil ist oder ob sich die Verarbeitung des Traubenmaterials irgendwo dazwischen ansiedeln soll, richtet sich letztlich nach der gewünschten Stilrichtung des fertigen Weines. Die oben beschriebene Notwendigkeit eines reduktiven Ausbaus von Weißweinen steht allerdings in keinem Zusammenhang mit der gewählten Methode der Mostbehandlung. Im Zuge der alkoholischen Gärung werden in jedem Fall reduktive Bedingungen geschaffen, die unabhängig von der Traubenverarbeitung ähnlich geringe Redoxpotentiale liefern (RIBEREAU-GAYON et al., 2006).

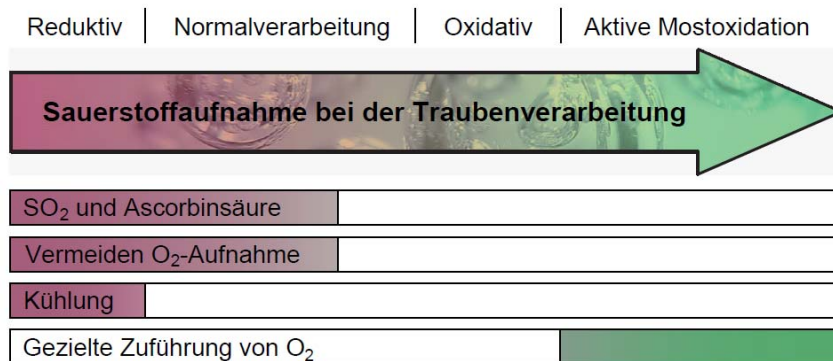


Abb. 4.30: Strategien zur Steuerung der Sauerstoffaufnahme bei der Traubenverarbeitung (eigene Darstellung in Anlehnung an SCHNEIDER, 2005)

4.6.6 Sauerstoffeintrag bei der Abfüllung

Enge Sauerstofftoleranzgrenzen bestimmter Weine und die Tatsache, dass nach der Füllung keine weitere oenologische Einflussnahme mehr möglich ist, machen den Sauerstoffeintrag bei der Abfüllung zum empfindlichen Thema. Sauerstoff wird bei der Abfüllung zum einen durch die in der Flasche vorhandene Luft und zum anderen durch den Lufteinschluss im Flaschenhals eingebracht (direkter und indirekter Sauerstoffeintrag). Da die Sauerstoffaufnahme abhängig von Abfüllverfahren, Hohlraumvolumen im Flaschenhals und Verschlussart stark variieren kann (0,5 bis 5 mg/L), bewegt sich der Zusatzbedarf an freiem Schwefeldioxid in einem beträchtlichen Konzentrationsbereich zwischen 2 und 20 mg/L (TROOST, 1988). Durch den Einsatz von Schutzgas zum Vorspannen der leeren Flaschen oder zum Spülen der Kopfräume nach der Füllung kann die Sauerstoffaufnahme um rund 2-4 mg/L und dementsprechend die Menge an freier SO₂ um 8-16 mg/L reduziert werden. Die in Tabelle 4.6 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Stickstoffvorspannung der Flaschen zu einer Verringerung des Sauerstoffeintrags von 3,15 mg/L führte. Den Gesetzen der Stochastik entsprechend konnten aufgrund dieser verminderten Sauerstoffaufnahme 12,6 mg/L freie SO₂ eingespart werden. Neben dem oft kostenintensiven Vorspannen der Flaschen mit Inertgas sind auch andere Maßnahmen zur Vermeidung einer hohen Sauerstoffaufnahme bei der Abfüllung denkbar. So kann der Wechsel von kurzen auf lange Füllrohre das Verwirbeln der Weine während des Füllvorgangs deutlich eingrenzen und folglich die Sauerstoffaufnahme minimieren. Abgesehen vom systembedingten Sauerstoffeintrag des Füllers kann auch der unmittelbar vor der Abfüllung aufgenommene Sauerstoff zur ungewollten Qualitätsminderung der Weine führen. Dementsprechend sollte bei den direkt vor der Abfüllung stattfindenden Pumpvorgängen, Filtrationsprozessen und Transportbewegungen darauf geachtet werden, dass möglichst wenig Sauerstoff in den Wein eingebracht wird.

Tab. 4.6: Sauerstoffaufnahme bei der Abfüllung mit unterschiedlichen Füllsystemen (Messwerte aus eigenen Versuchen)

	Sauerstoffgehalt in mg/L	
	Unbehandelte Flaschen	Vorgespannt mit N ₂
Leere Flasche	300 ¹	1,5
Wein vor Füllung	0,1	
Wein nach Füllung	4,8	1,9
Kopfraum nach Füllung	25,6	5,1
Direkter O ₂ -Eintrag	4,7	1,8
Indirekter O ₂ -Eintrag	0,3 ²	0,05 ²
Gesamter O ₂ -Eintrag	5,0	1,85
Verminderte O ₂ -Aufnahme durch Vorspannen mit N ₂	3,15	

¹ Wert berechnet für einen Sauerstoffanteil in Luft von 21%. ² bei einem Kopfraumvolumen von 10 ml

5 Zusammenfassung

Das Ziel der Mikrooxygenierung ist eine Umstellung der langwierigen, teuren und mit Risiko behafteten Reifung von Rotweinen in Holzfässern auf eine kontinuierliche Dosage von Sauerstoff während der Lagerung in großvolumigen Edelstahltanks. Dabei wird der Sauerstoffeintrag von Holzfässern imitiert, gleichzeitig ergeben sich bezüglich der Höhe, des Zeitpunktes und der Dauer der Sauerstoffdosage deutlich mehr Steuerungsmöglichkeiten. Mit den sowohl auf nationaler als auch auf internationaler Ebene bedeutenden Rebsorten Spätburgunder, Cabernet Sauvignon und Dornfelder wurden in drei unterschiedlichen Jahrgängen Versuche im Pilotmaßstab durchgeführt, bei denen sowohl die Anwendungszeitpunkte der Mikrooxygenierung als auch die Sauerstoffdosagen variiert wurden. Bei der während der Maischegärung durchgeführten Oxygenierung (im Folgenden als Makrooxygenierung bezeichnet) erfolgte die kontinuierliche Sauerstoffzufuhr mit verhältnismäßig hohen Dosagen über einen Zeitraum von 20 Tagen. Für die klassische Mikrooxygenierung, die üblicherweise nach dem biologischen Säureabbau stattfindet, wurden deutlich geringere Sauerstoffdosagen über eine Zeitspanne von drei Monaten eingesetzt. Neben der Maischegärung, die bei den Versuchsdurchführungen als Standardmethode diente, wurden im Jahrgang 2007 zusätzlich Versuche mit maischeerhitzten Spätburgundern und Lembergern durchgeführt.

Während der Makro- bzw. Mikrooxygenierung stiegen die Sauerstoffgehalte im Wein auf Werte von maximal 1 bzw. 0,5 mg/L an. Im Gegensatz dazu blieb der gelöste Sauerstoff bei den unbehandelten Varianten stets unter dem Maximalwert von 0,1 mg/L, so dass eine statistische Differenzierung zwischen den makro- bzw. mikrooxygenierten Weinen und den Kontrollen bei beiden Versuchsregimen spätestens in der zweiten Versuchshälfte möglich war. Um die Balance zwischen zugeführtem und verbrauchtem Sauerstoff zu verdeutlichen, wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsrate vorgeschlagen, welche belegte, dass der Sauerstoffverbrauch zu keinem Zeitpunkt der Makro- und Mikrooxygenierung mehr als 10% von der applizierten Sauerstoffdosage abwich. Weiterhin verdeutlichte sie, dass mikrooxygenierte Weine sensibler auf eine Erhöhung der Sauerstoffdosage reagierten als makrooxygenierte Weine. So konnte die Makrooxygenierung als die Methode identifiziert werden, die eine Überdosierung an Sauerstoff robuster kompensieren kann.

Die Deskriptive Profilanalyse zeigte die geringsten Sauerstoff-induzierten Veränderungen der farblichen und taktilen Eigenschaften bei Dornfelder Weinen, während die Spätburgunder Weine am stärksten auf die Mikrooxygenierung reagierten. So konnte bei den Spätburgundern ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffs auf die Farbe und das Mundgefühl beobachtet werden, der sich in Abhängigkeit des Jahrgangs sehr unterschiedlich auswirkte. Während die kontinuierliche Sauerstoffzufuhr in 2006 einen starken Farbverlust herbeiführte, ging sie im Jahrgang 2007 mit einer deutlichen Farbvertiefung einher. Parallel zu den Farbverlusten zeigten die 2006er Spätburgunder einen Sauerstoff-induzierten Rückgang der Adstringenz, der im Jahrgang 2007 nur im Fall der hohen Sauerstoffdosage bei der Makrooxygenierung eintrat. Unabhängig vom Jahrgang konnte der wünschenswerte Rückgang des taktilen Deskriptors Grüne Tannine bei allen Rebsorten beobachtet werden.

Wenngleich rebsortenspezifische Unterschiede und Jahrgangsschwankungen als übergeordnete Einflussfaktoren benannt werden konnten, bildeten sowohl die Höhe der Sauerstoffdosage als auch die Variation des Anwendungszeitpunktes Kriterien, anhand derer eine sensorische Differenzierung möglich war. So zeigten mikrooxygenierte 2007er Cabernet Sauvignon Weine im Unterschied zu den makrooxygenierten Varianten tendenziell zunehmende Intensitäten der fruchtigen Aromadeskriptoren. Vor allem auf Kosten zunehmender Intensitäten in den Oxidationsnoten *Getrocknete Pflaume* und *Sojasauce* konnte diese Intensitätszunahme infolge einer vierfachen Steigerung der Sauerstoffdosage nicht mehr beobachtet werden, was die große Bedeutung einer korrekt ausgelegten Sauerstoffdosage unterstrich. Deutliche Unterschiede zwischen Makro- und Mikrooxygenierungseffekten konnten auch bei den maischeerhitzten 2007er

Spätburgundern beobachtet werden, die infolge der Makrooxygenierung abnehmende Fruchtaromen und Farbverluste erfuhren und nach einer Mikrooxygenierung eine Zunahme der Farbintensität und der fruchtigen Aromaattribute zeigten.

Die während einiger Versuchsregime beobachtete Zunahme des Acetaldehydgehalts ging grundsätzlich mit einer bei diesen Varianten beobachteten Braunfärbung einher, so dass der mit der Phenoloxidation in Verbindung stehende Acetaldehyd als Indikator für eine Sauerstoffüberdosierung vorgeschlagen wurde. Darüber hinaus konnte anhand des gleichen Analyten ein Prognosemodell entwickelt werden, dass die Sauerstoff-induzierte Farbvertiefung mit hohen Acetaldehydgehalten vor der Mikrooxygenierung und einer Abnahme des Acetaldehyds während der Mikrooxygenierung in Beziehung setzte.

Mit Hilfe diverser phänotypischer Analysen, die zur Prozesskontrolle während der Makro-oxygenierung eingesetzt wurden, konnten Sauerstoff-induzierte Veränderungen bereits mit einsetzender Hauptgärung erfasst werden, woraus vor allem bei den untersuchten Spätburgundern beschleunigte Extraktions- und/oder Polymerisationsprozesse von flavonoiden Verbindungen abgeleitet werden konnten. Obgleich die auf sensorischer Ebene ermittelten Sauerstoffeinflüsse auf die taktilen Eigenschaften der Weine ein weitaus differenzierteres Bild lieferten, erwies sich der nephelometrisch erfasste Adstringenz Index als ein viel versprechender Parameter, um den Makrooxygenierungsprozess zu überwachen. Neben diesem stellte die spektralphotometrische Analyse, mit der während der Mikrooxygenierung von 2007er Cabernet Sauvignon eine früh einsetzende Braunverschiebung erkannt werden konnte, eine sinnvolle Methode zur Überwachung Sauerstoff-induzierter Farbveränderungen dar.

Eine über die Summenparameter monomere Anthocyane und polymere Pigmente hinausgehende Betrachtung des Phenolprofils verdeutlichte, dass infolge der Makro- und Mikro-oxygenierung verschiedene Phenoladdukte bei gleichzeitigem Rückgang von Flavan-3-olen und Anthocyanen entstanden. Dabei wurden analog zu den sensorischen Analysen die geringsten Veränderungen bei den Dornfeldern festgestellt. Mit Fokus auf die Methylethin-verbrückten Flavan-3-ol-Anthocyan-Addukte konnte bei den 2006er Spätburgundern, die verhältnismäßig hohe Flavan-3-olgehalte aufwiesen, in erster Linie die Bildung von Catechin-dominierten Oligomeren beobachtet werden. Im Gegensatz dazu wiesen die 2007er Spätburgunder, die sich durch ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Flavan-3-olen und Anthocyanen auszeichneten, vor allem das Malvidin-3-glucosid-ethyl-Catechin sowie das Methylethin-verbrückte Malvidin-3-glucosiddimer auf. Ausgehend von dem daraus abgeleiteten Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnis konnte ein Modell entwickelt werden, dass auf Basis objektiv messbarer Größen eine simple Eignungsprüfung zur Mikrooxygenierung erlaubt. Weiterhin konnte anhand des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses die Höhe der Sauerstoffgabe in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Jungweins nach der Maischegärung so festgelegt werden, dass die erwünschten Sauerstoff-induzierten Veränderungen der Farbe und/oder des Mundgefühls realisiert werden können.

Literaturverzeichnis

- Abad-Garcia, B., Berrueta, L. A., Garmon-Lobato, S., Gallo, B. und Vicente, F. (2009). A general analytical strategy for the characterization of phenolic compounds in fruit juices by high-performance liquid chromatography with diode array detection coupled to electrospray ionization and triple quadrupole mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216 (28): 5398-5415.
- Alcalde-Eon, C., Escribano-Bailon, M. T., Santos-Buelga, C. und Rivas-Gonzalo, J. C. (2004). Separation of pyranoanthocyanins from red wine by column chromatography. *Anal. Chim. Acta* 513 (1): 305-318.
- Alcalde-Eon, C., Escribano-Bailon, M. T., Santos-Buelga, C. und Rivas-Gonzalo, J. C. (2006). Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing. A comprehensive study. *Anal. Chim. Acta* 563 (1): 238-254.
- Amerine, M. A. (1954). Composition of wines. I. Organic constituents. In *Advances in Food Research*, Bd. 5. Mrak, E. M. und Stewart, G. F. (Hrsg.). pp. 383-385. Academic Press. New York, USA.
- Amerine, M. A., Berg, H. W. und Cruess, W. V. (1971). *The Technology of Wine Making* (4. Auflage). Avi Publishing Company. Westport, CT, USA.
- Amerine, M. A. und Roessler, E. B. (1976). *Wines - Their Sensory Evaluation* (1. Auflage). W. H. Freeman & Co Ltd. San Francisco, CA, USA.
- Amrani Joutei, K. und Glories, Y. (1995). Tannins and anthocyanins of grape berries: Localization and extraction technique. *Rev. Fr. Oenol.* 153: 28-31.
- Amtsblatt der Europäischen Union (1999). Verordnung (EG) Nr. 1493/1999. Europäische Kommission, Brüssel, Belgien.
- Amtsblatt der Europäischen Union (2006). Verordnung (EG) Nr. 643/2006. Europäische Kommission, Brüssel, Belgien.
- Arnold, R. A., Noble, A. C. und Singleton, V. L. (1980). Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine. *J. Agric. Food Chem.* 28 (3): 675-678.
- Arraez-Roman, D., Fu, S., Sawalha, S. M. S., Segura-Carretero, A. und Fernandez-Gutierrez, A. (2010). HPLC/CE-ESI-TOF-MS methods for the characterization of polyphenols in almond-skin extracts. *Electrophoresis* 31 (13): 2289-2296.
- Asano, K., Shinagawa, K. und Hashimoto, N. (1982). Characterization of haze-forming proteins of beer and their roles in chill haze formation. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 40 (4): 147-154.
- Atanasova, V., Fulcrand, H., Cheynier, V. und Moutounet, M. (2002a). Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Anal. Chim. Acta* 458 (1): 15-27.
- Atanasova, V., Fulcrand, H., Le Guerneve, C., Cheynier, V. und Moutounet, M. (2002b). Structure of a new dimeric acetaldehyde malvidin 3-glucoside condensation product. *Tetrahedron Lett.* 43 (35): 6151-6153.
- Auw, J. M., Blanco, V., O'Keefe, S. F. und Sims, C. A. (1996). Effect of processing on the phenolics and color of Cabernet Sauvignon, Chambourcin, and Noble wines and juices. *Am. J. Enol. Vitic.* 47 (3): 279-286.
- Baderschneider, B. und Winterhalter, P. (2001). Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from Riesling wine and screening for antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 49 (6): 2788-2798.
- Bakker, J. und Timberlake, C. F. (1997). Isolation, Identification, and Characterization of New Color-Stable Anthocyanins Occurring in Some Red Wines. *J. Agric. Food Chem.* 45 (1): 35-43.
- Baldinger (2008). Mikrooxygenation MBA-hsw3. Download unter: <http://www.baldinger.biz> (Download am: 11/04/08).
- Bate-Smith, E. C. (1973). Haemanalysis of tannins: The concept of relative astringency. *Phytochemistry* 12 (4): 907-912.
- Bauer, A. (2008). *Terroirausprägung bei der Rebsorte Riesling: Korrelation sensorischer, chemischer, bodenkundlicher und klimatischer Parameter*. Dissertation. Institut für Lebensmittelchemie, Technische Universität Braunschweig.
- Bautista-Ortin, A. B., Fernandez-Fernandez, J. I., Lopez-Roca, J. M. und Gomez-Plaza, E. (2007). The effects of enological practices in anthocyanins, phenolic compounds and wine colour and their dependence on grape characteristics. *J. Food Compos. Anal.* 20 (7): 546-552.
- Baxter, N. J., Lilley, T. H., Haslam, E. und Williamson, M. P. (1997). Multiple Interactions between Polyphenols and a Salivary Proline-Rich Protein Repeat Result in Complexation and Precipitation. *Biochemistry* 36 (18): 5566-5577.
- Benabdeljalil, C., Cheynier, V., Fulcrand, H., Hakiki, A., Mosaddak, M. und Moutounet, M. (2000). Mise en évidence de nouveaux pigments formés par réaction des anthocyanes avec des métabolites de levure. *Sci. Aliments* 20 (2): 203-220.

- Berente, B. (2004). HPLC-Analyse von Anthocyanen im Rotwein und Klassifizierung deutscher Rotweine mittels multivariater statistischer Methoden. Dissertation. Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- Bernath, K., Egli, T., Männle, F., Flüeler, T. und Hühn, T. (2002). Micro-oxygenation of red wine with a medium content of phenols - Pinot Noir and Pinot Meunier. In der Konferenzschrift 13th International Enology Symposium. Trogus, H., Gafner, J. und Sütterlin, A. (Hrsg.), pp. 595-607. International Association of Enology, Management and Wine Marketing. Montpellier, France.
- Binder, H. H. (1999). Lexikon der chemischen Elemente (1. Auflage). Hirzel Verlag. Stuttgart.
- Bisson, L. F. (1999). Stuck and Sluggish Fermentations. *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (1): 107-119.
- Blanchard, L., Darriet, P. und Dubourdieu, D. (2004). Reactivity of 3-mercaptophexanol in red wine: Impact of oxygen, phenol fractions, and sulfur dioxide. *Am. J. Enol. Vitic.* 55 (2): 115-120.
- Blateyron, L., Agüera, E., Dubois, C., Gerland, C. und Sablayrolles, J. M. (1998). Control of Oxygen Additions During Alcoholic Fermentations. *Viticultural and Enological Sciences* 53 (3): 131-135.
- Böhm, H., Boeing, H., Hempel, J., Raab, B. und Kroke, A. (1998). Flavonole, Flavone und Anthocyane als natürliche Antioxidantien der Nahrung und ihre mögliche Rolle bei der Prävention chronischer Erkrankungen. *Z. Ernährungswiss.* 37: 147-163.
- Boido, E., Alcalde-Eon, C., Carrau, F., Dellacassa, E. und Rivas-Gonzalo, J. C. (2006). Aging Effect on the Pigment Composition and Color of *Vitis vinifera* L. Cv. Tannat Wines. Contribution of the Main Pigment Families to Wine Color. *J. Agric. Food Chem.* 54 (18): 6692-6704.
- Bonerz, D. P. M., Pour Nikfardjam, M. S. und Creasy, G. L. (2008). A New RP-HPLC Method for Analysis of Polyphenols, Anthocyanins, and Indole-3-Acetic Acid in Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 59 (1): 106-109.
- Boulton, R. B. (1996). A method for the assessment of copigmentation in red wines. Präsentiert beim 47th Annual Meeting of the American Society for Enology and Viticulture. Reno, NV, USA.
- Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F. und Kunkee, R. E. (1996). Principles and Practices of Winemaking (1. Auflage). Chapman & Hall. New York, USA.
- Boulton, R. B. (2001). The copigmentation of anthocyanins and its role in the colour of red wine: a critical review. *Am. J. Enol. Vitic.* 52 (2): 67-87.
- Bourzeix, M. und Saquet, H. (1975). Les anthocyanes du raisin et du vin. *Vignes et Vins* 5: 23-28.
- Bowyer, P. K. und McCord, J. (2007). StaVin - the alternative barrel alternative. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 522: 73-78.
- Brandt, C. und Van Eldik, R. (1995). Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV)oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chem. Rev.* 95 (1): 119-190.
- Breslin, P. A. S., Gilmore, M. M., Beauchamp, G. K. und Green, B. G. (1993). Psychophysical evidence that oral astringency is a tactile sensation. *Chem. Senses* 18 (4): 405-417.
- Brouillard, R. (1982). Chemical Structure of Anthocyanins. In *Anthocyanins as Food Colors*. Markakis, P. (Hrsg.). pp. 1-40. Academic Press. New York.
- Brouillard, R., Chassaing, S. und Fougereusse, A. (2003). Why are grape/fresh wine anthocyanins so simple and why is it that red wine color lasts so long? *Phytochemistry* 64 (7): 1179-1186.
- Brown, S. A. (1964). Lignin and tannin biosynthesis. In *Biochemistry of phenolic compounds*. Harborne, J. B. (Hrsg.). pp. 361-398. Academic Press. London, England.
- Burdach, K. J. (1988). Geschmack und Geruch. Gustatorische, olfaktorische und trigeminale Wahrnehmung (1. Auflage). Verlag Hans Huber. Bern, Schweiz.
- Cameira dos Santos, P.-J., Brillouet, J.-M., Cheynier, V. und Moutounet, M. (1996). Detection and partial characterisation of new anthocyanin-derived pigments in wine. *J. Sci. Food Agric.* 70 (2): 204-208.
- Canals, R., Del Carmen Llaudy, M., Valls, J., Canals, J. M. und Zamora, F. (2005). Influence of Ethanol Concentration on the Extraction of Color and Phenolic Compounds from the Skin and Seeds of Tempranillo Grapes at Different Stages of Ripening. *J. Agric. Food Chem.* 53 (10): 4019-4025.
- Cano-Lopez, M., Pardo-Minguez, F., Lopez-Roca, J. M. und Gomez-Plaza, E. (2006). Effect of Microoxygenation on Anthocyanin and Derived Pigment Content and Chromatic Characteristics of Red Wines *Am. J. Enol. Vitic.* 57 (3): 325-331.
- Cano-Lopez, M., Pardo-Minguez, F., Schmauch, G., Saucier, C., Teissedre, P.-L., Lopez-Roca, J. M. und Gomez-Plaza, E. (2008). Effect of micro-oxygenation on color and anthocyanin-related compounds of wines with different phenolic contents. *J. Agric. Food Chem.* 56 (14): 5932-5941.
- Cano-Lopez, M., Lopez-Roca, J. M., Pardo-Minguez, F. und Gomez Plaza, E. (2010). Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour. *Food Chem.* 119 (1): 191-195.

- Carlton, W. K., Gump, B., Fugelsang, K. und Hasson, A. S. (2007). Monitoring acetaldehyde concentrations during micro-oxygenation of red wine by headspace solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. *J. Agric. Food Chem.* 55 (14): 5620-5625.
- Castellari, M., Matricardi, L., Arfelli, G., Galassi, S. und Amati, A. (2000). Level of single bioactive phenolics in red wine as a function of the oxygen supplied during storage. *Food Chem.* 69 (1): 61-67.
- Castellari, M., Simonato, B., Torielli, G. B., Spinelli, P. und Ferrarini, R. (2004). Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *Ital. J. Food Sci.* 16 (3): 387-397.
- Cavaliere, C., Foglia, P., Gubbiotti, R., Sacchetti, P., Samperi, R. und Lagana, A. (2008). Rapid-resolution liquid chromatography/mass spectrometry for determination and quantitation of polyphenols in grape berries. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22 (20): 3089-3099.
- Charlton, A. J., Baxter, N. J., Khan, M. L., Moir, A. J. G., Haslam, E., Davies, A. P. und Williamson, M. P. (2002). Polyphenol/Peptide Binding and Precipitation. *J. Agric. Food Chem.* 50 (6): 1593-1601.
- Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.-N. und Pons, M. (1992). The origin of ethylphenols in wines. *J. Sci. Food Agric.* 60 (2): 165-178.
- Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.-N. und Lavigne, V. (1993). Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines. *J. Sci. Food Agric.* 62 (2): 191-202.
- Cheyrier, V., Basire, N. und Rigaud, J. (1989). Mechanism of trans-caffeoyltartaric acid and catechin oxidation in model solutions containing grape polyphenoloxidase. *J. Agric. Food Chem.* 37 (4): 1069-1071.
- Cheyrier, V., Rigaud, J. und Moutounet, M. (1990). Oxidation kinetics of transcaffeoyltartrate and its glutathione derivatives in grape musts. *Phytochemistry* 29 (6): 1751-1753.
- Cheyrier, V., Fulcrand, H. T., Sami, P. und Moutounet, M. (1997). Progress in phenolic chemistry in the last ten years. In der Konferenzschrift des Australian Society of Viticulture and Oenology Seminars. Allen, M., Wall, G. und Bullied, N. (Hrsg.), pp. 12-17. Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australien.
- Cheyrier, V., Fulcrand, H., Brossaud, F., Asselin, C. und Moutounet, M. (1998). Phenolic Composition as Related to Red Wine Flavor. In *Chemistry of Wine Flavor*. ACS Symposium Series Vol. 714. Waterhouse, A. L. und Ebeler, S. (Hrsg.), pp. 124-141. American Chemical Society. Washington, DC, USA.
- Cheyrier, V., Atanasova, V., Fulcrand, H., Mazauric, J.-P. und Moutounet, M. (2002). Oxygen in wine and its role in phenolic reactions during aging. In der Konferenzschrift der Uses of Gases in Winemaking Conference. Allen, M., Bell, S., Rowe, N. und Wall, G. (Hrsg.), pp. 23-27. Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australien.
- Cheyrier, V. (2005). Polyphenols in foods are more complex than often thought. *Am. J. Clin. Nutr.* 81 (1): 223S-229S.
- Chinnici, F., Sonni, F., Natali, N., Galassi, S. und Riponi, C. (2009). Colour features and pigment composition of Italian carbonic macerated red wines. *Food Chem.* 113 (2): 651-657.
- Cliff, M. A. und Heymann, H. (1993). Development and use of time-intensity methodology for sensory evaluation: A review. *Food Res. Int.* 26 (5): 375-385.
- Clifford, M. N. (1986). Phenol-protein interactions and their possible significance for astringency. In *Interactions of Food Components*. Birch, G. G. und Lindley, M. G. (Hrsg.), pp. 143-163. Elsevier. London, England.
- Clifford, M. N. (2001). A nomenclature for phenols with special reference to tea. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 41 (5): 393-397.
- Conn, E. E. (1964). Enzymology of phenolic biosynthesis. In *Biochemistry of phenolic compounds*. Harborne, J. B. (Hrsg.), pp. 399-436. Academic Press. London, England.
- Conte, P. (2008). ¹H NMR spectroscopy with multivariate statistical analysis as a tool for a rapid screening of the molecular changes occurring during micro-oxygenation of an Italian red wine. *The Open Magnetic Resonance Journal* 1: 77-80.
- Cook, J. M., Karelitz, R. L. und Dalsis, D. E. (1985). Measurement of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in beverage headspace. *J. Chromatogr. Sci.* 23 (2): 57-63.
- Corder, R., Mullen, W., Khan, N. Q., Marks, S. C., Wood, E. G., Carrier, M. J. und Crozier, A. (2006). Red wine procyanidins and vascular health. *Nature* 444: 566.
- Danilewicz, J. C. (2003). Review of Reaction Mechanisms of Oxygen and Proposed Intermediate Reduction Products in Wine: Central Role of Iron and Copper. *Am. J. Enol. Vitic.* 54 (2): 73-85.
- Danilewicz, J. C. (2007). Interaction of Sulfur Dioxide, Polyphenols, and Oxygen in a Wine-Model System: Central Role of Iron and Copper. *Am. J. Enol. Vitic.* 58 (1): 53-60.
- Danilewicz, J. C., Secombe, J. T. und Whelan, J. (2008). Mechanism of Interaction of Polyphenols, Oxygen, and Sulfur Dioxide in Model Wine and Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 59 (2): 128-136.
- Danilewicz, J. C. und Wallbridge, P. J. (2010). Further Studies on the Mechanism of Interaction of Polyphenols, Oxygen, and Sulfite in Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 61 (2): 166-175.

- Darias-Martin, J., Carrillo, M., Diaz, E. und Boulton, R. B. (2001). Enhancement of red wine colour by pre-fermentation addition of copigments. *Food Chem.* 73 (2): 217-220.
- Darias-Martin, J., Martin-Luis, B., Carrillo-Lopez, M., Lamuela-Raventos, R., Diaz-Romero, C. und Boulton, R. B. (2002). Effect of Caffeic Acid on the Color of Red Wine. *J. Agric. Food Chem.* 50: 2062-2067.
- Das, T. N., Huie, R. E. und Neta, P. J. (1999). Reduction potentials of SO_3^- , SO_5^- , and $\text{S}_4\text{O}_6^{3-}$ radicals in aqueous solution. *Phys. Chem.* 103: 3581-3588.
- De Beer, D., Joubert, E., Gelderblom, W. C. A. und Manley, M. (2002). Phenolic compounds: a review of their possible role as in vivo antioxidants of wine. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 23 (2): 48-61.
- De Beer, D., Joubert, E., Marais, J. und Manley, M. (2008). Effect of Oxygenation During Maturation on Phenolic Composition, Total Antioxidant Capacity, Colour and Sensory Quality of Pinotage Wine. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 29 (1): 13-25.
- De Rijke, E., Out, P., Niessen, W. M. A., Ariese, F., Gooijer, C. und Brinkman, U. A. T. (2006). Analytical separation and detection methods for flavonoids. *J. Chromatogr. A* 1112 (1): 31-63.
- Del Alamo, M., Nevares, I., Gallego, L., Fernandez de Simon, B. und Cadahia, E. (2010). Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak chips or staves during accelerated red wine aging. *Anal. Chim. Acta* 660 (1-2): 92-101.
- Del Carmen Llaudy, M., Canals, R., Gonzalez-Manzano, S., Canals, J. M., Santos-Buelga, C. und Zamora, F. (2006). Influence of micro-oxygenation treatment before oak aging on phenolic compounds composition, astringency, and color of red wine. *J. Agric. Food Chem.* 54 (12): 4246-4252.
- Del Carmen Llaudy, M., Canals, R., Canals, J. M. und Zamora, F. (2008). Influence of ripening stage and maceration length on the contribution of grape skins, seeds and stems to phenolic composition and astringency in wine-simulated macerations. *Eur. Food Res. Technol.* 226 (3): 337-344.
- DeMiglio, P., Pickering, G. J. und Reynolds, A. G. (2002). Astringent sub-qualities elicited by red wine: the role of ethanol and pH. In der Konferenzschrift der International Bacchus to The Future Conference. Cullen, C. W., Pickering, G. J. und Phillips, R. (Hrsg.), pp. 31-52. St. Catharines, Ontario, Canada.
- Dempsey, C. (2001). Micro-oxygenation in wine. *Wine Business Monthly*. Download unter: <http://www.winebusiness.com> (Download am: 18/07/10).
- Deutsch, J. C. (1998). Ascorbic Acid Oxidation by Hydrogen Peroxid. *Anal. Biochem.* 255: 1-7.
- Deutsches Institut für Normung (1994). Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. DIN 32645. Berlin.
- Deutsches Institut für Normung (2007). Farbmetrische Bestimmung von Farbmaßzahlen und Farbabständen im angenähert gleichförmigen CIELAB Farbraum. DIN 6174. Berlin.
- Devatine, A., Chiciuc, I., Poupot, C. und Mietton-Peuchot, M. (2007). Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide. *Chem. Eng. Sci.* 62 (17): 4579-4588.
- Dijksterhuis, G. B. (1993). Principal component analysis of time intensity bitterness curves. *J. Sens. Stud.* 8 (4): 317-328.
- Drinkine, J., Glories, Y. und Saucier, C. (2005). (+)-Catechin-aldehyde condensations: competition between acetaldehyde and glyoxylic acid. *J. Agric. Food Chem.* 53 (19): 7552-7558.
- Du Toit, M., Marais, J., Pretorius, I. S. und Du Toit, M. (2006a). Oxygen in Must and Wine: A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 27 (1): 76-94.
- Du Toit, W. J., Lisjak, K., Marais, J. und Du Toit, M. (2006b). The Effect of Micro-oxygenation on the Phenolic Composition, Quality and Aerobic Wine-Spoilage Microorganisms of Different South African Red Wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 27 (1): 57-67.
- Du Toit, W. J. (2007a). Micro-Oxygenation In South African Wine. Part 1. Wynboer. Download unter: <http://www.wynboer.co.za/recentarticles/200706micro.php3> (Download am: 24/11/08).
- Du Toit, W. J. (2007b). Micro-Oxygenation In South African Wine. Part 2: Effect on the sensorial and microbial aspects of wine. Wynboer. Download unter: <http://www.wynboer.co.za/recentarticles/200707micro.php3> (Download am: 24/11/08).
- Ducournau, P. und Laplace, F. (1993). Process for metering and injecting gas for a vinification tank and plant for this purpose. Französisches Patent- und Markenamt (INPI). Patent Nummer: 93.11073.
- Duenas, M., Salas, E., Cheynier, V., Dangles, O. und Fulcrand, H. (2006). UV-visible spectroscopic investigation of the 8,8-methylmethine catechin-malvidin 3-glucoside pigments in aqueous solution: structural transformations and molecular complexation with chlorogenic acid. *J. Agric. Food Chem.* 54 (1): 189-196.
- Dupuy, P. und Puisais, J. (1955). Contribution a l'etude des colorantes flavoniques chez certaines ampelidees. *Compt. Rend.* 241: 48-50.

- Dykes, S. (2007). The Effect of Oxygen Dosage Rate on the Chemical and Sensory Changes Occurring During Micro-oxygenation of New Zealand Red Wine. Dissertation. Department of Chemistry, University of Auckland. Neuseeland.
- Eder, R., Wendelin, S. und Barna, J. (1994). Classification of red wine cultivars by means of anthocyanin analysis. 1st Report: application of multivariate statistical methods for differentiation of grape samples. Mitt. Klosterneuburg 44: 201-212.
- Eder, R. und Wendelin, S. (2002). Phenolzusammensetzung und antioxidative Kapazität von Trauben und Weinen. In der Konferenzschrift der Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft für Lebensmittel-, Veterinär- und Agrarwesen. Chytil, K. (Hrsg.), pp. 293-296. Wien, Österreich.
- Eder, R., Oswald, B. und Wendelin, S. (2004). Einfluss von pektolytischen Enzymen mit Acetylaseaktivität sowie Botrytisbefall und Maischeerhitzung auf die Anthocyanzusammensetzung und die Qualität von Rotweinen. Mitt. Klosterneuburg 54: 207-221.
- Engelhardt, U. H. und Galensa, R. (1997). Analytik und Bedeutung von Polyphenolen in Lebensmitteln. In Analytiker-Taschenbuch, Bd. 15. Günzler, H. (Hrsg.), pp. 149-178. Springer Verlag. Heidelberg.
- Es-Safi, N. E., Fulcrand, H., Cheynier, V. und Moutounet, M. (1999a). Competition between (+)-catechin and (-)-epicatechin in acetaldehyde-induced polymerization of flavanols. J. Agric. Food Chem. 47 (5): 2088-2095.
- Es-Safi, N. E., Fulcrand, H., Cheynier, V. und Moutounet, M. (1999b). Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (-)-epicatechin and malvidin 3-O-glucoside in a model solution system. J. Agric. Food Chem. 47 (5): 2096-2102.
- Es-Safi, N. E., Le Guerneve, C., Fulcrand, H., Cheynier, V. und Moutounet, M. (1999c). New polyphenolic compounds with xanthylum skeletons formed through reaction between (+)-catechin and glyoxylic acid. J. Agric. Food Chem. 47 (12): 5211-5217.
- Es-Safi, N. E., Le Guerneve, C., Cheynier, V. und Moutounet, M. (2000a). New phenolic compounds obtained by evolution of (+)-catechin and glyoxylic acid in hydroalcoholic medium. Tetrahedron Lett. 41 (12): 1917-1921.
- Es-Safi, N. E., Le Guerneve, C., Cheynier, V. und Moutounet, M. (2000b). New phenolic compounds formed by evolution of (+)-catechin and glyoxylic acid in hydroalcoholic solution and their implication in color changes of grape-derived foods. J. Agric. Food Chem. 48 (9): 4233-4240.
- Es-Safi, N. E., Cheynier, V. und Moutounet, M. (2002). Role of aldehydic derivatives in the condensation of phenolic compounds with emphasis on the sensorial properties of fruit-derived foods. J. Agric. Food Chem. 50 (20): 5571-5585.
- Es-Safi, N. E. (2004). Colour of a xanthylum pigment in aqueous solutions at different pH values. Food Chem. 88 (3): 367-372.
- Escribano-Bailon, T., Dangles, O. und Brouillard, R. (1996a). Coupling reactions between flavylum ions and catechin. Phytochemistry 41 (6): 1583-1592.
- Escribano-Bailon, T., Dangles, O. und R., B. (1996b). Coupling reactions between flavylum ions and catechin. Phytochemistry 41: 1583-1592.
- Escribano-Bailon, T., Alvarez-Garcia, M., Rivas-Gonzalo, J. C., Heredia, F. J. und Santos-Buelga, C. (2001). Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde-mediated condensation between malvidin 3-O-glucoside and (+)-catechin. J. Agric. Food Chem. 49 (3): 1213-1217.
- Escudero, A., Asensio, E., Cacho, J. und Ferreira, V. (2002). Sensory and chemical changes of young red wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odourants. Food Chem. 325: 325-331.
- European Medicines Agency (1997). Note for guidance on inclusion of antioxidants and antimicrobial preservatives in medicinal products. Human Medicines Evaluation Unit, Committee for proprietary medicinal products. London, Großbritannien.
- FEI Abschlussbericht (2003). Farbpigmentierung in Rotwein der Rebsorten Portugieser, Dornfelder und Cabernet Sauvignon: Einfluss ausgewählter technologischer Maßnahmen, Copigmentierung und Alterung. Projekt AiF 12896 N. Bonn, Deutschland.
- Fell, A. J., Dykes, S. I., Nicolau, L. und Kilmartin, P. A. (2007). Electrochemical Microoxidation of Red Wine. Am. J. Enol. Vitic. 58 (4): 443-450.
- Fenton, H. J. H. (1894). LXXIII. - Oxidation of tartaric acid in presence of iron. J. Chem. Soc., Trans. 65: 899-910.
- Ferrarini, R., Zironi, R., Celotti, E. und D'Aandrea, E. (2001). Ruolo dell'ossigeno nei processi di vinificazione ed affinamento dei vini. L'Enologo Italia 11: 65-72.
- Ferreira, V., Escudero, A., Lopez, R. und Cacho, J. (1998). Analytical characterization of the flavour of oxygen-spoiled wines through the gas chromatography-iontrap mass spectrometry of ultratrace odourants: optimization of conditions. J. Chromatogr. Sci. 36: 331-339.
- Fia, G., Dinnella, C., Bertuccioli, M. und Monteleone, E. (2009). Prediction of grape polyphenol astringency by means of a fluorimetric micro-plate assay. Food Chem. 113 (1): 325-330.

- Fischer, U., Boulton, R. B. und Noble, A. C. (1994). Physiological factors contributing to the variability of sensory assessments: Relationship between salivary flow rate and temporal perception of gustatory stimuli. *Food Qual. Pref.* 5 (1): 55-64.
- Fischer, U. und Noble, A. C. (1994). The Effect of Ethanol, Catechin Concentration, and pH on Sourness and Bitterness of Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 45 (1): 6-10.
- Fischer, U., Strasser, M. und Gutzler, K.-H. (2000). Impact of fermentation technology on the phenolic and volatile composition of German red wines. *Int. J. Food Sci. Technol.* 35: 81-94.
- Fischer, U. (2002). Know-how für die Roten. *Das Deutsche Weinmagazin* (2002/15): 2-27.
- Fischer, U. und Weik, B. (2005). Mikrooxygenierung von Rotweinen. *Der Deutsche Weinbau* (2002/18): 16-23.
- Fischer, U. und Berger, T. (2007). Implementation of FT-MIR in Wineries to Measure Grape Composition. Präsentiert beim 59th Annual Meeting of the American Society for Enology and Viticulture. Portland, OR, USA.
- Flecknoe-Brown, A. E. (2002). How Wine Barrels Work. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 466: 93-96.
- Flecknoe-Brown, A. E. (2005). Oxygen-permeable polyethylene vessels: a new approach to wine maturation. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 494: 53-57.
- Francia-Aricha, E. M., Guerra, M. T., Rivas-Gonzalo, J. C. und Santos-Buelga, C. (1997). New Anthocyanin Pigments Formed after Condensation with Flavanols. *J. Agric. Food Chem.* 45 (6): 2262-2266.
- Fulcrand, H., Cameira dos Santos, P.-J., P. Sarni Machado, P., Cheynier, V. und Favre-Bonvin, J. (1996a). Structure of new anthocyanin-derived wine pigments. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry* 7: 735-739.
- Fulcrand, H., Doco, T., Es-Safi, N. E., Cheynier, V. und Moutounet, M. (1996b). Study of the acetaldehyde induced polymerisation of flavan-3-ols by liquid chromatography - ion spray mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 752 (1): 85-91.
- Fulcrand, H., Cheynier, V., Oszmianski, J. und Moutounet, M. (1997). An oxidized tartaric acid residue as a new bridge potentially competing with acetaldehyde in flavan-3-ol condensation. *Phytochemistry* 46 (2): 223-227.
- Fulcrand, H., Benabdeljalil, C., Rigaud, J., Cheynier, V. und Moutounet, M. (1998). A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins. *Phytochemistry* 47 (7): 1401-1407.
- Fulcrand, H., Atanasova, V., Salas, E. und Cheynier, V. (2004). The fate of anthocyanins in wine: Are there determining factors? In *Red wine color. Revealing the mysteries*. ACS Symposium Series Vol. 886. Waterhouse, A. L. und Kennedy, J. A. (Hrsg.). pp. 68-88. American Chemical Society. Washington, DC, USA.
- Fulcrand, H. T., Duenas, M., Salas, E. und Cheynier, V. (2006). Phenolic reactions during winemaking and aging. *Am. J. Enol. Vitic.* 57 (3): 289-297.
- Galey, J. B. (1997). Potential use of iron chelators against oxidative damage. *Adv. Pharmacol.* 38: 167-203.
- Gao, L., Girard, B., Mazza, G. und Reynolds, A. G. (1997). Changes in anthocyanins and color characteristics of Pinot noir wines during different vinification processes. *J. Agric. Food Chem.* 45: 2003-2008.
- Garcia-Puente Rivas, E., Alcalde-Eon, C., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J. C. und Escribano-Bailon, M. T. (2006). Behaviour and characterisation of the colour during red wine making and maturation. *Anal. Chim. Acta* 563 (1): 215-222.
- Gawel, R. (1998). Red wine astringency: a review. *Aust. J. Grape Wine Res.* 4: 74-95.
- Gawel, R., Oberholster, A. und Francis, I. L. (2000). A 'Mouth-feel Wheel': terminology for communicating the mouth-feel characteristics of red wine. *Aust. J. Grape Wine Res.* 6 (3): 203-207.
- Gawel, R., Iland, P. G. und Francis, I. L. (2001). Characterizing the astringency of red wine: a case study. *Food Qual. Pref.* 12 (1): 83-94.
- Glories, Y. (1984). La couleur des vin rouges 1: Les equilibres des anthocyanes et des tannins. *Connaiss. Vigne Vin* 18: 195-217.
- Glories, Y. (2001). Caractérisation du potentiel phénolique: adaption de la vinification. *Progrès Agricole et Viticole* 118 (15-16): 347-350.
- Goldfarb, A. (2007). Micro-oxygenation and the new wine for the 21st century. *Appellation America*. Download unter: <http://wine.appellationamerica.com> (Download am: 05/03/10).
- Goldstein, J. L. und Swain, T. (1963). Changes in tannins in ripening fruits. *Phytochemistry* 2: 371-383.
- Gomez-Alonso, S., Garcia-Romero, E. und Hermosin-Gutierrez, I. (2007). HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. *J. Food Compos. Anal.* 20 (7): 618-626.

- Gomez-Plaza, E., Gil-Munoz, R., Lopez-Roca, J. M. und Martinez, A. (1999). Color and phenolic compounds of a young red wine as discriminant variables of its ageing status. *Food Res. Int.* 32 (7): 503-507.
- Gonzalez-del Pozo, A., Arozarena, I., Noriega, M.-J., Navarro, M. und Casp, A. (2010). Short- and long-term effects of micro-oxygenation treatments on the colour and phenolic composition of a Cabernet Sauvignon wine aged in barrels and/or bottles. *Eur. Food Res. Technol.* 231 (4): 589-601.
- Gonzalez-SanJose, M. L., Ortega-Heras, M. und Perez-Magarino, S. (2008). Microoxygenation Treatment and Sensory Properties of Young Red Wines. *Food Sci. Technol. Int.* 14 (5 suppl): 123-130.
- Grimm, G. und Eder, R. (2002). Bestimmung von gelöstem Sauerstoff und Redoxpotenzial in Weinen und Fruchtsäften unter Laborbedingungen. *Mitt. Klosterneuburg* 52 (5-6): 237-242.
- Guinard, J. X., Pangborn, R. M. und Shoemaker, C. F. (1985). Computerized Procedure for Time-Intensity Sensory Measurements. *J. Food Sci.* 50 (2): 543-544.
- Hager, H., Bruchhausen, F., Ebel, S. und Hackenthal, e. (1999). Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. Stoffe L - Z. Folgeband 5. Springer Verlag. Berlin.
- Hagerman, A. E. und Butler, L. G. (1978). Protein precipitation method for the quantitative determination of tannins. *J. Agric. Food Chem.* 26: 809-812.
- Hagerman, A. E. und Butler, L. G. (1981). The specificity of proanthocyanidin-protein interactions. *J. Biol. Chem.* 256 (9): 4494-4497.
- Halliday, J. und Johnson, H. (1994). *The Art and Science of Wine* (1. Auflage). Mitchell Beazley, Octopus Publishing Group. London, England.
- Halliwell, B. und Gutteridge, J. M. C. (1984). Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease. *Biochem. J.* 219 (1-14).
- Halperin, J. und Taube, H. (1952). The transfer of oxygen atoms in oxidation-reduction reactions. IV. The reaction of hydrogen peroxide with sulfite and thiosulfate, and of oxygen, manganese dioxide and of permanganate with sulfite. *J. Am. Chem. Soc.* 74: 380-382.
- Hamatschek, J. (1997). Die Traubenmaische. In *Der Wein*. Jakob, L. (Hrsg.). pp. 25-44. Eugen Ulmer. Stuttgart.
- Harbertson, J. F., Picciotto, E. A. und Adams, D. O. (2003). Measurement of Polymeric Pigments in Grape Berry Extract and Wines Using a Protein Precipitation Assay Combined with Bisulfite Bleaching. *Am. J. Enol. Vitic.* 54 (4): 301-306.
- Harborne, J. B. (1958). Spectral Methods of Characterizing Anthocyanins. *Biochem. J.* 70 (1): 22-28.
- Hartung, J., Elpelt, B. und Klöser, K.-H. (1999). *Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik* (12. Auflage). Oldenbourg. München.
- Haslam, E. (1974). Polyphenol-protein interactions. *Biochem. J.* 139 (1): 285-288.
- Haslam, E. (1980). In vino veritas: Oligomeric procyanidins and the ageing of red wines. *Phytochemistry* 19 (12): 2577-2582.
- Hayasaka, Y., Waters, E., Cheynier, V., Herderich, M. J. und Vidal, S. (2003). Characterization of proanthocyanidins in grape seeds using electrospray mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17: -16.
- Heier, A., Blas, W., Dross, A. und Wittkowski, R. (2002). Anthocyanin Analysis by HPLC/ESI-MS. *Am. J. Enol. Vitic.* 53 (1): 78-86.
- Heim, K. E., Tagliaferro, A. R. und Bobilya, D. J. (2002). Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *J. Nutr. Biochem.* 13 (10): 572-584.
- Herderich, M. J. und Smith, P. A. (2005). Analysis of grape and wine tannins: methods, applications and challenges. *Aust. J. Grape Wine Res.* 11: 205-214.
- Hernandez-Orte, P., Lapena, A. C., Escudero, A., Astrain, J., Baron, C., Pardo, I., Polo, L., Ferrer, S., Cacho, J. und Ferreira, V. (2009). Effect of micro-oxygenation on the evolution of aromatic compounds in wines: Malolactic fermentation and ageing in wood. *LWT - Food Sci. Technol.* 42 (1): 391-401.
- Herr, P. (2008). Innovationen im Bereich oenologischer Produkte. Seminar der Firma Laffort, Beaune 2008
- Heymann, H. und Noble, A. C. (1989). Comparison of canonical variate and principal component analyses of wine descriptive analysis data. *J. Food Sci.* 54 (5): 1355-1358.
- Hillebrand, W., Lott, H. und Pfaff, F. (1998). *Taschenbuch der Rebsorten* (3. Auflage). Fachverlag Fraund. Mainz, Germany.
- Hlasiwetz, H. (1868). Über die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze. *Journal für Praktische Chemie* 105 (1): 360-383.

- Holbach, B., Marx, R. und Ackermann, M. (1997). Bestimmung der Anthocyanzusammensetzung von Rotweinen mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. *Lebensmittel-chemie* 51: 78-80.
- Hollman, P. C. H. und Arts, I. C. W. (2000). Flavonols, flavones and flavanols – nature, occurrence and dietary burden. *J. Sci. Food Agric.* 80 (7): 1081-1093.
- Hufnagel, J. C. und Hofmann, T. (2008). Orosensory-directed identification of astringent mouthfeel and bitter-tasting compounds in red wine. *J. Agric. Food Chem.* 56 (4): 1376-1386.
- Huie, R. E. und Neta, P. (1999). Chemistry of reactive oxygen species. In *Reactive Oxygen Species in Biological Systems: An Interdisciplinary Approach*. Gilbert, D. L. und Colton, C. A. (Hrsg.). pp. 33-73. Kluwer Academic/Plenum. New York, USA.
- Insa, G., Sablayrolles, J. M. und Douzal, V. (1995). Alcoholic fermentation under oenological conditions. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 13 (4): 171-176.
- Isaacs, N. S. und Van Eldik, R. (1997). A mechanistic study of the reduction of quinones by ascorbic acid. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 2: 1465-1468.
- Jackson, R. S. (2008). *Wine Science: Principles and Applications* (3. Auflage). Academic Press. New York, USA.
- Jöbstl, E., O'Connell, J., Fairclough, J. P. A. und Williamson, M. P. (2004). Molecular Model for Astringency Produced by Polyphenol/Protein Interactions. *Biomacromolecules* 5 (3): 942-949.
- Jones, L. A. (1943). Historical background and evolution of the colorimetry report. *J. Opt. Soc. Am.* 33 (10): 534-543.
- Jordheim, M., Aaby, K., Fossen, T., Skrede, G. und Andersen, O. M. (2007). Molar absorptivities and reducing capacity of pyranoanthocyanins and other anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.* 55 (26): 10591-10598.
- Joscelyne, V. L. (2009). Consequences of extended maceration for red wine colour and phenolics. Dissertation. School of Agriculture, Food and Wine, University of Adelaide. Australien.
- Julien, A., Roustau, J. L., Dulau, L. und Sablayrolles, J.-M. (2000). Comparison of nitrogen and oxygen demands of enological yeasts: technological consequences. *Am. J. Enol. Vitic.* 51: 215-222.
- Kaneda, H., Watari, J. und Takashio, M. (2003). Measuring Astringency of Beverages Using a Quartz-Crystal Microbalance. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 61 (3): 119-124.
- Kim, K.-H. und Pal, R. (2010). Determination of acetaldehyde in ambient air: comparison of thermal desorption-GC/FID method with the standard DNPH-HPLC method. *Environ. Monit. Assess.* 161 (1): 295-299.
- King, M. C., Cliff, M. A. und Hall, J. (2003). Effectiveness of the "mouth-feel wheel" for the evaluation of astringent subqualities in British Columbia red wines. *J. Wine Res.* 14 (2): 67-78.
- Kliewer, W. M. und Torres, R. E. (1972). Effect of controlled day and night temperatures on grape coloration. *Am. J. Enol. Vitic.* 23 (2): 71-77.
- Kliewer, W. M. und Schultz, H. B. (1973). Effect of sprinkler cooling of grapevines on fruit growth and composition. *Am. J. Enol. Vitic.* 24 (1): 17-26.
- Klimant, I. und Wolfbeis, O. S. (1995). Oxygen-Sensitive Luminescent Materials Based on Silicone-Soluble Ruthenium Diimine Complexes. *Anal. Chem.* 67 (18): 3160-3166.
- Kontoudakis, N., Esteruelas, M., Fort, F., Canals, J. M. und Zamora, F. (2010). Comparison of methods for estimating phenolic maturity in grapes: Correlation between predicted and obtained parameters. *Anal. Chim. Acta* 660 (1-2): 127-133.
- Kunsagi-Mate, S., Szabo, K., Pour Nikfardjam, M. und Kollar, L. (2006). Determination of the thermodynamic parameters of the complex formation between malvidin-3-O-glucoside and polyphenols. Copigmentation effect in red wines. *J. Biochem. Biophys. Methods* 69 (1): 113-119.
- Kunsagi-Mate, S., Stampel, E., Kollar, L. und Pour Nikfardjam, M. S. (2008). The effect of the oxidation state of iron ions on the competitive complexation of malvidin by caffeic or ellagic acid. *Food Res. Int.* 41 (7): 693-696.
- Landon, J. L., Weller, K., Harbertson, J. F. und Ross, C. F. (2008). Chemical and Sensory Evaluation of Astringency in Washington State Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 59 (2): 153-158.
- Langstaff, S. A., Guinard, X. J. und Lewis, M. J. (1991). Sensory evaluation of the mouthfeel of beer. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 49: 54-59.
- Laurie, V. F., Law, R., Joslin, W. S. und Waterhouse, A. L. (2008). In situ Measurements of Dissolved Oxygen during Low-Level Oxygenation in Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 59 (2): 215-219.
- Lawless, H. T., Corrigan, C. J. und Lee, C. B. (1994). Interactions of astringent substances. *Chem. Senses* 19: 141-154.
- Lea, A. G. H. und Arnold, G. M. (1978). The phenolics of ciders: bitterness and astringency. *J. Sci. Food Agric.* 29 (5): 478-483.

- Lea, A. G. H. (1990). Bitterness and astringency: the procyanidins of fermented apple ciders. In *Bitterness in Foods and Beverages. Developments in Food Science Vol. 25*. Rouseff, R. L. (Hrsg.), pp. 123-143. Elsevier. Amsterdam, Niederlande.
- Leal, G. R. (2007). Influence of Reflective Mulch on Pinot noir Grape and Wine Quality. Master Thesis. Department of Chemistry, Lincoln University Neuseeland.
- Ledauphin, S., Vigneau, E. und Causeur, D. (2005). Functional approach for the analysis of time intensity curves using b-splines. *J. Sens. Stud.* 20 (4): 285-300.
- Lemaire, T. (1995). La micro-oxygénation des vins. Rapport de Diplôme National d'Oenologie. Ecole Nationale Supérieure Agronomique. Montpellier, Frankreich.
- Lemaire, T. (2002). Managing micro-oxygenation and other maturation techniques on a large scale: fine tuning, away from the recipe. The Caves de Rauzan Bordeaux wines. In der Konferenzschrift der Uses of Gases in Winemaking Conference. Allen, M., Bell, S., Rowe, N. und Wall, G. (Hrsg.), pp. 54-59. Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australien.
- Li, H., Guo, A. und Wang, H. (2008). Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chem.* 108 (1): 1-13.
- Licht, S. (2007). Persönliche Mitteilung zur Funktion des Modul MOX der Firma IT Licht (Email vom 10/03/07).
- Liu, Y. H. und MacFie, H. J. H. (1990). Methods for averaging time – intensity curves. *Chem. Senses* 15 (4): 471-484.
- Loch, R. (2002). Micro-oxygenation: A large winery case study. In der Konferenzschrift der Uses of Gases in Winemaking Conference. Allen, M., Bell, S., Rowe, N. und Wall, G. (Hrsg.), pp. 45-53. Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australien.
- Lundahl, D. S. und McDaniel, M. R. (1988). The panelist effect - fixed or random. *J. Sens. Stud.* 3 (2): 113-121.
- Marais, J. (1998). Effect of grape temperature, oxidation and skin contact on Sauvignon blanc juice and wine composition and wine quality. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* (19): 10-16.
- Margalit, Y. (2004). Concepts in wine technology. The Wine Appreciation Guild. San Francisco, USA.
- Mateus, N., Silva, A. M. S., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J. C. und De Freitas, V. (2002). Identification of anthocyanin-flavanol pigments in red wines by NMR and mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 50 (7): 2110-2116.
- Mateus, N., Silva, A. M. S., Rivas-Gonzalo, J. C., Santos-Buelga, C. und de Freitas, V. (2003). A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines. *J. Agric. Food Chem.* 51 (7): 1919-1923.
- Mateus, N., Oliveira, J., Santos-Buelga, C., Silva, A. M. S. und De Freitas, V. (2004). NMR structure characterization of a new vinylpyranoanthocyanin-catechin pigment (a portisin). *Tetrahedron Lett.* 45 (17): 3455-3457.
- Mateus, N., Oliveira, J., Gonzalez-Paramas, A. M., Santos-Buelga, C. und De Freitas, V. (2005). Screening of Portisins (Vinylpyranoanthocyanin Pigments) in Port Wine by LC/DAD-MS. *Food Sci. Technol. Int.* 11 (5): 353-358.
- Mateus, N., Oliveira, J., Pissarra, J., Gonzalez-Paramas, A. M., Rivas-Gonzalo, J. C., Santos-Buelga, C., Silva, A. M. S. und De Freitas, V. (2006). A new vinylpyranoanthocyanin pigment occurring in aged red wine. *Food Chem.* 97 (4): 689-695.
- Mattivi, F. (1993). Solid phase extraction of trans-resveratrol from wines for HPLC analysis. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 196 (6): 522-525.
- Mazerolles, G., Preys, S., Bouchut, C., Meudec, E., Fulcrand, H., Souquet, J. M. und Cheynier, V. (2010). Combination of several mass spectrometry ionization modes: A multiblock analysis for a rapid characterization of the red wine polyphenolic composition. *Anal. Chim. Acta* 678 (2): 195-202.
- Mazza, G. und Miniati, E. (1993). Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains (1. Auflage). CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.
- Mazza, G. (1995). Anthocyanins in grapes and grape products. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 35: 341-371.
- McCloskey, L. P. und Mahaney, P. (1981). An Enzymatic Assay for Acetaldehyde in Grape Juice and Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 32 (2): 159-162.
- McCord, J. (2002). Application of toasted oak and micro-oxygenation to ageing of Cabernet Sauvignon wines. In der Konferenzschrift der Uses of Gases in Winemaking Conference. Allen, M., Bell, S., Rowe, N. und Wall, G. (Hrsg.), pp. 28-33. Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australien.
- Meilgaard, M., Civille, G. V. und Carr, B. T. (1999). Sensory evaluation techniques (3. Auflage). CRC Press. Boca Raton, FL.
- Meilgaard, M. C. und Muller, J. E. (1987). Progress in descriptive analysis of beer and brewing products. *Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am.* 24: 79-85.
- Mitchell, M. (2002). Micro-oxygenation trials at church rd winery. Präsentiert bei der 8th Romeo Bragato Conference, New Zealand Winegrowers. Christchurch, Neuseeland.

- Möbius, C. H. und Görtges, S. (1974). Polyphenolbestimmung für die Praxis. *Die Weinwissenschaft* 29 (5): 241-253.
- Monagas, M., Bartolome, B. und Gomez-Cordoves, C. (2005). Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 45 (2): 85-118.
- Monagas, M., Martin-Alvarez, P. J., Gomez-Cordoves, C. und Bartolome, B. (2006). Time course of the colour of young red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle. *Int. J. Food Sci. Technol.* 41 (8): 892-899.
- Monagas, M., Gomez-Cordoves, C. und Bartolome, B. (2007). Evaluation of different *Saccharomyces cerevisiae* strains for red winemaking. Influence on the anthocyanin, pyranoanthocyanin and non-anthocyanin phenolic content and colour characteristics of wines. *Food Chem.* 104: 814-823.
- Montedoro, G. und Fantozzi, P. (1974). Dosage des tannins dans les moûts et les vins à l'aide de la methyl cellulose et evolution d'autres fractions phenoliques. *LWT - Food Sci. Technol.* 7: 155-161.
- Monteleone, E., Condelli, N., Dinnella, C. und Bertuccioli, M. (2004). Prediction of perceived astringency induced by phenolic compounds. *Food Qual. Pref.* 15 (7): 761-769.
- Montgomery, D. C. (2000). *Design and Analysis of Experiments* (5. Auflage). John Wiley & Sons. West Sussex, England.
- Morata, A., Gomez-Cordoves, M. C., Calderon, F. und Suarez, J. A. (2006). Effects of pH, temperature and SO₂ on the formation of pyranoanthocyanins during red wine fermentation with two species of *Saccharomyces*. *Int. J. Food Microbiol.* 106 (2): 123-129.
- Morel-Salmi, C., Souquet, J.-M., Bes, M. und Cheynier, V. (2006). Effect of Flash Release Treatment on Phenolic Extraction and Wine Composition. *J. Agric. Food Chem.* 54: 4270-4276.
- Mukhopadhyay, S. N., and Das, D. K. (1994). *Oxygen Responses, Reactivities, and Measurements in Biosystems*. CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.
- Müller-Späth, H. (1977). Neueste Erkenntnisse über den Sauerstoffeinfluss bei der Weinbereitung. *Die Weinwirtschaft* (1977/6): 144-157.
- Naes, T. und Langsrud, O. (1998). Fixed or random assessors in sensory profiling. *Food Qual. Pref.* 9 (3): 145-152.
- Negueruela, A. I., Echavarri, J. F. und Perez, M. M. (1995). A Study of Correlation Between Enological Colorimetric Indexes and CIE Colorimetric Parameters in Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 46 (3): 353-356.
- Neish, A. C. (1964). Major pathways of biosynthesis of phenols. In *Biochemistry of phenolic compounds*. Harborne, J. B. (Hrsg.). pp. 295-360. Academic Press. London, England.
- Nel, L. (2001). The use of the micro-oxygenation technique. Wynboer. Download unter: <http://www.wynboer.co.za/recentarticles/0101technique.php3> (Download am: 24/11/08).
- Nevares, I. und Del Alamo, M. (2008). Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation. *Anal. Chim. Acta* 621 (1): 68-78.
- Nevares, I., del Alamo, M. und Gonzalez-Muñoz, C. (2010). Dissolved oxygen distribution during micro-oxygenation. Determination of representative measurement points in hydroalcoholic solution and wines. *Anal. Chim. Acta* 660 (1-2): 232-239.
- Nguyen, D.-D., Nicolau, L., Dykes, S. und Kilmartin, P. A. (2010). Influence of Microoxygenation on Reductive Sulfur Off-Odors and Color Development in a Cabernet Sauvignon Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 61 (4): 457-464.
- Noble, A. C., Arnold, R. A., Buechsenstein, J., Leach, E. J., Schmidt, J. O. und Stern, P. M. (1987). Modification of a Standardized System of Wine Aroma Terminology. *Am. J. Enol. Vitic.* 38 (2): 143-146.
- Noble, A. C. (1995). Application of Time-Intensity Procedures for the Evaluation of Taste and Mouthfeel. *Am. J. Enol. Vitic.* 46 (1): 128-133.
- O'Mahony, M. (1986). *Sensory evaluation of food. Statistical methods and procedures* (1. Auflage). CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.
- Oberholster, A. (2008). Investigation of the chemical and sensory properties of red wine pigments. Dissertation. School of Agriculture, Food and Wine, University of Adelaide. Australien.
- Office international de la vigne et du vin (2003). HPLC-determination of nine major anthocyanins in red and rose wine. Resolution Oeno 22/2003. Paris, France.
- Office international de la vigne et du vin (2004). Sauerstoff. Resolution Oeno 32/2004. Paris, France.
- Office international de la vigne et du vin (2006). Determination of the chromatic characteristics according to CIElab. Resolution Oeno 1/2006. Paris, France.
- Ortega-Heras, M., Rivero-Perez, M., Perez-Magarino, S., Gonzalez-Huerta, C. und Gonzalez-Sanjose, M. L. (2008). Changes in the volatile composition of red wines during aging in oak barrels due to microoxygenation treatment applied before malolactic fermentation. *Eur. Food Res. Technol.* 226 (6): 1485-1493.

- Osborne, J. P., Dube Momeau, A. und Mira de Orduna, R. (2006). Degradation of free and sulfur-dioxide-bound acetaldehyde by malolactic lactic acid bacteria in white wine. *J. Appl. Microbiol.* 101 (2): 474-479.
- Otteneder, H., Holbach, B., Marx, R. und Zimmer, M. (2002). Rebsortenbestimmung in Rotwein anhand der Anthocyanenspektren. *Mitt. Klosterneuburg* 52: 187-194.
- Otteneder, H., Marx, R. und Zimmer, M. (2004). Analysis of anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Portugieser wines provides an objective assessment of the grape varieties. *Aus. J. Grape Wine Res.* 10: 3-7.
- Otto, C. (2002). The Vasse Felix approach to the use of micro-oxygenation. In der Konferenzschrift der Uses of Gases in Winemaking Conference. Allen, M., Bell, S., Rowe, N. und Wall, G. (Hrsg.), pp. 39-44. Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australien.
- Overbosch, P., Van den Enden, J. C. und Keur, B. M. (1986). An improved method for measuring perceived intensity/time relationships in human taste and smell. *Chem. Senses* 11 (3): 331-338.
- Parish, M., Wollan, D. und Paul, R. (2000). Micro-oxygenation - a review. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 438A: 47-50.
- Parker, M., Mercurio, M., Jeffery, D., Herderich, M. J., Holt, H. und Smith, P. A. (2007). An overview of the phenolic chemistry of white juice and wine production. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 521a: 74-80.
- Pati, S., Liberatore, M. T., Gambacorta, G., Antonacci, D. und La Notte, E. (2009). Rapid screening for anthocyanins and anthocyanin dimers in crude grape extracts by high performance liquid chromatography coupled with diode array detection and tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216 (18): 3864-3868.
- Paul, R. (2002). Micro-oxygenation - where now? In der Konferenzschrift der Uses of Gases in Winemaking Conference. Allen, M., Bell, S., Rowe, N. und Wall, G. (Hrsg.), pp. 18-22. Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australien.
- Paul, R. und Kelly, M. (2005). Diffusion – A new approach to micro-oxygenation. In der Konferenzschrift der 12th Australian Wine Industry Technical Conference. Blair, R. J., Williams, P. J. und Pretorius, I. S. (Hrsg.), pp. 121-122. Australian Society of Viticulture and Oenology. Adelaide, Australien.
- Peleg, H., Gacon, K., Schlich, P. und Noble, A. C. (1999). Bitterness and astringency of flavan-3-ol monomers, dimers and trimers. *J. Sci. Food Agric.* 79 (8): 1123-1128.
- Peng, Z., Iland, P. G., Oberholster, A., Sefton, M. A. und Waters, E. J. (2002). Analysis of pigmented polymers in red wine by reverse phase HPLC. *Aust. J. Grape Wine Res.* 8: 70-75.
- Perez-Magarino, S. und Gonzalez-SanJose, M. L. (2003). Application of absorbance values used in wineries for estimating CIELAB parameters in red wines. *Food Chem.* 81 (2): 301-306.
- Perez-Magarino, S., Sanchez-Iglesias, M., Ortega-Heras, M., Gonzalez-Huerta, C. und Gonzalez-SanJose, M. L. (2007). Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation. *Food Chem.* 101 (3): 881-893.
- Perez-Magarino, S., Ortega Heras, M., Cano-Mozo, E. und Gonzalez-SanJose, M. L. (2009). The influence of oak wood chips, micro-oxygenation treatment, and grape variety on colour, and anthocyanin and phenolic composition of red wines *J. Food Compos. Anal.* 22 (3): 204-211.
- Petgen, M. (2002). Rotweingärbehälter für die Maischegärung. *Die Winzer-Zeitschrift* (2002/6): 32-34.
- Peynaud, E. (1996). *The Taste of Wine: The Art Science of Wine Appreciation* (2. Auflage). John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.
- Piggott, J. R., Simpson, S. J. und Williams, S. A. R. (1998). Sensory Analysis. *Int. J. Food Sci. Technol.* 33 (1): 7-12.
- Pissarra, J., Mateus, N., Rivas-Gonzalo, J., Santos-Buelga, C. und De Freitas, V. (2003). Reaction Between Malvidin 3-Glucoside and (+)-Catechin in Model Solutions Containing Different Aldehydes. *J. Food Sci.* 68 (2): 476-481.
- Pour Nikfardjam, M. S. und Dykes, S. (2003). Micro-oxygenation research at Lincoln University III: Polyphenolic analysis of a Cabernet Sauvignon wine under the application of micro-oxygenation. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 468: 41-44.
- Pour Nikfardjam, M. S. (2004). Mikrooxidation - ein Gerätevergleich. *Der Deutsche Weinbau* (2004/9): 72-74.
- Prinz, J. F. und Lucas, P. W. (2000). Saliva tannin interactions. *Journal of Oral Rehabilitation* 27 (11): 991-994.
- Rayne, S., Sheppard, S., Di Bello, T. und Eggers, N. (2008). Chromatic Characteristics and Optically Derived Compositional Descriptors of Micro-oxygenated Wines from *Vitis vinifera* cv. Merlot and Cabernet Sauvignon. *Food and Bioprocess Technology* inPress (doi 10.1007/s11947-008-0152-0).
- Rechner, A., Patz, C. D. und Dietrich, H. (1998). Polyphenolanalytik von Fruchtsäften und Weinen mittels HPLC/UV/ECD an einer fluorierten RP-Phase. *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* 94 (11): 363-365.
- Remy-Tanneau, S., Le Guemevé, C., Meudec, E. und Cheynier, V. (2003). Characterization of a colorless anthocyanin-flavan-3-ol dimer containing both carbon-carbon and ether interflavanoid linkages by NMR and mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 51 (12): 3592-3597.

- Rentzsch, M. (2008). Einfluss der Lagerung und Mikrooxygenierung auf ausgewählte Polyphenole in Rotwein. Dissertation. Institut für Lebensmittelchemie, Technische Universität Braunschweig.
- Ribereau-Gayon, J., Peynaud, E., Ribereau-Gayon, P. und Sudraud, P. (1976). *Sciences et Techniques du Vin. Volume 3: Vinification. Transformations du Vin* (1. Auflage). Dunod. Paris, Frankreich.
- Ribereau-Gayon, P. (1974). The chemistry of red wine color. In *The Chemistry of Winemaking. Advances in Chemistry Series 137*. Webb, A. D. (Hrsg.). pp. 50-87. American Chemical Society. Washington, DC. USA.
- Ribereau-Gayon, P. (1982). The anthocyanins of grapes and wines. In *Anthocyanins as Food Colors*. Markakis, P. (Hrsg.). pp. 209-244. Academic Press. New York.
- Ribereau-Gayon, P. und Glories, Y. (1986). Phenolics in grapes and wines. In der Konferenzschrift 6th Australian Wine Industry Technical Conference. Lee, T. H. (Hrsg.), pp. 247-256. Australian Industrial Publishers. Adelaide, Australien.
- Ribereau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Doneche, B. und Lonvaud, A. (2006a). *Handbook of Enology. Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinifications* (2. Auflage). John Wiley & Sons. West Sussex, England.
- Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. und Dubourdieu, D. (2006b). *Handbook of Enology. Volume 2: The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments* (2. Auflage). John Wiley & Sons. West Sussex, England.
- Ritter, G. (1994). Die Bedeutung der phenolischen Saft- und Weinhaltstoffe während der Verarbeitung von Äpfeln, Speierling und weißen Trauben - Der Einfluß moderner Verfahrenstechnologie auf die Qualität des Endproduktes. Dissertation. Universität Giessen.
- Ritter, G., Dietrich, H. und Seckler, J. (1996a). Vermeidung negativer Alterungserscheinungen. Der Einfluss der Mostoxidation auf die phenolischen Verbindungen und die Qualität des Weines (Teil 1). *Getränke-Industrie* 3: 172-174, 176.
- Ritter, G., Dietrich, H. und Seckler, J. (1996b). Vermeidung negativer Alterungserscheinungen. Der Einfluss der Mostoxidation auf die phenolischen Verbindungen und die Qualität des Weines (Teil 2). *Getränke-Industrie* 5: 326-335.
- Rivas-Gonzalo, J. C., Bravo-Haro, S. und Santos Buelga, C. (1995). Detection of compounds formed through the reaction of malvidin 3-monoglucoside and catechin in the presence of acetaldehyde. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1444-1449.
- Rivero-Perez, M. D., Gonzalez-SanJose, M. L., Muniz, P. und Perez-Magarino, S. (2008). Antioxidant profile of red-single variety wines microoxygenated before malolactic fermentation. *Food Chem.* 111 (4): 1004-1011.
- Robinson, J. (2006). *The Oxford Companion to Wine* (3. Auflage). Oxford University Press. England.
- Roggero, I. P., Larice, I. L., Rocheville-Divorne, C., Archier, P. und Coen, V. (1998). Composition Antocyanique des cepages. *Revue Francaise d'Oenologie* 112: 41-48.
- Romero-Cascales, I., Ortega-Regules, A., Lopez-Roca, J. M., Fernandez-Fernandez, J. I. und Gomez-Plaza, E. (2005). Differences in Anthocyanin Extractability from Grapes to Wines According to Variety. *Am. J. Enol. Vitic.* 56 (3): 212-219.
- Rossi, J. A. und Singleton, V. L. (1966). Flavor Effects and Adsorptive Properties of Purified Fractions of Grape-Seed Phenols. *Am. J. Enol. Vitic.* 17 (4): 240-246.
- Roussow, M. und Marais, M. (2004). The phenolic composition of South African Pinotage, Shiraz and Cabernet Sauvignon wines. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 25 (2): 94-104.
- Rudnitskaya, A., Schmidtke, L. M., Delgadillo, I., Legin, A. und Scollary, G. (2009). Study of the influence of micro-oxygenation and oak chip maceration on wine composition using an electronic tongue and chemical analysis. *Anal. Chim. Acta* 642 (1): 235-245.
- Sablayrolles, J.-M., Dubois, C., Maginot, C., Roustan, J. L. und Barre, P. (1996). Effectiveness of combined ammoniacal nitrogen and oxygen additions for completion of sluggish and stuck wine fermentations. *J. Ferment. Bioeng.* 82: 377-381.
- Saito, I., Matsuura, T. und Inoue, K. (1983). Formation of superoxide ion via one-electron transfer from electron donors to singlet oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 105: 3200-3206.
- Salas, E., Fulcrand, H., Meudec, E. und Cheynier, V. (2003). Reactions of anthocyanins and tannins in model solutions. *J. Agric. Food Chem.* 51 (27): 7951-7961.
- Sameckis, C. J., Damberg, R. G., Jones, P., Mercurio, M., Herderich, M. J. und Smith, P. A. (2006). Quantification of condensed tannins by precipitation with methyl cellulose: development and validation of an optimised tool for grape and wine analysis. *Aust. J. Grape Wine Res.* 12 (1): 39-49.
- Sami-Manchado, P., Deleris, A., Avallone, S., Cheynier, V. und Moutounet, M. (1999). Analysis and Characterization of Wine Condensed Tannins Precipitated by Proteins Used as Fining Agent in Enology. *Am. J. Enol. Vitic.* 50 (1): 81-86.
- Sartini, E., Arfelli, G., Fabiani, A. und Piva, A. (2007). Influence of chips, lees and micro-oxygenation during aging on the phenolic composition of a red Sangiovese wine. *Food Chem.* 104 (4): 1599-1604.

- Saucier, C. T. und Waterhouse, A. L. (1999). Synergetic activity of catechin and other antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* 47: 4491-4494.
- Schneider, V. (1998). Must Hyperoxidation: A Review. *Am. J. Enol. Vitic.* 49 (1): 65-73.
- Schneider, V. (2001). Tannin und der Tanninwahn. *Die Winzer-Zeitschrift* (2001/14): 40-43.
- Schneider, V. (2005). Einfluß der Vinifikation auf die Haltbarkeit von Weißweinen. *Der Winzer* (2005/9): 6-12.
- Schneider, V. (2007). Tannin und Adstringens der Rotweine. III. Tannin- und Redoxmanagement. *Der Winzer* (2007/6): 6-9.
- Schneider, V. (2009). Extraktionskinetik des Tannins bei der Maischegärung. *Das Deutsche Weinmagazin* (2009/16): 34-39.
- Schwarz, M., Wabnitz, T. C. und Winterhalter, P. (2003). Pathway leading to the formation of anthocyanin-vinylphenol adducts and related pigments in red wines. *J. Agric. Food Chem.* 51 (12): 3682-3687.
- Scott, A. I. (1964). *International Series of Monographs on Organic Chemistry. Volume 7. Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products.* Pergamon Press. Oxford.
- Sentheshanmuganathan, S. und Elsden, S. R. (1958). The mechanism of the formation of tyrosol by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biochem. J.* 69 (2): 210-218.
- Sharma, A. und Wolfbeis, O. S. (1988). Fiber optic Oxygen Sensor Based on Fluorescence Quenching and Energy Transfer. *Appl. Spectrosc.* 42 (6): 1009-1011.
- Siebert, K. J., Troukhanova, N. V. und Lynn, P. Y. (1996). Nature of Polyphenol-Protein Interactions. *J. Agric. Food Chem.* 44 (1): 80-85.
- Siemann, E. H. und Creasy, L. L. (1992). Concentration of the Phytoalexin Resveratrol in Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 43 (1): 49-52.
- Silva, A. und Lambri, M. (2006). Oxygen measures and consumption in must and wine. *Anal. Chim. Acta* 563: 391-395.
- Silva Ferreira, A. C., Hogg, T. und Guedes de Pinho, P. (2003). Identification of key odourants related to the typical aroma of oxidation-spoiled white wines. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1377-1381.
- Singleton, V. L. und Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16 (3): 144-158.
- Singleton, V. L. (1966). The total phenolic content of grape berries during the maturation of several varieties. *Am. J. Enol. Vitic.* 17 (2): 126-134.
- Singleton, V. L., Salgues, M., Zaya, J. und Trousdale, E. (1985). Gallic Acid Disappearance and Conversion to Products of Enzymic Oxidation in Grape Must and Wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 36 (1): 50-56.
- Singleton, V. L. (1987). Oxygen with Phenols and Related Reactions in Musts, Wines, and Model Systems: Observations and Practical Implications. *Am. J. Enol. Vitic.* 38 (1): 69-77.
- Sjöström, L. B. (1954). The descriptive analysis of flavor. In *Food Acceptance Testing Methodology*. Peryan, D., Pilgrim, F. und Peterson, M. (Hrsg.). pp. 25-61. Quartermaster Food and Container Institute for the Armed Forces. Chicago, USA.
- Somers, T. C. (1971). The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry* 10 (9): 2175-2186.
- Somers, T. C. und Evans, M. E. (1977). Spectral evaluation of young red wines: Anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, chemical age. *J. Sci. Food Agric.* 28: 279-287.
- Somers, T. C., Verette, E. und Pocock, K. F. (1987). Hydroxycinnamate esters of *Vitis vinifera*: Changes during white vinification, and effects of exogenous enzymic hydrolysis. *J. Sci. Food Agric.* 40 (1): 67-78.
- Stavin (2008). *The Ox-Box Manual*. Download unter: <http://www.micro-ox.com> (Download am: 19/05/08).
- Stella, C., Testa, F., Viviani, C. und Sabatelli, M. P. (1991). Trattamento a caldo delle uve: influenza su vini da vitigni diversi. *Vignevini* 12: 47-50.
- Stone, H., Sidel, J. L., Oliver, S., Woolsey, A. und Singleton, R. C. (1974). Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. *Food Technol.* 28: 24-34.
- Sudraud, P. (1958). Interprétation des courbes d'absorption des vins rouges. *Ann. Technol. Agric.* 7: 203-208.
- Sun, B., Barradas, T., Leandro, C., Santos, C. und Spranger, I. (2008). Formation of new stable pigments from condensation reaction between malvidin 3-glucoside and (-)-epicatechin mediated by acetaldehyde: effect of tartaric acid concentration. *Food Chem.* 110 (2): 344-351.
- Sun, J., Liang, F., Bin, Y., Li, P. und Duan, C. (2007). Screening non-colored phenolics in red wines using liquid chromatography/ultraviolet and mass spectrometry/mass spectrometry libraries. *Molecules* 12 (3): 679-693.

- Taira, S., Ono, M. und Matsumoto, N. (1997). Reduction of persimmon astringency by complex formation between pectin and tannins. *Postharvest Biology and Technology* 12 (3): 265-271.
- Tao, J., Dykes, S. I. und Kilmartin, P. A. (2007). Effect of SO₂ concentration on polyphenol development during red wine micro-oxygenation. *J. Agric. Food Chem.* 55 (15): 6104-6109.
- Theron, C. (2007). The role of oxygen in vinification. Wynboer. Download unter: <http://www.wynboer.co.za/recentarticles/200706current.php3> (Download am: 24/11/08).
- Thomgate, J. H. und Noble, A. C. (1995). Sensory evaluation of bitterness and astringency of 3R(-)-epicatechin and 3S(+)-catechin. *J. Sci. Food Agric.* 67 (4): 531-535.
- Tibbits, N. (2003). Wine oxygenation - experience at Kumeu River Wines. *The Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* 468: 76-81.
- Timberlake, C. F. und Bridle, P. (1976). Interactions Between Anthocyanins, Phenolic Compounds, and Acetaldehyde and Their Significance in Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 27 (3): 97-105.
- Troost, G. (1988). *Handbuch der Lebensmitteltechnologie: Technologie des Weines* (6. Auflage). Eugen Ulmer Verlag. Stuttgart.
- Valero, E., Moyano, L., Millan, M. C., Medina, M. und Ortega, J. M. (2002). Higher alcohols and esters production by *Saccharomyces cerevisiae*. Influence of the initial oxygenation of the grape must. *Food Chem.* 78 (1): 57-61.
- Van Balen, J. (1984). Recovery of anthocyanins and other phenols from converting grapes into wine. Master Thesis. University of California. Davis.
- Van Buuren, S. (1992). Analysing time intensity responses in sensory evaluation. *Food Technol.* 46: 101-114.
- Vidal, S., Francis, L., Guyot, S., Marnet, N., Kwiatkowski, M., Gawel, R., Cheynier, V. und Waters, E. J. (2003). The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *J. Sci. Food Agric.* 83 (6): 564-573.
- Vidal, S., Francis, L., Noble, A., Kwiatkowski, M., Cheynier, V. und Waters, E. (2004). Taste and mouth-feel properties of different types of tannin-like polyphenolic compounds and anthocyanins in wine. *Anal. Chim. Acta* 513 (1): 57-65.
- Vincent, M. A., Hillier, I. H. und Palmer, I. J. (1997). What are the reacting species in the oxidation of bisulfite by hydrogen peroxide in water clusters? *Chem. Commun.* 18: 1725-1726.
- Vinovation (2010). Theory and phases of micro-oxygenation. Download unter: <http://www.vinovation.com/Moxtheory.htm> (Download am: 24/09/10).
- Vivas, N. (1997). Recherches sur la qualité du chène français de tonnellerie et sur les mécanismes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques. Thèse doctorat. Faculté d'OEnologie de Bordeaux, Université de Bordeaux, France.
- Vivas, N. (1999). Modelisation et estimation du bilan des apports d'oxygene au cours de l'elevage des vins rouge. IV. Elevage des vins rouge en conditions d'oxygenations menagees controlees. *Progres agricole et viticole* 116: 305-311.
- Vivas, N., Viva, N., Debeda, N., Vivas de Gaujelac, N. V. und Nonier, M. F. (2003). Mise en evidence du passage de l'oxygène au travers des douelles constituants les barriques par l'utilisation d'un dispositif original de mesure de la porosité du bois. *Sci. Aliments* 23: 655-678.
- Vivas, N. (2007). *Les composés phénoliques et l'élaboration des vins rouges*. Editions Féret. Bordeaux, Frankreich.
- Von Baer, D., Rentzsch, M., Hitschfeld, M. A., Mardones, C., Vergara, C. und Winterhalter, P. (2008). Relevance of chromatographic efficiency in varietal authenticity verification of red wines based on their anthocyanin profiles: Interference of pyranoanthocyanins formed during wine ageing. *Anal. Chim. Acta* 621 (1): 52-56.
- Waterhouse, A. L. und Laurie, V. F. (2006). Oxidation of Wine Phenolics: A Critical Evaluation and Hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.* 57 (3): 306-313.
- Watzl, B. und Rechkemmer, G. (2001). Flavonoide. *Ernährungs-Umschau* 48 (12): 498-502.
- Wedzicha, B. L., Goddard, S. und Garner, D. N. (1987). Enzymic browning of sulphocatechol. *Int. J. Food Sci. Technol.* 22: 653-657.
- Weik, B. (2008). Aktuelle Beurteilung von Flaschenverschlüssen: Kork oder Zork. *Das Deutsche Weinmagazin* (2008/3): 18-22.
- Weinges, K., Kaltenhauser, W., Marx, H. D., Nader, E., Nader, F., Pernier, J. und Seiler, D. (1968). Procyanidins in fruits. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 711: 184-204.
- Wenzel, K., Dittrich, H. H. und Heimfarth, M. (1987). Die Zusammensetzung der Anthocyane in den Beeren verschiedener Rebsorten. *Vitis* 26: 65-78.
- White, J. und Lai, Y. F. (1990). Flavan and xanthen compounds from rearrangement of phloroglucinol polymers. *Tetrahedron Lett.* 31 (19): 2789.

- Wildenrad, H. L. und Singleton, V. L. (1974). The Production of Aldehydes as a Result of Oxidation of Polyphenolic Compounds and its Relation to Wine Aging. *Am. J. Enol. Vitic.* 25 (2): 119-126.
- Willstätter, R. und Everest, A. E. (1913): Untersuchungen über die Anthocyane. I. Über den Farbstoff der Kornblume. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 401 (2): 189-232.
- Winkler, A. J. und Amerine, M. A. (1938): Color in California wines I. Methods for measurement of color. *Food Res.* 3: 429-438.
- Wulf, L. W. und Nagel, C. W. (1978): High-Pressure Liquid Chromatographic Separation of Anthocyanins of *Vitis Vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.* 29 (1): 42-49.
- Würdig, G. und Woller, R. (1989): *Handbuch der Lebensmitteltechnologie: Chemie des Weines*. Eugen Ulmer Verlag. Stuttgart.
- Yazici, B. und Yolacan, S. (2007): A comparison of various tests of normality. *J. Statistical Comput. Simul.* 77 (2): 175-183.
- Yuan, J.-P. und Chen, F. (1998): Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution. *J. Agric. Food Chem.* 46: 5078-5082.
- Zoecklein, B. W., Carey, R. und Sullivan, P. (2002): Current theory and applications of microoxygenation. *Wine East* 30 (3): 28-34.

KTBL-Veröffentlichungen zum Thema Wein- und Obstbau

KTBL-Schriften

Stand vom 01.09.2011

Nr.	Verfasser: Titel. Erscheinungsjahr	Bestell-Nr.
465	Anlage und Bewirtschaftung von Weinbergterrassen. Terrassentage Oberkirch 2008, 123 S., 23 €	11465
456	Technik im Weinbau. 8. internationales ATW-Symposium 2007, 238 S., 26 €	11456
442	Hoffmann, B., Jacobi-Ewerth, M.: Präsentation von Weingütern auf Messen und Weinfesten. 2006, 88 S., 20 €	11442
421	Qualitätsmanagement im Obst- und Weinbau. Internationales ATW-Symposium 2004, 238 S., 26 €	11421

KTBL-Sonderveröffentlichungen

50 Jahre Ausschuss für Technik im Weinbau – Jubiläumsband 2002. 62 S., 10 €	40J50
Pflanzenschutz im Wein- und Obstbau. Internationales ATW-Symposium 2001, 195 S., 19 €	40006
40. ATW-Tagung für Weinbau-Fachberater 2011 in Freyburg. 45 S., 5 €	4040BT
39. ATW-Tagung für Weinbau-Fachberater 2009 in Bad Kreuznach. 25 S., 5 €	4039BT
38. ATW-Tagung für Weinbau-Fachberater 2008 in Oberkirch. 25 S., 5 €	4038BT
37. ATW-Tagung für Weinbau-Fachberater 2006 in Bad Kreuznach. 37 S., 5 €	4037BT

KTBL-Kalkulationsunterlagen

Datensammlung Weinbau und Kellerwirtschaft. 2010, 14. Auflage, 119 S., 23 €	19499
Datensammlung Feldbewässerung. 2009, 1. Auflage, 100 S., 22 €	19498
Faustzahlen für die Landwirtschaft. 2009, 14. Auflage, 1200 S., 30 €	19494
Datensammlung Gartenbau. 2009, 1. Auflage, 600 S., 25 €	19493
Datensammlung Betriebsplanung Landwirtschaft. 2010/2011, 22. Auflage, 784 S. + Online-Zugang, 26 €	19503
Datensammlung Energiepflanzen. 2006, 372 S., 23 €	19485
Datensammlung Landschaftspflege. 2005, 5. Auflage, 102 S., 18 €	19481
Datensammlung Direktvermarktung. 2011, 112 S., 24 €	19504
Maschinenkosten (MaKost). 2007, Online-Tool, 15 € für 12 Monate	30006
Standarddeckungsbeiträge (SDB)-online. 2007, 15 € für 12 Monate	30003
agroXML – Informationstechnik für die zukunftsorientierte Landwirtschaft. 2007, 180 S., 24 €	11454

KTBL-Arbeitsblätter Weinbau

104	Binder, G.: Rotweinbereitung durch Maischegärverfahren. 2011, (im Druck)	42104
103	Bäcker, G.: Sprühgeräte im Weinbau – Bauarten und Typentabellen. 2011, 8 S., 5 €	42103
102	Walg, O.: Technik der mineralischen und organischen Düngerausbringung. 2010, 6 S., 5 €	42102
101	Walg, O.: Technik der mechanischen Unterstockbodenpflege. 2010, 6 S., 5 €	42101
100	Walg, O.: Technik der Herbizidausbringung. 2009, 4 S., 3 €	42100
98/99	Kohl, E.: Raupenschlepper für die Bewirtschaftung von Weinbausteillagen. 2008, 16 S., 7 €	42098/99
97	Achilles, A.: Traubenvollernter – Typentabelle. 2008, 6 S., 4 €	42097
96	Walg, O.: Mulchgeräte für den Weinbau. 2007, 4 S., 4 €	42096
95	Kohl, E.: Seilzugmechanisierungssysteme zur Bewirtschaftung von Weinbausteillagen. 2007, 8 S., 4 €	42095
94	Walg, O.: Bodenbearbeitungs- und Tiefenlockerungsgeräte – Teil 2: angetrieben. 2007, 4 S., 4 €	42094
93	Walg, O.: Bodenbearbeitungs- und Tiefenlockerungsgeräte – Teil 1: gezogen. 2007, 6 S., 4 €	42093
92	Walg, O.: Bindematerialien und -geräte für die Stammbindungen. 2006, 4 S., 4 €	42092
91	Walg, O.: Entblätterungstechnik im Weinbau. 2006, 5 S., 4 €	42091
90	Walg, O.: Rebschnitt. 2005, 8 S., 4 €	42090
89	Walg, O.: Bindematerialien und Bindegeräte zum Biegen und Gerten. 2005, 5 S., 4 €	42089
87	Jäger, P.; Achilles, A.: Weinbau-Schmalspurtraktoren – Typentabelle 2004, 14 S., 3 €	42087
86	Rebholz, F.: Stapler im Weinbaubetrieb. 2002, 5 S., 3 €	42086

Nr.	Verfasser: Titel. Erscheinungsjahr	Bestell-Nr.
172	Koch, H. et al.: Optimierung der Applikationstechnik bei der Herbizidausbringung und beim chemischen Ausbrechen. 2011, 30 S., 10 €	41172
171	Schwingenschlögl, P.: Spezialprogramme für die Weinwirtschaft. 2011, (im Druck)	41171
165	Littek, T. et al.: Das Hagelschutzsystem „Whailex“. 2011, 58 S., 10 €	41165
164	Köhler, H.-J. et al.: Die Weinstein stabilisierung durch Zusatz von Inhibitoren. 2011, 97 S., 12 €	41164
162	Schygulla, M.: Vergleich von Vertriebssystemen in der Direktvermarktung von Wein. 2009, 52 S., 10 €	41162
160	Jung, R., Schüßler, C.: Alternative Flaschenverschlüsse für Wein. 2010, 70 S., 10 €	41160
158	Bäcker et al.: GPS-Systeme im Pflanzenschutz. 2008 (per Download unter www.ktbl.de abrufbar)	41158
153	Bäcker, G.: Bewertung neuer Pflanzenschutzverfahren. 2009, 72 S., 10 €	41153
151	Seckler, J. et al.: Beeinflussung des Trubgehalts durch Pressprogramme. 2009, 117 S., 10 €	41151
149	Jörger et al.: Mechanisierung des Querterrassenweinbaus. 2008 (s. Tagungsband KTBL-Schrift 465)	11465
148	Binder, G.: Rekonditionierung gebrauchter Barriquefässer. 2010, 62 S., 10 €	41148
147	Weiland, J. et al.: Einsatz von Flotation in Winzerbetrieben. 2010, 71 S., 10 €	41147
146	Hoffman, D.: Präsentation von Weingütern auf Messen und Weinfesten. 2006 (s. KTBL-Schrift 442)	41146
143	Kauer, R.: Die Umstellung auf ökologischen Weinbau. 2007 (s. KTBL-Schrift 459)	41159
140	Rebholz, F.: Weinbergsschlepper als Arbeitsplatz. 2006, 78 S., 10 €	41140
139	Zipse, W.: Standort-Grünveredlung. 2006, 35 S. 8 €	41139
138	Weik, B.: Die Rolle der Mikrooxygenierung in der Weinbereitung. 2011, (im Druck)	41138
137	Walg, O.: Drahtrahmengestaltung und Rebenerziehung. 2006, 50 S., 10 €	41137
136	Uhl, W.: Automatische Steuerung für Laubschneider. 2003, 19 S., 6 €	41136
135	Seckler, J. et al.: Zielgröße Weinqualität – Optimierung der Entrappung. 2006, 90 S., 12 €	41135
134	Thies, L., C. Schneider, G. Röhrig: Brennereiwiesen im Weinbaubetrieb. 2004, 42 S., 10 €	41134
133	Steiner, H.: EDV-Ausstattung in Weinbaubetrieben. 2010 (per Download unter www.ktbl.de abrufbar)	41133
132	Schygulla, M., B. Degünther: Selbstklebe-Etikettiertechnik. 2003, 43 S., 10 €	41132
130	Rebholz, F.: Weinbergsschlepper in der Praxis. 2003, 30 S., 10 €	41130
129	Cosma, C.: Schnelltests zur Untersuchung alkoholischer Getränke. 2003, 33 S., 10 €	41129
128	Schandelmaier, B.: Kieselgurfiltration für Klein- und Mittelbetriebe. 2004, 67 S., 10 €	41128
127	Jung, R., J. Seckler u. F. Freund: Einfluss der inneren Oberfläche auf das Gärverhalten von Traubenmost. 2006, 118 S., 12 €	41127
126	Steinberg, B., G. Bäcker: Tropfbewässerung im Weinbau. 2004, 35 S., 11 €	41126
125	Weik, B.: Abbeermaschinen und Maischeförderung. 2003, 58 S., 10 €	41125
124	Eichler, S.: Flaschen-Außenwaschmaschinen für Winzerbetriebe. 2003, 45 S., 10 €	41124
123	Blankenhorn, D.: Thermische Verfahren zur Rotweinbereitung. 2011 (per Download unter www.ktbl.de abrufbar)	41123
122	Bäcker, G., W. Struck: Sprühgebläse der neuen Generation. 2002, 36 S., 8 €	41122
121	Schultz, H. R., C. Deppisch: Reflektierende Unterstockfolien. 2003, 39 S., 10 €	41121
120	Prior, B.: Schutzhüllen für Jungreben. 2002, 65 S., 9 €	41120
119	Jung, R., J. Seckler u. F. Zürn: Beeinflussung des Verschleißdrucks. 2001, 28 S., 7 €	41119
118	Müller, D.H., et al.: Direktkühlung bei der Weinproduktion. 2002, 74 S., 10 €	41118
117	Rühling, W.: Seilgezogene Mechanisierungssysteme. 2002, 24 S., 7 €	41117
115	Uhl, W.: Minimierung des Herbizidaufwandes. 2001, 46 S., 9 €	41115
114	Walg, O.: Mechanisierung des Rebschnitts. 2002, 33 S., 8 €	41114
113	Binder, G.: Rotweinbereitung in Erzeugerbetrieben. 2000, 118 S., 9 €	41113
111	Schwingenschlögl, P.: Schlagkarteien für den Weinbau. 2002, 30 S., 7 €	41111
110	Bäcker, G.: Mehrreihige Pflanzenschutzverfahren. 2000, 61 S., 9 €	41110

ATW-Berichte sind beim KTBL abrufbar. Über das gesamte Veröffentlichungsprogramm können Sie sich im Veröffentlichtungsverzeichnis informieren. Es ist kostenlos erhältlich beim KTBL, Bartningstraße 49, D-64289 Darmstadt www.ktbl.de; www.ktbl-shop.de (Tel.: +49(0)6151/7001-0; Fax: +49(0)6151/7001-123; vertrieb@ktbl.de)