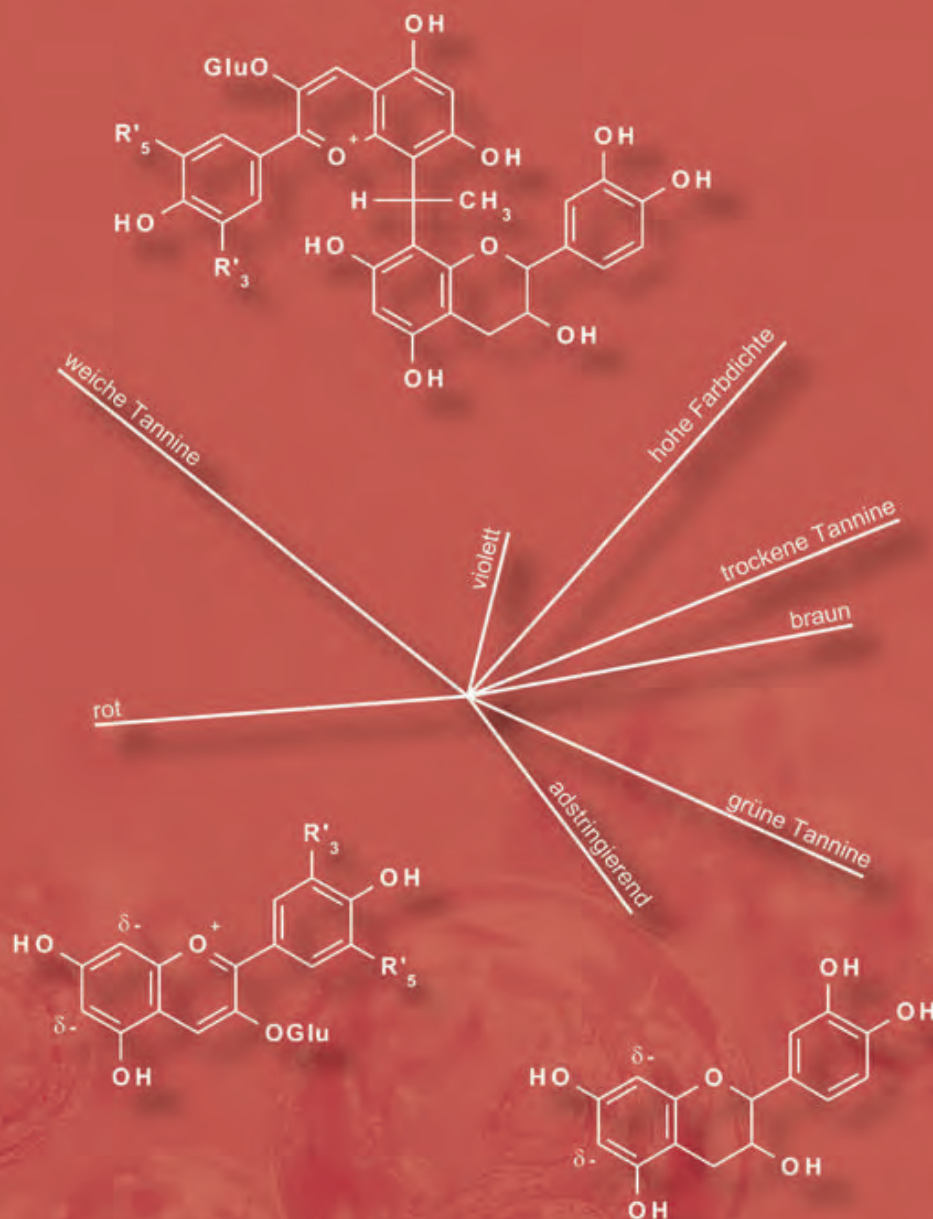


Dominik Durner

# MIKROOXYGENIERUNG VON ROTWEINEN



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



# MIKROOXYGENIERUNG VON ROTWEINEN

Von der Fakultät für Lebensmittelwissenschaften

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Dominik Gebhard Durner

aus Wertingen

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-734-2

1. Referent:	Prof. Dr. Peter Winterhalter
2. Referent:	Prof. Dr. Ulrich Fischer
eingereicht am:	02.03.2011
mündliche Prüfung (Disputation) am:	15.04.2011

Druckjahr 2011

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,  
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-734-2

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Publikationen (Peer-reviewed)

Rentzsch, M., F. Weber, D. Durner, U. Fischer und P. Winterhalter. 2009. Variation of pyranoanthocyanins in red wines of different varieties and vintages and the impact of pinotin A addition on their color parameters. *Eur. Food Res. Technol.* 229: 689-696.

Schmarr, H.-G., J. Bernhardt, U. Fischer, A. Stephan, P. Müller und D. Durner. 2010. Two-dimensional gas chromatographic profiling as a tool for a rapid screening of the changes in volatile composition occurring due to microoxygenation of red wines. *Anal. Chim. Acta.* 672: 114-123.

Durner, D. S. Ganss und U. Fischer. 2010. Monitoring oxygen uptake and consumption during microoxygenation treatments before and after malolactic fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.* 61: 465-473.

Durner, D., F. Weber, J. Neddermeyer, K. Koopmann, P. Winterhalter und U. Fischer. 2010. Sensory and color changes induced by microoxygenation treatments of Pinot noir before and after malolactic fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.* 61: 474-485.

### Publikationen (Fachzeitschriften)

Durner, D. und U. Fischer. 2009. Rotwein: Einflüsse bei der Mikrooxygenierung. *Der Deutsche Weinbau* (9): 26-29.

Durner, D. und U. Fischer. 2009. Mikrooxygenierung von Rotweinen. Teil I: Sauerstoff in der Weinbereitung – Fluch oder Segen? *Das Deutsche Weinmagazin* (9): 18-22.

Durner, D. und U. Fischer. 2009. Mikrooxygenierung von Rotweinen. Teil II: Makro- oder Mikrooxygenierung – Welches Verfahren birgt Potenzial? Das Deutsche Weinmagazin (10): 42-45.

Durner, D. und U. Fischer. 2009. Mikrooxygenierung von Rotweinen. Teil III: Welche Rebsorten eignen sich? Das Deutsche Weinmagazin (11): 28-31.

Durner, D. und U. Fischer. 2009. Mikrooxygenierung von Rotweinen. Teil IV: Mikrooxygenierung auch bei der Maischeerhitzung? Das Deutsche Weinmagazin (13): 10-14.

Durner, D. und U. Fischer. 2009. Mikrooxygenierung von Rotweinen. DLR Aktuell: 36-49.

Durner, D. und U. Fischer. 2009. Mikrooxygenierung von Rotweinen. Teil V: Holzfass, Reifetank und Mikrooxygenierung – ein Vergleich. Das Deutsche Weinmagazin (18): 23-27.

Durner, D. und U. Fischer. 2010. Moderne Rotweinbereitung durch Optimierung des Sauerstoffeintrags. Getränkeindustrie (10): 34-38.

#### Tagungsbeiträge (Vorträge)

Durner, D. und U. Fischer. 2007. Einfluss der Mikrooxygenierung auf die Qualität von Rotwein. Pfälzer Kellermeistertreffen am 08.11.2007 in Neustadt an der Weinstraße.

Durner, D. und U. Fischer. 2008. Optimierung der Reifeentwicklung beim Ausbau von Rotwein. 61. Pfälzische Weinbautage von 17-18.01.2008 in Neustadt an der Weinstraße.

Durner, D. und U. Fischer. 2008. Sauerstoffmessung bei der Mikrooxygenierung von Rotwein. 4. Anwendertreffen der Weinanalytiker am 22.02.2008 in Weinsberg.

Durner, D. und U. Fischer. 2008. Mikrooxidation während und nach der Gärung von Spätburgunder, Dornfelder und Cabernet Sauvignon: Chemische und sensorische Veränderungen. 47. Tagung des Forschungsrings des Deutschen Weinbaus am 09.04.2008 in Bad Kreuznach.

Durner, D., M. Rentzsch, P. Winterhalter und U. Fischer. 2008. Sensory and Chemical Changes induced by Oxygenation during and after Fermentation in Pinot noir and Cabernet Sauvignon Wines. 59<sup>th</sup> ASEV Annual Meeting von 17-20.06.2008 in Portland, Oregon, USA.

Durner, D. und U. Fischer. 2008. Rebsortenspezifische Veränderungen infolge der Makro- und Mikrooxygenierung. 6. Rotweintagung der Vereinigung Österreichischer Oenologen und Weinforscher am 11.12.2008 in Deutschkreutz, Österreich.

Durner, D. und U. Fischer. 2009. Sauerstoffeintrag bei Weinbereitung und Füllung. 62. Pfälzische Weinbautage von 15.-16.01.2009 in Neustadt an der Weinstraße.

Fischer, U. und D. Durner. 2009. Mikrooxygenierung von Rotwein – Einfluss von Rebsorte, Anwendungszeitpunkt und Sauerstoffgabe auf Polymerisation, Farbe und Sensorik. Tagung der Kellermeister Badischer Genossenschaften am 20.01.2009 in Karlsruhe.

Fischer, U. und D. Durner. 2009. Mikrooxygenierung von Rotwein – Einfluss von Rebsorte, Anwendungszeitpunkt und Sauerstoffgabe auf Polymerisation, Farbe und Sensorik. Tagung der Kellermeister Württembergischer Genossenschaften am 13.03.2009 in Stuttgart.

Durner, D., F. Weber, P. Winterhalter und U. Fischer. 2009. Sensory and Chemical Impact of Microoxygenation in Pinot noir and Cabernet Sauvignon Wines. 6<sup>th</sup> In Vino Analytica Scientia Conference von 02.-04.07.2009 in Angers, Frankreich.

Durner, D., F. Weber, P. Winterhalter und U. Fischer. 2009. Kontrollierte Reifung von Rotweinen durch Mikrooxygenierung. 26. Internationales Weinwissenschaftliches Kolloquium von 15.-17.08.2009 in Geisenheim.

Neddermeyer, J., D. Durner und U. Fischer. 2009. Sensorische Analyse mikrooxygenierter Rotweine mittels statischer und dynamischer Methoden. 4. DLG-Lebensmitteltage von 23.-24.09.2009 in Darmstadt.

Durner, D. und U. Fischer. 2010. Mikrooxygenierung – Nutzlose Technik oder eine sinnvolle Bereicherung. Tagung des Arbeitskreises Oenologie am 05.03.2010 in Neustadt an der Weinstraße.

Durner, D., T. Schulz und U. Fischer. 2010. Einsatz der nicht-invasiven Sauerstoffmessung in der Weinbereitung – Leistungsfähigkeit und Fehlerquellen. 5. Anwendertreffen der Weinanalytiker am 26.03.2010 in Stuttgart.

Durner, D., F. Weber, P. Winterhalter und U. Fischer. 2010. Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf sensorische und chemische Eigenschaften von Rotweinen. 60. Deutscher Weinbaukongress von 24.-27.03.2010 in Stuttgart.

Durner, D. und U. Fischer. 2010. Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf die Farbe und Phenolstruktur von Rotweinen. Fortbildungstagung der Lehr- und Beratungskräfte am 06.05.2010 in Neustadt an der Weinstraße.

Durner, D., F. Weber, P. Winterhalter und U. Fischer. 2010. Microoxygenation of Pinot Noir: An Analytical Guidance for the Determination of the Oxygen Demand. 7<sup>th</sup> International Symposium on Cool Climate Viticulture and Enology vom 20.-22.06.2010 in Seattle, Washington, USA.

Fischer, U. und D. Durner. 2010. Moderne Rotweinbereitung durch Optimierung des Sauerstoffeintrags: Chemische Aspekte und technologische Umsetzung. 68. Jahrestagung des Forschungskreises der Ernährungsindustrie vom 07.-08.09.2010 in Neustadt and der Weinstraße.

#### Tagungsbeiträge (Poster)

Rentzsch, M., D. Durner, U. Fischer und P. Winterhalter. 2007. Optimierung der Sauerstoffdosage bei der Mikrooxygenierung von Rotweinen. 65. FEI-Jahrestagung von 05.-06.09.2007 in Freising-Weihenstephan.

Durner, D., F. Weber, M. Rentzsch, P. Winterhalter und U. Fischer. 2008. Molekulare Ursachen für rebsortenspezifische Veränderung der Farbe und Adstringenz bei der Mikrooxygenierung von Rotweinen. 37. Deutscher Lebensmittelchemikertag von 08.-10.09.2008 in Kaiserslautern.



Weber, F., D. Durner, P. Winterhalter und U. Fischer. 2009. Suitability of precipitation assays for predicting changes in chemesthetic sensations in microoxygenated red wines. 6<sup>th</sup> In Vino Analytica Scientia Conference von 02.-04.07.2009 in Angers, Frankreich.

Schmarr, H.-G., A. Stephan, D. Durner, U. Fischer und J. Bernhardt. 2009. The influence of micro oxygenation on the development of volatile aroma compounds of red wines: Aroma profiling analysis as a tool to study technological variants. 4<sup>th</sup> International Symposium on Recent Advances in Food Analysis von 04.-06.11.2009 in Prag, Tschechien.

#### Unternehmensseminare (Vorträge)

Durner, D. und U. Fischer. 2008. Bestimmung von Acetaldehyd und Gesamtphenolen in Rotweinen. Thermo-Konelab Anwendertreffen am 20.05.2008 in Neustadt an der Weinstraße.

Durner, D. und U. Fischer. 2008. Sensory and Chemical Changes induced by Oxygenation of Red Wines with different Phenolic Contents. Einladung bei der Gallo Winery am 02.07.2008 in Modesto, Kalifornien, USA.

Durner, D. und U. Fischer. 2008. Sensorische und chemische Einflüsse der Makro- und Mikrooxygenierung. Einladung bei der Reh-Kendermann Kellerei am 28.08.2008 in Bingen.

Durner, D., T. Schulz und U. Fischer. 2009. Technische Umsetzung der Mikrooxygenierung und Prozesskontrolle mittels Sauerstoffmessung. Seminar der Firma Nomacorc zum Thema „Sauerstoffmanagement“ am 03.11.2009 in Neustadt an der Weinstraße.

Fischer, U. und D. Durner. 2009. Rebsorten- und Jahrgangsabhängige Einflüsse der Makro- und Mikrooxygenierung von Rotweinen. Seminar der Firma Nomacorc zum Thema „Sauerstoffmanagement“ am 03.11.2009 in Neustadt an der Weinstraße.

Durner, D. und U. Fischer. 2010. Sauerstoffanwendung vor und nach dem BSA: Einfluss auf Sensorik, Farbe und Phenolstruktur. Seminar der Firma Lallemand zum Thema „Biologischer Säureabbau“ am 30.03.2010 in Neustadt an der Weinstraße.



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum zwischen Oktober 2006 und Februar 2011 in der Abteilung Weinbau und Oenologie des Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinpfalz unter Anleitung von Prof. Dr. Ulrich Fischer, dem ich nicht nur für die Überlassung dieses spannenden Themas danke, sondern auch für das entgegengebrachte Vertrauen, für die konstante Unterstützung, für die Großzügigkeit, die Kollegialität und die Hilfsbereitschaft auf beruflicher und privater Ebene.

Mein weiterer Dank gebührt Prof. Dr. Peter Winterhalter für die Betreuung und Prüfung der Arbeit, die anregenden Diskussionen bei den Projektbegleitenden Ausschüssen, die stets gut gemeinten Ratschläge und die immer offenen Türen am Institut für Lebensmittelchemie der TU Braunschweig.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ingo Ott vom Institut für pharmazeutische Chemie an der TU Braunschweig für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission bedanken.

Mein großer Dank geht an die Kollegen der Abteilung Weinbau und Oenologie des DLR Rheinpfalz, allen voran an Heike Funk, Sascha Wolz, Anette Schormann und an Theodoros Potouridis, deren unmittelbares Mitwirken an den diversen oenologischen, analytischen und sensorischen Aufgaben des Forschungsprojekts für die Genese der hier präsentierten Ergebnisse unerlässlich war. Weiterhin bedanke ich mich bei Pascal Herr, Stephan Sommer, Bernhard Schandelmaier und Bernd Weik sowie bei Dr. Hans-Georg Schmarr, Sebastian Ganss und Klaus Pützer, die mir ihr oenologisches bzw. analytisches Know-how in zahlreichen Diskussionen näher zu bringen wussten und letztlich aus mir einen analysierenden Oenologen (oder einen oenologischen Analytiker) machten. Allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung danke ich für das tolle Arbeitsklima sowie für die vielschichtigen kleinen und großen Hilfestellungen, die mir in den letzten Jahren zuteil wurden.

Ein großes Dankeschön geht an die ehemaligen Diplomandinnen und Diplomanden Heiko Stache, Janine Neddermeyer, Katharina Koopmann, Alexander Stephan, Anne Klein, Thilo Schulz und Katharina Greve, die ich während der letzten viereinhalb Jahre betreuen durfte und die sowohl eine Bereicherung für die Doktorarbeit als auch für mich als Person waren.

Ich danke meinen Doktorandenkollegen am Institut für Lebensmittelchemie der TU Braunschweig, Fabian Weber und Dr. Michael Rentzsch, die in die Tiefen und Weiten der Anthocyanwelt eingetaucht, jeden gemeinsam hergestellten, untersuchten und getrunkenen Rotwein zum wissenschaftlichen Erlebnis und zur intellektuellen Bereicherung machten.

Mein besonderer Dank gilt den insgesamt sechsunddreißig Personen aus den drei Sensorikpanels, die mit großer Ausdauer und Akribie an der Charakterisierung der – knapp unter Grand Cru-Niveau liegenden – Weine beteiligt waren.

Ich möchte mich weiterhin bei Erich Franz von der Firma Thonhauser für die kostenneutrale Bereitstellung der Sauerstoffdosieranlage sowie bei Dr. Christian Huber von der Firma PreSens für die Ermöglichung der fast zweijährigen Testphase des Sauerstoffmessgerätes bedanken. Außerdem bedanke ich mich bei Armin Kunzweiler vom Badischen Genossenschaftsverband e.V. sowie bei Edmund Diesler von der Württembergischen Weingärtner-Zentralgenossenschaft e. G. für die jeweils 2000 L maischeerhitzten Rotmostes. Der Firma Liquosystems sei gedankt für die Bereitstellung der HDPE-Reifetanks.

Des Weiteren bedanke ich mich bei PD. Dr. Thomas Letzel und seinem Team für die Einführung und die Ausbildung in der Methodik der ToFMS sowie für den freizügigen Zugang zu den Labors am Lehrstuhl für Chemie der Biopolymere der TU Weihenstephan.

Mein Dank gilt dem Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. sowie den am Projekt beteiligten Winzergenossenschaften, die aufgrund ihres Interesses an diesem neuen oenologischen Verfahren die vorliegende Forschungsarbeit in weiten Teilen finanziell unterstützten.

Vielen Dank an Carola Balcke und Martina Sokolowsky für die ausdauernden Korrekturarbeiten und die positiven Worte in der Endphase der Schreibarbeit.

Abschließend möchte ich meinen ganz besonderen Dank an meine Eltern richten, die immer an mich glaubten und mich, seit ich denken kann, in all meinem Tun unterstützen.

Schlussendlich danke ich Christina und Johanna, die in den vielen arbeitsintensiven Phasen vieles kompensieren mussten und mir doch stets klarzumachen wussten, wie wichtig der Familiengedanke ist.





## Inhaltsverzeichnis

<b>Teil Eins</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>4</b>
<b>Teil Zwei</b>	<b>Literaturübersicht und oenologischer Kontext.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Phenolische Verbindungen in Trauben und Wein.....</b>	<b>6</b>
2.1.1	Definition, Nomenklatur und Klassifikation.....	6
2.1.2	Biosynthese.....	7
2.1.3	Nicht-flavonoide Phenole.....	9
2.1.4	Flavonoide.....	14
2.1.4.1	Anthocyane.....	16
2.1.4.2	Flavan-3-ole, Proanthocyanidine und Tannine.....	23
2.1.4.3	Flavanonole und Flavonole.....	26
<b>2.2</b>	<b>Die Rolle des Sauerstoffs in der Weinbereitung.....</b>	<b>27</b>
2.2.1	Sauerstoffaufnahme und -verbrauch bei oenologischen Prozessen.....	27
2.2.1.1	Mostverarbeitung.....	28
2.2.1.2	Alkoholische Gärung.....	30
2.2.1.3	Weißweinbereitung.....	30
2.2.1.4	Rotweinbereitung.....	32
2.2.1.5	Barriquelagerung und Reifetanks.....	35
2.2.2	Chemie des Sauerstoffs.....	36
2.2.2.1	Lösungsverhalten.....	36
2.2.2.2	Radikalbildung.....	37
2.2.2.3	Fenton-Reaktion.....	39
2.2.3	Wirkungsmechanismen von Antioxidantien.....	40
2.2.3.1	Ascorbinsäure.....	41
2.2.3.2	Schwefeldioxid.....	42
<b>2.3</b>	<b>Reaktionen phenolischer Verbindungen während der Rotweinbereitung und -lagerung.....</b>	<b>48</b>
2.3.1	Extraktionsprozess.....	49
2.3.1.1	Maischegärung.....	50
2.3.1.2	Maischeerhitzung.....	53

2.3.2	Oxidation phenolischer Verbindungen .....	54
2.3.2.1	Substrate der Phenoloxidation .....	55
2.3.2.2	Phenoloxidation in Abwesenheit von Schwefeldioxid .....	56
2.3.2.3	Phenoloxidation in Anwesenheit von Schwefeldioxid .....	59
2.3.3	Phenolische Polymerisationsreaktionen .....	61
2.3.3.1	Direkte Polyphenolpolymerisation .....	62
2.3.3.2	Indirekte Polyphenolpolymerisation.....	66
2.3.3.3	Einflussfaktoren bei der Bildung von Polyphenolpolymeren.....	69
2.3.4	Pyranoanthocyane.....	71
<b>2.4</b>	<b>Sensorische Bedeutung phenolischer Weininhaltsstoffe .....</b>	<b>75</b>
2.4.1	Farbe .....	76
2.4.2	Adstringenz.....	81
<b>2.5</b>	<b>Mikrooxygenierung .....</b>	<b>87</b>
2.5.1	Geschichte der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr .....	88
2.5.2	Equipment zur Mikrooxygenierung.....	89
2.5.3	Rechtliches.....	90
2.5.4	Begriff und Definition .....	91
2.5.5	Technische Herausforderungen .....	92
2.5.6	Propagierte Ziele und Risiken .....	93
2.5.7	Empfehlungen zur Anwendung der Mikrooxygenierung .....	94
2.5.7.1	Empfehlungen seitens der Gerätehersteller .....	94
2.5.7.2	Empfehlungen von Oenologen .....	97
2.5.8	Mikrooxygenierung in wissenschaftlichen Studien.....	99
2.5.8.1	Verteilung des Sauerstoffs im Tank .....	99
2.5.8.2	Sauerstoffverbrauch durch den Wein .....	100
2.5.8.3	Variationen im Versuchsdesign .....	101
2.5.8.4	Untersuchte analytische Parameter.....	106
2.5.8.5	Einfluss oenologischer Parameter.....	109
2.5.8.6	Propagierte analytische Kontrollparameter .....	110
<b>Teil Drei</b>	<b>Material und Methoden: Technologie.....</b>	<b>111</b>
<b>3.1</b>	<b>Traubenmaterial .....</b>	<b>112</b>
<b>3.2</b>	<b>Weinbereitung und Ausbau .....</b>	<b>113</b>
3.2.1	Maischebehandlung vor der alkoholischen Gärung .....	114
3.2.1.1	Maßnahmen vor der Maischegärung .....	114



---

3.2.1.2	Maischeerhitzung .....	115
3.2.2	Alkoholische Gärung .....	115
3.2.2.1	Maischegärung .....	116
3.2.2.2	Mostgärung.....	116
3.2.3	Biologischer Säureabbau.....	117
3.2.4	Ausbau der Jungweine .....	117
3.2.4.1	Edelstahltanks.....	117
3.2.4.2	Lagerung in Barriquefässern und HDPE-Reifetanks.....	118
3.2.5	Abfüllung .....	118
<b>3.3</b>	<b>Technik der Sauerstoffzufuhr .....</b>	<b>119</b>
<b>3.4</b>	<b>Protokoll der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr.....</b>	<b>120</b>
3.4.1	Makrooxygenierung .....	122
3.4.2	Mikrooxygenierung.....	122
3.4.3	Mikrooxygenierung geschwefelter Weine .....	123
<b>3.5</b>	<b>Probenentnahme .....</b>	<b>124</b>
3.5.1	Technische Umsetzung .....	124
3.5.2	Protokoll der Probenentnahme .....	126
<b>3.6</b>	<b>Sauerstoffmessung.....</b>	<b>126</b>
3.6.1	Messprinzip .....	126
3.6.2	Technische Umsetzung der Sauerstoffmessung.....	127
3.6.3	Protokoll der Sauerstoffmessung und Prozessierung der Messwerte .....	129
3.6.4	Wiederholbarkeit der Sauerstoffmessung .....	130
<b>Teil Vier</b>	<b>Material und Methoden: Analytik.....</b>	<b>131</b>
<b>4.1</b>	<b>Chemikalien .....</b>	<b>132</b>
<b>4.2</b>	<b>Analysenprotokoll und Probenvorbereitung.....</b>	<b>133</b>
<b>4.3</b>	<b>Routineanalytik .....</b>	<b>135</b>
4.3.1	Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR).....	135
4.3.2	Lebendzellzahlbestimmung der Hefen.....	135
<b>4.4</b>	<b>Phänotypische Analytik .....</b>	<b>136</b>
4.4.1	Phenolische Reife und Extrahierbarkeit der Anthocyane .....	136
4.4.2	Adstringenz-Index .....	137
4.4.3	Gesamtfarbe und Phenolindex nach Glories .....	140
4.4.4	Farbmetrik (CIELab).....	141

4.4.5	Modifizierter Somers-Boulton Assay .....	142
4.4.6	Modifizierter Harbertson-Adams Assay .....	143
<b>4.5</b>	<b>Zielkomponentenanalytik .....</b>	<b>145</b>
4.5.1	Bestimmung des freien Acetaldehyds mittels HS-GC-FID .....	145
4.5.2	Enzymatische Bestimmung des Gesamtacetaldehyds .....	148
4.5.3	Gesamtphenolgehalt mittels Folin-Ciocalteu .....	150
4.5.4	Methylcellulose Tannin Assay .....	152
4.5.5	Bestimmung der Anthocyane und Flavan-3-ole mittels HPLC-DAD .....	154
4.5.6	Bestimmung von Polyphenoladdukten mittels LC-ESI-ToFMS .....	160
<b>4.6</b>	<b>Sensorische Analytik .....</b>	<b>164</b>
4.6.1	Prüferkollektiv .....	164
4.6.2	Deskriptive Profilanalyse.....	164
4.6.2.1	Auswahl von Attributen und Entwicklung von Geruchs- und Geschmacksstandards .....	165
4.6.2.2	Training der Prüfer .....	165
4.6.2.3	Evaluierung der Versuchsweine .....	167
4.6.2.4	Auswertung und Aufbereitung der Daten.....	168
4.6.2.5	Prüfereffizienz .....	169
4.6.2.6	Attributsuffizienz.....	169
4.6.3	Zeitintensitätsanalyse.....	170
4.6.3.1	Training der Prüfer .....	172
4.6.3.2	Evaluierung der Versuchsweine .....	173
4.6.3.3	Auswertung und Aufbereitung der Daten.....	174
<b>4.7</b>	<b>Statistische Methoden.....</b>	<b>175</b>
4.7.1	Deskriptive statistische Kennzahlen .....	175
4.7.2	Test auf Normalverteilung.....	176
4.7.3	Korrelationskoeffizienten .....	176
4.7.4	Regressionsanalyse .....	177
4.7.5	Varianzanalyse.....	179
4.7.6	Hauptkomponentenanalyse.....	181
<b>Teil Fünf</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>183</b>
<b>5.1</b>	<b>Technologische Machbarkeitsstudie .....</b>	<b>184</b>
5.1.1	Lösung des applizierten Sauerstoffs .....	184
5.1.2	Verteilung des Sauerstoffs in den Tanks .....	189

5.1.3	Sauerstoffaufnahme während der Makro- und Mikrooxygenierung.....	191
5.1.4	Sauerstoffverbrauch während der Makro- und Mikrooxygenierung.....	195
<b>5.2</b>	<b>Sensorische Analytik.....</b>	<b>197</b>
5.2.1	Veränderungen infolge der Makrooxygenierung .....	197
5.2.1.1	Dornfelder im Jahrgangvergleich .....	197
5.2.1.2	Spätburgunder im Jahrgangvergleich .....	200
5.2.1.3	Cabernet Sauvignon im Jahrgangvergleich .....	203
5.2.1.4	Fazit.....	206
5.2.2	Veränderungen infolge der Mikrooxygenierung.....	208
5.2.2.1	Dornfelder im Jahrgangvergleich .....	208
5.2.2.2	Spätburgunder im Jahrgangvergleich .....	211
5.2.2.3	Cabernet Sauvignon im Jahrgangvergleich .....	214
5.2.2.4	Rebsortenvergleich.....	218
5.2.2.5	Fazit.....	225
5.2.3	Makro- und Mikrooxygenierung im Vergleich.....	227
5.2.3.1	Jahrgang 2006 (am Beispiel der Zeitintensitätsanalyse) .....	227
5.2.3.2	Jahrgang 2007.....	230
5.2.3.3	Jahrgangvergleich makro- und mikrooxygenierter Spätburgunder.....	233
5.2.3.4	Fazit.....	236
5.2.4	Einfluss der Mikrooxygenierung bei maischeerhitzten Weinen .....	239
5.2.4.1	Spätburgunder .....	239
5.2.4.2	Lemberger .....	241
5.2.4.3	Maischeerhitzte und maischevergorene Spätburgunder im Vergleich.....	243
5.2.4.4	Fazit.....	245
5.2.5	Vergleich zwischen Mikrooxygenierung, Barriquefasslagerung und Ausbau im HDPE-Reifetank.....	246
5.2.5.1	Spätburgunder im Barriquefass .....	247
5.2.5.2	Lemberger im Barriquefass .....	248
5.2.5.3	Spätburgunder im HDPE-Reifetank.....	250
5.2.5.4	Fazit.....	251
5.2.6	Einfluss des SO <sub>2</sub> -Gehaltes bei der Mikrooxygenierung von Spätburgundern .....	253
<b>5.3</b>	<b>Chemische Analytik .....</b>	<b>255</b>
5.3.1	Prozessanalytik während der Makrooxygenierung .....	255
5.3.1.1	Dornfelder .....	255
5.3.1.2	Spätburgunder .....	259

5.3.1.3	Cabernet Sauvignon.....	263
5.3.2	Prozessanalytik während der Mikrooxygenierung .....	266
5.3.2.1	Dornfelder.....	266
5.3.2.2	Spätburgunder.....	269
5.3.2.3	Cabernet Sauvignon.....	272
5.3.3	Reife- und Oxidationsindikatoren bei makro- und mikrooxygenierten Weinen.....	275
5.3.3.1	Entwicklung des Anthocyane bei 2006er Spätburgundern.....	275
5.3.3.2	Entwicklung des Acetaldehyds bei 2007er Spätburgundern .....	278
5.3.3.3	Einfluss der Mikrooxygenierung auf den Acetaldehyd .....	282
5.3.4	Sauerstoff-induzierte Veränderungen des Farb- und Phenolprofils .....	285
5.3.4.1	Einfluss der Mikrooxygenierung auf monomere Anthocyane und Flavan-3- ole .....	285
5.3.4.2	Rebsortenübergreifender Einfluss auf das Farb- und Phenolprofil.....	290
5.3.4.3	Jahrgangsübergreifender Einfluss auf das Farb- und Phenolprofil von Spätburgundern.....	294
5.3.5	Prognose der Mikrooxygenierungseffekte anhand des Flavan-3-ol- Anthocyan-Verhältnisses (FAV) .....	298
<b>Teil Sechs</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>307</b>
<b>6.1</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>308</b>
<b>6.2</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>311</b>
<b>Teil Sieben</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>313</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Einteilung phenolischer Verbindungen nach flavonoider Grundstruktur.....	7
Abbildung 2.2:	Biosynthese phenolischer Verbindungen. ....	8
Abbildung 2.3:	Phenolcarbonsäuren in Wein. ....	10
Abbildung 2.4:	Weinsäureester der Hydroxyzimtsäuren.....	11
Abbildung 2.5:	Flüchtige Phenole in Wein. ....	12
Abbildung 2.6:	Phenolische Alkohole in Wein. ....	13
Abbildung 2.7:	Stilbene in Wein. ....	13
Abbildung 2.8:	Ringstruktur der Flavonoide. a) Grundstruktur. b) Heterozyklus mit Sauerstoffatom.....	14
Abbildung 2.9:	Anthocyane in Wein. a) 3-O-Monoglucoside. b) 3,5-O-Diglucoside. ....	16
Abbildung 2.10:	Acylierte Anthocyanoglucoside in Wein. a) Acetylglucosid. b) p-Cumaroylglucosid. c) Kaffeylglucosid. ....	17
Abbildung 2.11:	Anthocyanzusammensetzung eines Cabernet Sauvignons ermittelt aus den relativen Peakflächen bei 520 nm nach einer RP-HPLC Trennung. ....	18
Abbildung 2.12:	RP-HPLC Chromatogramme von Weinen unterschiedlicher Rebsorten nach der alkoholischen Gärung.....	19
Abbildung 2.13:	Intramolekulare Gleichgewichtsreaktionen von Anthocyanen.....	21
Abbildung 2.14:	Anteil verschiedener Anthocyankonformationen am Gesamtanthocyangehalt in Abhängigkeit des pH-Wertes von Rotwein.....	22
Abbildung 2.15:	Flavan-3-ole in Wein. a) Catechin-Form. b) Epicatechin-Form.....	23
Abbildung 2.16:	Typ B Procyanidine in Wein. a) Typen B <sub>1</sub> bis B <sub>4</sub> . b) Typen B <sub>5</sub> bis B <sub>8</sub> . ....	25
Abbildung 2.17:	Flavanonole und Flavonole in Wein.....	26
Abbildung 2.18:	Strategien zur Steuerung der Sauerstoffaufnahme bei der Traubenverarbeitung.....	29
Abbildung 2.19:	Schematischer Verlauf des Redoxpotentials während einer reduktiv geführten und einer unkontrollierten Weißweinproduktion. ....	31
Abbildung 2.20:	Schematischer Verlauf des Redoxpotentials während der Rotweinproduktion. ....	33
Abbildung 2.21:	Schematische Darstellung der sensorischen Entwicklung eines Rotweins im Verlauf der Weinbereitung.....	34
Abbildung 2.22:	Sättigungskonzentrationen von Rein- und Luftsauerstoff als Funktion der Temperatur. ....	37
Abbildung 2.23:	Spinkonfiguration in den verschiedenen Orbitalen des Sauerstoffmoleküls für unterschiedliche Zustandsformen.....	38
Abbildung 2.24:	Radikalbildung des Sauerstoffs. ....	39

Abbildung 2.25:	Die Fenton-Reaktion: Oxidation von Ethanol zum Acetaldehyd durch Wasserstoffperoxid.....	40
Abbildung 2.26:	Oxidation von Ascorbinsäure zur Dehydroascorbinsäure und Hydratisierung der Dehydroascorbinsäure unter Entstehung der 2,3-Diketogulonsäure. ....	41
Abbildung 2.27:	a) Dissoziation von Schwefeldioxid und b) Metall-katalysierte Autoxidation von Bisulfit. ....	43
Abbildung 2.28:	Oxidation von Bisulfit durch Wasserstoffperoxid.....	44
Abbildung 2.29:	Bleichung von Anthocyanen in Anwesenheit von Schwefeldioxid.....	45
Abbildung 2.30:	Bild oben: Einfluss des freien SO <sub>2</sub> -Gehalts auf den pH-Wert-abhängigen Konzentrationsanteil von Flavylumkationen bei einem Gesamtanthocyan-gehalt von 100 mg/L in einem Modellwein; Bild unten: Einfluss des Gesamtanthocyan-gehalts auf den pH-Wert-abhängigen Konzentrationsanteil von Flavylumkationen bei einem SO <sub>2</sub> -Gehalt von 30 mg/L.....	46
Abbildung 2.31:	Klassifizierung der Rotweinherstellungsverfahren in Abhängigkeit des Extraktionsprozesses von wertgebenden Traubeninhaltsstoffen. ....	50
Abbildung 2.32:	Entwicklung der Farbintensität und Gesamtphenole über die Mazerationszeit bei der Maischegärung.....	51
Abbildung 2.33:	Automatisierte Verfahren zur Homogenisierung der Maische während der Maischegärung.....	52
Abbildung 2.34:	Einfluss der Erhitzungstemperatur auf die Anthocyan-gehalte und Farbwerte eines Cabernet Sauvignon Mostes nach einer Maischeerhitzung mit einer Heißhaltezeit von zehn Minuten.....	53
Abbildung 2.35:	Mesomere Grenzstrukturen eines ortho-Semichinons.....	55
Abbildung 2.36:	Oxidation von Catecholderivaten zu Chinonen durch Kopplung an Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> -Redoxpaare und an die Radikalbildung des Sauerstoffs.....	56
Abbildung 2.37:	Michael-Addition von Nukleophilen an Chinone.....	57
Abbildung 2.38:	Aryloxyradikalreaktion zwischen zwei Semichinonen.....	59
Abbildung 2.39:	Regenerationsreaktionen eines Chinons. a) Reduktion zum Catechol-derivat über die Oxidation von Bisulfit zum Sulfat. b) Michael-Addition von Bisulfit an das Chinon unter Entstehung eines 3,4-Dihydroxybenzolsulfonsäure-derivats.....	60
Abbildung 2.40:	Oxidation eines Catechols zum Semichinon durch Kopplung an die Oxidation von Bisulfit. ....	61
Abbildung 2.41:	Entstehung direkt verbundener Anthocyan-Tannin-Polymere (A-T-Addukte).....	63
Abbildung 2.42:	Entstehung direkt verbundener Tannin-Anthocyan-Polymere (T-A-Addukte).....	64
Abbildung 2.43:	Entstehung direkt verbundener Anthocyanpolymere (A-AOH-Addukte).....	65

---

Abbildung 2.44:	Bildung Methylmethin-verbrückter Flavan-3-ol-Anthocyan-Dimere (F-et-A-Addukte).....	67
Abbildung 2.45:	Beispiele für Methylmethin-verbrückte Oligomere aus Anthocyanen und Flavan-3-olen.....	68
Abbildung 2.46:	Einteilung unterschiedlicher Polyphenoladdukte nach relativen Konzentrationsanteilen der Edukte. ....	70
Abbildung 2.47:	Bildung von Vitisin A und B.....	72
Abbildung 2.48:	Hydroxyphenyl-Pyranoanthocyane in Wein. ....	73
Abbildung 2.49:	Bildung von Vinylflavanol-Pyranoanthocyanen. ....	74
Abbildung 2.50:	Idealisierter Zeit-Intensitätsverlauf eines sensorischen Stimulus mit Angabe von vier Zeitintensitätsparametern. ....	83
Abbildung 2.51:	Aggregatbildung zwischen Speichelproteinen und Tanninen und Entstehung der Adstringenz durch Präzipitation der Protein-Tannin-Komplexe.....	84
Abbildung 3.1:	Sauerstoffzufuhr über eine Dosageeinheit und eine Keramikfritte. ....	120
Abbildung 3.2:	Standardisierter Versuchsablauf.....	121
Abbildung 3.3:	Technische Umsetzung der Probennahme Vorrichtungen zur nicht-invasiven Sauerstoffmessung.....	125
Abbildung 3.4:	Aufbau und Prinzip der nicht-invasiven Sauerstoffmessung an den Versuchstanks.....	128
Abbildung 4.1:	Lineare Regression zwischen der sensorisch bewerteten Adstringenz und den mit unterschiedlichen Proteinen ermittelten Adstringenz Indizes für Dornfelder und Spätburgunder Versuchsweine des Jahrgangs 2006 (n = 14).....	139
Abbildung 4.2:	Beispiel eines HS-GC-FID-Chromatogramms eines 2007er Dornfelder Weines während der Mikrooxygenierung. ....	147
Abbildung 4.3:	Beispiel einer externen Kalibrationsfunktion zur Quantifizierung des freien Acetaldehyds in Wein. ....	147
Abbildung 4.4:	Beispiel einer externen Kalibrationsfunktion zur Quantifizierung des Gesamtacetaldehydgehalts in Wein.....	149
Abbildung 4.5:	Beispiel einer externen Kalibrationsfunktion zur Quantifizierung des Gesamtphenolgehalts in Wein.....	152
Abbildung 4.6:	Beispiele externer Kalibrationsfunktionen mit (+)-Catechin, (-)-Epicatechin und Gerbsäure zur Quantifizierung des Tanningehalts in Wein.....	154
Abbildung 4.7:	Beispiele externer Kalibrationsfunktionen mit Malvidin-3-glucosid und (+)-Catechin zur Quantifizierung des Anthocyan- und des Flavan-3-olgehalts in Wein. ....	158

Abbildung 4.8:	Mit unterschiedlichen chromatographischen Methoden aufgenommene RP-HPLC Chromatogramme eines 2007er Spätburgunders nach der alkoholischen Gärung. ....	159
Abbildung 4.9:	Massenspektrum und EIC bei $m/z = 809,2292 \pm 0,0041$ zur Analyse eines Methylmethin-verbrückten Malvidin-3-glucosid-Catechin-Dimers in einem 2007er Spätburgunder. ....	163
Abbildung 4.10:	Korrelationsplots nach Spearman zur Bestimmung der Bestimmtheitsmaße zwischen taktilen Deskriptoren. ....	171
Abbildung 5.1:	Nicht-lineare Regression über die mittleren Zuckergehalte von makrooxygenierten 2009er Spätburgundern während der alkoholischen Gärung. ....	187
Abbildung 5.2:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf den Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen in 2009er Spätburgunder Weinen während der Makrooxygenierung. ....	191
Abbildung 5.3:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf den Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen in 2009er Spätburgunder Weinen während der Mikrooxygenierung. ....	193
Abbildung 5.4:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Sauerstoffverbrauchsrate in 2009er Spätburgundern während der Makrooxygenierung. ....	195
Abbildung 5.5:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Sauerstoffverbrauchsrate in 2009er Spätburgundern während der Mikrooxygenierung. ....	196
Abbildung 5.6:	Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale makrooxygenerter Dornfelder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	198
Abbildung 5.7:	Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf olfaktorische Merkmale makrooxygenerter Dornfelder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	199
Abbildung 5.8:	Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale makrooxygenerter Spätburgunder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	202
Abbildung 5.9:	Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf olfaktorische Merkmale makrooxygenerter Spätburgunder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	203
Abbildung 5.10:	Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale makrooxygenerter Cabernet Sauvignon Weine der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	205
Abbildung 5.11:	Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf olfaktorische Merkmale makrooxygenerter Cabernet Sauvignon Weine der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	206
Abbildung 5.12:	Projektion sensorischer Merkmale und mikrooxygenerter Dornfelder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007 auf die Hauptkomponenten 1 und 2. ....	210



---

Abbildung 5.13:	Projektion sensorischer Merkmale und mikrooxygenierter Spätburgunder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007 auf die Hauptkomponenten 1 und 2.....	212
Abbildung 5.14:	Projektion sensorischer Merkmale und mikrooxygenierter Cabernet Sauvignon Weine der Jahrgänge 2006 und 2007 auf die Hauptkomponenten 1 und 2....	215
Abbildung 5.15:	Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale mikrooxygenierter Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weine der Jahrgänge 2006 und 2007.....	219
Abbildung 5.16:	Effekt auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale infolge einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O <sub>2</sub> /L/Monat bei mikrooxygenierten Spätburgunder, Cabernet Sauvignon und Dornfelder Weinen der Jahrgänge 2006 und 2007.....	220
Abbildung 5.17:	Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf olfaktorische Merkmale mikrooxygenierter Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weine der Jahrgänge 2006 und 2007.....	222
Abbildung 5.18:	Effekt auf olfaktorische Merkmale infolge einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O <sub>2</sub> /L/Monat bei mikrooxygenierten Spätburgunder, Cabernet Sauvignon und Dornfelder Weinen der Jahrgänge 2006 und 2007.....	224
Abbildung 5.19:	Mittels Zeitintensitätsanalyse ermittelter zeitlicher Verlauf der Intensitäten der Attribute Bitter und Adstringenz reduktiv ausgebauter (Kontrolle) und makro- und mikrooxygenierter Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weine des Jahrgangs 2006. ....	229
Abbildung 5.20:	Projektion sensorischer Merkmale sowie makro- und mikrooxygenierter 2007er Dornfelder Weine auf die Hauptkomponenten 1 und 2.....	231
Abbildung 5.21:	Projektion sensorischer Merkmale sowie makro- und mikrooxygenierter 2007er Spätburgunder Weine auf die Hauptkomponenten 1 und 2.....	232
Abbildung 5.22:	Projektion sensorischer Merkmale sowie makro- und mikrooxygenierter 2007er Cabernet Sauvignon Weine auf die Hauptkomponenten 1 und 2.....	233
Abbildung 5.23:	Einflüsse der Makrooxygenierung mit einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 20 und 100 mg O <sub>2</sub> /L/Monat sowie der Mikrooxygenierung mit einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 1 und 5 mg O <sub>2</sub> /L/Monat auf optische und trigeminale Merkmale von 2006er und 2007er Spätburgunder Weinen.....	234
Abbildung 5.24:	Einflüsse der Makrooxygenierung mit einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 20 und 100 mg O <sub>2</sub> /L/Monat sowie der Mikrooxygenierung mit einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 1 und 5 mg O <sub>2</sub> /L/Monat auf olfaktorische Attribute von 2006er und 2007er Spätburgunder Weinen.....	236

Abbildung 5.25:	Einfluss der Makro- bzw. Mikrooxygenierung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale sowie auf olfaktorische Attribute maischeerhitzter 2007er Spätburgunder Weine. ....	240
Abbildung 5.26:	Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf die Präferenz von maischeerhitzten Spätburgundern des Jahrgans 2007. ....	241
Abbildung 5.27:	Einfluss der Makro- bzw. Mikrooxygenierung auf optische, geschmackliche und trigeminale sowie auf olfaktorische Attribute maischeerhitzter 2007er Lemberger Weine. ....	243
Abbildung 5.28:	Temperaturverlauf und Abnahme des Mostgewichts während der Gärung von maischeerhitzten und maischevergorenen 2007er Spätburgundern.....	243
Abbildung 5.29:	Projektion sensorischer Merkmale sowie mittels Maischegärung bzw. Maischeerhitzung hergestellter makro- und mikrooxygenierter 2007er Spätburgunder Weine auf die Hauptkomponenten 1 und 2. ....	244
Abbildung 5.30:	Im Vergleich zur Mikrooxygenierung ermittelter Einfluss der Barriquefasslagerung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale sowie auf olfaktorische Attribute von Spätburgunder Weinen des Jahrgangs 2007.....	248
Abbildung 5.31:	Im Vergleich zur Mikrooxygenierung ermittelter Einfluss der Barriquefasslagerung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale sowie auf olfaktorische Attribute von Lemberger Weinen des Jahrgangs 2007.....	249
Abbildung 5.32:	Im Vergleich zur Mikrooxygenierung ermittelter Einfluss der Lagerung von 2007er Spätburgunder Weinen in HDPE-Reifetanks auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale sowie auf olfaktorische Attribute. ....	251
Abbildung 5.33:	Einfluss der Mikrooxygenierung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale sowie auf olfaktorische Attribute geschwefelter und ungeschwefelter 2007er Spätburgunder Weine. ....	254
Abbildung 5.34:	Einfluss der Makrooxygenierung auf den Gärverlauf von Dornfelder Weinen des Jahrgangs 2007; zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzwerte zu den Kontrollweinen herangezogen.....	256
Abbildung 5.35:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Dornfelder Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung. ....	257
Abbildung 5.36:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Farbdichte von 2007er Dornfelder Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung. ....	258
Abbildung 5.37:	Einfluss der Makrooxygenierung auf den Gärverlauf von Spätburgunder Weinen des Jahrgangs 2007; zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzwerte zu den Kontrollweinen herangezogen.....	259
Abbildung 5.38:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Spätburgundern im Verlauf der Makrooxygenierung.....	260

---

Abbildung 5.39:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Farbdichte von 2007er Spätburgundern im Verlauf der Makrooxygenierung. ....	262
Abbildung 5.40:	Einfluss der Makrooxygenierung auf den Gärverlauf von Cabernet Sauvignon Weinen des Jahrgangs 2007; zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzwerte zu den Kontrollweinen herangezogen. ....	263
Abbildung 5.41:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung. ....	264
Abbildung 5.42:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Farbdichte von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung. ....	265
Abbildung 5.43:	Einfluss der Mikrooxygenierung auf die spektralen Eigenschaften von 2007er Dornfelder Weinen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung; zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzspektren zu den Kontrollweinen herangezogen. ....	267
Abbildung 5.44:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Dornfelder Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung. ....	268
Abbildung 5.45:	Einfluss der Mikrooxygenierung auf die spektralen Eigenschaften von 2007er Spätburgunder Weinen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung; zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzspektren zu den Kontrollweinen herangezogen. ....	269
Abbildung 5.46:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Spätburgunder Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung. ....	271
Abbildung 5.47:	Einfluss der Mikrooxygenierung auf die spektralen Eigenschaften von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung; zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzspektren zu den Kontrollweinen herangezogen. ....	272
Abbildung 5.48:	Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung. ....	274
Abbildung 5.49:	Konzentration monomerer Anthocyane sowie die Absorption polymerer Pigmente von makro- und mikrooxygenierten 2006er Spätburgunder Weinen im Verlauf der dreimonatigen Mikrooxygenierungsdauer. ....	276
Abbildung 5.50:	Entwicklung der freien Acetaldehydkonzentration von makro- und mikrooxygenierten 2007er Spätburgunder Weinen im Verlauf der Weinbereitung. ....	278
Abbildung 5.51:	Gesamtacetaldehydgehalt vor und nach der Mikrooxygenierung für die maischevergorenen Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	282
Abbildung 5.52:	Prognose von Mikrooxygenierungseffekten anhand der vor, während und nach der Mikrooxygenierung bestimmten Gesamtacetaldehydgehalte. ....	284

Abbildung 5.53:	Über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung relativierte Konzentrationsabnahme der Anthocyane für die maischevergorenen Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	286
Abbildung 5.54:	Über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung relativierte Konzentrationsabnahme der Flavan-3-ole für die maischevergorenen Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007. ....	288
Abbildung 5.55:	Projektion polyphenolischer Verbindungen sowie mikrooxygenierter 2006er Weine der Rebsorten Spätburgunder und Cabernet Sauvignon auf die Hauptkomponenten 1 und 2. ....	291
Abbildung 5.56:	Einfluss der Makrooxygenierung mit 100 mg O <sub>2</sub> /L/Monat und der Mikrooxygenierung mit 5 mg O <sub>2</sub> /L/Monat auf das Phenol- und Farbprofil von Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weinen des Jahrgangs 2007; zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzwerte zu den Kontrollweinen der jeweiligen Rebsorte herangezogen. ....	293
Abbildung 5.57:	Projektion von polyphenolischen Verbindungen, von Farbcharakteristika und vom Gesamtacetaldehydgehalt sowie von makro- und mikrooxygenierten 2006er und 2007er Spätburgundern auf die Hauptkomponenten 1 und 2. ....	294
Abbildung 5.58:	Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung von 2006er und 2007er Spätburgundern auf die Farbmeterik gemäß CIELab; zur Ermittlung der Kenngrößen a*, b* (links) und L* (rechts) wurden die Differenzspektren zu den Kontrollweinen des jeweiligen Jahrgangs herangezogen. ....	297
Abbildung 5.59:	Anthocyan- und Flavan-3-ol-Konzentrationen sowie das Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnis der untersuchten Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007 zu Beginn des dreimonatigen Mikrooxygenierungsprozesses. ....	300
Abbildung 5.60:	Entstehung von Methylmethin-verbrückten Addukten in Abhängigkeit des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses. ....	301
Abbildung 5.61:	Anteil bestimmter Flavan-3-ol-Anthocyan-Addukte am Gesamtgehalt Methylmethin-verbrückter Verbindungen in Abhängigkeit des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses. ....	303
Abbildung 5.62:	Prognose von Mikrooxygenierungseffekten (mit einer Sauerstoffdosage von 5 mg O <sub>2</sub> /L/Monat) anhand des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses. ....	306

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Konzentrationen und Klassen von phenolischen Verbindungen in unterschiedlichen Weinen.....	6
Tabelle 2.2:	Unterteilung der Flavonoide in Hauptsubstanzklassen. ....	15
Tabelle 2.3:	Sauerstoffeintrag bei unterschiedlichen Prozessen während der Weinbereitung.....	28
Tabelle 2.4:	Sauerstoffeintrag während der Lagerung von Weinen anhand diffusiver Verfahren.....	35
Tabelle 2.5:	Spektralphotometrische Charakterisierung der Rotweinfarbe anhand unterschiedlicher analytischer Kenngrößen.....	77
Tabelle 2.6:	Spektrale Eigenschaften des Flavylumkations für verschiedene strukturelle Varianten. ....	79
Tabelle 2.7:	Farbveränderungen infolge von Reaktionen des Flavylumkations mit Weinhaltstoffen.....	80
Tabelle 2.8:	Einteilung der <i>astringent sub-qualities</i> in Kategorien.....	82
Tabelle 2.9:	Wichtige Hersteller und Fabrikate von Modulen zur Mikrooxygenierung mit Geräteparametern. ....	90
Tabelle 2.10:	Propagierte Ziele und Risiken der Mikrooxygenierung im Überblick. ....	93
Tabelle 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. ....	95
Tabelle 2.12:	Empfehlungen zur Sauerstoffdosage und zur Anwendungsdauer bei der Mikrooxygenierung auf Basis der in Tabelle 2.11 dargestellten Klassifizierung von Rotweinen.....	95
Tabelle 2.13:	Empfehlungen zur Mikrooxygenierung auf Basis des Zusammenhangs zwischen dem Tannin- und dem Anthocyangehalt von Rotweinen. ....	96
Tabelle 2.14:	In ausgewählten Applikationsstudien untersuchte Mikrooxygenierungsregime mit Angabe der verwendeten Rebsorten.....	98
Tabelle 2.15:	Versuchsdesigns in (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung. ....	102
Tabelle 2.16:	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse aus (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung. ....	107
Tabelle 3.1:	Durchschnittliche Gerbstoff- und Anthocyangehalte in den Beeren verschiedener Rebsorten.....	112
Tabelle 3.2:	Lesetermine und Herkunftsangaben zu den Versuchstrauben.....	113
Tabelle 3.3:	Abweichungen im regulären Vinifizierungsprotokoll.....	113
Tabelle 3.4:	Reifeparameter der untersuchten Rebsorten.....	114

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 3.5:	Während der Makrooxygenierung applizierte Dosagen in mg O <sub>2</sub> /L/Monat.....	122
Tabelle 3.6:	Während der Mikrooxygenierung applizierte Dosagen in mg O <sub>2</sub> /L/Monat. ....	123
Tabelle 3.7:	Während der Mikrooxygenierung geschwefelter Jungweine applizierte Sauerstoffdosagen und freie SO <sub>2</sub> -Gehalte. ....	124
Tabelle 3.8:	Während der Mikrooxygenierung von 2007er Spätburgundern durchgeführter Reproduzierbarkeitstest der Sauerstoffmessung. ....	130
Tabelle 4.1:	Überblick über die eingesetzten Chemikalien. ....	132
Tabelle 4.2:	Überblick über die durchgeführten Analysen. ....	134
Tabelle 4.3:	FTIR-Kalibrierfunktionen sowie erfasste Parameter und Verbindungen. ....	135
Tabelle 4.4:	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der phenolischen Reife und der Extrahierbarkeit der Anthocyane. ....	137
Tabelle 4.5:	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Adstringenz Index. ....	139
Tabelle 4.6:	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Farbanteils polymerer Pigmente. ....	143
Tabelle 4.7:	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Small Polymeric Pigments (SPP) und der Large Polymeric Pigments (LPP). ....	144
Tabelle 4.8:	Konditionen am HS-GC-FID zur Bestimmung der freien Acetaldehydkonzentration im Wein. ....	146
Tabelle 4.9:	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Gesamtacetaldehydgehalts. ....	149
Tabelle 4.10:	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Gesamtphenolgehalts. ....	151
Tabelle 4.11:	Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Tanningehalts. ....	153
Tabelle 4.12:	Anlagenbauteile zur HPLC-DAD-Analyse von Anthocyanen und Flavan-3-olen im Wein. ....	156
Tabelle 4.13:	Methodische Bedingungen bei der HPLC-DAD-Analyse von Anthocyanen und Flavan-3-olen im ersten Versuchsjahr. ....	156
Tabelle 4.14:	Methodische Bedingungen bei der HPLC-DAD-Analyse von Anthocyanen und Flavan-3-olen ab dem Jahrgang 2007. ....	157
Tabelle 4.15:	Im Rahmen der HPLC-DAD-Analyse berücksichtigte Verbindungen. ....	157
Tabelle 4.16:	Im Rahmen der LC-ESI-ToFMS-Analysen berücksichtigte Verbindungen. ....	160
Tabelle 4.17:	Anlagenteile zur LC-ESI-ToFMS-Analyse von Polyphenoladdukten im Wein. ....	161
Tabelle 4.18:	Chromatographische Bedingungen bei der LC-ESI-ToFMS-Analyse von Polyphenoladdukten im Wein. ....	162
Tabelle 4.19:	Parameter am ESI Interface und massenspektrometrische Bedingungen bei der LC-ESI-ToFMS-Analyse von Polyphenoladdukten im Wein. ....	162
Tabelle 4.20:	Liste der Attribute mit Definitionen und Rezepturen zur Zubereitung der Standards für das Training und die Durchführung der Deskriptiven Analyse. ....	166
Tabelle 4.21:	Standardmischungen für die Trainingseinheiten zur monadischen und komparativen Verkostung. ....	167

Tabelle 4.22:	Akustische Parameter der Tonspur für das Zeitintensitätstraining.....	172
Tabelle 4.23:	Über die Kabinenbildschirme eingeblendete Anweisungen zur Vorgehensweise bei der Zeitintensitätsanalyse. ....	174
Tabelle 4.24:	Statistische Grundlagen zur Berechnung der F-Werte in einer Varianzanalyse mit den Prüfern als festgelegte oder als zufällige Varianzquelle. ....	180
Tabelle 5.1:	Sauerstoffgehalte im Kopfraum der Tanks zu Beginn der Makro- bzw. Mikrooxygenierung bei einem mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunder.....	184
Tabelle 5.2:	Sauerstoffgehalte im Kopfraum der Tanks zur Halbzeit der Makro- bzw. Mikrooxygenierung bei einem mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunder.....	185
Tabelle 5.3:	Sauerstoffgehalte im Kopfraum der Tanks am Ende der Makro- bzw. Mikrooxygenierung bei einem mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunder.....	186
Tabelle 5.4:	Extrahierte Modellparameter und berechnete Zustandsgrößen aus der nicht-linearen Regression über die mittleren Zuckergehalte von makrooxygenierten 2009er Spätburgundern während der alkoholischen Gärung. ....	188
Tabelle 5.5:	Sauerstoffgehalte in unterschiedlichen Tanktiefen während der Makrooxygenierung eines mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunders.....	189
Tabelle 5.6:	Sauerstoffgehalte in unterschiedlichen Tanktiefen während der Mikrooxygenierung eines mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunders.....	190
Tabelle 5.7:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2006er Dornfelder Weine.....	197
Tabelle 5.8:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2007er Dornfelder Weine.....	198
Tabelle 5.9:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2006er Spätburgunder Weine.....	200
Tabelle 5.10:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2007er Spätburgunder Weine.....	201
Tabelle 5.11:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2006er Cabernet Sauvignon Weine.....	204
Tabelle 5.12:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2007er Cabernet Sauvignon Weine.....	204
Tabelle 5.13:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2006er Dornfelder Weine. ....	209

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 5.14:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2007er Dornfelder Weine.....	209
Tabelle 5.15:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2006er Spätburgunder Weine.....	213
Tabelle 5.16:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2007er Spätburgunder Weine.....	214
Tabelle 5.17:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2006er Cabernet Sauvignon Weine.....	216
Tabelle 5.18:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2007er Cabernet Sauvignon Weine.....	217
Tabelle 5.19:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Zeitintensitätsanalyse makro- und mikrooxygenierter 2006er Weine.....	228
Tabelle 5.20:	Quantitativer Einfluss verschiedener Faktoren bei der Mikrooxygenierung in Abhängigkeit unterschiedlicher Rebsorten.....	238
Tabelle 5.21:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikro- und makrooxygenierter maischeerhitzter 2007er Spätburgunder Weine.....	240
Tabelle 5.22:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikro- bzw. makrooxygenierter maischeerhitzter 2007er Lemberger Weine.....	242
Tabelle 5.23:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter und Barriquefass-gelagerter Spätburgunder Weine des Jahrgangs 2007.....	247
Tabelle 5.24:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter und Barriquefass-gelagerter Lemberger Weine des Jahrgangs 2007.....	249
Tabelle 5.25:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse von mikrooxygenierten und in HDPE-Reifetanks gelagerten Spätburgunder Weinen des Jahrgangs 2007.....	250
Tabelle 5.26:	Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse von geschwefelten und ungeschwefelten mikrooxygenierten 2007er Spätburgunder Weinen.....	254



# TEIL EINS

---

## EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

*„Es ist der Sauerstoff, der den Wein macht. Durch seinen Einfluss reift er. Er verändert den Geschmack, das Bouquet und die Farbe des Weines.“*

Louis Pasteur (1822 - 1895)

### 1.1 Einleitung

Rund 18 Jahre sind seit ihrer 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.

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 Methylmethin-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 mikrooxygenerter 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 nachwievor eine große Herausforderung dar, so dass die Messung des gelösten Sauerstoffs bislang kein Steuerungskriterium der Sauerstoffdosage darstellt.

### 1.2 Zielsetzung

Trotz der weltweit steigenden Popularität und der stetig wachsenden Zahl von Studien zur Mikrooxygenierung konnte sich die das Verfahren in Deutschland bislang nicht durchsetzen. Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit war, auf Basis der Identifizierung sensorischer Veränderungen und der Aufklärung der zugrunde liegenden chemischen Prozesse einen reproduzierbaren Einsatz von Sauerstoff während der Rotweibereitung und damit eine raschere Erzeugung definierter Rotweinstile aus stark schwankenden Ausgangsqualitäten ermöglichen zu können. Anhand von Pilotversuchen mit den Rebsorten Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon, die in drei unterschiedlichen Jahrgängen unter Variation des Anwendungszeitpunktes der Mikrooxygenierung und der Sauerstoffdosage durchgeführt wurden, sollte(n) im Detail

- untersucht werden, inwieweit der applizierte Sauerstoff im Rotwein gelöst und vom Rotwein verbraucht wird.
- die rebsortenspezifischen Reaktionen auf die Mikrooxygenierung im Jahrgangvergleich dargestellt werden.
- Vergleiche zwischen einer frühen Sauerstoffzufuhr während der Maischegärung und einer Mikrooxygenierung nach dem BSA angestellt werden.
- chemisch-analytische Marker für die Veränderungen der Rotweinfarbe und des Mundgefühls identifiziert werden.
- die Sauerstoff-induzierten Veränderungen des Phenolprofils charakterisiert und in Zusammenhang mit den sensorischen Einflüssen gebracht werden.
- Prognosemodelle auf Basis objektiver Messgrößen zur Eignungsprüfung der Mikrooxygenierung erstellt werden.
- rasch messbare Parameter zur Überwachung der Mikrooxygenierung etabliert werden.

## TEIL ZWEI

---

# LITERATURÜBERSICHT UND OENOLOGISCHER KONTEXT

*“Oxygenation is unavoidable in winemaking, so we  
better know what’s happening.”*

Vernon L. Singleton

## 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).

Tabelle 2.1: Konzentrationen und Klassen von phenolischen Verbindungen in unterschiedlichen Weinen (Troost 1988; Margalit 2004).

Weintyp	Maßgebliche Phenolklasse <sup>b</sup>	Gesamtphenolgehalt in mg/L <sup>a</sup>
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

<sup>a</sup> Angabe als Gallussäureäquivalente.

<sup>b</sup> 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 Verbin-*

ungen 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* (Abbildung 2.1).

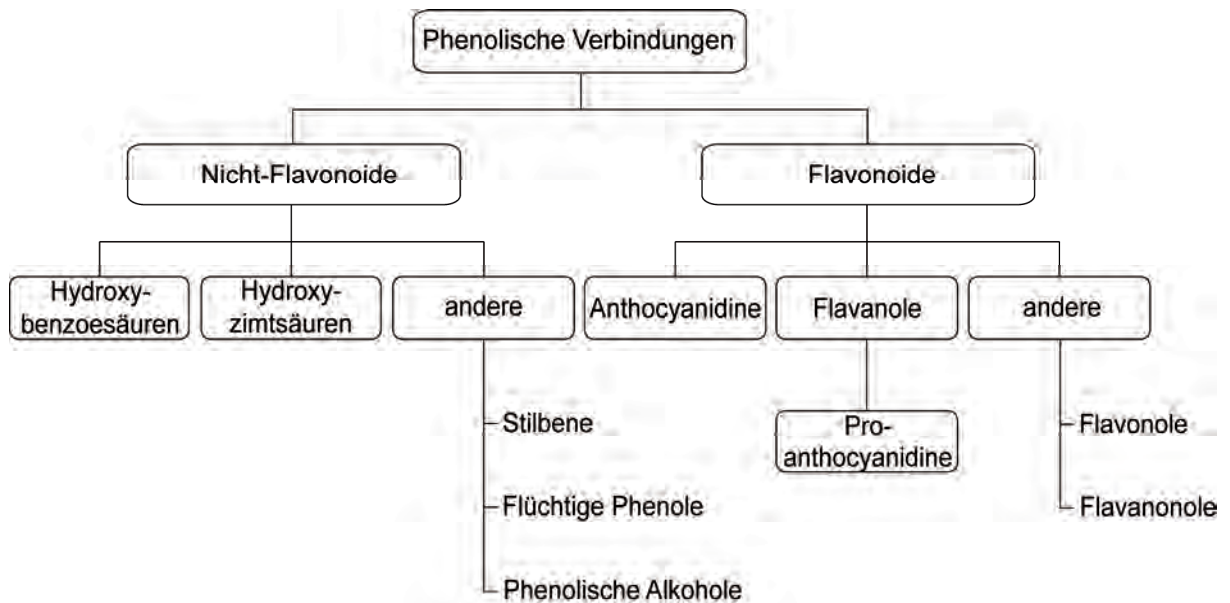


Abbildung 2.1: Einteilung phenolischer Verbindungen nach flavonoider Grundstruktur (eigene Darstellung in Anlehnung an Heim et al. 2002; Roussow und Marais 2004; Parker et al. 2007).

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 (Abbildung 2.2). Über die Shikimisäure, die gleichermaßen als Vor-

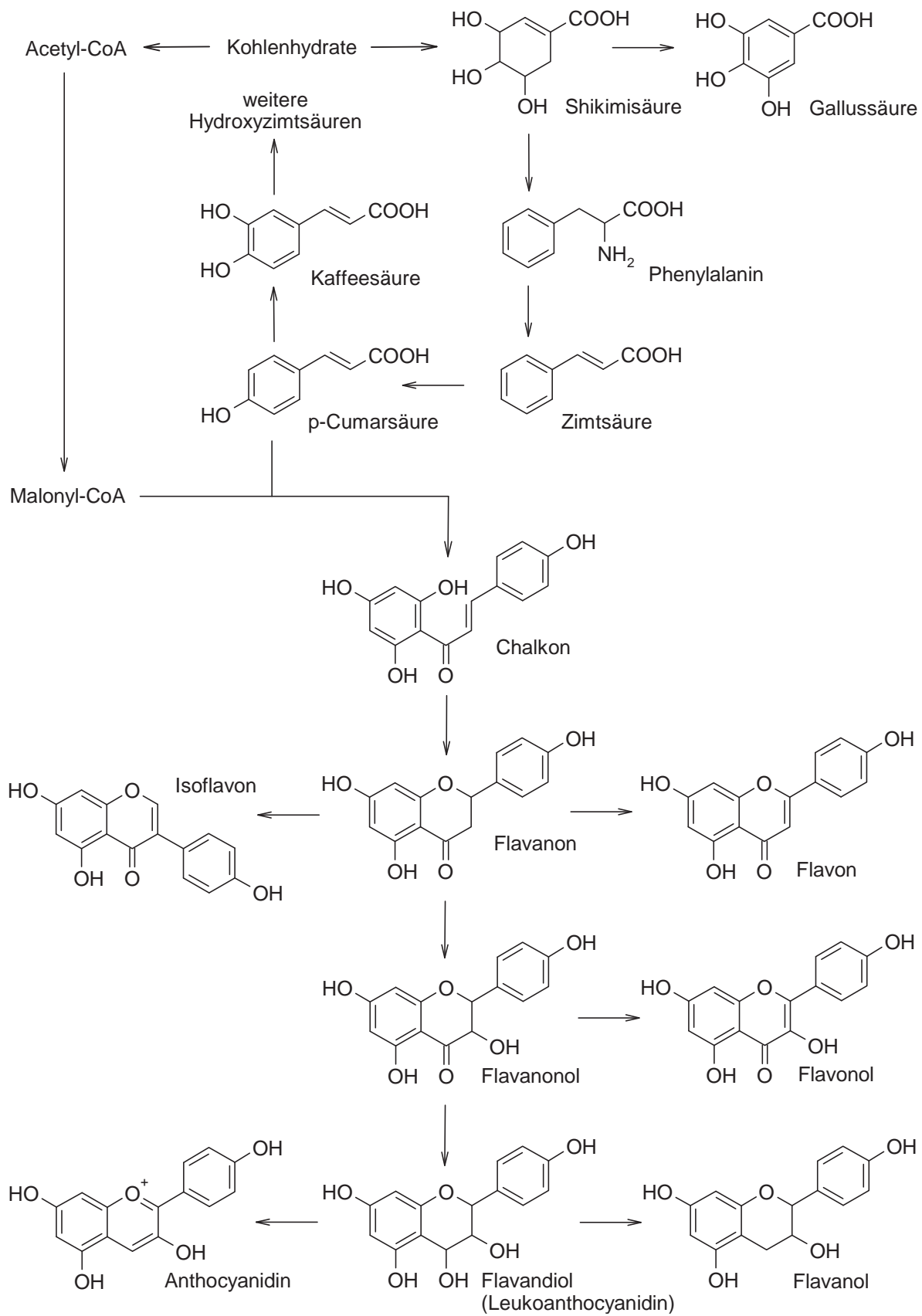


Abbildung 2.2: Biosynthese phenolischer Verbindungen (Engelhardt und Galensa 1997).



läufer 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'-Tetrahydrochalcon reagiert. Das über eine Chalcon/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 Flavanolreduktasen 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).

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 Hydroxy-

benzoesäuren (Abbildung 2.3a) und Hydroxyzimtsäuren (Abbildung 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 hydrolyisierbaren Tanninen gebildet. Hierbei spielt vor allem der Abbau der Gallussäureester der Flavan-3-ole eine Rolle (siehe Kapitel 2.1.4).

	Struktur	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Name
a) Hydroxybenzoesäuren		H	H	OH	H	H	<i>p</i> -Hydroxybenzoesäure
		H	OH	OH	H	H	Protocatechusäure
		H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	H	Vanillinsäure
		H	OH	OH	OH	H	Gallussäure
		H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	OH	H	H	Ferulasäure
		H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	H	Sinapinsäure

Abbildung 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 (Abbildung 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 C<sub>6</sub>-Atoms eines Glucosemoleküls kommen die *p*-Cumar- und die Kaffeesäure zudem bei acylierten Anthocyanoglucosiden vor (siehe Kapitel 2.1.4).

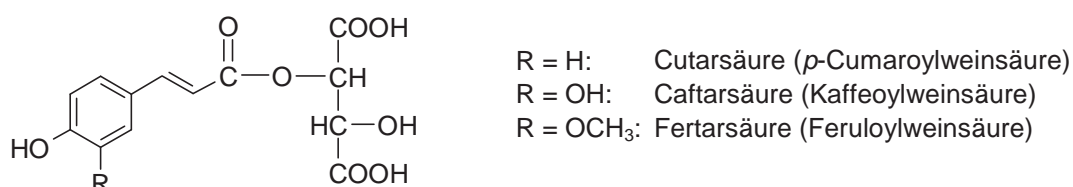


Abbildung 2.4: Weinsäureester der Hydroxyzimtsäuren (Heim et al. 2002; Ribereau-Gayon et al. 2006b; Parker et al. 2007).

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 oenologischer 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 (Barriquelagerung, 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 Weinreifung 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 Hydroxycimtsäuren 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 (Abbildung 2.5). Das Ethyl- und das Vinylphenol gehören zu den klassischen Weinfehlern, 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 Weinfehlern 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.

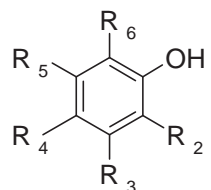
Struktur	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Name
	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Ethylphenol
	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	H	H	Vinylphenol
	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	Ethylguajakol
	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	Vinylguajakol

Abbildung 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 Elsdon 1958). Aus den Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin entstehen durch Desaminierung und Decarboxylierung Phenylethanol und Tyrosol (Abbildung 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).

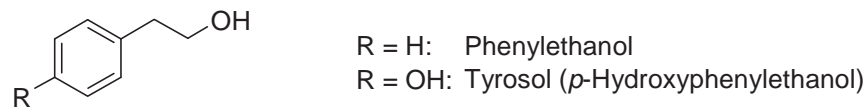


Abbildung 2.6: Phenolische Alkohole in Wein (Ribereau-Gayon et al. 2006b).

Die wichtigsten Vertreter der Stoffgruppe der Stilbene (Abbildung 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).

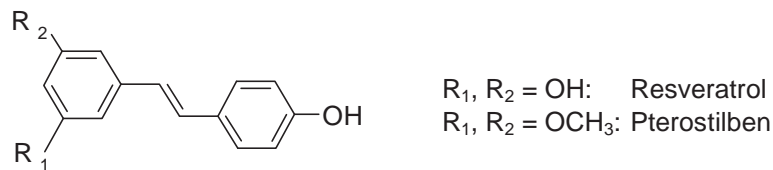


Abbildung 2.7: Stilbene in Wein (Corder et al. 2006).

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 (Abbildung 2.8a). Ein an Position 2 gebundenes Sauerstoffatom führt zu einem erneuten Ringchluss; der Heterozyklus, der unmittelbar am A-Ring kondensiert ist, wird als C-Ring bezeichnet (Abbildung 2.8b).

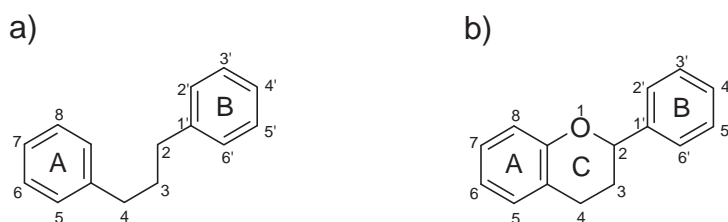


Abbildung 2.8: Ringstruktur der Flavonoide. a) Grundstruktur. b) Heterozyklus mit Sauerstoffatom (Heim et al. 2002).

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).

Tabelle 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 <sup>a</sup>	Pos. 1-2 ungesättigt; Pos. 3-4 ungesättigt; Pos. 3 hydroxyliert	Cyanidin, Delphinidin, Malvidin, Päonidin, Petunidin	rot

<sup>a</sup> Anthocyanidine sind die Aglycone der Anthocyane; die Strukturmerkmale und sensorischen Eigenschaften sind für das Flavyliumkation 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 Anthocyanengehalte von Jungweinen größeren Schwankungen. So werden beispielsweise in Abhängigkeit der Rebsorte Konzentrationen von rund 100 mg/L bei Spätburgunder Jungweinen und Anthocyanengehalte zwischen 1000 und 1500 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 5200 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).

#### 2.1.4.1 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  $\beta$ -glycosidisch gebundenes Glucosemolekül enthalten (Abbildung 2.9a). Das Vorliegen von Anthocyan-3,5-*O*-Diglucosiden (Abbildung 2.9b) ist indessen ein Indiz für *Vitis riparia* oder *Vitis rupestris* (Würdig und Woller 1989).

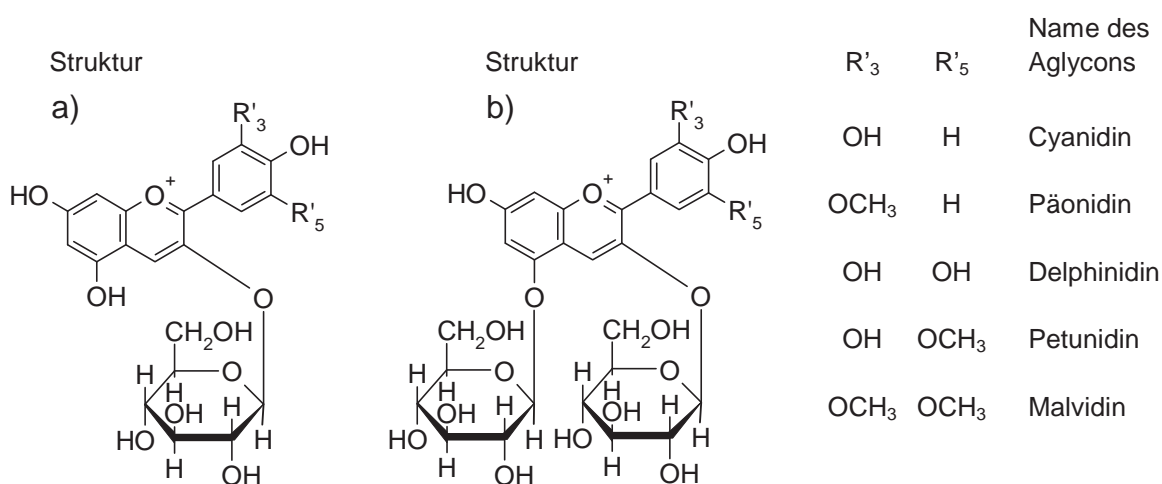


Abbildung 2.9: Anthocyane in Wein. a) 3-*O*-Monoglucoside. b) 3,5-*O*-Diglucoside (Ribeau-Gayon et al. 2006b).



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 C<sub>6</sub>-Atoms der Glucose verestert ist, spricht man von einem 3-*O*-Acetylglucosid (Abbildung 2.10a), einem 3-*O*-*p*-Cumaroylglucosid (Abbildung 2.10b) oder einem 3-*O*-Kaffeoylglucosid (Abbildung 2.10c).

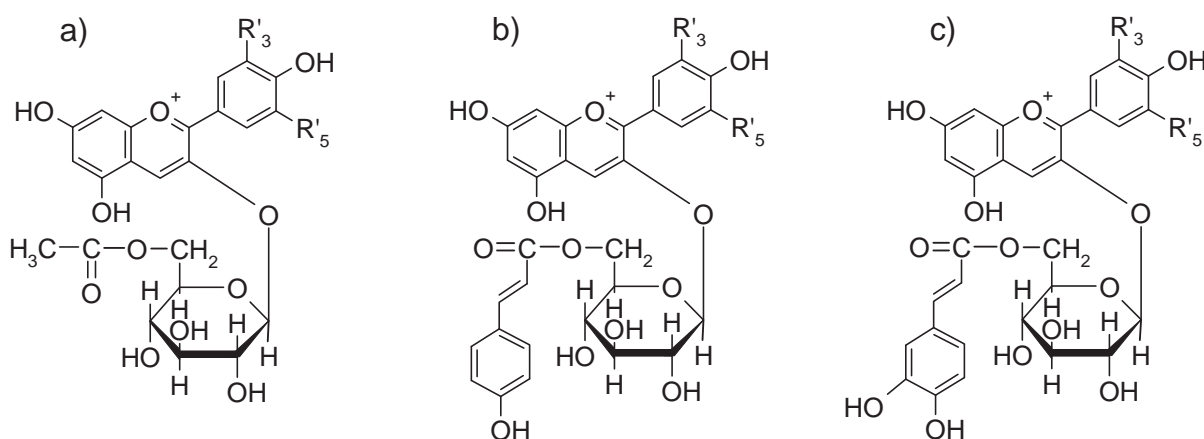


Abbildung 2.10: Acylierte Anthocyanoglucoside in Wein (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'<sub>3</sub> und R'<sub>5</sub> siehe Abbildung 2.9). a) Acetylglucosid. b) *p*-Cumaroylglucosid. c) Kaffeoylglucosid. (Ribereau-Gayon et al. 2006b).

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 (Abbildung 2.11). Neben fünf 3-*O*-Glucosiden, fünf 3-*O*-Acetylglucosiden und fünf 3-*O*-*p*-Cumaroylglucosiden fanden Wulf und Nagel (1978) das Kaffeoylglucosid des Malvidins mit einem Anteil von 0,1 % am Gesamtanthocyanengehalt. 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 Anthocyan-spektren 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 Reb-

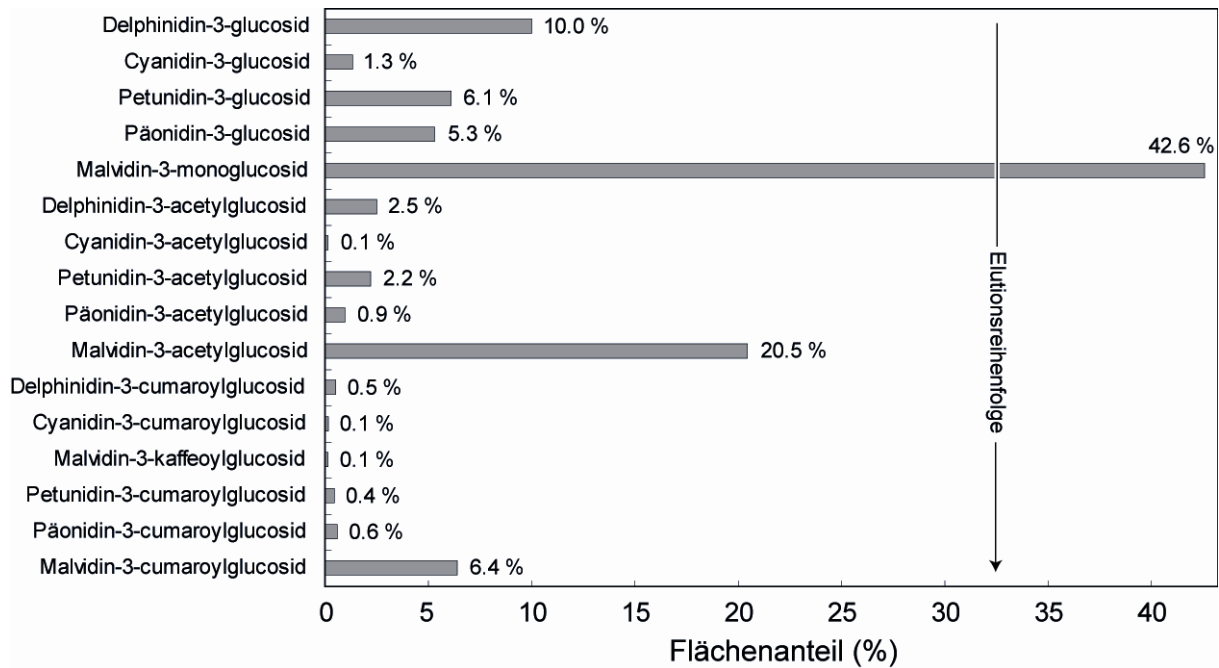


Abbildung 2.11: Anthocyanzusammensetzung eines Cabernet Sauvignons ermittelt aus den relativen Peakflächen bei 520 nm nach einer RP-HPLC Trennung (eigene Darstellung in Anlehnung an Wulf und Nagel 1978).

sorten 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 (Abbildung 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 Abbildung 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

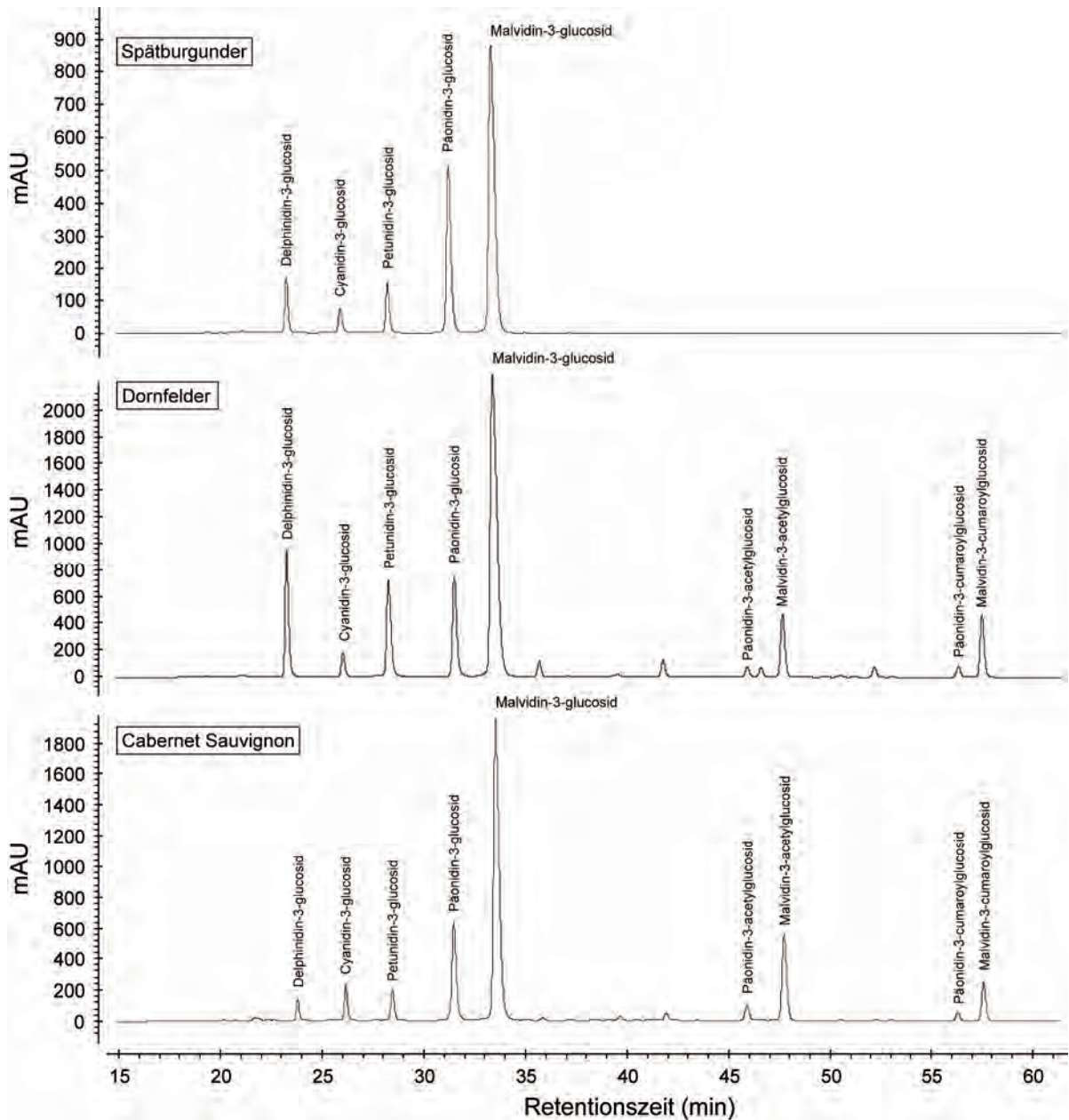


Abbildung 2.12: RP-HPLC Chromatogramme von Weinen unterschiedlicher Rebsorten nach der alkoholischen Gärung. Die Chromatogramme wurden mit einem DAD bei einer Wellenlänge von 520 nm aufgezeichnet.

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).

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 (Abbildung 2.13). Das rote Flavyliumkation ist unter stark sauren Bedingungen die dominierende Form unter den Anthocyanen. Mit steigendem pH-Wert wird das Flavyliumkation 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 Flavyliumkations abhängt, welche der drei Formen entsteht. Demnach entstehen aus Flavyliumkationen, denen Anthocyan-3-*O*-glucoside, wie sie im Rotwein vorkommen, zugrunde liegen, vorwiegend *s*<sub>2</sub>-substituierte Carbinolbasen, die wiederum mit den ringgeöffneten 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 Flavyliumkations vor (Ribereau-Gayon et al. 2006b). Mit 35-45 % stellt die farblose Carbinolbase den weitaus höheren Anteil unter den Gleichgewichtsstrukturen der Anthocyane dar (Abbildung 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 Flavyliumkations durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Anthocyan und dem Cofaktor, dessen Phenolring sich planar zu den Ringsystemen des Anthocyan anordnet (Boulton 2001). Im Unterschied dazu

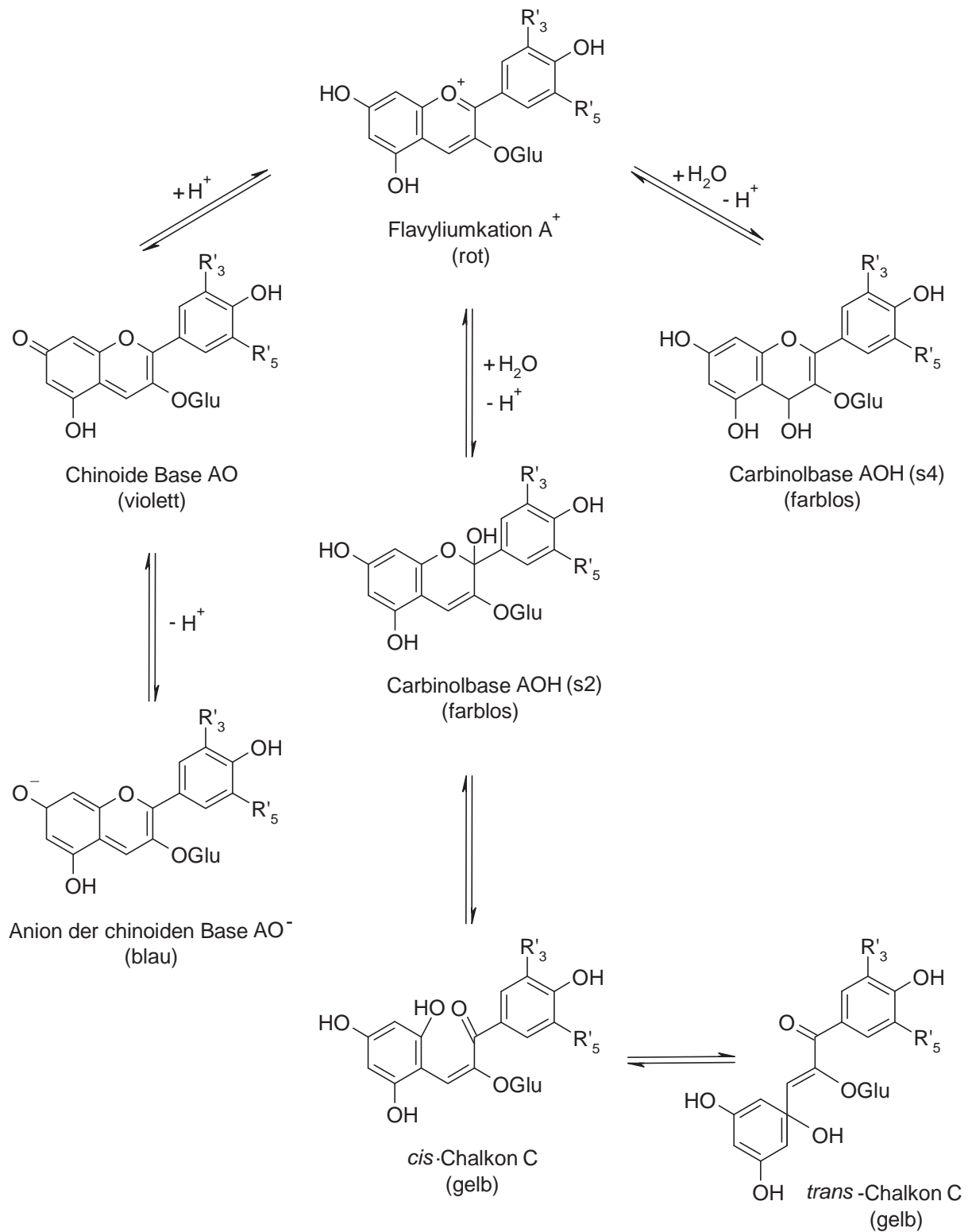


Abbildung 2.13: Intramolekulare Gleichgewichtsreaktionen von Anthocyanen (Zuordnung einzelner Anthocyane über  $R'_3$  und  $R'_5$  siehe Abbildung 2.9) (Mazza und Miniati 1993; Ribereau-Gayon et al. 2006b).

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 Flavyliumkation 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).

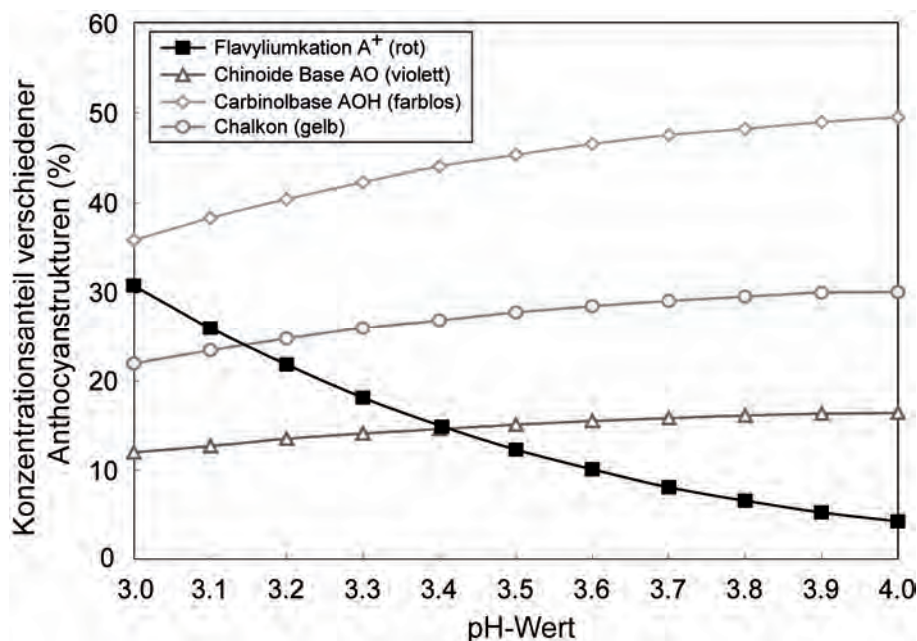


Abbildung 2.14: Anteil verschiedener Anthocyankonformationen am Gesamtanthocyangehalt in Abhängigkeit des pH-Wertes von Rotwein (eigene Darstellung in Anlehnung an Ribereau-Gayon et al. 2006b).

Im Unterschied zu den anderen Anthocyankonformationen stellt das Flavyliumkation ein Elektrophil dar, an das nukleophile Reaktionspartner wie beispielsweise Wasser oder negativ geladene Moleküle wie das Bisulfitanion leicht binden können. Durch eine intramolekulare Ladungverschiebung 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 (Abbildung 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).

## 2.1.4.2 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 (Abbildung 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 (Abbildung 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).

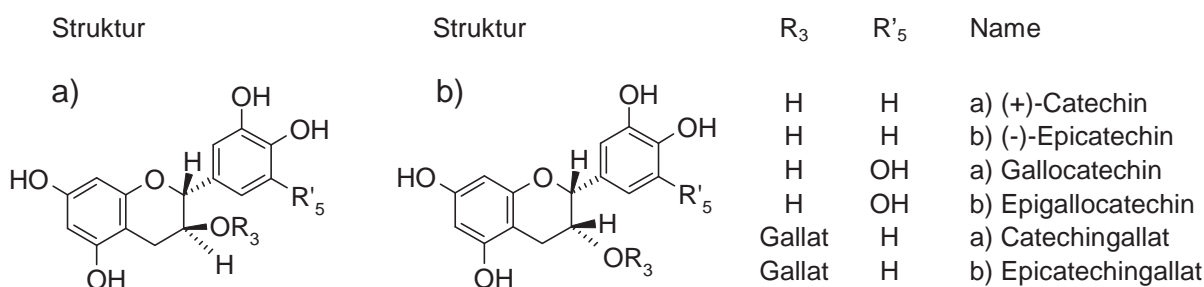


Abbildung 2.15: Flavan-3-ole in Wein. a) Catechin-Form. b) Epicatechin-Form (Heim et al. 2002; Ribereau-Gayon et al. 2006b).

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 Abbildung 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 B<sub>1</sub> bis B<sub>4</sub> (Abbildung 2.16a), die 4→6-Procyanidine als Typen B<sub>5</sub> bis B<sub>8</sub> bezeichnet (Abbildung 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



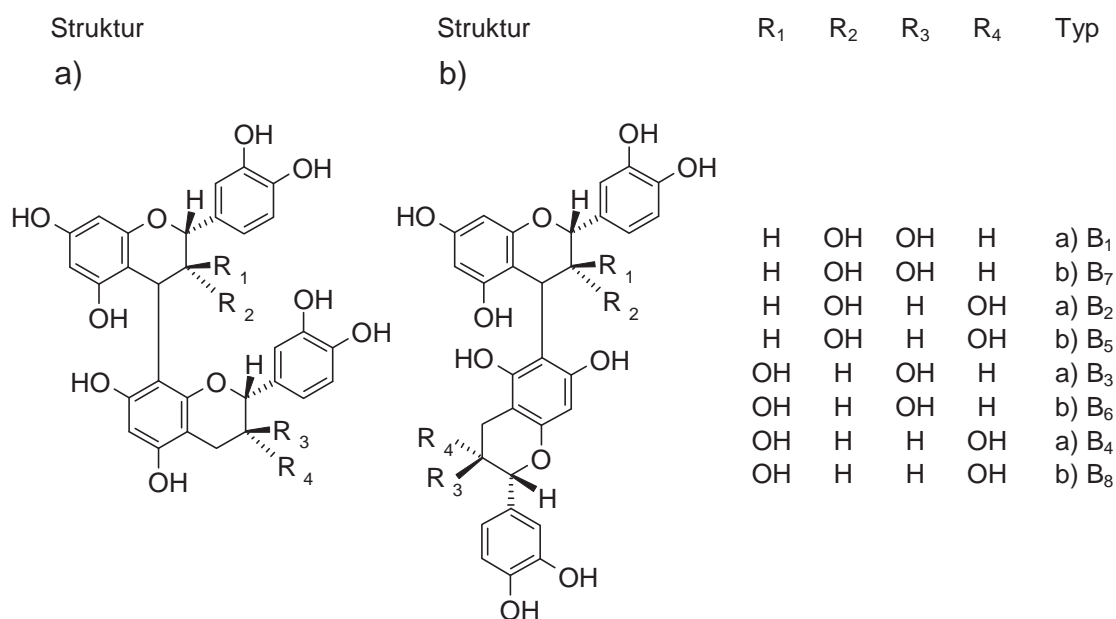


Abbildung 2.16: Typ B Procyanidine in Wein. a) Typen B<sub>1</sub> bis B<sub>4</sub>. b) Typen B<sub>5</sub> bis B<sub>8</sub> (Ribereau-Gayon et al. 2006b).

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).

Ogleich 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. Ogleich 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 3500 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 3500 Da (entspricht 12 und mehr Flavan-3-oleinheiten) wegen der sterischen Hinderung nur noch eingeschränkt mit Proteinen aggregieren (Ribereau-Gayon et al. 2006b).

### 2.1.4.3 Flavanonole und Flavonole

Flavanonole, deren einziger in Rotwein nachgewiesener Vertreter Taxifolin ist (Abbildung 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 (Abbildung 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).

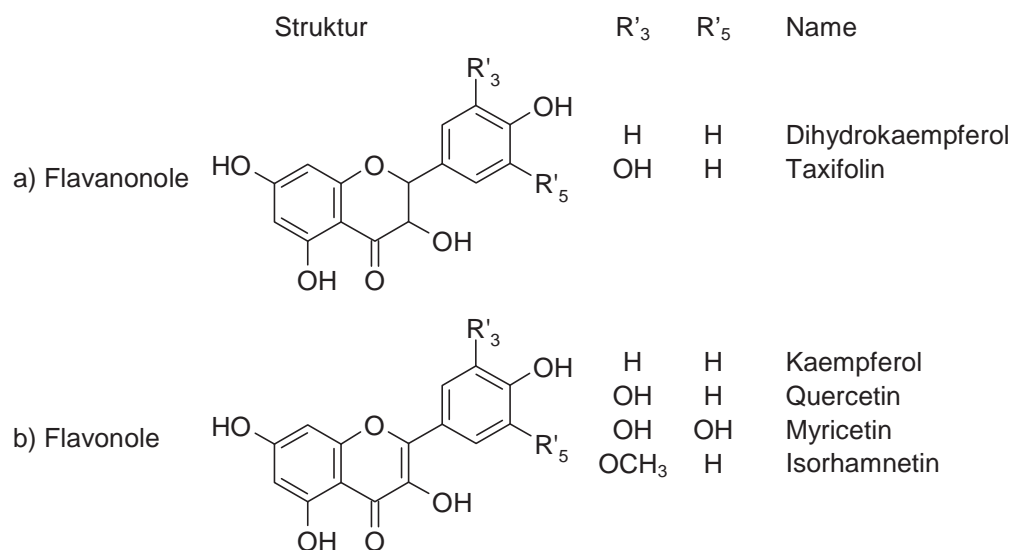


Abbildung 2.17: Flavanonole und Flavonole in Wein (Heim et al. 2002; Ribereau-Gayon et al. 2006b; Parker et al. 2007).

## 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 1000-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 O<sub>2</sub>/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 Verarbeitungs-

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

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

<sup>a</sup> aus Ribereau-Gayon et al. (2006b).

<sup>b</sup> aus Castellari et al. (2004).

<sup>c</sup> aus Weik (2008).

schritten 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 (CO<sub>2</sub>, 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).

### 2.2.1.1 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 Weinhaltstoffen resultieren Weine, die sich durch eine lagerstabile Farbe auszeichnen (Müller-Späth 1977). Die bei einer Mostoxidation aufgenommenen Sauerstoffmengen liegen zwischen 30 und 60 mg O<sub>2</sub>/L, wobei pro Minute bis zu 2 mg O<sub>2</sub>/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 for-

cierte 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 (Abbildung 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).

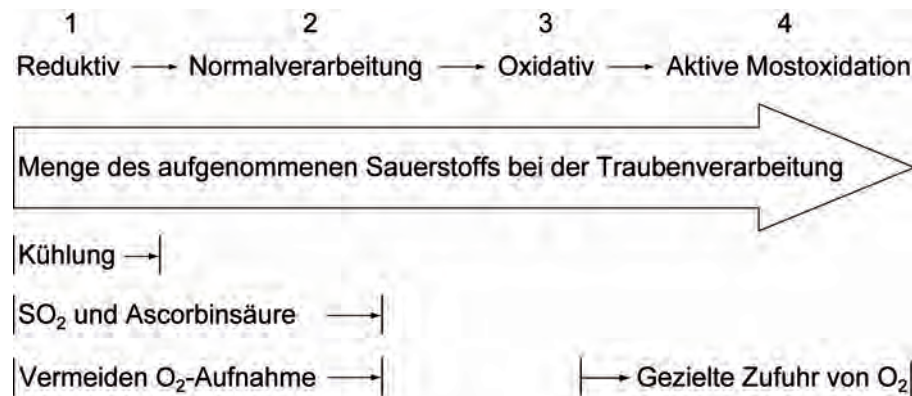


Abbildung 2.18: Strategien zur Steuerung der Sauerstoffaufnahme bei der Traubenverarbeitung (eigene Darstellung in Anlehnung an Schneider 2005).

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 SO<sub>2</sub> 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).

### 2.2.1.2 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 CO<sub>2</sub> 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).

### 2.2.1.3 Weißweinbereitung

Boulton et al. (1996) berichten, dass Jungweine aus weißen Trauben bereits ab zehn oder weniger Sättigungsvorgängen (60 bis 80 mg O<sub>2</sub>/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 Stoffwechselforgänge der Hefen dazu, dass das Redoxpotential der Weine seinen tiefsten Punkt erreicht (Abbildung 2.19).

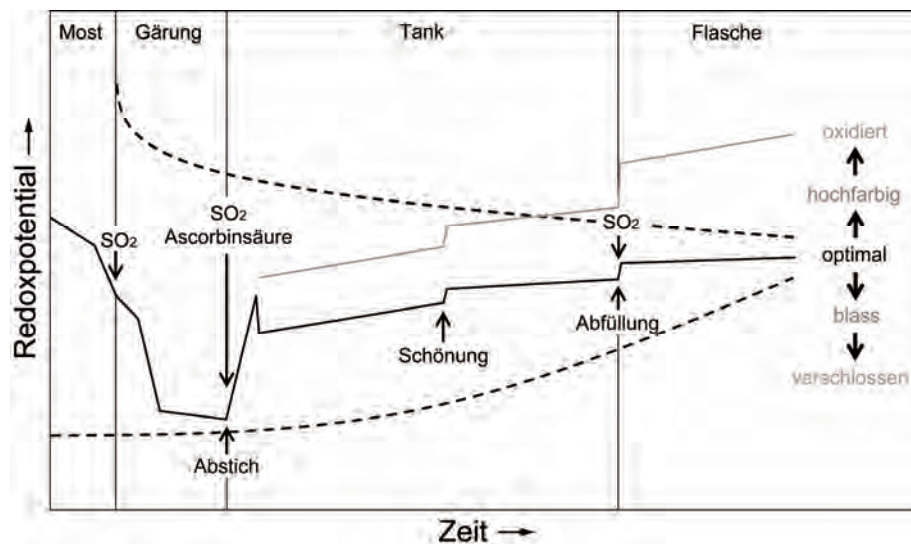


Abbildung 2.19: Schematischer Verlauf des Redoxpotentials während einer reduktiv geführten (schwarze Linie) und einer unkontrollierten (graue Linie) Weißweinproduktion. Die gestrichelten Linien zeigen die Grenzen des sensorischen Optimums (eigene Darstellung in Anlehnung an Troost 1988; Ribereau-Gayon 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).

#### 2.2.1.4 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 O<sub>2</sub>/L/Jahr über den Zeitraum der Weinbereitung (Ribereau-Gayon et al. 2006b), führt Singleton (1987) an, dass der Sauerstoffbedarf tanninbetonter, farbsterker 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 O<sub>2</sub>/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 O<sub>2</sub>/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 (Abbildung 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.

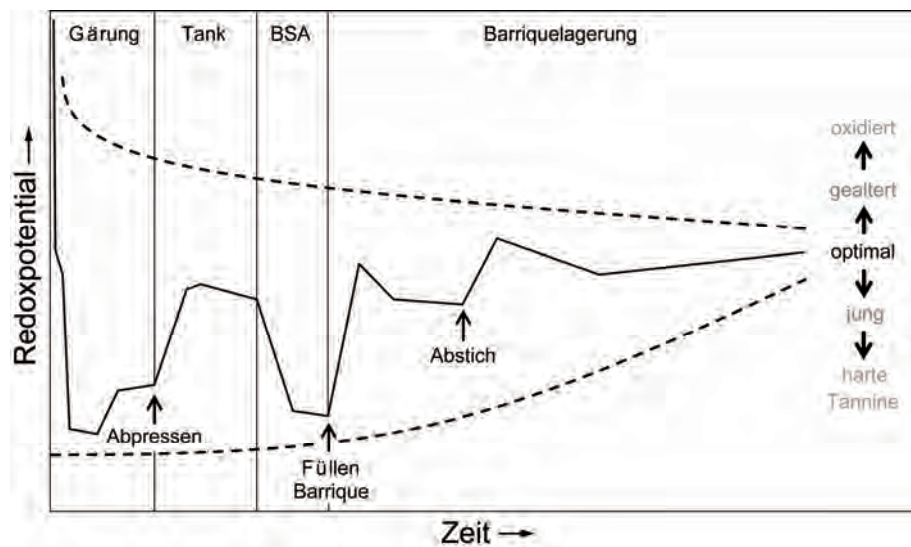


Abbildung 2.20: Schematischer Verlauf des Redoxpotentials während der Rotweinproduktion. Die gestrichelten Linien zeigen die Grenzen des sensorischen Optimum (eigene Darstellung in Anlehnung an Troost 1988; Ribereau-Gayon et al. 2006b).

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 Abbildung 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.

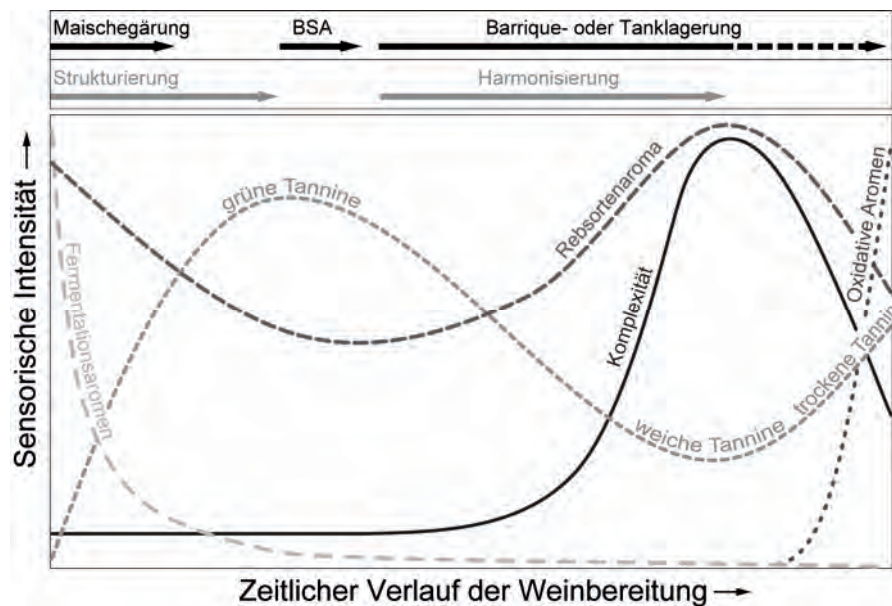


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der sensorischen Entwicklung eines Rotweins im Verlauf der Weinbereitung (eigene Darstellung in Anlehnung an Lemaire 1995).

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 unbekanntes, optimalen Zeitpunkts sehr schwierig ist, stellt sich die Frage nach einem geeigneten Indikator, um den Endpunkt einer Weinreifung unter Sauerstoffeinfluss präzise und robust feststellen zu können (Dykes 2007).

### 2.2.1.5 *Barriquelagerung 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 O<sub>2</sub>/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 O<sub>2</sub>/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).

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

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

<sup>a</sup> aus Ribereau-Gayon et al. (2006b).

<sup>b</sup> 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 CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-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).

#### 2.2.2.1 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 Abbildung 2.22 zeigt, ist die Löslichkeit von reinem Sauerstoff in Wasser bei 20 °C rund fünfmal größer als von Luft-Sauerstoff (Singleton 1987).

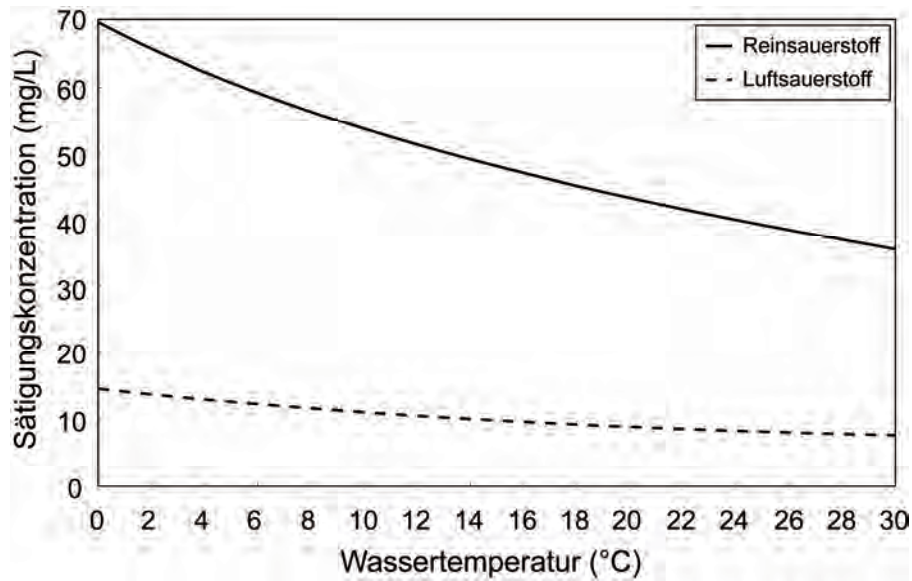


Abbildung 2.22: Sättigungskonzentrationen von Rein- und Luftsauerstoff als Funktion der Temperatur bei einem Sauerstoffpartialdruck der Luft von 212 hPa und einer Salinität von 0,05 % (Binder 1999).

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).

#### 2.2.2.2 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  $\pi^*2p$  Orbitalen (Abbildung 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  $\pi^*2p$  Orbitals entspricht. Die erhöhte Reaktivität des Singulett-Sauerstoffs ist

durch einen Elektronentransfer im äußeren  $\pi^*2p$  Orbital zu erklären, der zustande kommt, indem die Elektronen vorübergehend in separaten Orbitalen einen antiparallelen Spin annehmen (Singulett-sauerstoff angeregter Zustand; Abbildung 2.23b) und dann rasch ein gemeinsames Orbital bilden (Singulett-sauerstoff Grundzustand; Abbildung 2.23c). Der intramolekulare Elektronentransfer kann durch phototrophe Verbindungen wie Chlorophyll (Mukhopadhyay und Das 1994), durch chemische Thermolyse von Endoperoxiden (Saito et al. 1883) oder durch Wasserstoffperoxid initiiert werden (Huie und Neta 1999).

	$\sigma 1s$	$\sigma 1^*s$	$\sigma 2s$	$\sigma^*2s$	$\sigma 2p$	$\pi 2p$	$\pi^*2p$	Zustandsform
e)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	Peroxid $O_2^{2-}$
d)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow\downarrow$	Superoxid $O_2^{\cdot -}$
c)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow\downarrow$	Singulett Grundzustand $O_2$
b)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	Singulett angeregter Zustand $O_2$
a)	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	Triplet Grundzustand $O_2$

Abbildung 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 (Abbildung 2.23d, Abbildung 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  $\pi^*2p$  Molekülorbitalen auf (Abbildung 2.23d). Der Transfer eines weiteren Elektrons führt zum Peroxid, bei dem beide antibindenden  $\pi^*2p$  Molekülorbitale mit jeweils zwei Elektronen in paralleler Spinausrichtung besetzt sind (Abbildung 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 (Abbildung 2.24).

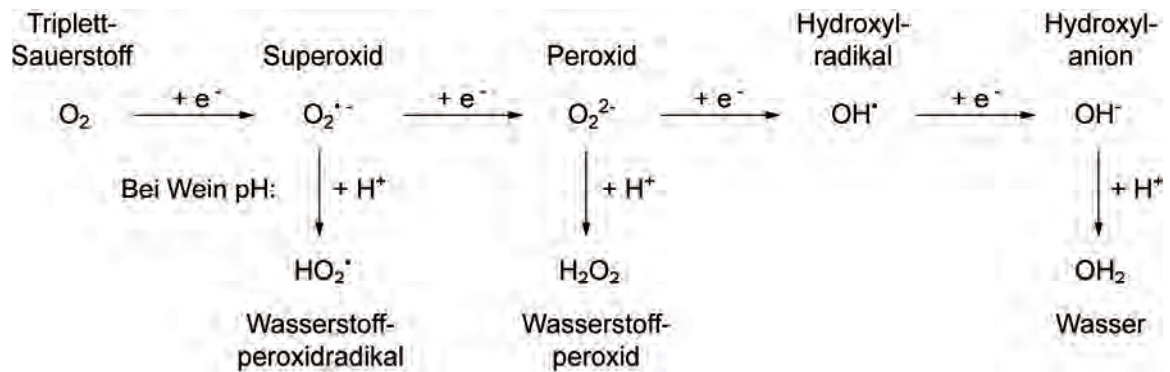


Abbildung 2.24: Radikalbildung des Sauerstoffs (Waterhouse und Laurie 2006).

### 2.2.2.3 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  $\alpha$ -Hydroxysäuren ein Elektron zu entreißen um selbst zum Wasser weiterzureagieren. Das bei der Redoxreaktion entstandene  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Ketosäure (Fenton 1894).

Aufgrund des enormen Oxidationspotentials des Hydroxylradikals kommen für die Fenton-Reaktion grundsätzlich alle im Wein vorliegenden primären Alkohole und  $\alpha$ -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 (Abbildung 2.25).

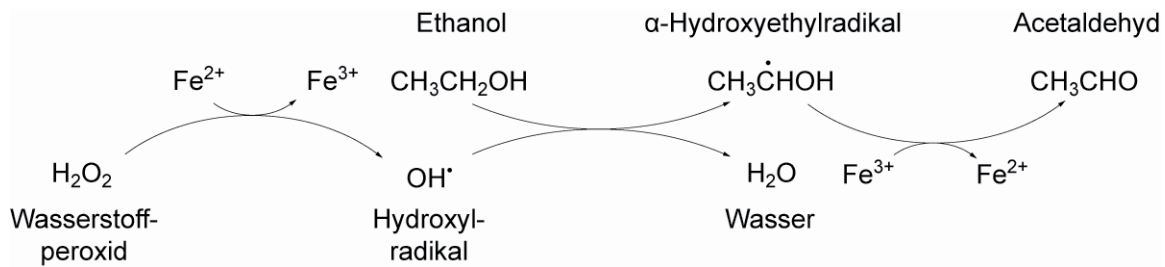


Abbildung 2.25: Die Fenton-Reaktion: Oxidation von Ethanol zum Acetaldehyd durch Wasserstoffperoxid (Danilewicz 2003).

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).

### 2.2.3.1 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  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  oxidiert die Ascorbinsäure selbst rasch zur Dehydroascorbinsäure, wobei die Endiolgruppe in eine 2,3-Dioxogruppe übergeht (Abbildung 2.26).

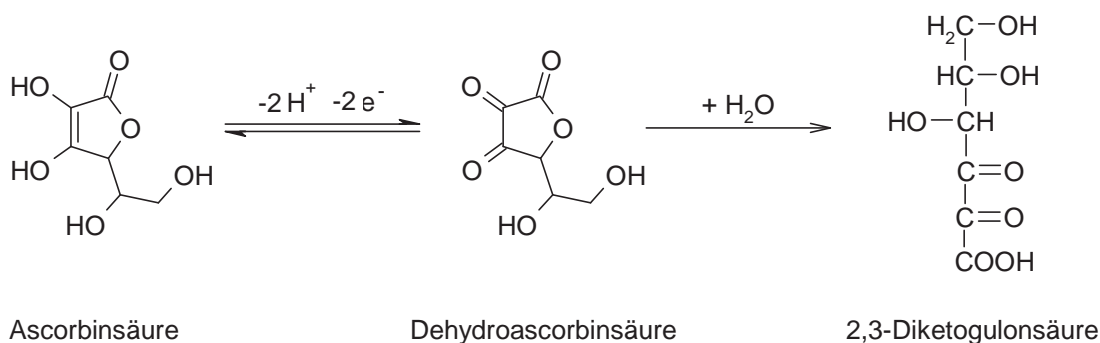


Abbildung 2.26: Oxidation von Ascorbinsäure zur Dehydroascorbinsäure und Hydratisierung der Dehydroascorbinsäure unter Entstehung der 2,3-Diketogulonsäure (Deutsch 1998).

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 Abbildung 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  $\text{SO}_2$  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.

#### 2.2.3.2 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  $\text{SO}_2$ /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 (Abbildung 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  $pK_{S2}$ -Wertes spielt der Anteil an Sulfitanionen im Wein keine Rolle (Abbildung 2.27a).

Sowohl das Bisulfitanion als auch das molekulare Schwefeldioxid sind gleichermaßen reduzierende Substanzen mit geringerem Redoxpotential als viele andere Weinhaltstoffe. 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  $\pi^*2p$  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 (Abbildung 2.27b).

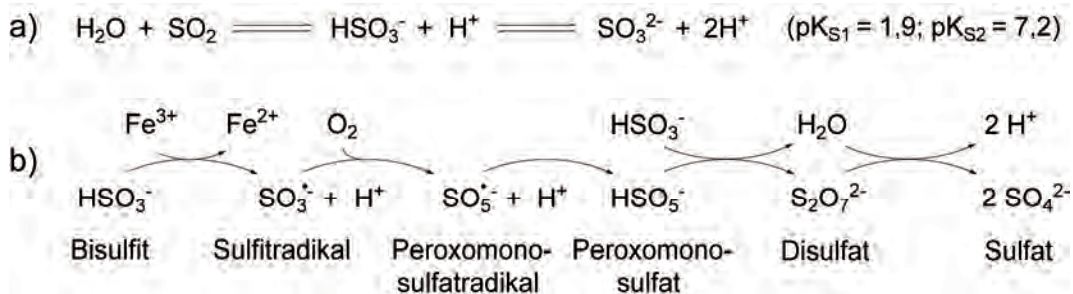


Abbildung 2.27: a) Dissoziation von Schwefeldioxid und b) Metall-katalysierte Autoxidation von Bisulfit (Danilewicz 2007).

Danilewicz et al. (2008) zeigten kürzlich anhand einer Modellweinstudie, dass die in Abbildung 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 Phenoloxidation 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 (Abbildung 2.28) über Peroxomonosulfit deutlich effektiver als die Bisulfitautoxidation über das Peroxomonosulfatradikal (Abbildung 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  $\alpha$ -Hydroxysäuren zu Aldehyden und  $\alpha$ -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 (Wildenradt 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.

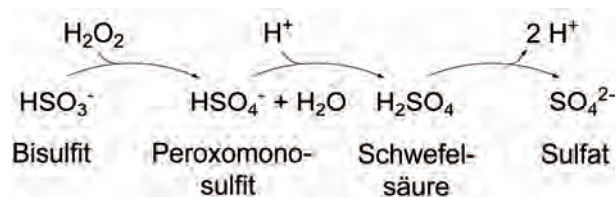


Abbildung 2.28: Oxidation von Bisulfit durch Wasserstoffperoxid (Halperin und Taube 1952)

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 (Abbildung 2.29). Die nukleophile Addition von Bisulfit an Position 2 oder 4 des C-Rings des Anthocyans führt zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im C-Ring und folglich zur Unterbrechung der geschlossenen  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung. Diese Störung im konjugierten Doppelbindungssystem führt zum Verlust der farbgebenden Eigenschaft des Anthocyans und folglich zur Bleichung von Rotweinen (Boulton et al. 1996).

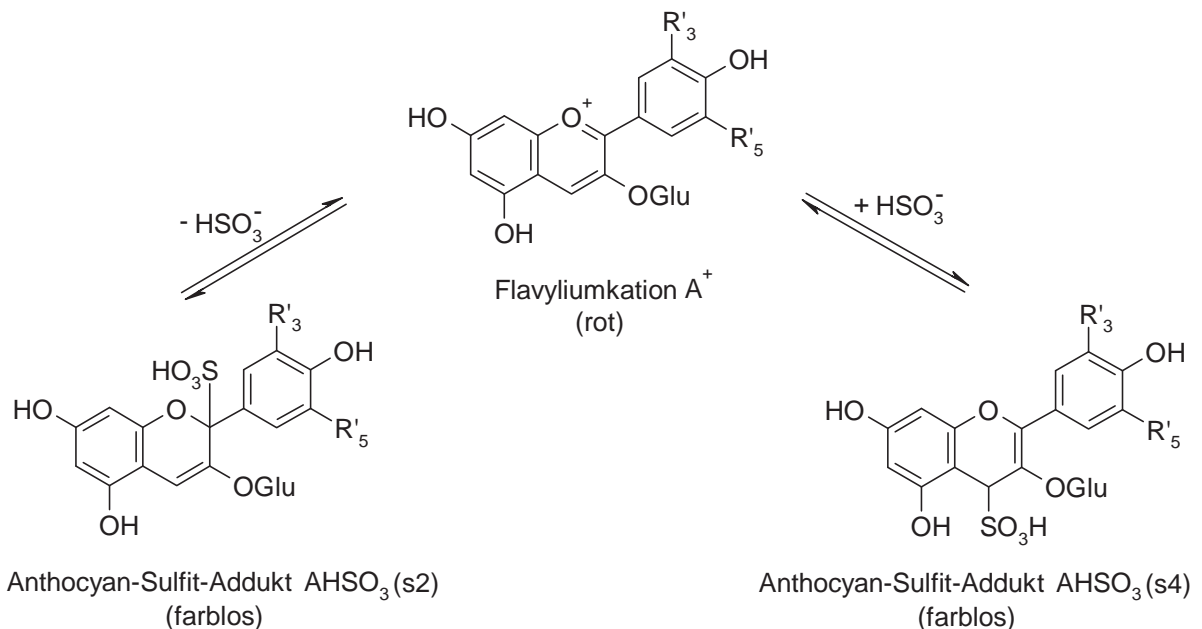


Abbildung 2.29: Bleichung von Anthocyanen in Anwesenheit von Schwefeldioxid (Zuordnung einzelner Anthocyane über  $R'_3$  und  $R'_5$  siehe Abbildung 2.9) (Mazza und Miniati 1993; Ribereau-Gayon et al. 2006b).

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 Abbildung 2.30 dargestellte Konzentrationsanteil von Flavyliumkationen zeigt, ist die Entstehung von Anthocyan-Sulfit-Addukten bei niedrigeren pH-Werten deutlich stärker ausgeprägt. Diese Beobachtung kann

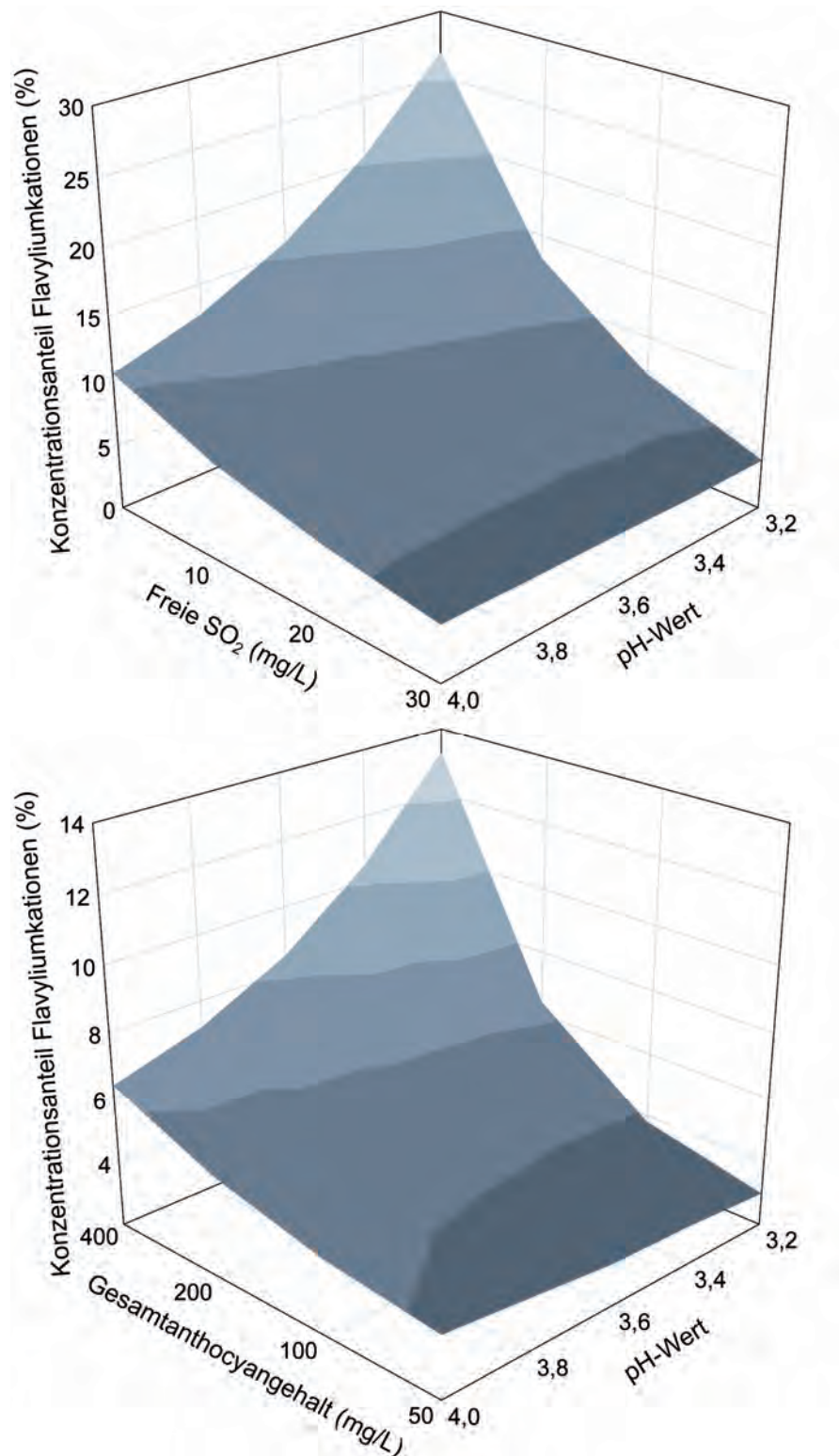


Abbildung 2.30: Bild oben: Einfluss des freien SO<sub>2</sub>-Gehalts auf den pH-Wert-abhängigen Konzentrationsanteil von Flavylumkationen bei einem Gesamtanthocyanengehalt von 100 mg/L in einem Modellwein; Bild unten: Einfluss des Gesamtanthocyanengehalts auf den pH-Wert-abhängigen Konzentrationsanteil von Flavylumkationen bei einem SO<sub>2</sub>-Gehalt von 30 mg/L (eigene Darstellung in Anlehnung an Ribereau-Gayon et al. 2006b).

auf die anteilmäßig hohe Konzentration an Flavyliumkationen bei niedrigen pH-Werten zurückgeführt werden (Abbildung 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).

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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Ketoglutarensäure, 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 Rotweibereitung 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 Weinreifung 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 Frischegewicht (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.

Obgleich 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 (Abbildung 2.31).

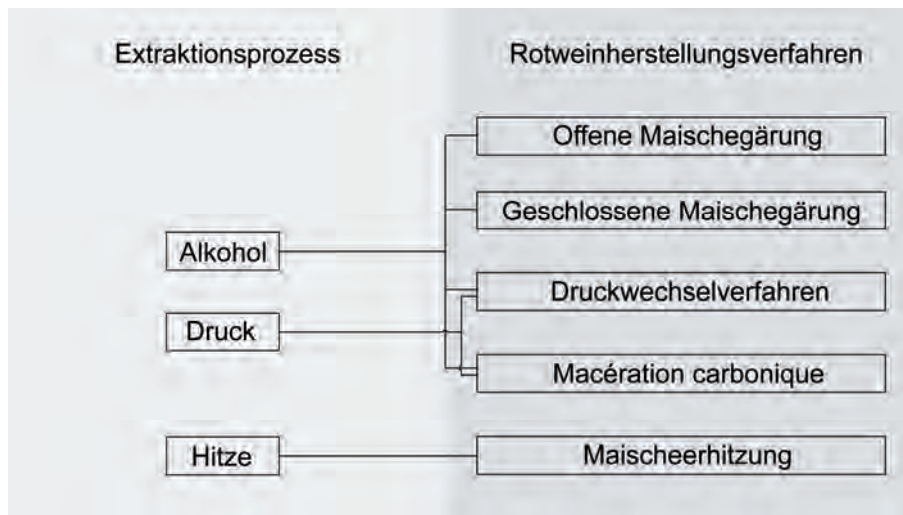


Abbildung 2.31: Klassifizierung der Rotweinherstellungsverfahren in Abhängigkeit des Extraktionsprozesses von wertgebenden Traubeninhaltsstoffen (eigene Darstellung in Anlehnung an Hamatschek 1997).

### 2.3.1.1 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. Mazerationsdauer, steigt dieser kontinuierlich an, wobei seine Zuwachsrate, sprich die Extraktionsgeschwindigkeit phenolischer Verbindungen, mit fortschreitender Zeit abnimmt (Abbildung 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

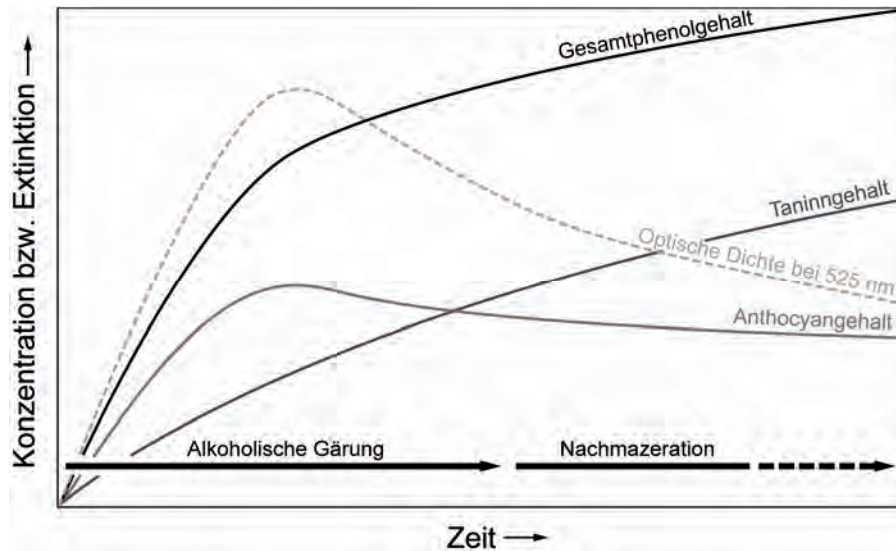


Abbildung 2.32: Entwicklung der Farbintensität und Gesamtphenole über die Mazerationszeit bei der Maischegärung (eigene Darstellung in Anlehnung an Ribereau-Gayon 1974; Ribereau-Gayon 1982; Van Balen 1984; Ribereau-Gayon und Glories 1986; Ribereau-Gayon et al. 2006a).

zeitgleich mit der Maximalkonzentration der Anthocyane auftritt. Die bereits in diesem frühen Stadium der Rotweibereitung 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 Anthocyanengehalt 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 Anthocyanokonformationen 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).

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<sub>2</sub> 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 flotierte 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 (Abbildung 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).

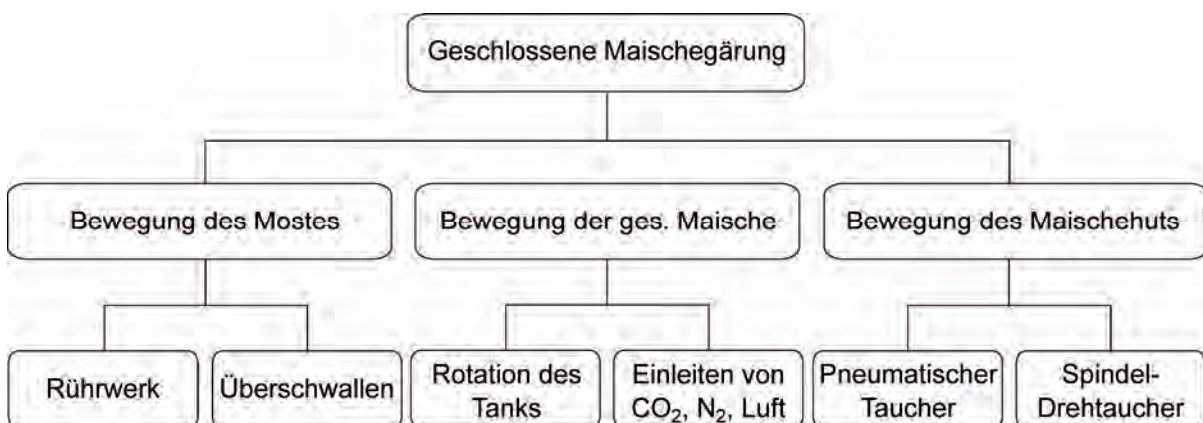


Abbildung 2.33: Automatisierte Verfahren zur Homogenisierung der Maische während der Maischegärung (eigene Darstellung in Anlehnung an Troost 1988; Ribereau-Gayon et al. 2006a).

## 2.3.1.2 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 Anthocyanengehalte gemessen. Ribereau-Gayon et al. (1976) untersuchten die Extraktionsausbeuten der Anthocyane bei Cabernet Sauvignon mit unterschiedlichen Erhitzungstemperaturen und einer Heißhaltezeit von jeweils zehn Minuten (Abbildung 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.

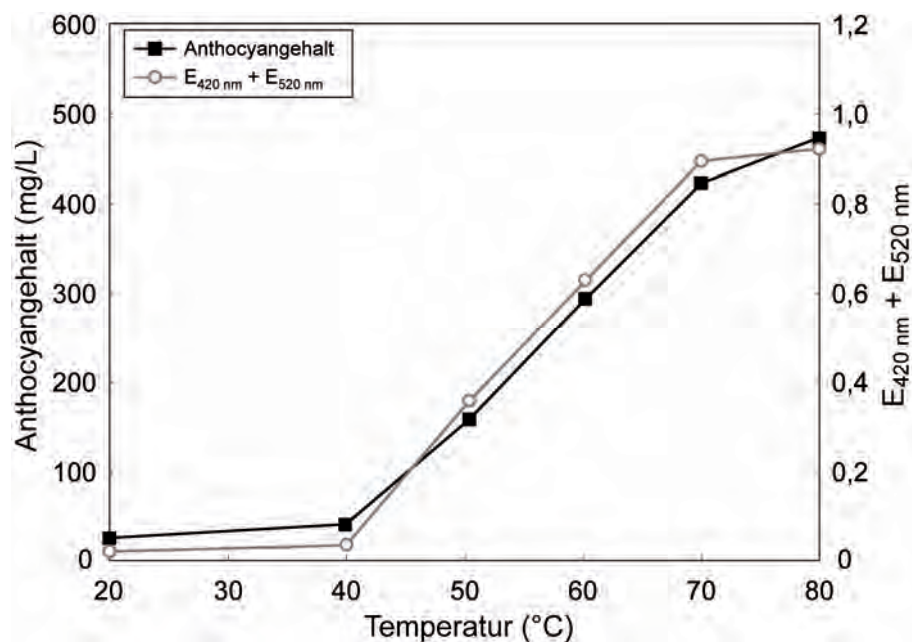


Abbildung 2.34: Einfluss der Erhitzungstemperatur auf die Anthocyanengehalte und Farbwerte eines Cabernet Sauvignon Mostes nach einer Maischeerhitzung mit einer Heißhaltezeit von zehn Minuten (Ribereau-Gayon et al. 1976).

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 verblassen. 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).

### 2.3.2.1 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 (Abbildung 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).

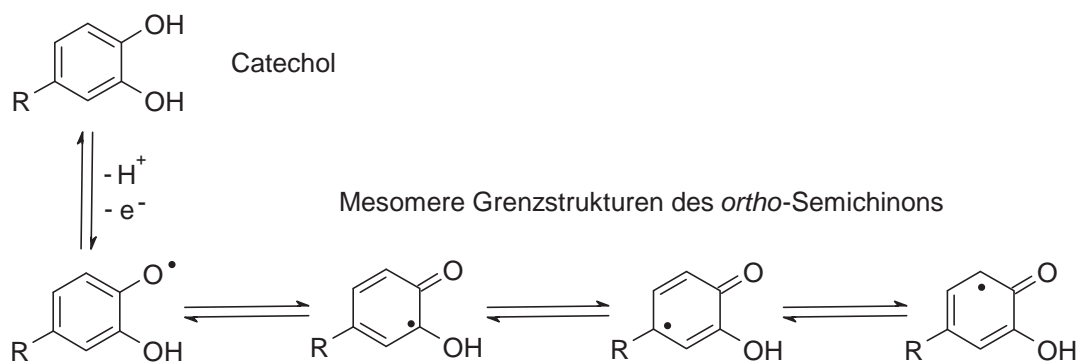


Abbildung 2.35: Mesomere Grenzstrukturen eines *ortho*-Semichinons (Danilewicz 2003).

Zu den in Wein vorkommenden Polyphenolen mit Catechol- oder Pyrogallolringen gehören die Gallussäure, die Kaffeesäure, die Caftarinsäure, Catechin, Epicatechin, Galocatechin, 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).

### 2.3.2.2 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 (Abbildung 2.36). Da die zweistufige Oxidation erst zur Bildung eines intermediären Semichinons und dann zum Chinon führt, müssen die sukzessiv abgegebenen Elektronen auf zwei  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen über-

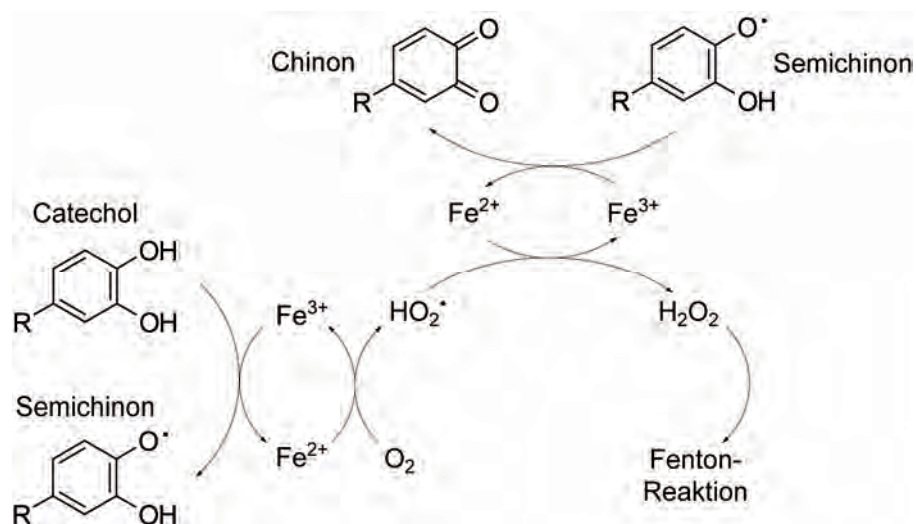


Abbildung 2.36: Oxidation von Catecholderivaten zu Chinonen durch Kopplung an  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxpaare und an die Radikalbildung des Sauerstoffs (eigene Darstellung in Anlehnung an Danilewicz 2003).



tragen werden, die infolge der Oxidation zu  $\text{Fe}^{2+}$  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).

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 Nucleophile, wie beispielsweise Thiole oder sekundäre Amine, binden (Abbildung 2.37). Auch elektronenreiche Resorcyl- oder Phloroglucinoylderivate können als Nucleophile einer Addition an Chinone unterliegen (Danilewicz 2003; Waterhouse und Laurie 2006).

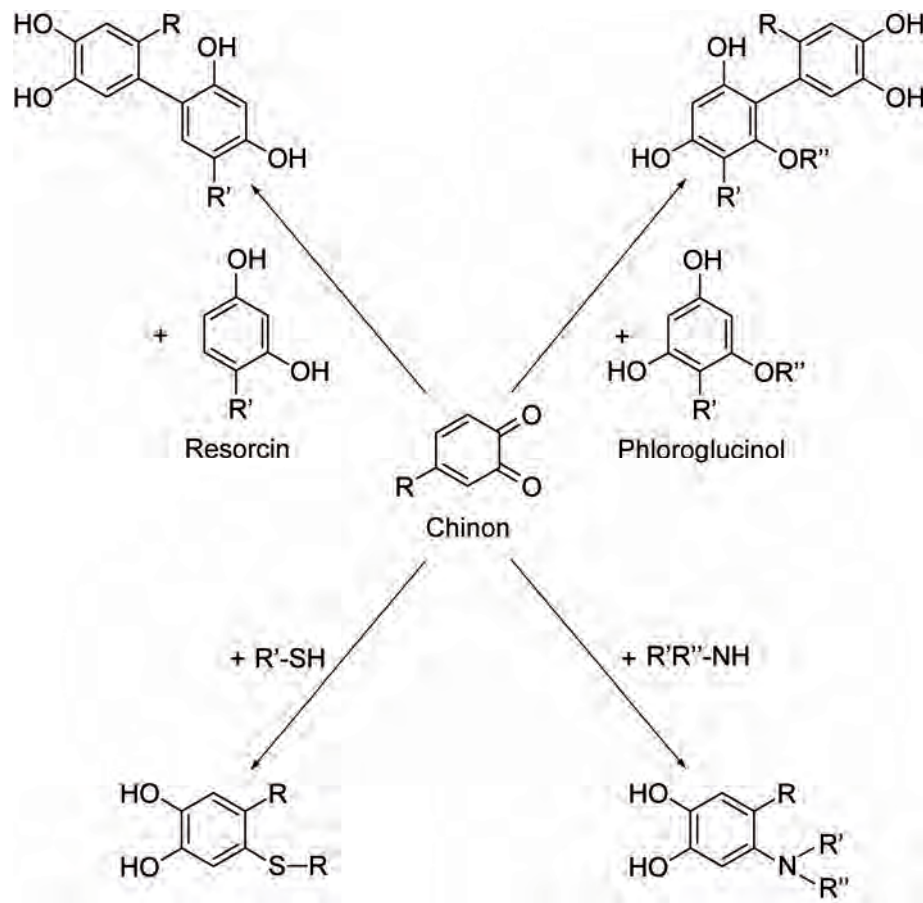


Abbildung 2.37: Michael-Addition von Nucleophilen an Chinone (eigene Darstellung in Anlehnung an Singleton 1987; Danilewicz 2003; Waterhouse und Laurie 2006).

Eine im Weißmost beschriebene Michael-Addition unter Beteiligung eines Chinon ist die Reaktion zwischen dem Caftar säure-Chinon und dem Glutathion. Singleton et al. (1985) bezeichnen die entstehende 2-S-Glutathionylcaftarsäure als *Grape Reaction Product* (GRP) und führten ihre Entstehung maßgeblich auf die traubeneigene Tyrosinase zurück, die unter oxidativen Bedingungen im Most die Caftarsäure 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 Caftarsäure-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 zum einen stärkere 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 delocalisieren können (Abbildung 2.35). Aufgrund der Existenz mesomerer Grenzstrukturen können durch Aryloxyradikalreaktionen zwischen zwei Semichinonen neben Peroxybindungen auch C-C-Bindungen und Etherbindungen entstehen (Abbildung 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).

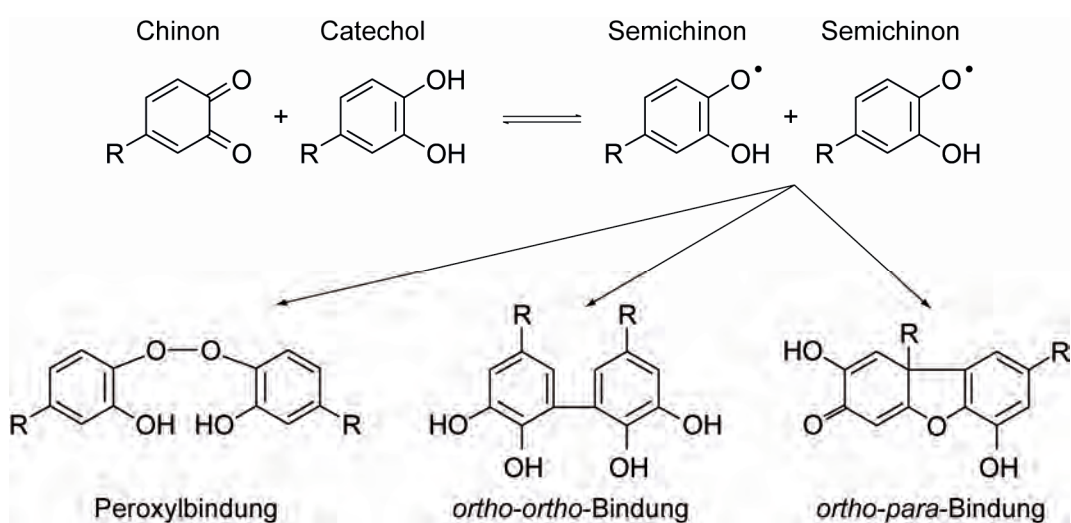


Abbildung 2.38: Aryloxyradikalreaktion zwischen zwei Semichinonen (eigene Darstellung in Anlehnung an Singleton 1987; Ribereau-Gayon et al. 2006b).

### 2.3.2.3 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 Schwefel-

dioxids 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 (Abbildung 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 (Abbildung 2.39b).

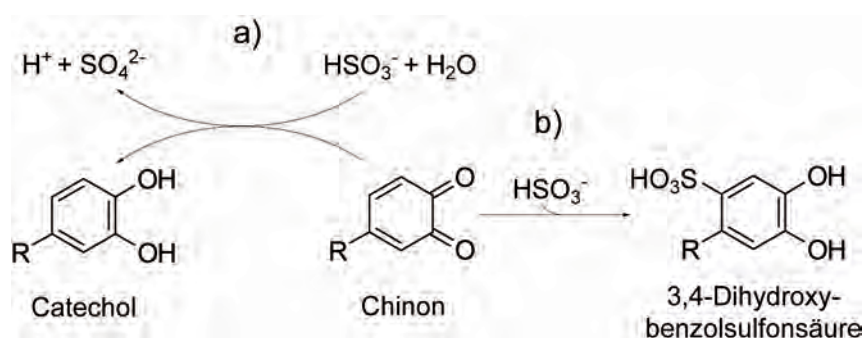


Abbildung 2.39: Regenerationsreaktionen eines Chinons. a) Reduktion zum Catecholderivat über die Oxidation von Bisulfit zum Sulfat. b) Michael-Addition von Bisulfit an das Chinon unter Entstehung eines 3,4-Dihydroxybenzolsulfonsäurederivats (Danilewicz 2007).

Bisulfit ist in der Lage, den ursprünglichen Status der reaktiv wirkenden Polyphenole wiederherzustellen, womit – neben der Reduktion von Wasserstoffperoxid – ein weiterer Aspekt seiner antioxidativen Eigenschaften gegeben ist. Danilewicz (2007) beschrieben 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 (Abbildung 2.27b). Das Sulfitradikal, das über die Reduktion von Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup> 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 (Abbildung

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 (Abbildung 2.36), dass bei der Sulfit/Sulfat-gekoppelten Catecholorxidation kein Wasserstoffperoxid entsteht. Danilewicz und Wallbridge (2010) gehen davon aus, dass in Anwesenheit von Bisulfit die Sulfitradikal-induzierte Oxidation von Catecholderivaten mit der klassischen Catecholorxidation 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 Schwefeldioxid dar.

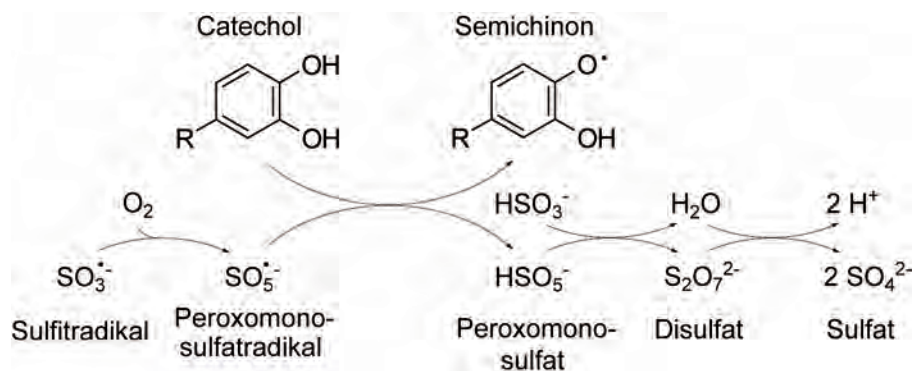


Abbildung 2.40: Oxidation eines Catechols zum Semichinon durch Kopplung an die Oxidation von Bisulfit (eigene Darstellung in Anlehnung an Danilewicz 2007).

### 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).

#### 2.3.3.1 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 (Abbildung 2.41). Da das Flavan-3-ol an den Positionen 6 und 8 negative Partiaalladungen aufweist und das Flavylumkation mit seiner positiven Ladung an Position 4 reagiert, können infolge der Additionsreaktion sowohl 4→6-Flavene als auch 4→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 farbmindernenden Bisulfit-Addition unterliegen (Ribereau-Gayon et al. 2006b).

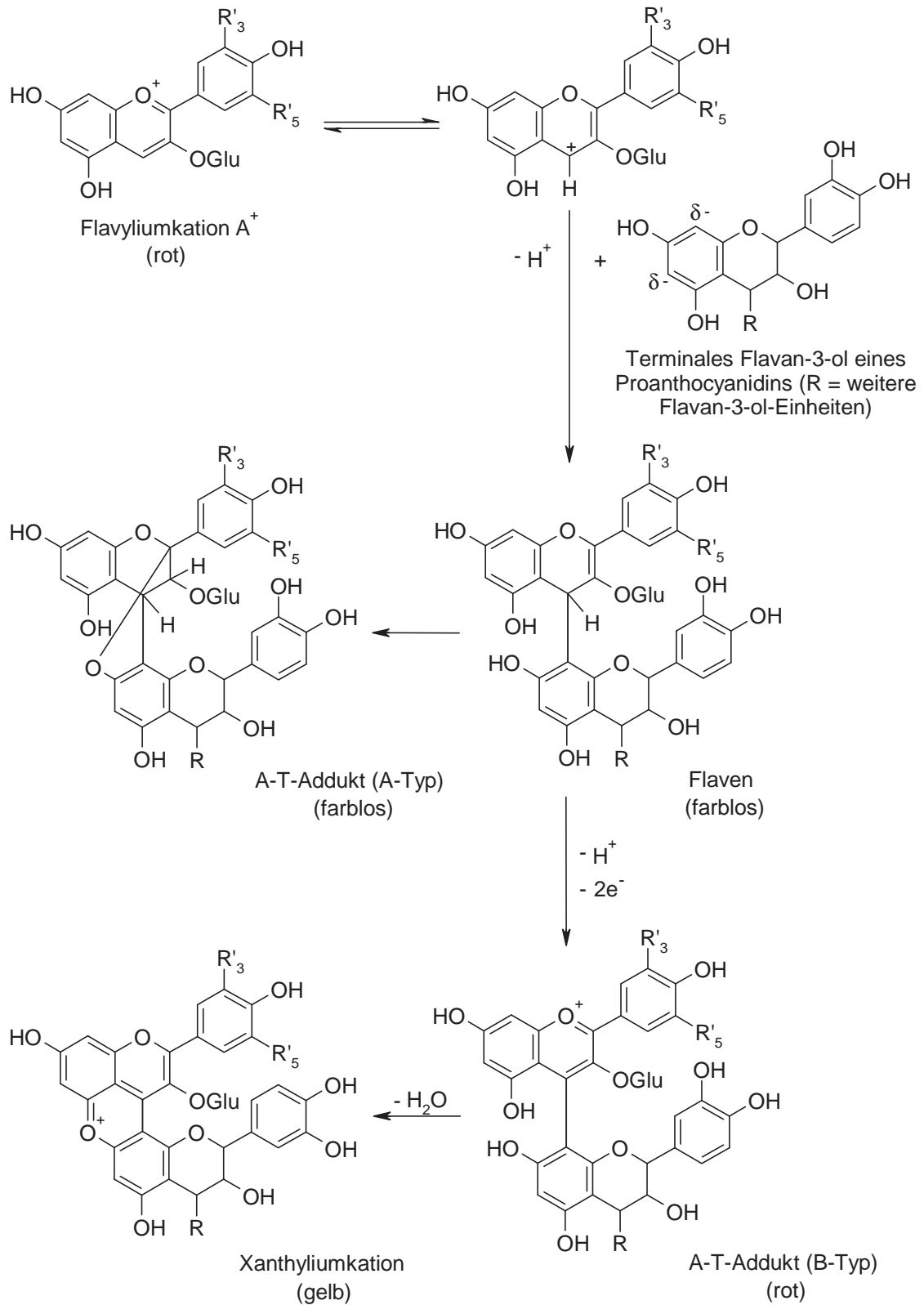


Abbildung 2.41: Entstehung direkt verbundener Anthocyan-Tannin-Polymere (A-T-Addukte) (Zuordnung einzelner Anthocyane über  $R'_3$  und  $R'_5$  siehe Abbildung 2.9) (Remy-Tanneau et al. 2003; Salas et al. 2003; Ribereau-Gayon et al. 2006b).

Umgekehrt zur Bildung von A-T-Addukten agiert bei der Entstehung von Tannin-Anthocyan-Polymeren (T-A-Addukte) das Proanthocyanidin als elektrophiles Carbokation (Abbildung 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 farbloses 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).

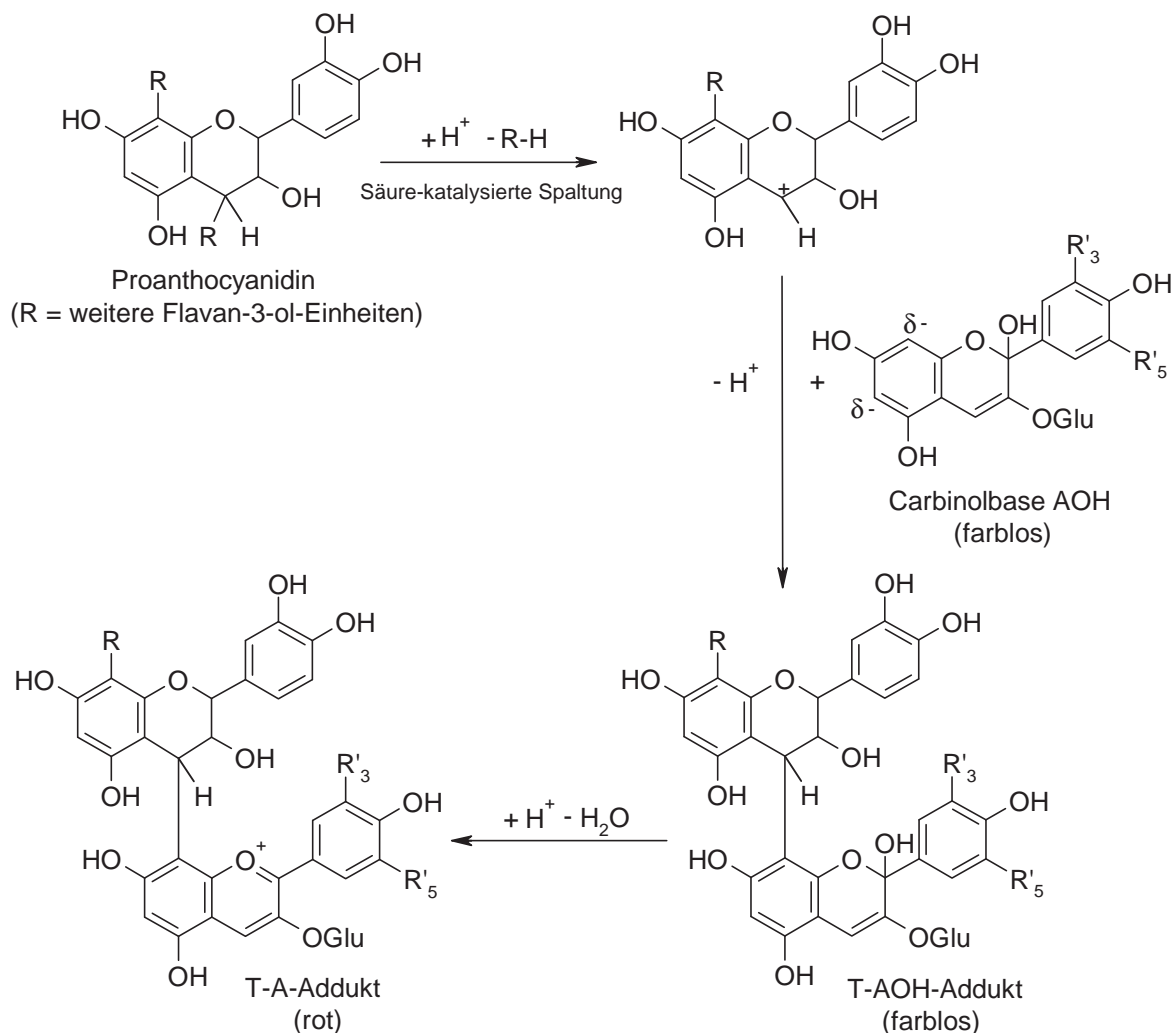


Abbildung 2.42: Entstehung direkt verbundener Tannin-Anthocyan-Polymere (T-A-Addukte) (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'<sub>3</sub> und R'<sub>5</sub> siehe Abbildung 2.9) (Salas et al. 2003; Ribereau-Gayon et al. 2006b)



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 Flavyliumkation 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 Flavyliumkation zu einem tiefroten Anthocyan-Addukt, das über die Interflavanbindung hinweg die jeweiligen Anthocyankonformationen beibehält (Abbildung 2.43). Ähnlich wie bei den A-T-Addukten des B Typs ist aufgrund der Blockade an Position 4 keine farbschwächende Bisulfit-Adition möglich (Salas et al. 2003).

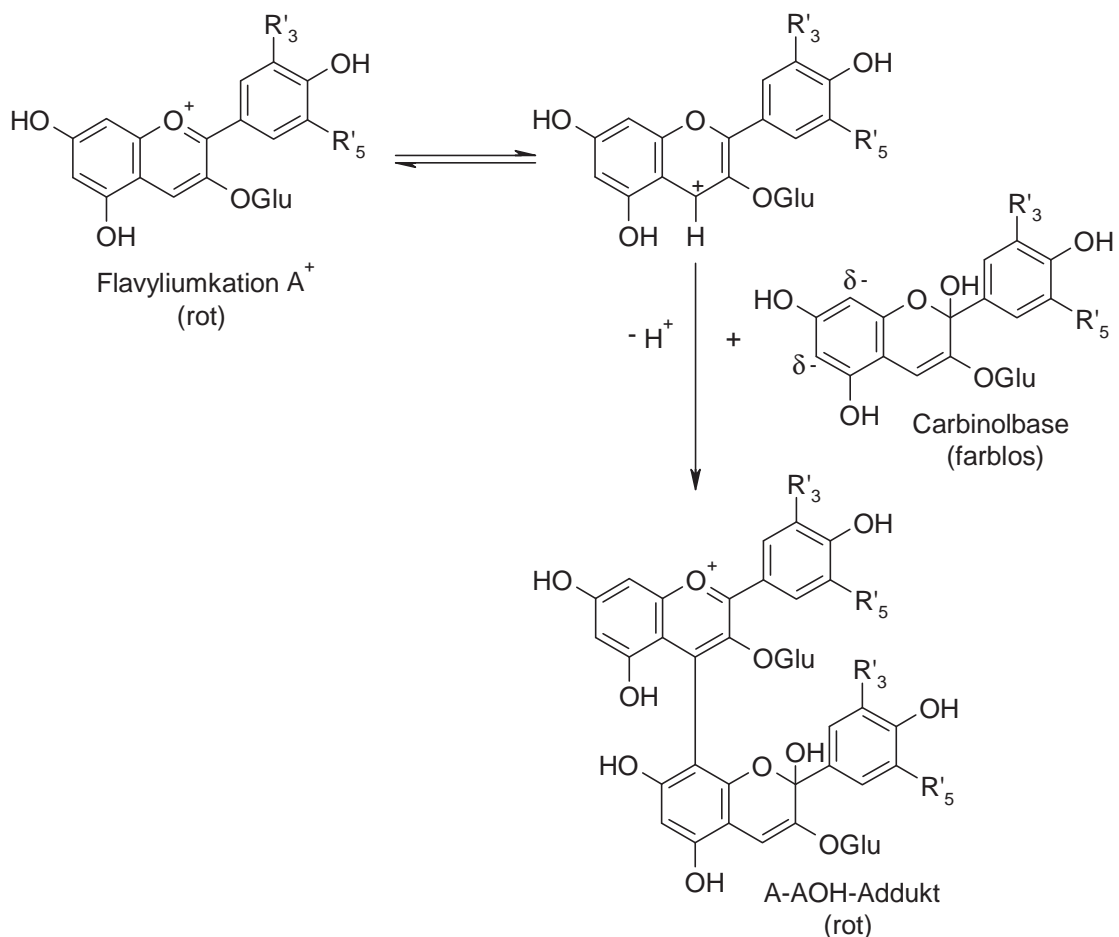


Abbildung 2.43: Entstehung direkt verbundener Anthocyanpolymere (A-AOH-Addukte) (Zuordnung einzelner Anthocyane über R'<sub>3</sub> und R'<sub>5</sub> siehe Abbildung 2.9) (Salas et al. 2003).

### 2.3.3.2 *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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 Anthocyanins binden kann (Abbildung 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

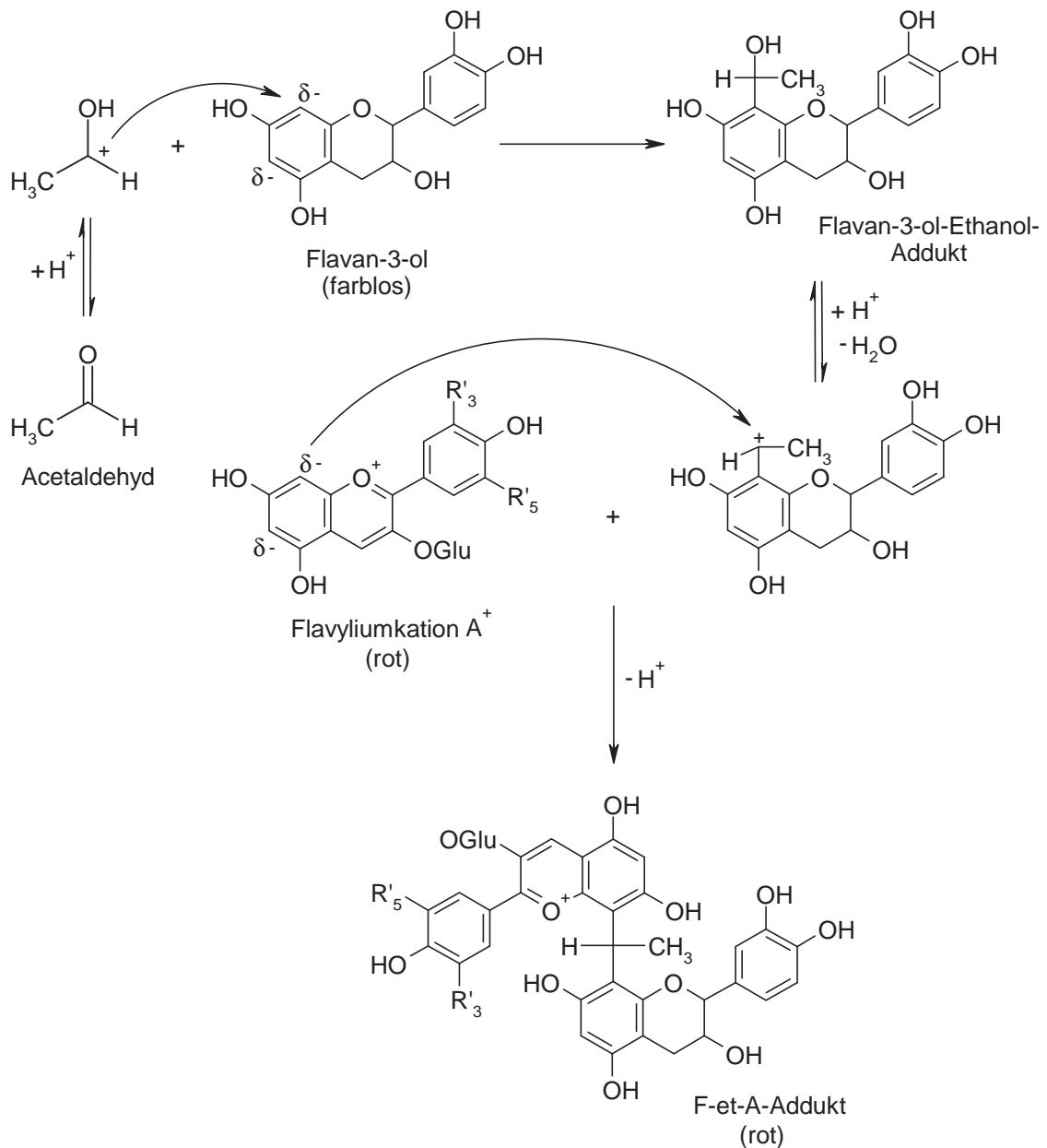


Abbildung 2.44: Bildung Methylmethin-verbrückter Flavan-3-ol-Anthocyan-Dimere (F-et-A-Addukte) (Zuordnung einzelner Anthocyane über  $\text{R}'_3$  und  $\text{R}'_5$  siehe Abbildung 2.9) (Timberlake und Bridle 1976).

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 Anthocyanins als eine weitere Additionsmöglichkeit für den protonierten Acetaldehyd (Atanasova et al. 2002b).

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

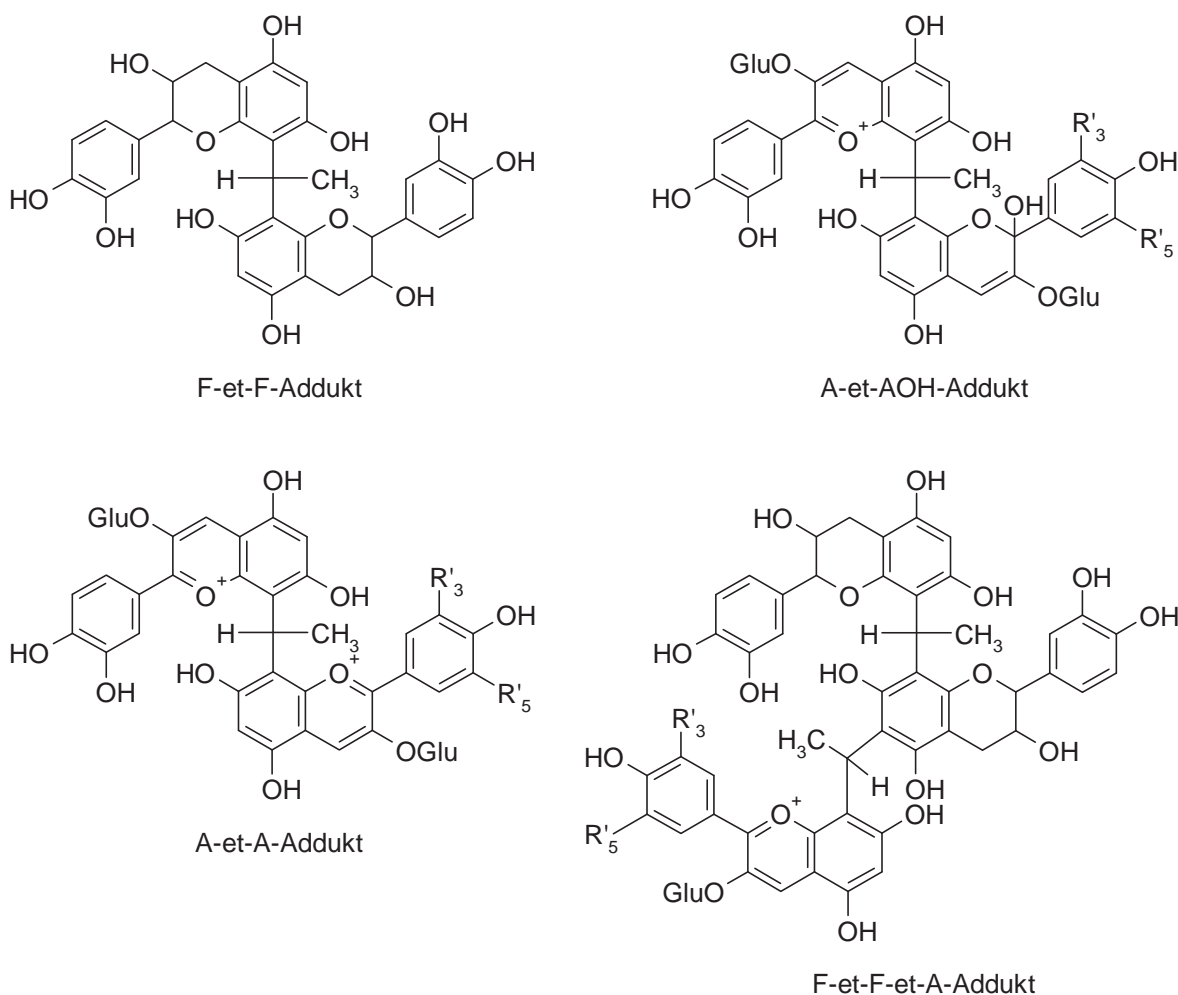


Abbildung 2.45: Beispiele für Methylmethin-verbrückte Oligomere aus Anthocyanen und Flavan-3-olen (Zuordnung einzelner Anthocyane über R<sub>3</sub> und R<sub>5</sub> siehe Abbildung 2.9) (Escribano-Bailon et al. 2001; Atanasova et al. 2002b; Es-Safi et al. 2002; Sun et al. 2008).

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 Isobutanal (Pissarra et al. 2003).

#### 2.3.3.3 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 (Abbildung 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 Poly-

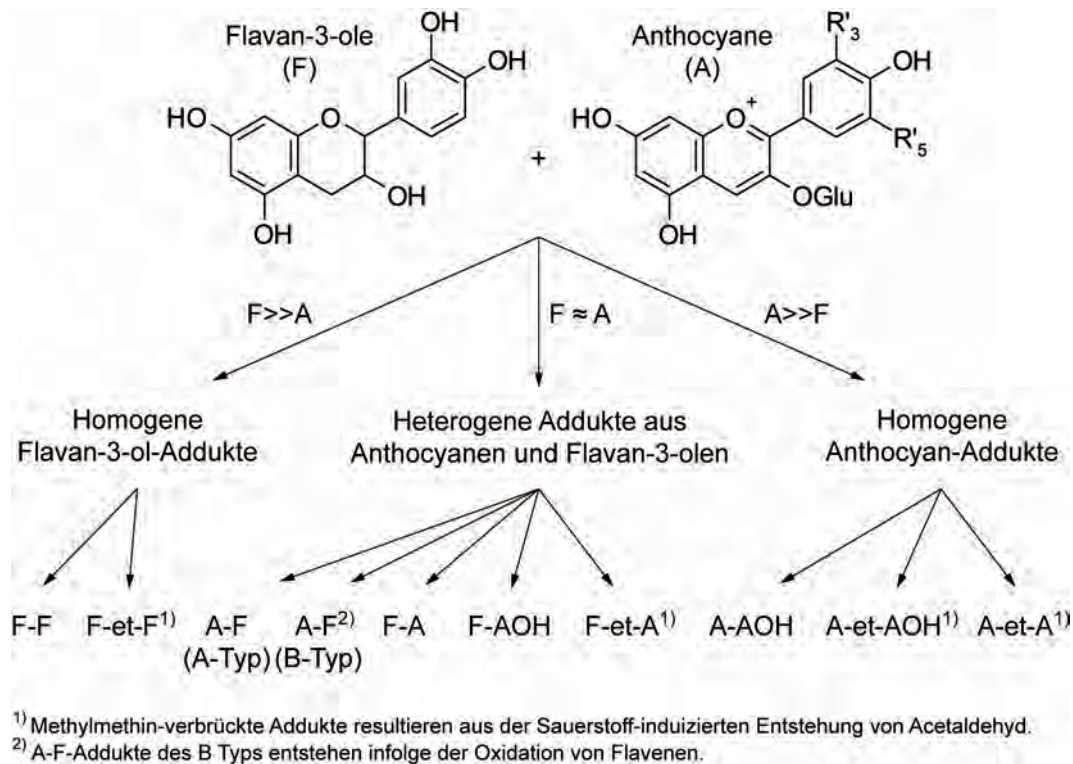


Abbildung 2.46: Einteilung unterschiedlicher Polyphenoladdukte nach relativen Konzentrationsanteilen der Edukte (Zuordnung einzelner Anthocyane über R<sub>3</sub> und R<sub>5</sub> siehe Abbildung 2.9) (eigene Darstellung in Anlehnung an Cheynier et al. 1997; Cheynier et al. 1998; Fulcrand et al. 2004; Fulcrand et al. 2006).

merstrukturen während der Rotweibereitung 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).

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.

Ogleich niedrige pH-Werte phenolische Polymerisationsreaktionen nachgewiesenermaßen beschleunigen, weisen andere Studien darauf hin, dass sowohl Methylen-verbundene 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 (Abbildung 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).

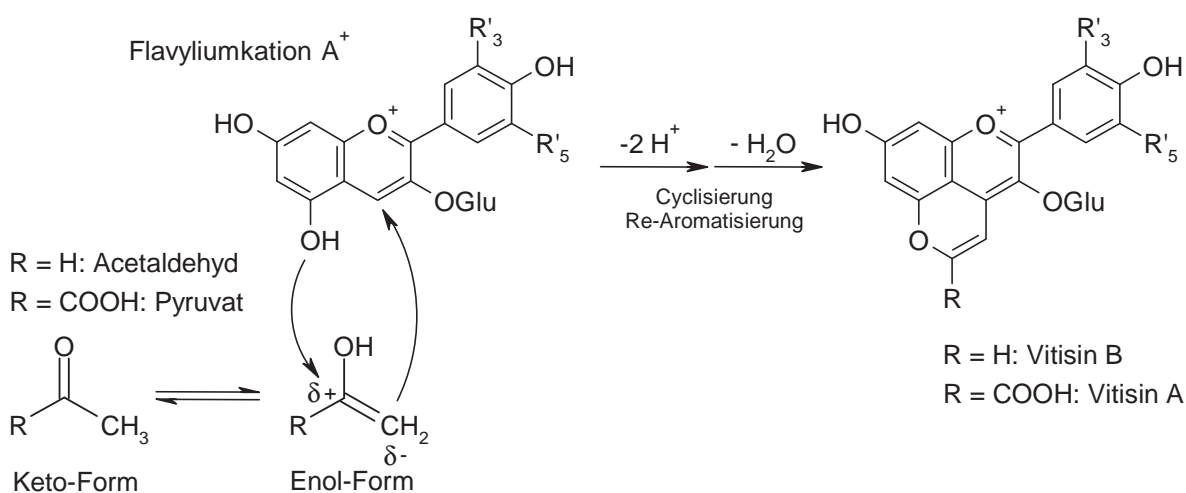


Abbildung 2.47: Bildung von Vitisin A und B (Zuordnung einzelner Anthocyane über  $R'_3$  und  $R'_5$  siehe Abbildung 2.9) (Fulcrand et al. 1998).

Hydroxyphenyl-Pyranoanthocyane sind seit Mitte der 1990er Jahre bekannt (Cameira dos Santos et al. 1996) und entstehen infolge einer Reaktion zwischen Hydroxyzimtsäuren und Anthocyanen (Abbildung 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 Vinylsyringol 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 Hydroxycimtsäure Elektronen-schiebende 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).

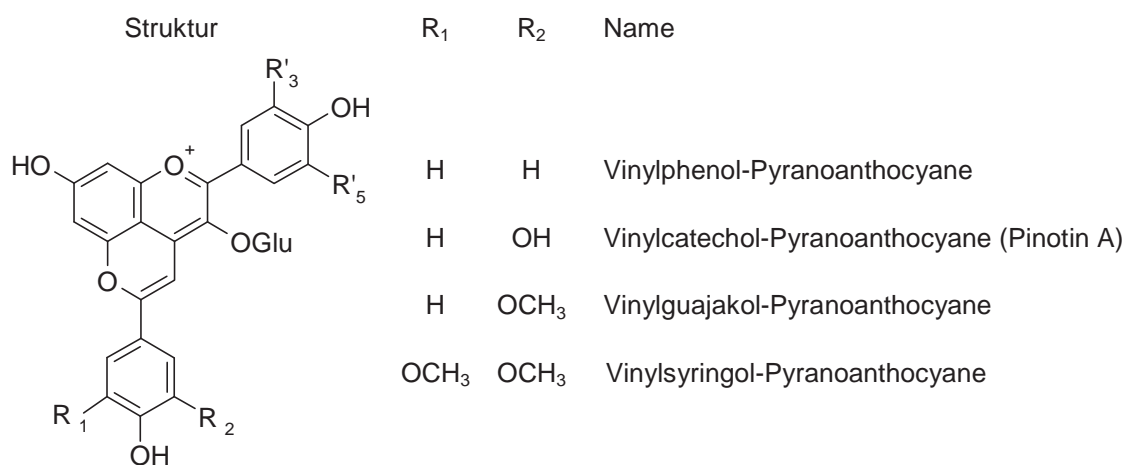


Abbildung 2.48: Hydroxyphenyl-Pyranoanthocyane in Wein (Zuordnung einzelner Anthocyanen über R'3 und R'5 siehe Abbildung 2.9) (Schwarz et al. 2003).

Eine weitere Kategorie stellen die Vinylflavanol-Pyranoanthocyane dar, die aus der Reaktion von Anthocyanen mit Vinylflavan-3-olen hervorgehen (Abbildung 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 Flavyliumkation 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).

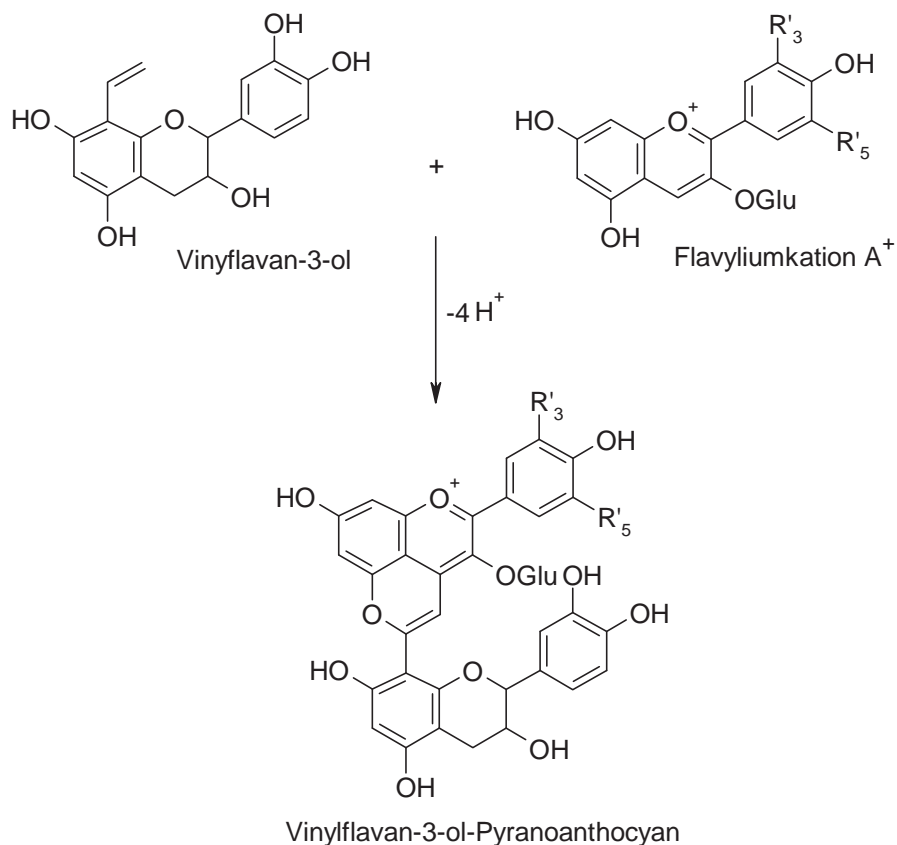


Abbildung 2.49: Bildung von Vinylflavanol-Pyranoanthocyanen (Zuordnung einzelner Anthocyane über R<sub>3</sub> und R<sub>5</sub> siehe Abbildung 2.9) (White und Lai 1990; Francia-Aricha et al. 1997; Mateus et al. 2002).

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 wer-

den, 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 Rotweinlagerung 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 vollständige 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  $\Delta E^*$  zwischen zwei Weinen darstellen (Office international de la vigne et du vin 2006).

Tabelle 2.5: *Spektralphotometrische Charakterisierung der Rotweinfarbe anhand unterschiedlicher analytischer Kenngrößen.*

Pigmentklassen	Chemische und analytische Prinzipien	Kenngrößen <sup>a</sup>	Methode
Alle	Extinktionen bei 420, 520 und 620 nm	CD, T	Glories (1984)
	Spektrum zwischen 350 und 800 nm	$L^*$ , $a^*$ , $b^*$	OIV (2006)
Polymere Pigmente	Bleichung monomerer Anthocyane mit $SO_2$	CDR $SO_2$	Somers und Evans (1977)
	Bleichung monomerer Anthocyane mit $SO_2$ nach Fällung von hochmolekularen Tanninen mit Bovinem Serumalbumin	SPP, LPP	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)

<sup>a</sup> Die Abkürzungen für die aufgeführten Kenngrößen lauten: CD: Color density; T: Color tint; CDR  $SO_2$ : Color due to derivatives resistant to  $SO_2$  bleaching; SPP: Short polymeric pigments; LPP: Large polymeric pigments.

Obgleich 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).

*Tabelle 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- <i>O</i> -Monoglucosid	starker hypsochromer Shift <sup>a</sup>
3,5- <i>O</i> -Diglucosid	schwacher hypsochromer Shift <sup>b</sup>
3- <i>O</i> -Acetylglucosid	schwacher bathochromer Shift <sup>b</sup>
3- <i>O</i> -Kaffeoylglucosid	schwacher bathochromer Shift <sup>b</sup>
3- <i>O-p</i> -Cumaroylglucosid	schwacher bathochromer Shift <sup>b</sup>

<sup>a</sup> spektrale Veränderung bezogen auf das Aglycon.

<sup>b</sup> 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 rostroten/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 (Abbildung 2.29) oder des Wassers (Abbildung 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 Rotweinaufbereitung Verbindungen entstehen, die eine möglichst intensive Farbe mit hoher Stabilität aufweisen.

Tabelle 2.7: Farbveränderungen infolge von Reaktionen des Flavylumkations mit Weininhaltsstoffen (Literaturnachweise siehe Fußnoten).

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

<sup>a</sup> aus Boulton et al. (1996).

<sup>b</sup> aus Remy-Tanneau et al. (2003).

<sup>c</sup> aus Ribereau-Gayon et al. (2006b).

<sup>d</sup> aus Fulcrand et al. (1998).

<sup>e</sup> 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).

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

Tabelle 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			

*Fortsetzung*

rau	unreif	trocken	
hart	harzig	austrocknend	
aggressiv	körnig	betäubend	
reibend	grün	sengend	

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 (Abbildung 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

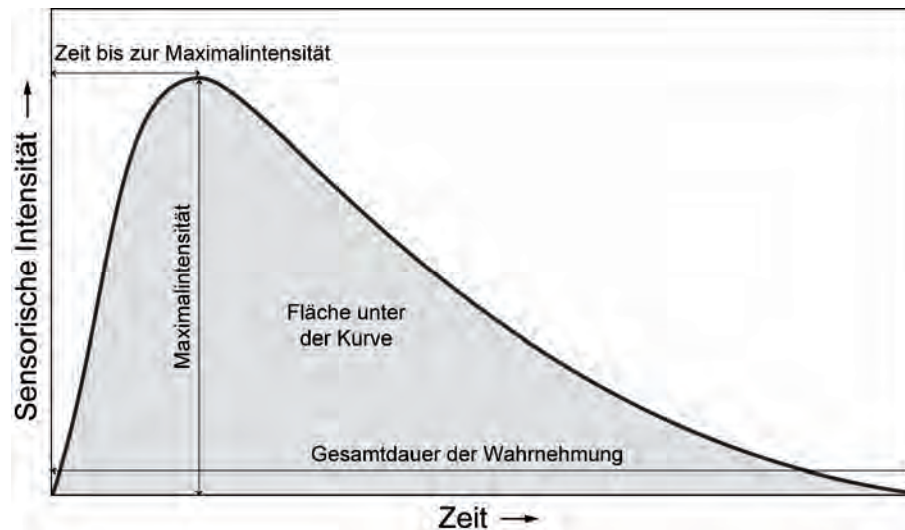


Abbildung 2.50: Idealisierter Zeit-Intensitätsverlauf eines sensorischen Stimulus mit Angabe von vier Zeitintensitätsparametern (eigene Darstellung in Anlehnung an Noble 1995).

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.

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 (Abbildung 2.51). Das Bindungsmodell von Charlton et al. wurde zwei Jahre später mittels Modellreaktionen bestätigt (Jöbstl et al. 2004).

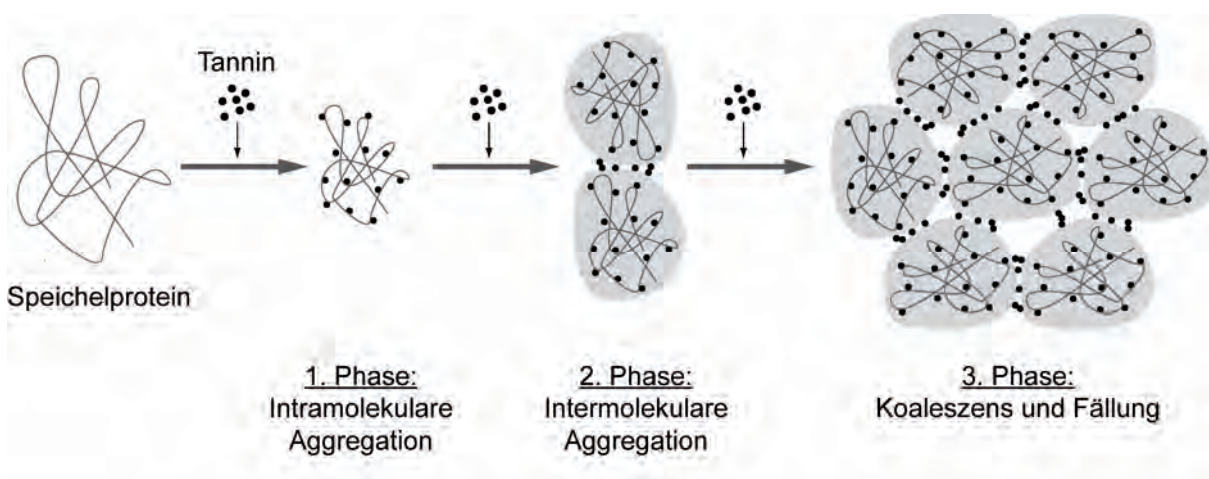


Abbildung 2.51: Aggregatbildung zwischen Speichelproteinen und Tanninen und Entstehung der Adstringenz durch Präzipitation der Protein-Tannin-Komplexe (eigene Darstellung in Anlehnung an Jöbstl et al. 2004).

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 Literaturdatenbank 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, das 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

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

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

<sup>a</sup> Die Art der Dosierung erfolgt entweder über ein definiertes Volumen ( $\Sigma V$ ), über die Bestimmung von Druckunterschieden ( $\Delta p$ ), über Volumenstrommessung (V/t) oder einen definierten Druck (p = konst.).

<sup>b</sup> werkseitig keine Obergrenze festgelegt.

<sup>c</sup> Dosierbereich bezieht sich auf ein Weinvolumen von 100 hL.

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).

### 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 Anhalts-

punkt 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).

*Tabelle 2.10: Propagierte Ziele und Risiken der Mikrooxygenierung im Überblick.*

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

<sup>a</sup> aus Parish et al. (2000).

<sup>b</sup> aus Paul (2002).

<sup>c</sup> aus Loch (2002).

<sup>d</sup> aus Fischer und Weik (2005).

<sup>e</sup> aus Du Toit (2007a).

<sup>f</sup> aus Nel (2001).

<sup>g</sup> aus Theron (2007).

<sup>h</sup> aus Du Toit (2007b).

<sup>i</sup> 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 hohem Gehalt an CO<sub>2</sub>. 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

#### 2.5.7.1 *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 Internet-

seiten 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.

*Tabelle 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 (Vinnovation 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

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

Weinklasse	Makrooxygenierung vor dem BSA		Mikrooxygenierung nach dem BSA	
	Dosage (mL O <sub>2</sub> /L/Monat)	Dauer (Wochen)	Dosage (mL O <sub>2</sub> /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 Vinovation (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 Anthocyanengehalt einen nicht zu vernachlässigen Faktor darstellt, wenn es um die Fragen der Eignung und der richtigen Dosage bei der Mikrooxygenierung geht (Vinnovation 2010). Damit greift Vinovation (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).

*Tabelle 2.13: Empfehlungen zur Mikrooxygenierung auf Basis des Zusammenhangs zwischen dem Tannin- und dem Anthocyanengehalt von Rotweinen (Vinnovation 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 Tanninität der Weine basierenden, Klassifizierungsschema dar. Nichtsdestotrotz liefert auch das erweiterte Empfehlungsschema von Vinovation (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.



### 2.5.7.2 *Empfehlungen von Oenologen*

In den zahlreichen Applikationsstudien, die bisher zum Thema Mikrooxygenierung durchgeführt wurden, bewegten sich die untersuchten Sauerstoffdosagen in einer enormen Spannbreite 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 SO<sub>2</sub>-Gehalte in diesem Stadium der Rotweinbereitung sinnvoll erscheint und zu den besten Ergebnissen führt (Loch 2002; Otto 2002). Vinovation (2010)

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

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

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).

Sowohl die von Vinovation (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

### 2.5.8.1 *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 Lateral drift 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 O<sub>2</sub>/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 ungelöst 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 CO<sub>2</sub> weitgehend aus dem Wein verdrängt wird.

#### 2.5.8.2 *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; Lemaire 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 O<sub>2</sub>/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, betragen 2400 bzw. 60 µg O<sub>2</sub>/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.

### 2.5.8.3 *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

Tabelle 2.15: Versuchsdesigns in (peer-reviewed) Studien zur Mikrooxygenierung (Fortsetzung auf Seiten 103 bis 105).

Quelle	Mikrooxygenierung				Versuchsdesign			Analytik
	Zeitpunkt	Sauerstoffdosage	Dauer	Rebsorte(n)	WDH	Bemerkungen		
Castellari et al. (2000)	nach Presse	a) Monatliche O <sub>2</sub> -Sättigung b) Zweimonatige O <sub>2</sub> -Sättigung	6 Monate	Sangiovese	4	diskontinuierliche Dosage; 30 mg/L SO <sub>2</sub> ; kein BSA	gelöster Sauerstoff, Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole (HPLC-DAD)	
Atanasova et al. (2002a)	unbekannt	a) 5 mL/L/Monat	7 Monate	Cuvée aus Cabernet S. und Tannat	3	zwei Zeitpunkte während Versuch analysiert	Farbe, Anthocyane, Polyphenole, Anthocyanaddukte (LC-MS)	
Du Toit et al. (2006b)	nach BSA	a) 1,5 mg/L/Monat b) 3 mg/L/Monat	unbekannt	Cabernet S., Pinotage, Syrah	keine	Kombinationen mit Holz; O <sub>2</sub> -Dosage zu versch. Zeitpunkten nach BSA	Farbe, Anthocyane, Polyphenole (HPLC-DAD), Mikrobiologie, Sensorik	
Del Carmen Llaudy et al. (2006)	nach BSA	a) 3 mg/L/Monat	3 Monate	Cabernet S.	3	O <sub>2</sub> -Dosage nur in Kombinationen mit Holz; 30 mg/L SO <sub>2</sub>	Anthocyane, Polyphenole, Farbe, Anthocyanaddukte (LC-MS), Sensorik	
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 <sub>2</sub> -Dosage vor und nach dem BSA	Farbe, Anthocyane, Polyphenole, Anthocyanaddukte (LC-MS)	
Carlton et al. (2007)	unbekannt	a) 9,3 mg/L/Monat b) 76 mg/L/Monat	128 Tage	Merlot	keine	Hohe O <sub>2</sub> -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			Analytik
	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 <sub>2</sub> zu erzeugen	Farbe, Anthocyane, Gesamtphenole, einzelne Polyphenole, Acetaldehyd, gesamte und freie SO <sub>2</sub>	
Perez-Magarino et al. (2007)	nach Presse/ vor BSA	a) 50 mL/L/Monat (Dosage wäh- rend Versuch verändert)	18-23 Tage	Mencia, Tinta de Toro, Tinta del País, Tempranillo	keine	Vergleich der Jahr- gänge 2002, 2003 und 2004	Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole, polymere Anthocyane (LC-MS)	
Sartini et al. (2007)	nach BSA	a) 3 mL/L/Monat b) 9 mL/L/Monat	3 Monate	Sangiovese	3	O <sub>2</sub> -Dosage nur in Kombinationen mit Holz	Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole (HPLC-DAD)	
Tao et al. (2007)	nach BSA	a) 10 mL/L/Monat	5 Monate	Merlot	3	Variation der SO <sub>2</sub> - Gabe (0, 20, 100, 200 mg/L SO <sub>2</sub> )	gesamte und freie SO <sub>2</sub> , Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole (HPLC-DAD)	
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	Farbe, Anthocyane, Polyphenole, Anthocyan- addukte (LC-MS)	
Conte (2008)	unbekannt	a) 4 mL/L/Monat	unbekannt	Agliancio	keine	Diskriminierung der Weine anhand ihres <sup>1</sup> H-NMR- Spektrums	<sup>1</sup> 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 <sub>2</sub> -Gabe auf 3 mg/L b) Monatliche O <sub>2</sub> -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)		— Versuchsweine 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 <sub>2</sub> -Messgeräte	gelöster Sauerstoff, Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole (HPLC-DAD)	
Ortega-Heras et al. (2008)		— Versuchsweine 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)		— Versuchsweine 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			Analytik
	Zeitpunkt	Sauerstoffdosage	Dauer	Rebsorte(n)	WDH	Bemerkungen		
Perez-Magarino et al. (2009)	nach Presse/ vor BSA	a) 50 mL/L/Monat (Dosage wäh- rend Versuch verändert)	17-20 Tage	Mencía, Tinta del País	2	Kombinationen mit Holz	Farbe, Gesamtphenole, Anthocyane, Polyphenole, polym. Anthocyane (LC-MS)	
Rudnitskaya et al. (2009)	nach BSA	a) 2 mL/L/Monat	unbekannt	Syrah	3	Kombinationen mit Holz; Vergleich der Jahrgänge 2004, 2005 und 2006	zahlreiche phenolische Parameter anhand elektronischer Zunge	
Cano-Lopez et al. (2010)	nach BSA	a) 3 mL/L/Monat	3 Monate	Monastrell	3	Kombinationen mit Holz	Farbe, Anthocyane, Poly- phenole, Anthocyan- addukte (LC-MS)	
Del Alamo et al. (2010)	nach BSA	a) Kontinuierliche O <sub>2</sub> -Dosage bis max. 20 µg/L gel. Sauerstoff	195 Tage	Tinta del País	2	ausschließlich mit Holz kombiniert (keine Kontrolle)	Aromastoffe (GC-MS), Farbe, Anthocyane, Poly- phenole (HPLC-DAD)	
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	Untersuchungen zur Langzeit- wirkung	Acetaldehyd, Gesamt- phenole, Farbe, Antho- cyane (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 <sub>2</sub> -Dosage vor und während des BSA im Pilotmaßstab	Farbe, 3-Mercaptohexanol, sulfidische Fehlharomen (HS-SPME-GC-MS)	

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.

#### 2.5.8.4 *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 Methylmethin-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.

Tabelle 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 ↓
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 →

Obgleich 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 Fehleraromen 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.

#### 2.5.8.5 *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<sub>2</sub>-Gehalts während der Mikrooxygenierung eines Merlots und zeigen, dass die Bildungsgeschwindigkeit von polymeren Pigmenten mit steigenden SO<sub>2</sub>-Gaben vor der Mikrooxygenierung abnimmt. Gleichzeitig machten Tao et al. (2007) deutlich, dass die Konzentrationen an freier und gesamter SO<sub>2</sub> 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 Unter-

schied 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 Anthocyanengehalt als alleinigen Erfolgsparameter bei einer Mikrooxygenierung. Bei einer Gegenüberstellung der Erkenntnisse von Cano-Lopez et al. (2008) mit den von Vinovation (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.

#### 2.5.8.6 *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 zureichend 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, schlugen 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 Verlaufsscharakteristikum 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.

## TEIL DREI

---

# MATERIAL UND METHODEN: TECHNOLOGIE

*“The novelty of micro-oxygenation is in the ability of the practitioner to have substantial control over the total amount of oxygen and the rate at which it is delivered to the wine.”*

Stuart Dykes

### 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.

Tabelle 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 <sup>a</sup>	1,1-2,0 <sup>b,c</sup>	0,7-1,5 <sup>c</sup>
Anthocyane	1,0-1,8 <sup>a</sup>	0,5-1,0 <sup>a,d</sup>	> 3,0 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> aus Vivas (2007).

<sup>b</sup> aus Hollman und Arts (2000).

<sup>c</sup> aus Hillebrand et al. (1998).

<sup>d</sup> 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 3000 kg betrug, erfolgte mit Ausnahme des Spätburgunders und des Cabernet Sauvignons aus der Pfalz, die von Hand gelesen wurden, mit dem Vollernter.



Tabelle 3.2: Lesetermine und Herkunftsangaben zu den Versuchstrauben.

Rebsorte	Jahrgang	Herkunft <sup>a</sup>	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

<sup>a</sup>Das Traubenmaterial mit der Herkunftsbezeichnung Pfalz stammte von der Großlage Gimmeldinger Meer-spinne und wurde für die jeweiligen Rebsorten jahrgangsübergreifend von derselben Parzelle bezogen.

Je nach Lesetechnik wurden die Trauben mittels 300 kg Büten 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 Winzergenossenschaft Waldulm bzw. in der Württembergischen Weingärtner Zentralgenossenschaft (siehe Kapitel 3.2.1.2).

### 3.2 Weinbereitung und Ausbau

Anlog 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).

Tabelle 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 SO<sub>2</sub>) 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.

Tabelle 3.4: Reifeparameter der untersuchten Rebsorten.

	Dornfelder		Spätburgunder				Cabernet S.		Lemb.
	2006	2007	2006	2007	2007	2009	2006	2007	2007
Herkunft	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 <sup>a</sup> (%)	74	76	65	54	n.a. <sup>a</sup>	n.a.	69	63	n.a.
PR <sup>a</sup> (%)	16	9	42	18	n.a.	n.a.	14	2	n.a.

<sup>a</sup> Abkürzungen: AE: Extrahierbarkeit der Anthocyane; PR: Phenolische Reife; n.a.: nicht analysiert.

#### 3.2.1.1 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 3000 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).

### 3.2.1.2 *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 2000 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 Reinzuchtheefe Lalvin BM4x4 (Lallemand, 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.

### 3.2.2.1 *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 1300 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 Silikondichtringen 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. Inklusiv der Hauptgärung, die je nach Charge zwischen sechs und sieben Tagen variierte, betrug die Gesamtmazerationzeit der Maischen 20 Tage. Während der Hauptgärung fand das pneumatische Unterstoßen der Tresterhüte stündlich, während der Nachmazeration im vierstündigen Rhythmus statt.

### 3.2.2.2 *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 Kapi-

tel 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 Mazerationszeit, 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 Edelstahltanks 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 Versuchscharge 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 Edelstahltanks 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 Edelstahltanks (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).

#### 3.2.4.1 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 gewährleisten, 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.

#### 3.2.4.2 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 SO<sub>2</sub>-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 SO<sub>2</sub> durch Zugabe einer wässrigen SO<sub>2</sub>-Lösung (5 %) statt. Nach einigen Tagen, in denen die Versuchschargen unter reduktiven Bedingungen gelagert wurden, wurde der Gehalt an freier SO<sub>2</sub> kontrolliert und gegebenenfalls auf eine Konzentration von 30 mg/L freie SO<sub>2</sub> 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 (Abbildung 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 Silikon-dichtringe 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.

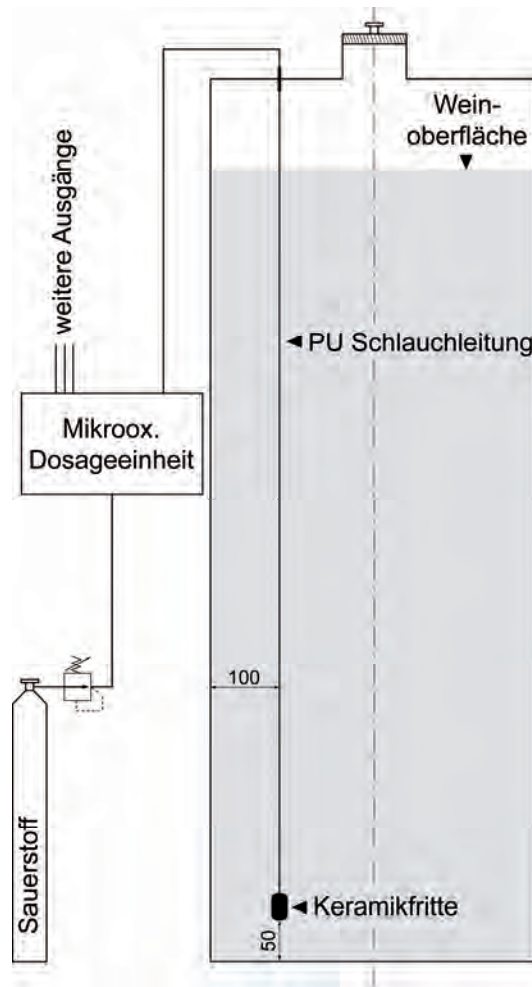


Abbildung 3.1: Sauerstoffzufuhr über eine Dosageeinheit und eine Keramikfritte.

### 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 (Abbildung 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.



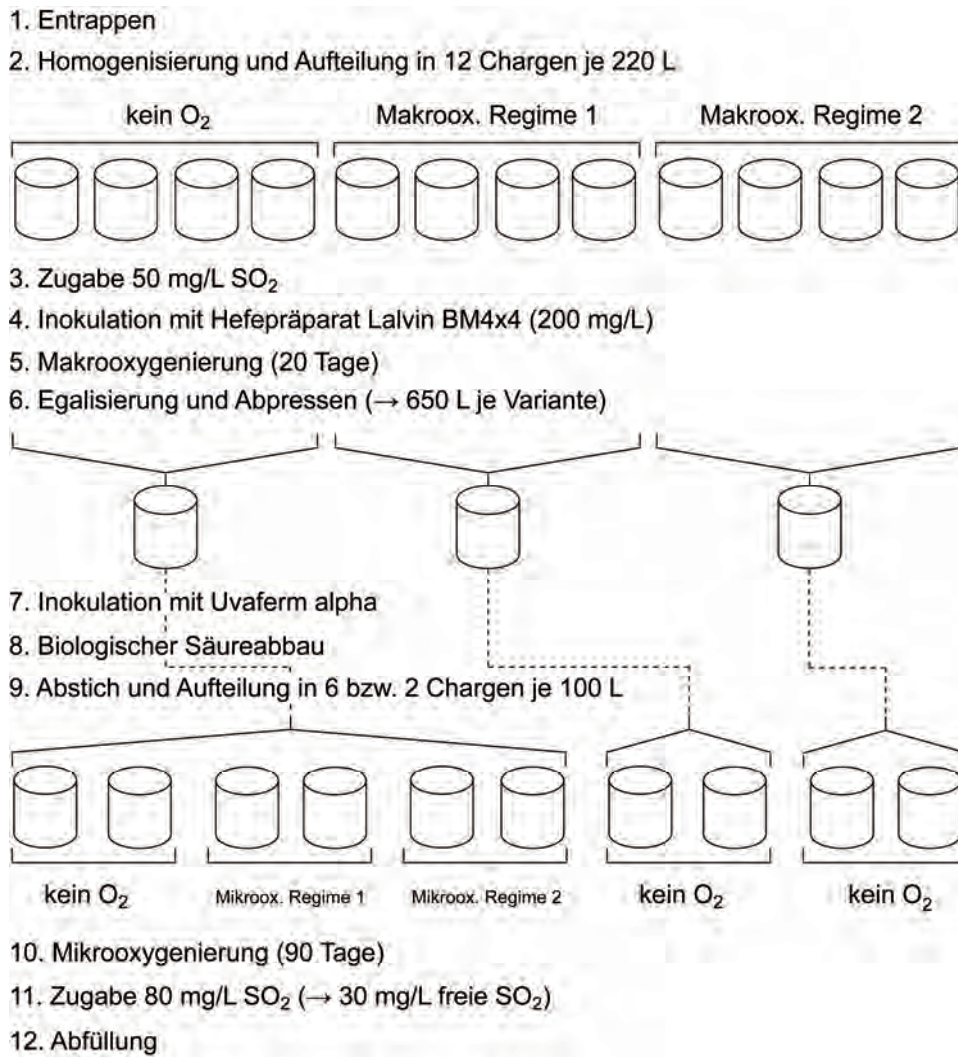


Abbildung 3.2: Standardisierter Versuchsablauf.

Da die Höhe der Sauerstoffdosage bei den meisten der kommerziell erhältlichen Mikrooxygenierungsgeräte mit der Einheit mg O<sub>2</sub>/L/Monat eingestellt wird, wurde diese in der vorliegenden Studie verwendet (1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat ≈ 0,7 mL O<sub>2</sub>/L/Monat ≈ 1,008 μmol O<sub>2</sub>/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.

*Tabelle 3.5: Während der Makrooxygenierung applizierte Dosagen in mg O<sub>2</sub>/L/Monat.*

	Dornfelder		Spätburgunder				Cabernet S.		Lemb.
Jahrgang	2006	2007	2006	2007	2007	2009	2006	2007	2007
Herkunft	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.

Tabelle 3.6: Während der Mikrooxygenierung applizierte Dosagen in mg O<sub>2</sub>/L/Monat.

	Dornfelder		Spätburgunder				Cabernet S.		Lemb.
	2006	2007	2006	2007	2007	2009	2006	2007	2007
Herkunft	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 maischevergorene 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 O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygeniert (siehe Kapitel 3.4.1) und nach

dem BSA mit einer 5 %igen SO<sub>2</sub>-Lösung auf 30 mg/L freie SO<sub>2</sub> geschwefelt. Tabelle 3.7 zeigt die während der Mikrooxygenierung applizierten Sauerstoffdosagen sowie die Konzentrationen der freien SO<sub>2</sub>. 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.

*Tabelle 3.7: Während der Mikrooxygenierung geschwefelter Jungweine applizierte Sauerstoffdosagen und freie SO<sub>2</sub>-Gehalte.*

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

### 3.5 Probenentnahme

#### 3.5.1 Technische Umsetzung

Um den Einfluss atmosphärischen Sauerstoffs bei der Probennahme zu vermeiden, erfolgte die Probenentnahme aus den unter Kapitel 3.2.2.1 und Kapitel 3.2.4.1 beschriebenen Behältern unter Stickstoffatmosphäre über ein nicht-invasives Probenentnahmesystem (Abbildung 3.3). Dabei wurde bei geschlossenem Gärkappenventil Stickstoff über das Kopfraumventil in den Kopfraum der Tanks geleitet, so dass unter geringem Überdruck Wein über 2 mm i.d. Edelstahlkapillaren (Reichert Chemietechnik, Heidelberg) aus den Tanks gedrückt wurde.

Insgesamt war jeder Versuchstank mit vier der oben beschriebenen Edelstahlkapillaren, die über PVC-Behälterdurchführungen mit Klemmringverschraubungen (RS Components, Mörfelden-Walldorf) durch die Tankoberseite in den Tankinnenraum eingeführt wurden, ausgestattet. Alle Edelstahlkapillaren befanden sich in einem von der Tankwand gemessenen Abstand von 100 mm. Eine der vier Kapillaren war für die Messung des Sauerstoffgehaltes über der Weinoberfläche in den Kopfraum der Tanks eingetaucht (siehe Kapitel 3.6). Die anderen drei Edelstahlkapillaren befanden sich im Wein, wobei jede Kapillare in einer anderen Tanktiefe positioniert war. Nach dem Anlegen eines Überdrucks im Kopfraum wurde ein

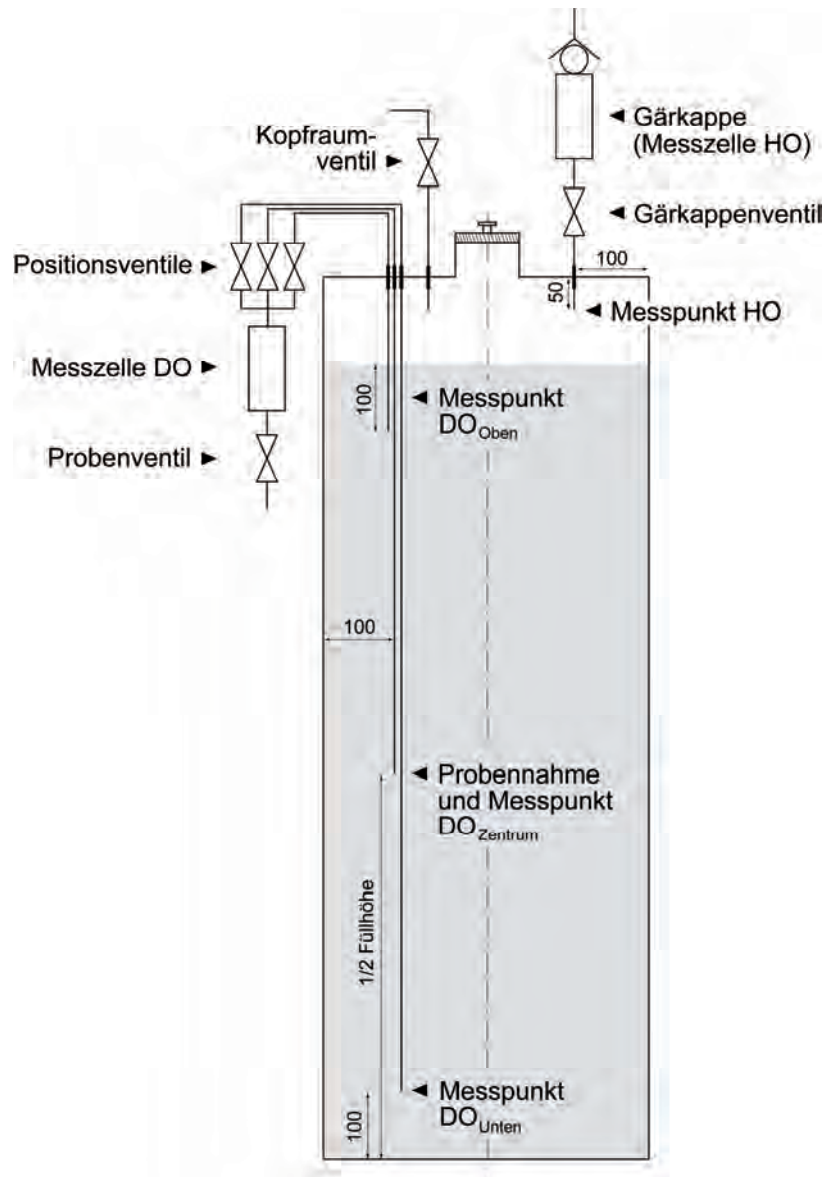


Abbildung 3.3: Technische Umsetzung der Probennahme und Vorrichtungen zur nicht-invasiven Sauerstoffmessung (HO = Headspace Oxygen; DO = Dissolved Oxygen).

Positionsventil (RS Components, Mörfelden-Walldorf) geöffnet, so dass der Wein aus den unterschiedlichen Tanktiefen befördert werden konnte (Abbildung 3.3). Die Kapillaren, die mit je 100 mm Abstand vom Tankboden bzw. von der Weinoberfläche einen unteren bzw. einen oberen Messpunkt bildeten, wurden ausschließlich zur Messung der Verteilung der Sauerstoffkonzentration im Tank verwendet (siehe Kapitel 3.6). Nicht nur zur Messung des Sauerstoffgehalts, sondern auch zur regelmäßigen Probenentnahme wurde die Kapillare eingesetzt, die sich im Zentrum des Weines bei etwa halber Füllhöhe befand.

### 3.5.2 Protokoll der Probenentnahme

Während der 20-tägigen Makrooxygenierung wurden anfangs täglich, ab dem siebten Tag in zweitägigem Abstand Proben aus den Gärbehältern entnommen. Im Zuge der dreimonatigen Mikrooxygenierung fand die Probenentnahme in wöchentlichen Intervallen statt. Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, erfolgte die Probenentnahme mit Hilfe eines Überdrucks im Kopfraum der Tanks, der die Versuchsweine über Edelstahlkapillaren aus den Tanks forcierte. Nachdem das Positionsventil „Tankmitte“ und das Probenventil geöffnet waren, wurden die Kapillaren zunächst mit etwa 1 L Wein aus dem jeweiligen Tank gespült. Anschließend wurden 300 mL Versuchswein in mit Argon vorgespannte 300 mL Probengefäße (Karlsruher Flaschen, LHG, Karlsruhe) gepumpt, wobei die Befüllung ohne Verwirbelungen beginnend am Gefäßboden erfolgte. Die Probenflaschen wurden unmittelbar nach ihrer Befüllung mit einem Schliffstopfen verschlossen und für die Analysen bereitgestellt (siehe Kapitel 4.1).

Neben den regelmäßigen Probenentnahmen, die während der Makro- und Mikrooxygenierung mit Hilfe des oben beschriebenen Probenentnahmesystem erfolgten, wurden vor Beginn der alkoholischen Gärung Muster der Versuchsmaischen aus der in Kapitel 3.2.1.1 beschriebenen Homogenisierungswanne gezogen und auf die in Tabelle 4.2 angegebenen Parameter untersucht. Um die Äpfel- und Milchsäurekonzentrationen zu kontrollieren, fanden des Weiteren wöchentliche Probennahmen während des BSA statt. Bei den parallel zur Mikrooxygenierung in den HDPE-Reifetanks und Barriquefässern ausgebauten Versuchsvarianten (siehe Kapitel 3.2.4.2) fand während ihrer dreimonatigen Lagerdauer keine Probennahme statt. Nach der Abfüllung aller Versuchsweine wurden die in den Kapiteln 3.4.1, 3.4.2, und 3.4.3 beschriebenen Varianten sowie die in den HDPE-Reifetanks und Barriquefässern ausgebauten Versuchsvarianten auf die in Tabelle 4.2 angegebenen analytischen Parameter untersucht.

## 3.6 Sauerstoffmessung

### 3.6.1 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.

### 3.6.2 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 (Abbildung 3.4). Hierfür wurden Stative benutzt, die eine von Fremdlicht abgeschirmte, ruhige Positionierung der Glasfaserkabel erlaubten.

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

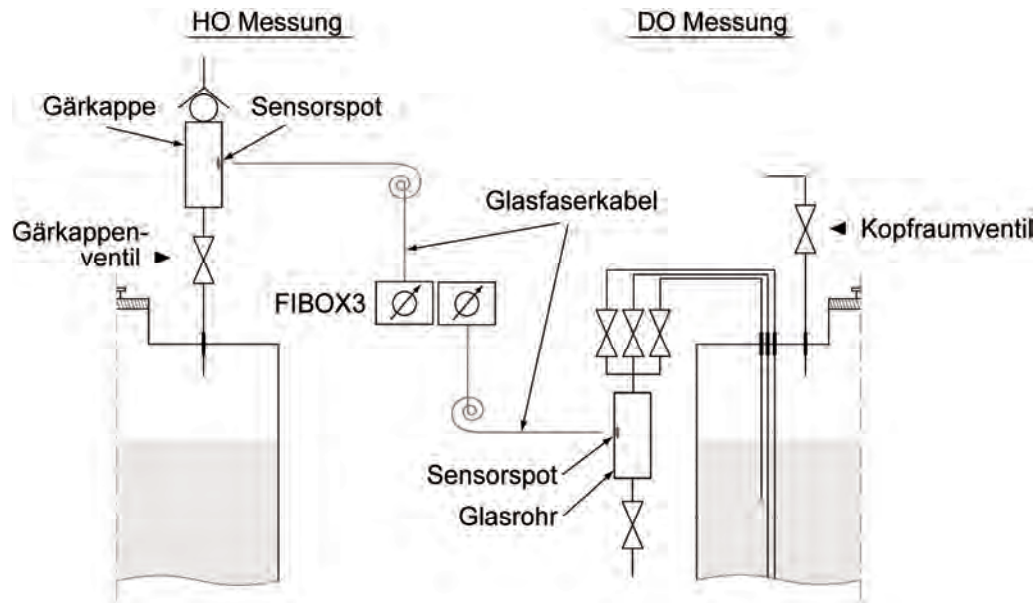


Abbildung 3.4: Aufbau und Prinzip der nicht-invasiven Sauerstoffmessung an den Versuchstanks (linke Bildhälfte: HO-Messung; rechte Bildhälfte: DO-Messung).

Reinhardt, Deidesheim) befestigt wurden (Abbildung 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  $\text{CO}_2$  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, Grünfeld), 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 (Abbildung 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.

### 3.6.3 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  $\mu\text{g/L}$  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 ( $\mu\text{g/L/Tag}$ )  
 AOD: Applizierte Sauerstoffdosage ( $\text{mg/L/Monat}$ )  
 $T_i$ : Zeitpunkt (Tag)  
 DO: Gelöster Sauerstoff ( $\mu\text{g/L}$ )

### 3.6.4 Wiederholbarkeit der Sauerstoffmessung

Die Wiederholbarkeit der DO-Bestimmungen wurde überprüft, indem an einem beliebigen Tank (Mikrooxygenierung mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat) drei Messungen in einem Abstand von fünf Minuten durchgeführt wurden (Tabelle 3.8). Die Messzellen (Abbildung 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).

*Tabelle 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
<i>Mittelwert</i>	<i>151</i>	<i>69</i>	<i>455</i>
<i>Standardabweichung</i>	<i>2,6</i>	<i>2,0</i>	<i>7,0</i>
<i>Variationskoeffizient (%)</i>	<i>1,8</i>	<i>2,9</i>	<i>1,5</i>

## TEIL VIER

---

# MATERIAL UND METHODEN: ANALYTIK

*“If you're not part of the solution, you're part of the precipitate.”*

Unbekannt

## 4.1 Chemikalien

Sämtliche Chemikalien, die in den nachfolgend beschriebenen Analysen verwendet wurden, sind in Tabelle 4.1 unter Angabe der CAS-Nummer, der Reinheit und ihrer Bezugsquelle zusammengefasst. Chemikalien aus Testkits und Präparate, die aus mehreren Chemikalien bestanden, sind in nachfolgender Tabelle gekennzeichnet mit einer weiterführenden Erläuterung in der Tabellenfußnote aufgeführt.

Tabelle 4.1: Überblick über die eingesetzten Chemikalien (Fortsetzung auf Seite 133).

Chem. Substanz	CAS	Reinheit	Bezugsquelle
Acetaldehyd	75-07-0	≥ 99,5 %	Merck (Darmstadt)
Acetonitril	75-05-8	99,6 %	LGC Standards (Wesel)
Aldehyd-Dehydrogenase <sup>a</sup>			R-Biopharm (Darmstadt)
Aluminiumsulfat	10043-01-3	99,99 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Ameisensäure	64-18-6	98-100 %	Merck (Darmstadt)
Ammoniumacetat	631-61-8	99,999 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Ammoniumsulfat	7783-20-2	99,5 %	Merck (Darmstadt)
Bovines Serumalbumin	90604-29-8	97,5 %	Merck (Darmstadt)
(+)-Catechin	225937-10-0	≥ 98 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Ethanol (unvergällt)	64-17-5	96 %	Berkel (Ludwigshafen)
Ethanol (absolut)	64-17-5	99,9 %	Riedel-de Haën (Buchs, Schweiz)
Folin-Ciocalteu Reagenz <sup>b</sup>			Merck (Darmstadt)
Gallussäure	118-41-2	≥ 98 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Gerbsäure	1401-55-4	≥ 99,5 %	Riedel-de Haën (Buchs, Schweiz)
Kaliumdihydrogenphosphat	7778-77-0	98-100,5 %	Riedel de Haën (Buchs, Schweiz)
Kaliumdiphosphatpuffer <sup>a</sup>			R-Biopharm (Darmstadt)
Kaliumhydrogensulfid	7773-03-7	≥ 99,5 %	Fluka (Seelze)
Kaliumhydrogentartrat	868-14-4	99 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Kaliumiodid	7681-11-0	≥ 99,5 %	AppliChem (Darmstadt)
Kaliumiodat	7758-05-6	≥ 99,7 %	Merck (Darmstadt)
Kochsalz	7647-14-5	≥ 99,5 %	AppliChem (Darmstadt)
Koffein	58-08-2	≥ 99,0 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Malvidin-3-glucosid	7228-78-6	85 %	Phytoplan (Heidelberg)
Methanol	67-56-1	99,9 %	Fluka (Seelze)
Methylcellulose <sup>c</sup>	9004-67-5		Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Methylenblau	7220-79-3	≥ 82 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Mucin Type I-S <sup>d</sup>	84195-52-8		Sigma-Aldrich (Taufkirchen)

Fortsetzung Tabelle 4.1: Überblick über die eingesetzten Chemikalien.

Chem. Substanz	CAS	Reinheit	Bezugsquelle
Naringin	10236-47-2	≥ 95 %	Fluka (Seelze)
Natriumcarbonat	497-19-8	≥ 99,9 %	Merck (Darmstadt)
Natronlauge	1310-73-2	≥ 99 %	AppliChem (Darmstadt)
NAD <sup>a</sup>			R-Biopharm (Darmstadt)
d <sup>17</sup> -Octanol	153336-13-1	98 Atom % D	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Phosphorsäure	4664-38-2	85 %	Riedel-de Haën (Buchs, Schweiz)
Propanal	123-38-6	≥ 97 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Salzsäure	7647-01-0	37 %	Sigma-Aldrich (Taufkirchen)
Schwefelsäure	7664-93-9	99,99 %	AppliChem (Darmstadt)
Stärke <sup>e</sup>	9005-25-8	≥ 99,5 %	Riedel-de Haën (Buchs, Schweiz)
L-(+)-Weinsäure	87-69-4	≥ 99,5 %	AppliChem (Darmstadt)

<sup>a</sup> aus Testkit No. 10668613035 von R-Biopharm (Darmstadt).

<sup>b</sup> mit einer Dichte von 1.24 g/cm<sup>3</sup> (20 °C).

<sup>c</sup> mit einer Viskosität von 25 cP bei einer Konzentration von 2 % in H<sub>2</sub>O (20 °C).

<sup>d</sup> aus den Unterkieferspeicheldrüsen von Rindern.

<sup>e</sup> aus Kartoffeln.

## 4.2 Analysenprotokoll und Probenvorbereitung

Zur Charakterisierung der Weine wurden vor, während und nach den Versuchsregimen zur kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr zahlreiche chemisch-analytische und sensorische Analysen durchgeführt. Mit den zugrunde liegenden Methoden sind diese in Tabelle 4.2 zusammengefasst und werden in den nachfolgenden Kapiteln näher erläutert.

Unmittelbar nach der Traubenannahme wurden von jeder Versuchscharge jeweils drei Muster aus der in Kapitel 3.2.1.1 beschriebenen Homogenisierungswanne gezogen. Bei der Probenentnahme wurde darauf geachtet, dass die Maischen repräsentative Anteile an Traubenschalen, -kernen und Saft enthielten. Im Labor wurden die Maischeproben dann separat voneinander mit Hilfe eines Stabmixers zerkleinert und homogenisiert. Die so vorbehandelten Maischen wurden anschließend auf ihre phenolische Reife und auf die Extrahierbarkeit der Anthocyane analysiert (siehe Kapitel 4.4.1). Parallel dazu wurden die Maischeproben über eine Handpresse abgepresst, bei 13'000 U/min für 10 min zentrifugiert (Sorvall RC-5B Plus, Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA) und mittels Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR) auf oenologische Standardparameter analysiert (siehe Kapitel 4.3.1).

Tabelle 4.2: Überblick über die durchgeführten Analysen.

	Anal. Methode	Maische	Makroox. <sup>a</sup>	Mikroox. <sup>a</sup>	Flasche
<b>Routineanalytik</b>					
Dichte, Alkohol, Zucker, Säuren	FTIR	x	x	x	x
Hefezellzahlbestimmung	Thoma Zählkammer		x		
<b>Phänotypische Analytik</b>					
Phenolische Reife	photometrisch	x			
Extrahierbarkeit der Anthocyane	photometrisch	x			
Adstringenz Index	nephelometrisch		x	x	x
Phenolischer Index	photometrisch				x
Gesamtfarbe <sup>b</sup>	photometrisch		x	x	x
Farbbeitrag polymerer Pigmente <sup>b</sup>	photometrisch			x	x
<b>Zielkomponentenanalytik</b>					
Freier Acetaldehyd	GC-FID		x	x	
Gesamter Acetaldehyd	enzymatisch			x	x
Gesamtphenole	photometrisch				x
Tannine	photometrisch				x
Anthocyane	HPLC-DAD			x	x
Flavan-3-ole	HPLC-DAD			x	x
Anthocyan-Flavan-3-oladdukte	LC-ESI-ToFMS				x
<b>Sensorische Analytik</b>					
Präferenz	Präferenztest				x
Quant. Profile mit 19 Attributen	Deskriptive Analyse				x
Reizrespons <sup>c</sup>	Zeitintensitätsanalyse				x

<sup>a</sup> während der Makro- und Mikrooxygenierung in regelmäßigen Zeitabständen durchgeführt (siehe Kapitel 3.5.2).

<sup>b</sup> Die Gesamtfarbe und der Farbbeitrag polymerer Pigmente wurden anhand diverser Kenngrößen ermittelt.

<sup>c</sup> Die Reizrespons wurde für die Deskriptoren Bittergeschmack und Adstringenz untersucht.

Im Anschluss an die Probenentnahmen, die in regelmäßigen Intervallen erfolgten (siehe Kapitel 3.5.2), wurden Teilvolumina der Proben abgezogen, die ohne weitere Vorbehandlung für die HS-GC-FID-Analyse zur Bestimmung des freien Acetaldehyds (siehe Kapitel 4.5.1) sowie für die enzymatische Bestimmung des Gesamtacetaldehyds (siehe Kapitel 4.5.2) zur Verfügung gestellt wurden. Die Restmengen der routinemäßig durchgeführten Probenentnahmen sowie die Proben der abgefüllten Weine wurden bei 13'000 U/min für 10 min zentrifugiert und anschließend über einen EK-Filter (Filtereinheit: Einschichtenfilter Merkur EF 6 03 CW, Bruendler AG, Wangen, Schweiz; Filterschicht: Seitz-EK 50EK6, Pall, Dreieich) filtriert.

## 4.3 Routineanalytik

### 4.3.1 Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR)

Die Bestimmung der in Tabelle 4.3 aufgeführten Routineparameter erfolgte auf Basis der Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie mit Hilfe des Foss WineScan FT 120 (Foss, Hillerød, Dänemark). Der spektrale Messbereich war zwischen den Wellenlängen 2000 und 11000 nm festgelegt; die Auflösung betrug 2,5 nm. Da die Matrix der Proben die Qualität der IR-Spektren stark beeinflussen kann, wurde jeder Messung in Abhängigkeit davon, ob es sich um Most oder Jungwein handelte, eine entsprechende Kalibrierfunktion zugrunde gelegt. Die anhand von Referenzanalysen erstellten und mittels multipler linearer Regression angepassten Kalibrierfunktionen wurden im Rahmen der Arbeit von Fischer und Berger (2007) erarbeitet und umfassten die in Tabelle 4.3 dargestellten Parameter und Verbindungen.

*Tabelle 4.3: FTIR-Kalibrierfunktionen sowie erfasste Parameter und Verbindungen.*

GrapeScan <sup>a</sup>	WineScan <sup>b</sup>
Relative Dichte	Relative Dichte
Glucose	Reduzierende Zucker
Fructose	Glucose
Gesamtsäure	Fructose
Weinsäure	Gesamtsäure
Äpfelsäure	Weinsäure
NOPA	Äpfelsäure
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Milchsäure
Flüchtige Säure	Zitronensäure
Gluconsäure	Flüchtige Säure
Ethanol	Ethanol

<sup>a</sup> Kalibrierfunktion angewendet bis 40 g/L Ethanol.

<sup>b</sup> Kalibrierfunktion angewendet ab 40 g/L Ethanol.

### 4.3.2 Lebendzellzahlbestimmung der Hefen

Die Bestimmung der Hefezellzahlen während der alkoholischen Gärung erfolgte durch Auszählen der lebenden Zellen nach Anfärbung mit 10 %iger Methylenblaulösung. Die Zählung wurde in einer Thoma-Zählkammer (Carl Roth, Karlsruhe) mit Hilfe eines Olympus Mikroskops vom Typ BHT (Olympus, Hamburg) durchgeführt.

## 4.4 Phänotypische Analytik

### 4.4.1 Phenolische Reife und Extrahierbarkeit der Anthocyane

Das Konzept der phenolischen Reife wurde insbesondere in jüngerer Zeit von zahlreichen Forschern als ein wichtiges Reifekriterium roter Trauben adressiert (Canals et al. 2005; Del Carmen Llaudy et al. 2008; Kontoudakis et al. 2010). Einen maßgeblichen Beitrag zur großen Popularität dieses Forschungsthemas liefert Glories (2001), indem er feststellte, dass die Anthocyangehalte in den Traubenschalen verschiedener Rebsorten nur unzureichend mit den Farbintensitäten der späteren Weine korrelieren. Ribereau-Gayon et al. (2006b) weisen folglich darauf hin, dass nicht allein das Vorliegen bestimmter Anthocyan- und Proanthocyanidingehalte in den Trauben, sondern auch deren Extrahierbarkeit während der alkoholischen Mazeration von großer Bedeutung ist. Momentan existieren drei unterschiedliche Ansätze, die sich mit der analytischen Bestimmung der phenolischen Reife befassen und den Fokus vor allem auf artifizielle Extraktionsbedingungen legen, die im Labor durchgeführt werden können. Kontoudakis et al. (2010) vergleichen die drei Methoden und kommen zu dem Ergebnis, dass das ursprüngliche, von Glories (2001) vorgeschlagene Verfahren zwar aufwendig ist, einer hohen Geschicklichkeit bei der Durchführung bedarf und deshalb nur eine mittelmäßige Reproduzierbarkeit bietet, aber dennoch mit der besten Kosten-Nutzen-Relation abschneidet. Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methode zur Bestimmung der phenolischen Reife und der Extrahierbarkeit der Anthocyane beruht auf den von Glories (2001) vorgeschlagenen Prinzipien und ist in der Arbeit von Ribereau-Gayon et al. (2006b) genauer beschrieben. Für die Durchführung wurden 100 g der Maischeproben benötigt, die wie in Kapitel 4.2 beschrieben vorbehandelt wurden. Die Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der phenolischen Reife und der Extrahierbarkeit der Anthocyane ist in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Die Extinktionen der vier Proben aus oben geschilderter Arbeitsvorschrift wurden anhand eines Spektralphotometers (Cary 100 Conc., Varian, Darmstadt) bei den Wellenlängen  $\lambda = 280 \text{ nm}$  und  $\lambda = 520 \text{ nm}$  bestimmt. Die photometrischen Bestimmungen erfolgten mit Hilfe von Einwegküvetten (PS Makro 10 mm, Brandt, Wertheim) gegen Wasser als Referenz. Die ermittelten Werte wurden dann in die untenstehenden Gleichungen 4.1 bis 4.4 eingesetzt, um die Parameter Potentieller Anthocyangehalt, Extrahierbarer Anthocyangehalt, Extrahierbarkeit der Anthocyane und Phenolische Reife zu errechnen (Ribereau-Gayon et al. 2006b).



Tabelle 4.4: *Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der phenolischen Reife und der Extrahierbarkeit der Anthocyane.*

- 1 50 g Maischeprobe und 50 mL 0,1 N HCl → pH 1,0-Probe.
- 2 Inkubationszeit von vier Stunden bei Raumtemperatur.
- 3 50 g Maischeprobe und 50 mL Weinsäurelösung (5 g/L L-(+)-Weinsäure in H<sub>2</sub>O) → pH 3,2-Probe.
- 4 Zentrifugieren bei 6'000 U/min für 10 min (Rotofix 46, Hettich, Tuttlingen).
- 5 Filtration (0,45 µm Spritzenfilter Cellulose-Acetat, Whatman, Kent, UK).
- 6 Zugabe von jeweils 21 mL HCl/EtOH-Lösung (5 mL 96 %iger EtOH, 16,7 mL 12 %ige HCl, auf 100 mL auffüllen) zu 1 mL Filtrat der pH 1,0 Probe und zu 1 mL Filtrat der pH 3,2 Probe.
- 7 Zu jeweils 10 mL der pH 1,0 Probe und der pH 3,2 Probe werden 4 mL 15 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> gegeben → geschwefelte Proben.
- 8 Zu jeweils 10 mL der pH 1,0 Probe und der pH 3,2 Probe werden 4 mL dest. H<sub>2</sub>O gegeben → ungeschwefelte Proben.
- 9 Inkubationszeit von 15 min bei Raumtemperatur.
- 10 Messung der Extinktionen bei λ = 280 nm und bei λ = 520 nm.

$$A_{\text{pot}} = [E_{520}(\text{pH1}) - E_{520}(\text{pH1}; \text{SO}_2)] \times 875 \quad (\text{Gleichung 4.1})$$

$$A_{\text{extr}} = [E_{520}(\text{pH3,2}) - E_{520}(\text{pH3,2}; \text{SO}_2)] \times 875 \quad (\text{Gleichung 4.2})$$

$$AE = \frac{E_{520}(\text{pH1}) - E_{520}(\text{pH1}; \text{SO}_2) - E_{520}(\text{pH3,2}) + E_{520}(\text{pH3,2}; \text{SO}_2)}{E_{520}(\text{pH1}) - E_{520}(\text{pH1}; \text{SO}_2)} \quad (\text{Gleichung 4.3})$$

$$PR = \frac{E_{280}(\text{pH3,2}) - [E_{520}(\text{pH3,2}) - E_{520}(\text{pH3,2}; \text{SO}_2)] \times 35}{E_{280}(\text{pH3,2})} \quad (\text{Gleichung 4.4})$$

mit  $A_{\text{pot}}$ : Potentieller Anthocyanengehalt (mg/L)  
 $A_{\text{extr}}$ : Extrahierbarer Anthocyanengehalt (mg/L)  
 AE: Extrahierbarkeit der Anthocyane (%)  
 PR: Phenolische Reife (%)

#### 4.4.2 Adstringenz Index

Die Adstringenz ist eines der charakteristischen Merkmale von Rotweinen und entsteht, indem die Tannine des Rotweins mit den Proteinen des Speichels unlösliche Eiweißkomplexe bilden, die die Gleiteigenschaften des Speichels im Mund- und Rachenraum herabsetzen (siehe Kapitel 2.4.2). Der Reiz, der als raues, pelziges Gefühl im Mundraum beschrieben wird, macht sich je nach Rebsorte und angewandtem oenologischen Verfahren unterschiedlich stark

bemerkbar. Obgleich anhand von sensorischen Methoden sowohl die Quantifizierung der Adstringenz als auch die Differenzierung unterschiedlicher *astringent sub-qualities* möglich ist (Gawel et al. 2000), stellt die chemisch-analytische Quantifizierung aller zur Adstringenz beitragenden Verbindungen nachwievor eine große Herausforderungen dar. Landon et al. (2008) erkennen zwar eine Korrelation ( $R^2 = 0,711$ ) zwischen den Tanningehalten verschiedener Rotweine und der sensorisch bewerteten Adstringenz, räumen aber gleichzeitig ein, dass die Quantifizierung der Tannine eine Bestimmung der Adstringenz nicht ersetzt. Da eine sensorische Beurteilung der Adstringenz jedoch sehr zeit- und personalintensive Verfahren erfordert, wird seit einiger Zeit versucht, chemisch-analytische Methoden zur Erfassung der Adstringenz zu etablieren (Kaneda et al. 2003; Monteleone et al. 2004; Fia et al. 2009).

Im in-vitro-Ansatz werden dem zu analysierenden Wein anstelle von Speichelproteinen aufgereinigte Proteinfractionen oder -präparate (Mucin, Albumin, o.ä.) zugesetzt, die den Speichelproteinen ähnlich sind und dadurch die Bildung der Eiweißkomplexe in vergleichbarer Weise herbeiführen. Zur Analyse der artifiziell induzierten Adstringenz werden dann die Eiweißkomplexe analysiert, die infolge der Reaktion zwischen den Tanninen des Weines und den zugesetzten Proteinen entstehen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Adstringenz Index anhand von Trübungen, die nach der forcierten Bildung der unlöslichen Tannin-Protein-Verbindungen auftreten, ermittelt. Der Trübungsassay wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Monteleone et al. (2004) mit dem Protein Mucin durchgeführt. Die Korrelation zwischen Mucin-induzierten Trübungswerten in Modellweinen und der sensorisch bewerteten Adstringenz beziffern Monteleone et al. (2004) auf  $> 99\%$ . Aufgrund der hohen Preise des Mucins wurde im Rahmen dieser Arbeit darüber hinaus versucht, dieses durch das billigere Bovine Serumalbumin zu ersetzen. Hierfür wurde der nachfolgend beschriebene Assay bei den Dornfelder und Spätburgunder Versuchsweinen des Jahrgangs 2006 sowohl mit Mucin als auch mit Bovinem Serumalbumin durchgeführt. Unabhängig vom eingesetzten Protein wurden für den Test 2 mL Wein benötigt, der wie in Kapitel 4.2 beschrieben vorbehandelt wurde. Die Durchführung des Tests erfolgte nach dem in Tabelle 4.5 zusammengefassten Schema. Die Trübungsmessungen erfolgten mit dem Turbidimeter 2100N (Hach-Lange, Düsseldorf). Der Reagenzienblindwert, der nach oben geschilderter Arbeitsvorschrift mit 2 mL H<sub>2</sub>O statt Wein bestimmt wurde, wurde von den jeweiligen Messwerten abgezogen. Anschließend wurde die Differenz zwischen dem Testwert und dem Nullwert berechnet und als Adstringenz Index (AI) bezeichnet.

Tabelle 4.5: Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Adstringenz Index.

1	2 mL Weinprobe mit Pufferlösung (126 mL/L Ethanol, 5 g/L L-(+)-Weinsäure) auf 100 mL auffüllen.
2	Aufteilung auf zwei Ansätze á 50 mL → Kontroll- und Testansatz.
3	Kontrollansatz: Zugabe von 3,75 mL dest H <sub>2</sub> O.
4	Trübungsmessung → Nullwert.
5	Testansatz: Zugabe von 3,75 mL Proteinlösung (0,4 g/L Bovines Serumalbumin oder Mucin in H <sub>2</sub> O).
6	Inkubationszeit von 45 min bei Raumtemperatur bei abgedunkeltem Licht.
7	Trübungsmessung → Messwert.

Der Vergleich zwischen Mucin und Bovinem Serumalbumin, die zunächst beide als Adstringenz-induzierende Proteine im Assay eingesetzt wurden, zeigte, dass die AI, die mit Hilfe des Mucins ermittelt wurden, stärker mit der sensorisch bewerteten Adstringenz (siehe Kapitel 4.6.2) korrelierten (Abbildung 4.1). Darüber hinaus waren die mit Bovinem Serumalbumin gemessenen AIs um rund 40 % geringer als die mit Mucin ermittelten Werte. Ungeachtet der schlechteren Reaktivität und der schlechteren Korrelationswerte wurde aufgrund monetärer Überlegungen im Versuchsjahrgang 2007 das Bovine Serumalbumin eingesetzt um den AI während der Mikrooxygenierungsregime zu bestimmen.

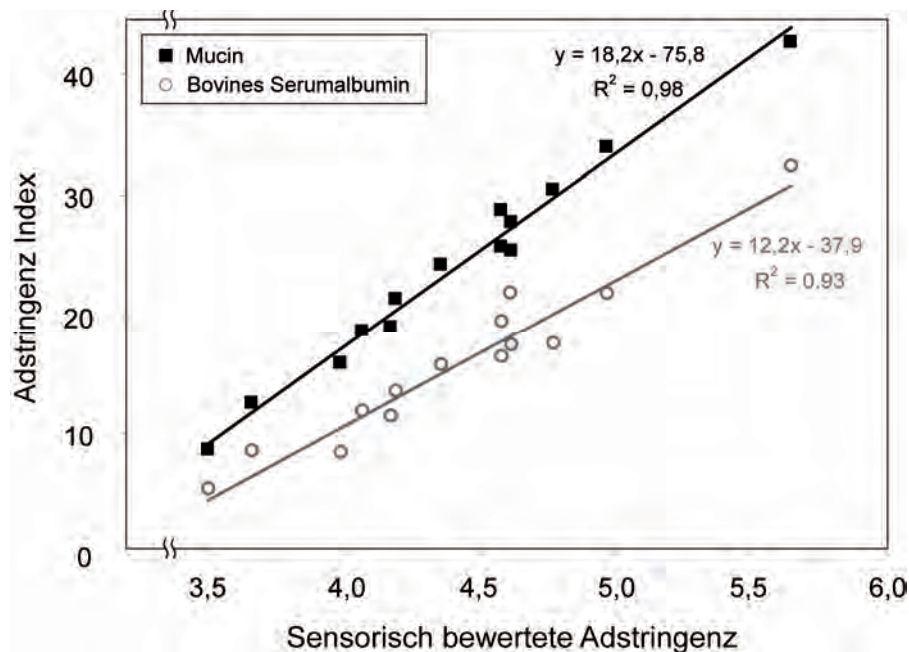


Abbildung 4.1: Lineare Regression zwischen der sensorisch bewerteten Adstringenz und den mit unterschiedlichen Proteinen ermittelten Adstringenz Indizes für Dornfelder und Spätburgunder Versuchsweine des Jahrgangs 2006 ( $n = 14$ ).

#### 4.4.3 Gesamtfarbe und Phenolindex nach Glories

Im Unterschied zur Tanninanalytik, bei der es sich nicht um die Charakterisierung eines sensorischen Merkmals, sondern um die chemisch-analytische Quantifizierung einer Stoffklasse handelt, erlaubt die spektralphotometrische Bestimmung der Rotweinfarbe eine direkte Aussage über die sensorische Qualität eines Rotweins. Hierbei sind zwei Methoden bekannt, die auf spektralphotometrischer Analytik beruhen und versuchen, die Farbe eines Rotweins in ihrer Gesamtheit zu erfassen (siehe Kapitel 2.4.1). Die Farbcharakterisierung nach Glories (1984) wird aufgrund ihrer einfachen Durchführung sehr häufig eingesetzt und beruht auf der Messung der Extinktionen bei den Wellenlängen 420, 520 und 620 nm. Die auf diesen Extinktionswerten basierenden Kennwerte der Glories-Methode lassen sich nach den Gleichungen 4.5 bis 4.9 berechnen. Nicht nur die Rotweinfarbe betreffende, sondern auch andere farblose phenolische Verbindungen werden durch die Extinktionsbestimmung bei einer Wellenlänge von 280 nm erfasst (Gleichung 4.10). Ribereau-Gayon et al. (2006b) beschreiben diese einfache Methode als gute Alternative zum Folin-Ciocalteu Assay, der im Vergleich dazu kosten- und arbeitsaufwändig erscheint (siehe Kapitel 4.5.3).

$$CD = E_{420} + E_{520} + E_{620} \quad \text{(Gleichung 4.5)}$$

$$CT = \frac{E_{420}}{E_{520}} \quad \text{(Gleichung 4.6)}$$

$$\text{Braunanteil (\%)} = \frac{E_{420}}{CD} \times 100 \quad \text{(Gleichung 4.7)}$$

$$\text{Rotanteil (\%)} = \frac{E_{520}}{CD} \times 100 \quad \text{(Gleichung 4.8)}$$

$$\text{Blauanteil (\%)} = \frac{E_{620}}{CD} \times 100 \quad \text{(Gleichung 4.9)}$$

$$PI = E_{280} \quad \text{(Gleichung 4.10)}$$

mit CD: Farbdichte  
CT: Farbnuance  
PI: Phenolindex

Die Extinktionen der filtrierten Proben (siehe Kapitel 4.2) wurden mit einem Spektralphotometer Cary 100 Conc (Varian, Darmstadt) gegen Wasser aufgenommen. Es standen Durchflussküvetten (VWR, West Chester, USA) mit Schichtdicken von 0,1 mm bis 10 mm zur Verfügung, um Weinproben mit unterschiedlichen Farbintensitäten unverdünnt messen zu können. Alle gemessenen Absorptionen wurden auf eine Schichtdicke von 10 mm umgerechnet.

#### 4.4.4 Farbmeterik (CIELab)

Anders als bei der Methode von Glories, die die Farbe des Weines anhand von Extinktionswerten bei drei charakteristischen Wellenlängen beschreibt, basieren sämtliche trichromatischen Kenngrößen auf den Informationen eines gesamten sichtbaren Spektrums (siehe Kapitel 2.4.1). Die über Integrationsalgorithmen berechneten farbmeterischen Größen bilden Farbkordinaten, anhand derer mittels eines Farbraumes versucht wird, die Relation zwischen der menschlichen Farbwahrnehmung und den physikalischen Ursachen des Farbreizes wiederzugeben. Das sogenannte CIELab-Farbsystem wurde 1976 von der Commission internationale de l'éclairage (CIE) auf Basis des CIExyz-Modells entwickelt und stellt eine Weiterentwicklung des Tristimulusmodells der CIE von 1931 dar. Durch logarithmische Umformung der xy-Farbart-Ebene des CIExyz-Modells wurde erreicht, dass im CIELab-Farbmodell gleiche euklidische Abstände empfindungsgemäß gleichen Farbabständen entsprechen (Deutsches Institut für Normung 2007).

Zur Beschreibung des CIELab-Farbraums sind entlang von drei orthogonal ausgerichteten Achsen jeweils komplementäre Farbarten und -schattierungen festgelegt, die in erster Instanz mit den kartesischen Farbkordinaten  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  positioniert werden. Dabei sind entlang der  $a^*$ -Achse die grün/rot-Werte verteilt, in Richtung der  $b^*$ -Achse findet man den blau/gelb-Anteil einer farbigen Lösung. Sowohl die Farbarte rot/grün ( $a^*$ ) als auch die Farbarte gelb/blau ( $b^*$ ) werden mit positiven oder negativen Werten angegeben. Im Schnittpunkt der beiden Farbachsen befindet sich die orthogonal ausgerichtete  $L^*$ -Achse, welche auf einer Skale von 0 bis 100 mit zunehmendem Wert die Helligkeit der Farbmischung angibt. Zusätzlich zu den kartesischen Koordinaten der ersten Instanz erlaubt das CIELab-Farbsystem die Angabe von Polarkordinaten, die mit der Farbsättigung  $C^*$  den Abstand und mit dem Farbton  $h^0$  den Drehwinkel relativ zur Helligkeitsachse angeben. Des Weiteren kann durch einen globalen CIELab-Wert  $E^*$ , der aus der Wurzel der Quadratsumme über  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  berechnet wird, der allgemeine colorimetrische Unterschied  $\Delta E^*$  zwischen zwei oder mehreren Proben dargestellt werden (Office international de la vigne et du vin 2006).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Spektren der filtrierten Proben (siehe Kapitel 4.2) zwischen den Wellenlängen 350 und 800 nm mit einer Auflösung von 1 nm gegen Wasser aufgenommen (Spektralphotometer Cary 100 Conc, Varian Deutschland). Um die Weine mit unterschiedlichen Farbtintensitäten unverdünnt messen zu können, wurden Durch-

flussküvetten (VWR, West Chester, USA) mit unterschiedlichen Schichtdicken (0,1 mm bis 10 mm) eingesetzt. Vor der Prozessierung wurden die Spektren auf eine Schichtdicke von 10 mm korrigiert und anschließend in Transmissionsspektren transformiert. Zur Berechnung der CIELab-Farbwerte wurde die Software Cary WIN UV Color 2.00 (Startek, Boronia, Australien) verwendet. Gemäß den Empfehlungen der Office international de la vigne et du vin (2006) erfolgte die Prozessierung der Transmissionsspektren unter Angabe der Lichtquelle D65 und eines Beobachterwinkel von 10°.

#### 4.4.5 Modifizierter Somers-Boulton Assay

Neben den beiden Verfahren zur vollständigen Beschreibung der Rotweinfarbe (siehe Kapitel 4.4.3 und 4.4.4) existieren Methoden, die der Erfassung des Farbanteils polymerer Pigmente dienen. Das grundlegende Prinzip hierfür beschreiben Somers und Evans (1977), die feststellen, dass bei hohen Bisulfitkonzentrationen im Wein monomere Anthocyane zu farblosen Anthocyan-Bisulfit-Addukten reagieren, während polymere Anthocyanpigmente ihre Farbe beibehalten (siehe Kapitel 2.3.3 und 2.4.1). Auf Basis dieser Erkenntnis schlagen Somers und Evans (1977) einen Bleichungstest vor, der bei einer Wellenlänge von 520 nm den Extinktionsanteil polymerer Pigmente ins Verhältnis zur Gesamtfarbe eines Rotweins setzt. Dieser Ansatz wurde fortan von anderen aufgegriffen und maßgeblich weiterentwickelt. Die wichtigsten Modifikationen des ursprünglichen Somers Assays führten Boulton et al. (1996) durch, indem sie zum einen vorschlugen, die pH-Werte der Proben aufgrund der pH-Abhängigkeit monomerer Anthocyane zu standardisieren. Zum anderen empfahlen Boulton et al. (1996), den zu untersuchenden Rotwein mit Acetaldehyd zu behandeln, so dass etwaige Anthocyan-Bisulfit-Addukte dissoziieren und die Gesamtfarbe eines Rotweins vollständig bestimmt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde Farbanteil polymerer Pigmente anhand des Somers-Boulton Assays bestimmt, wobei auf die Ermittlung des Farbanteils von Copigmenten verzichtet wurde. Für die Durchführung wurden 20 mL Wein benötigt, der wie in Kapitel 4.2 beschrieben vorbehandelt wurde. Die Arbeitsvorschrift des modifizierten Somers-Boulton Assays zur Ermittlung des Farbanteils polymerer Pigmente ist in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

*Tabelle 4.6: Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Farbanteils polymerer Pigmente nach Somers und Evans (1977).*

---

1	1. Ansatz: Zugabe von 0,1 mL Acetaldehydlösung (ca. 10 %ig) zu 10 mL Weinprobe.
2	Inkubationszeit von 45 min bei Raumtemperatur.
3	Probe mit geringer Menge hochmolekularer HCl oder NaOH auf pH 3,60 einstellen.
4	Messung der Extinktion bei $\lambda = 520$ nm.
5	Messwert mit Verdünnungsfaktor 1,01 multiplizieren $\rightarrow E_{\text{Acet., kor.}}$
6	2. Ansatz: Zugabe von 0,8 mL Bisulfitlösung (80 g/L $\text{KHSO}_3$ ) zu 10 mL Weinprobe.
7	Inkubationszeit von 15 min bei Raumtemperatur.
8	Probe mit geringer Menge hochmolekularer HCl oder NaOH auf pH 3,60 einstellen.
9	Messung der Extinktion bei $\lambda = 520$ nm.
10	Messwert mit Verdünnungsfaktor 1,08 multiplizieren $\rightarrow E_{\text{Bisulfit, kor.}}$

---

Der Extinktionswert  $E_{\text{Acet., kor.}}$  gibt die gesamte Lichtabsorption sämtlicher zur Farbe beitragenden Verbindungen im Rotwein an. Im Unterschied dazu absorbieren bei den Bisulfit-behandelten Proben nur polymere Anthocyanpigmente das Licht bei 520 nm. Durch die Bildung des Verhältnisses von  $E_{\text{Bisulfit, kor.}}$  zu  $E_{\text{Acet., kor.}}$  erhält man den Farbanteil polymerer Pigmente an der Gesamtfarbe des Rotweines. Die Extinktionen der Proben aus der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift wurden anhand eines Spektralphotometers (Cary 100 Conc., Varian, Darmstadt) bestimmt. Es wurden Durchflussküvetten (VWR, West Chester, USA) mit unterschiedlichen Schichtdicken (0,1 mm bis 10 mm) eingesetzt, um die Weinproben mit unterschiedlichen Farbtintensitäten unverdünnt messen zu können. Alle gemessenen Absorptionen wurden auf eine Schichtdicke von 10 mm umgerechnet.

#### 4.4.6 Modifizierter Harbertson-Adams Assay

Der Assay nach Harbertson et al. (2003) basiert auf dem in Kapitel 4.4.5 beschriebenen Somers-Boulton Assay und stellt eine häufig eingesetzte Methode zur Ermittlung des Farbbeitrags polymerer Pigmente dar. Der Harbertson-Adams Assay löst das Problem der bereits von Boulton et al. (1996) adressierten pH-Abhängigkeit der Rotweinfarbe durch den Einsatz eines Essigsäure-Acetat-Puffers. Als Kernpunkt ihres Assays schlagen Harbertson et al. (2003) vor, dass anhand der Kombination der Methoden von Somers (1977) und Hagerman und Butler (1978) der gesamte Farbanteil polymerer Pigmente in die Farbbeiträge von Small Polymeric Pigments (SPP) sowie von Large Polymeric Pigments (LPP) aufgeteilt werden kann (siehe Kapitel 2.4.1).

Die in Tabelle 4.7 zusammengefasste Arbeitsvorschrift wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Harbertson et al. (2003) erstellt. Für die Durchführung wurden 0,5 mL Wein benötigt, der wie in Kapitel 4.2 beschrieben vorbehandelt wurde. Im ersten Ansatz der oben aufgeführten Arbeitsvorschrift wird mit einer Bisulfitbleichung das gleiche Prinzip wie im Somers-Boulton Assay angewandt (siehe Kapitel 4.4.5) und folglich der Farbbeitrag aller Anthocyanpolymere ermittelt. Im Unterschied zum Somers-Boulton Assay wird dieser jedoch nicht auf die Gesamtfarbe des Weines relativiert, sondern stellt die Bezugsgröße für die weitere Untergliederung der polymeren Pigmente dar. Da im zweiten Ansatz vor der Zugabe von Bisulfit eine Proteinfällung von Tanninen stattfindet, gehen Harbertson et al. (2003) davon aus, dass in diesem nur noch SPP zu Absorption beitragen. Der Farbanteil der LPP lässt sich dann aus der Differenz des Farbbeitrags der SPP und Farbbeitrag aller Anthocyanpolymere errechnen.

*Tabelle 4.7: Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Small Polymeric Pigments (SPP) und der Large Polymeric Pigments (LPP) nach Harbertson et al. (2003).*

---

1	1. Ansatz: 250 $\mu$ L Weinprobe und 250 $\mu$ L Modellwein (2,5 g/L Kaliumhydrogentartrat in 12 % vol. wässrigem EtOH; pH 3,60) in Küvette vorlegen.
2	Zugabe von 1 mL Pufferlösung (9,86 g/L NaCl in H <sub>2</sub> O; 12 mL/L Eisessig; pH 4,90).
3	Inkubationszeit von 15 min bei Raumtemperatur.
4	Zugabe von 80 $\mu$ L Bleichlösung (40 g/L KHSO <sub>3</sub> ).
5	Inkubationszeit von 10 min bei Raumtemperatur.
6	Messung der Extinktion bei $\lambda = 520$ nm $\rightarrow$ Farbbeitrag aller Anthocyanpolymere.
7	2. Ansatz: 250 $\mu$ L Weinprobe und 250 $\mu$ L Modellwein (2,5 g/L Kaliumhydrogentartrat in 12 % vol. wässrigem EtOH; pH 3,60) in Eppendorf-Vial vorlegen.
8	Zugabe von 1 mL Proteinlösung (1 g/L Bovines Serumalbumin in o.a. Pufferlösung)
9	Inkubationszeit von 15 min bei Raumtemperatur.
10	Zentrifugieren bei 13'000 U/min für 5 min.
11	Überstand in Küvette überführen.
12	Zugabe von 80 $\mu$ L Bleichlösung (40 g/L KHSO <sub>3</sub> ).
13	Inkubationszeit von 10 min bei Raumtemperatur.
14	Messung der Extinktion bei $\lambda = 520$ nm $\rightarrow$ Farbbeitrag der SPP.

---

Die Extinktionen der Ansätze aus oben geschilderter Arbeitsvorschrift wurden anhand eines Spektralphotometers (Cary 100 Conc., Varian, Darmstadt) bestimmt. Die photometrischen Bestimmungen erfolgten mit Hilfe von Einwegküvetten (PS Halbmikro 10 mm, Brandt, Wertheim) gegen die im Assay verwendete Pufferlösung (9,86 g/L NaCl in H<sub>2</sub>O; 12 mL/L Eisessig; pH 4,90) als Referenz.



## 4.5 Zielkomponentenanalytik

### 4.5.1 Bestimmung des freien Acetaldehyds mittels HS-GC-FID

Der durch die Fenton Reaktion gebildete Acetaldehyd (siehe Kapitel 2.2.2.3) nimmt eine wichtige Funktion bei der Polymerisierung von Polyphenolen ein (siehe Kapitel 2.3.3.2) und wird als Oxidationsmarker für die Mikrooxygenierung diskutiert (siehe Kapitel 2.5.8.6). Neben dem infolge des Sauerstoffeintrags generierten Acetaldehyd entsteht die Carbonylverbindung auch als Zwischenprodukt während der alkoholischen Gärung und wird durch die in den Hefezellen enthaltene Alkoholdehydrogenase nur unvollständig zu Ethanol umgesetzt (Amerine et al. 1971). Üblicherweise sind im Wein infolge des Gärstoffwechsels und des Sauerstoffeintrags zwischen 3 bis 100 mg/L freier Acetaldehyd enthalten, wobei Portweine und Sherries deutlich höhere Konzentrationen (bis 1 g/L freier Acetaldehyd) aufweisen können (Amerine 1954). Neben der freien Form kommt Acetaldehyd im Wein vor allem als Hydroxyethansulfonsäure vor, die infolge der Addition mit Bisulfit entsteht (siehe Kapitel 2.2.3.2). Diese Verbindung ist aufgrund ihrer niedrigen Gleichgewichtskonstante relativ stabil und im Unterschied zum freien Acetaldehyd nicht geruchsaktiv (Ribereau-Gayon et al. 2006b).

Vergleichbar mit der Bestimmung des freien und gesamten  $\text{SO}_2$  kann man bei der Analyse des Acetaldehyds unterscheiden, ob der freie oder der gesamte Acetaldehydgehalt ermittelt wird. Zur Bestimmung des Gesamtacetaldehyds muss die Hydroxyethansulfonsäure im Vorfeld der Analyse durch eine alkalische Hydrolyse vollständig zu Acetaldehyd und  $\text{SO}_2$  gespalten werden (siehe Kapitel 4.5.2). Acetaldehyd stellt aufgrund seiner schlechten Retention auf Kapillar- und Gepacktsäulen eine schwer zu chromatographierende Substanz dar (Carlton et al. 2007) und wird daher oftmals mit Cysteamin oder *O*-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)-Hydroxylamin derivatisiert, um die Wechselwirkungen auf der Trennsäule zu erhöhen. Andere analytische Ansätze verzichten auf die Derivatisierung und nehmen die frühe Retention des Acetaldehyds in Kauf (Kim und Pal 2010). Der eingesparte Arbeitsschritt führt zwar zu einer höheren Nachweisgrenze des Analyten und einer schlechteren Wiederholbarkeit der Methode, bringt aber auch die Vorteile einer einfacheren Durchführung und einer robusteren Analytik mit sich. In nachfolgender Abbildung 4.2 ist ein im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgezeichnetes HS-GC-FID-Chromatogramm dargestellt, dass im Zuge der routinemäßigen analytischen Analysen während der Mikrooxygenierungsversuche erstellt wurde.

Bei der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten HS-Methode zur gaschromatographischen Bestimmung des freien Acetaldehyds wurde auf eine Derivatisierung des Analyten verzichtet. Zur Analyse wurden 10 mL einer nicht-vorbehandelten Weinprobe unmittelbar nach der Probenentnahme in ein 20 mL Crimp-Top-Vial (Chromacol, Welwyn Garden City, UK) pipettiert und mit einem PTFE-Crimp-Cap (Chromacol, Welwyn Garden City, UK) verschlossen. Anschließend wurde nach dem in Tabelle 4.8 dargestellten Methodenschema vorgegangen.

*Tabelle 4.8: Konditionen am HS-GC-FID zur Bestimmung der freien Acetaldehydkonzentration im Wein.*

Headspace Autosampler HS 2000 Thermo Quest (Thermo Fisher, Dreieich)	
Inkubationstemperatur	45 °C
Inkubationszeit	15 min (15 x 30 s geschüttelt, 30 s nicht geschüttelt)
Füllgeschwindigkeit der Spritze	1,0 mL/min
Injektionsgeschwindigkeit	20 mL/min
Injektionsvolumen	1,0 mL
GC 8000 Top, Carlo Erba Instruments (Thermo Fisher, Dreieich)	
Temperatur am Injektor	150 °C
Trägergas	Wasserstoff
Trägergasfluss	Isobar mit 75 kPa
Split	5 s splitlos, dann Splitfluss von 15 mL/min
Temperaturprogramm	Isotherm bei 40 °C für 3 min Aufheizen mit 40 °C/min auf 200 °C Isotherm bei 200 °C für 3 min
Erste Säule	DB5 mit 1 µm Belegungsdicke; 30 m Länge; 0,32 mm Innendurchmesser (J & W Scientific, Waldbronn)
Zweite Säule	Innowax, 20 m Länge; 0,32 mm Innendurchmesser (coated in house, static coating procedure)
Brenngasfluss FID	Wasserstoff 5.0 mit 30 mL/min, Luft (300 mL/min)
Temperatur am FID	245 °C

Die Auswertung der FID-Signale erfolgte über Peakflächen mit Hilfe der Chromcard data system Software (Version 2.4.1). Die Kalibrierung der Peakflächen wurde anhand externer Standards durchgeführt, die zu jeder Probenentnahme neu angesetzt wurden. Hierzu wurde auf - 30 °C gekühlter Acetaldehyd in 12 %igem Ethanol eingewogen und anschließend in fünf Verdünnungsschritten analysiert. Die methodische Durchführung und Auswertung der Kalibrationsproben erfolgte simultan zu den Weinproben.

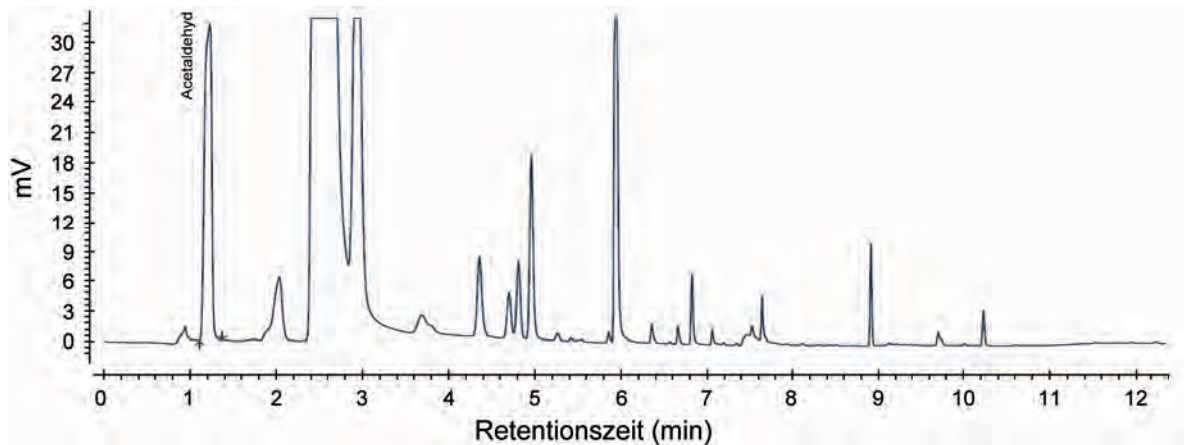


Abbildung 4.2: Beispiel eines HS-GC-FID-Chromatogramms eines 2007er Dornfelder Weines während der Mikrooxygenierung.

Zur Quantifizierung des freien Acetaldehyds in den Weinproben erfolgte eine lineare Regression (ohne forciertes Nullpunkt, ohne Gewichtung) über die ermittelten Peakflächen der Kalibrierstandards (Abbildung 4.3). Die anhand der Kalibrierstandards nach DIN 32645 ermittelte Bestimmungsgrenze dieser Methode lag bei 500 µg/L Acetaldehyd (Deutsches Institut für Normung 1994).

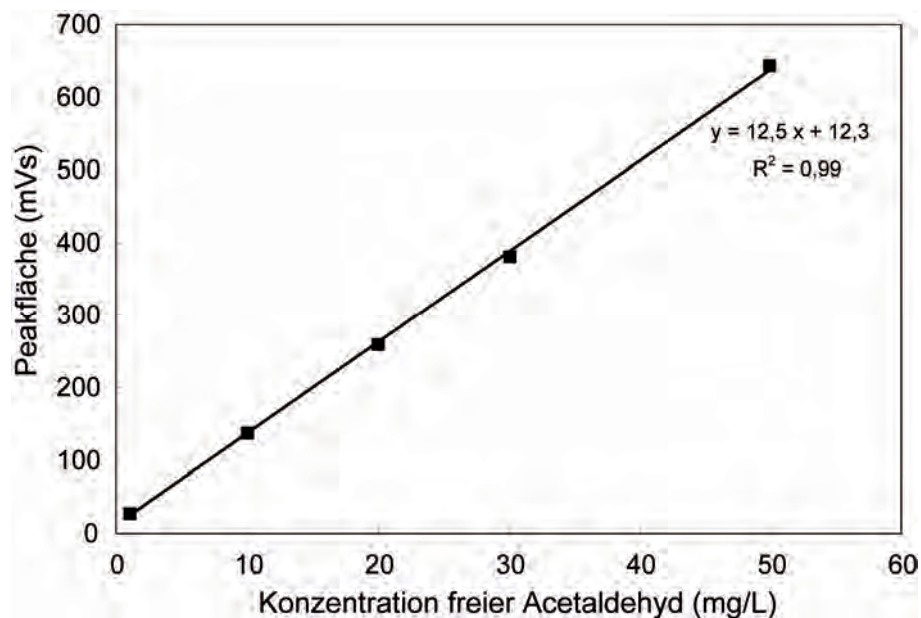


Abbildung 4.3: Beispiel einer externen Kalibrationsfunktion zur Quantifizierung des freien Acetaldehyds in Wein.

#### 4.5.2 Enzymatische Bestimmung des Gesamtacetaldehyds

Da bei der enzymatischen Acetaldehydbestimmung wegen der besseren Enzymaktivität pH-Werte  $\geq 9$  vorliegen, werden im Unterschied zur gaschromatographischen Methode neben dem freien Acetaldehyd auch Addukte der Carbonylverbindung erfasst, die bei hohen pH-Werten hydrolytisch gespalten werden. In erster Linie handelt es sich dabei um die Hydroxyethansulfonsäure, die im Wein entsteht, sobald Bisulfit vorhanden ist (siehe Kapitel 2.2.3.2). Unter den pH-Bedingungen des Weines ist die Hydroxyethansulfonsäure weder geruchsaktiv, noch stellt sie einen potentiellen Reaktionspartner für die nukleophilen Flavonoide dar. Sobald der pH auf Werte  $\geq 8$  ansteigt, wird die Hydroxyethansulfonsäure vollständig hydrolysiert und dementsprechend der Gesamtacetaldehyd Gehalt im Wein analysiert, der eine wichtige Ergänzung zur freien Acetaldehydkonzentration darstellt (McCloskey und Mahaney 1981).

Im enzymatischen Testansatz wird Acetaldehyd in Gegenwart des Nicotinamidadenindinucleotids (NAD) durch eine Aldehyd-Dehydrogenase zu Essigsäure oxidiert. Die bei dieser Reaktion gebildete Menge an NADH ist äquivalent zur Acetaldehydkonzentration in der Testlösung. In der in Tabelle 4.9 zusammengefassten Testdurchführung stellt NADH die quantitativ erfasste Messgröße dar, die aufgrund ihres Absorptionsmaximums bei einer Wellenlänge von 340 nm photometrisch gegen Wasser detektiert wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Bestimmung des Gesamtacetaldehydgehalts mit Hilfe des Pipettier-Roboters Konelab 20i (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA). Für die Durchführung wurden 20  $\mu\text{L}$  einer nicht-vorbehandelten Weinprobe benötigt. Sowohl die analytische Vorgehensweise als auch die Chemikalien zur Bestimmung von Acetaldehyd entstammten dem R-Biopharm Testkit 10668613035 (R-Biopharm, Darmstadt).

Nach Durchführung des Tests wurde der Extinktionswert  $E_{\text{Blank}}$  vom Extinktionswert  $E_{\text{Reakt.}}$  abgezogen und der Differenzwert über eine externe Kalibrierfunktion, die bei jeder Probenentnahme neu erstellt wurde, quantifiziert. Hierzu wurden Kalibrierstandards wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben hergestellt. Die methodische Durchführung und Auswertung der Kalibrationsproben erfolgte simultan zu den Weinproben.

Tabelle 4.9: Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Gesamtacetaldehydgehalts mit Verbrauchsmaterial aus einem Testkit (Lot-No.: 10668613035, R-Biopharm, Darmstadt).

- 1 175  $\mu\text{L}$  Reagenz 1 (Kaliumdiphosphatpuffer und NAD; pH 9) in Küvette vorlegen.
- 2 Zugabe von 5  $\mu\text{L}$  dest  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3 Zugabe von 20  $\mu\text{L}$  Weinprobe.
- 4 Inkubationszeit von 180 s bei Raumtemperatur.
- 5 Messung der Extinktion bei  $\lambda = 340 \text{ nm}$   $\rightarrow E_{\text{Blank}}$
- 6 Zugabe von 40  $\mu\text{L}$  Reagenz 2 (Aldehyd-Dehydrogenase)
- 7 Zugabe von 5  $\mu\text{L}$  dest  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 8 Inkubationszeit von 180 s bei Raumtemperatur.
- 9 Messung der Extinktion bei  $\lambda = 340 \text{ nm}$   $\rightarrow E_{\text{Reakt}}$ .

Zur Quantifizierung des freien Acetaldehyds in den Weinproben erfolgte eine lineare Regression (ohne forcierter Nullpunkt, ohne Gewichtung) über die gemessenen Extinktionen der Kalibrierstandards (Abbildung 4.4). Ein Blindwert, der nach oben geschilderter Arbeitsvorschrift mit 20  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  bestimmt wurde, wurde von den Messwerten abgezogen. Die nach DIN 32645 ermittelte Bestimmungsgrenze der Methode lag bei 5 mg/L Acetaldehyd (Deutsches Institut für Normung 1994).

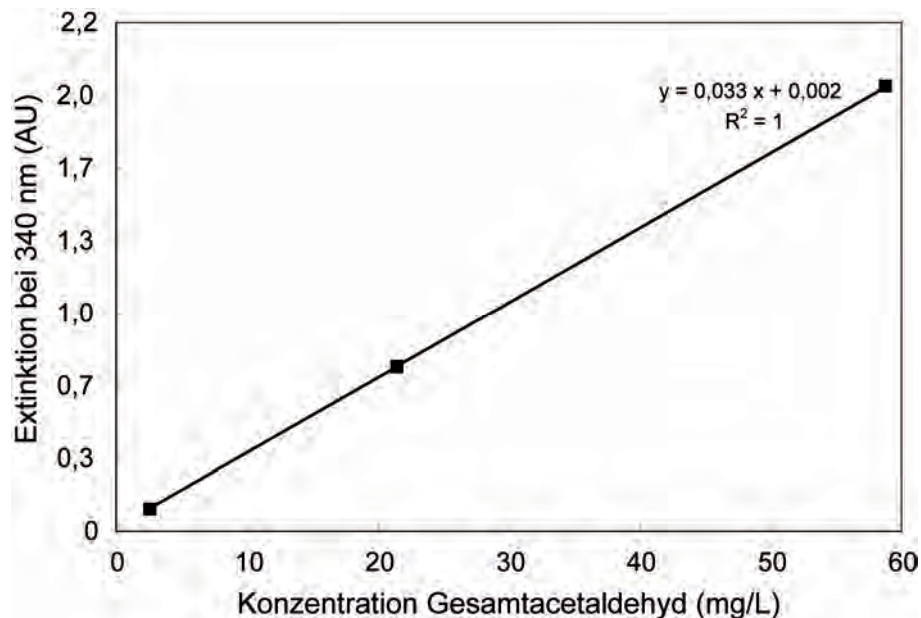


Abbildung 4.4: Beispiel einer externen Kalibrationsfunktion zur Quantifizierung des Gesamtacetaldehydgehalts in Wein.

### 4.5.3 Gesamtphenolgehalt mittels Folin-Ciocalteu

Phenolische Substanzen sind von entscheidender Bedeutung für die Farbe, den Geschmack und die Adstringenz in Rotweinen (siehe Kapitel 2.4) und reagieren im Unterschied zu anderen Verbindungsklassen unmittelbar auf den Eintrag von Sauerstoff (siehe Kapitel 2.3.2). Neben der analytischen Erfassung ihrer phänotypischen Eigenschaften (siehe Kapitel 4.4) spielt die Quantifizierung phenolischer Verbindungen, entweder als Einzelsubstanzen (siehe Kapitel 4.5.5 und 4.5.6) oder in ihrer Gesamtheit, eine große Rolle. Der Vorteil des Gesamtphenolgehalts als Summengröße liegt darin, dass er verhältnismäßig problemlos zu erfassen ist und eine einfache Kontrollmöglichkeit technologischer Prozesse bietet (Ritter 1994). Als nachteilig ist die undifferenzierte Betrachtungsweise einer großen Verbindungsklasse zu nennen, da die zahlreichen Einzelkomponenten, die zum Gesamtphenolgehalt beitragen, mitunter sehr unterschiedlich auf oenologische Einflüsse wie beispielsweise den Sauerstoffeintrag reagieren können.

Die Bestimmung des Gesamtphenolgehalts in Weinen kann grundsätzlich anhand von gravimetrischen, titrimetrischen oder colorimetrischen Verfahren erfolgen (Möbius und Görtges 1974). Erst Mitte des letzten Jahrhunderts hat sich die heute übliche Methode durchgesetzt, bei der phenolische Verbindungen mit dem sogenannten Folin-Ciocalteu-Reagenz zu einem blauen Farbkomplex umgesetzt werden. Das Folin-Ciocalteu Reagenz enthält Phosphorwolframsäure ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) und Phosphormolybdänsäure ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) und stellt ein starkes Oxidationsmittel dar, das Elektronen unter Entstehung des blauen Farbumschlags aufnehmen kann. Die Oxidation der phenolischen Verbindungen ist dabei direkt proportional zu der Konzentration des blauen Farbkomplexes. Da dessen Extinktionsmaximum zwischen 730 und 780 nm liegt und im Wein keine Substanzen vorkommen, die Licht in diesem Wellenlängenbereich absorbieren, kann der Farbkomplex photometrisch einfach erfasst werden (Möbius und Görtges 1974). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Bestimmung des Gesamtphenolgehalts mit Hilfe des Pipettier-Roboters Konelab 20i (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA), in dem sowohl der Assay als auch die photometrische Messung durchgeführt wurde. Letztere erfolgte bei einer Wellenlänge von 700 nm gegen Wasser. Für die Durchführung des Tests wurden 20  $\mu\text{L}$  Wein benötigt, der wie in Kapitel 4.2 beschrieben vorbehandelt wurde. Der Test selbst erfolgte in Anlehnung an die von Singleton und Rossi (1965) und Möbius und Görtges (1974) veröffentlichten Analysenvorschriften und ist in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

*Tabelle 4.10: Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Gesamtphenolgehalts in Anlehnung an Singleton und Rossi (1965) und Möbius und Görtges (1974).*

- 
- |   |   |
|---|---|
| 1 | 20 $\mu\text{L}$ Folin-Ciocalteu Reagenz in Küvette vorlegen.   |
| 2 | Zugabe von 60 $\mu\text{L}$ dest $\text{H}_2\text{O}$ .   |
| 3 | Zugabe von 20 $\mu\text{L}$ Weinprobe.  |
| 4 | Inkubationszeit von 60 s bei Raumtemperatur.  |
| 5 | Zugabe von 40 $\mu\text{L}$ gesättigter $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (177 g/L $\text{Na}_2\text{CO}_3$ in dest. $\text{H}_2\text{O}$ ). |
| 6 | Zugabe von 60 $\mu\text{L}$ dest $\text{H}_2\text{O}$ .   |
| 7 | Inkubationszeit von 20 min bei Raumtemperatur.  |
| 8 | Messung der Extinktion bei $\lambda = 700 \text{ nm}$ .   |
- 

Eines der großen Probleme bei der Erfassung des Gesamtphenolgehalts ist die Heterogenität dieser Stoffgruppe und die damit verbundene Schwankungsbreite, mit der unterschiedliche phenolische Verbindungen mit dem Folin-Ciocalteu Reagenz reagieren (Möbius und Görtges 1974). Dementsprechend stellt die Wahl der Bezugsgröße zur Kalibrierung der gemessenen Extinktionswerte eine große Herausforderung dar, da die Gesamtphenolgehalte in Abhängigkeit der zugrunde gelegten Kalibriersubstanz sehr stark voneinander abweichen können. Singleton und Rossi (1965) schlagen die Gallussäure als Referenz vor, da diese vollständig mit dem Folin-Ciocalteu Reagenz umgesetzt wird und mit hoher Reinheit als Kalibriersubstanz eingesetzt werden kann. Spätestens seit der Veröffentlichung von Singleton und Rossi (1965) konnte sich Gallussäure auch als Bezugsgröße zur Kalibrierung bei der Erfassung des Gesamtphenolgehalts durchsetzen.

In vorliegender Arbeit wurde die Kalibrierung der Extinktionswerte anhand einer externen Kalibrationsfunktion durchgeführt, die bei jeder Probenentnahme neu erstellt wurde. Hierzu wurde Gallussäure in Modellwein (2,5 g/L Kaliumhydrogentartrat in 12 % vol. wässrigem EtOH; pH 3,60) eingewogen und anschließend verdünnt. Die methodische Durchführung und Auswertung der Kalibrationsproben erfolgte simultan zu den Weinproben. Zur Quantifizierung des Gesamtphenolgehalts erfolgte eine lineare Regression (ohne forcierter Nullpunkt, ohne Gewichtung) über die ermittelten Extinktionen der Kalibrierstandards (Abbildung 4.5). Da die Kalibrierungen mit Gallussäurestandards erstellt wurden, werden die Gesamtphenolgehalte in dieser Arbeit mit der Einheit „mg/L Gallussäure“ angegeben. Die anhand der Kalibrierstandards nach DIN 32645 ermittelte Bestimmungsgrenze dieser Methode lag bei 50 mg/L Gallussäure (Deutsches Institut für Normung 1994).

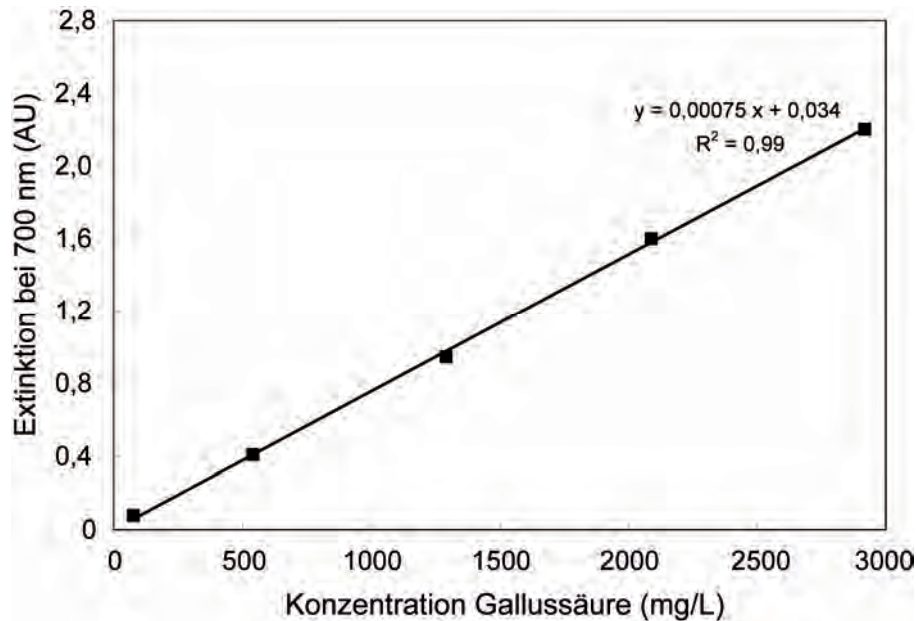


Abbildung 4.5: Beispiel einer externen Kalibrationsfunktion zur Quantifizierung des Gesamtphenolgehalts in Wein.

#### 4.5.4 Methylcellulose Tannin Assay

Ähnlich wie bei den Verfahren zur Bestimmung des Gesamtphenolgehalts existieren unterschiedliche Ansätze zur Quantifizierung des Tanningehalts. Sämtliche existierenden colorimetrischen, gravimetrischen, chromatographischen und nephelometrischen Methoden wurden in einem Aufsatz von Herderich und Smith (2005) zusammengefasst und einem kritischen Vergleich unterzogen. Ein Jahr später stellte die Arbeitsgruppe um Herderich eine Methode zur Messung des Gesamtanningehalts im Wein vor, die auf der Eigenschaft von Tanninen basiert, mit Methylcellulose unlösliche Komplexe zu bilden (Sarneckis et al. 2006). Obgleich dieser Ansatz bereits 30 Jahre vorher von Montedoro und Fantozzi (1974) publiziert wurde, konnten Sarneckis et al (2006) entscheidende Modifikationen an der Testdurchführung vornehmen und vor allem das komplizierte gravimetrische Prinzip durch eine einfache Trübungsmessung ersetzen. Seit diesen Veränderungen stellt der Methylcellulose Tannin Assay ein ernstzunehmendes Verfahren in der Tanninanalytik dar und wird zunehmend von verschiedenen Forschungsgruppen eingesetzt. Für die Durchführung des Methylcellulose Tannin Assays in der vorliegenden Arbeit wurden 50 µL Wein benötigt, der wie in Kapitel 4.2 beschrieben vorbehandelt wurde. Die Arbeitsvorschrift nach Sarneckis et al. (2006) ist in Tabelle 4.11 aufgeführt.



*Tabelle 4.11: Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Tanningehalts nach Sarneckis et al. (2006).*

---

1	1. Ansatz: 25 $\mu\text{L}$ Probe mit 200 $\mu\text{L}$ gesättigter Ammoniumsulfatlösung (660 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in dest. $\text{H}_2\text{O}$ ) in Eppendorf Vial vorlegen.
2	Zugabe von 775 $\mu\text{L}$ dest $\text{H}_2\text{O}$ .
3	Inkubationszeit von 10 min bei Raumtemperatur.
4	Zentrifugieren bei 13'000 U/min für 5 min (Micro 120, Hettich, Tuttlingen).
5	Messung der Extinktionen bei $\lambda = 280 \text{ nm} \rightarrow E_{\text{Kontrolle}}$
6	2. Ansatz: 25 $\mu\text{L}$ Probe mit 300 $\mu\text{L}$ Methylcelluloselösung (0,4 g/L Methylcellulose in dest. $\text{H}_2\text{O}$ ) in Eppendorf Vial vorlegen.
7	Inkubationszeit von 3 min bei Raumtemperatur.
8	Zugabe von 200 $\mu\text{L}$ gesättigter Ammoniumsulfatlösung (660 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in dest. $\text{H}_2\text{O}$ ).
9	Zugabe von 475 $\mu\text{L}$ dest $\text{H}_2\text{O}$ .
10	Inkubationszeit von 10 min bei Raumtemperatur.
11	Zentrifugieren bei 13'000 U/min für 5 min (Micro 120, Hettich, Tuttlingen).
12	Messung der Extinktionen bei $\lambda = 280 \text{ nm} \rightarrow E_{\text{Reaktion}}$

---

Die Extinktionen der Ansätze aus oben geschilderter Arbeitsvorschrift wurden anhand eines Spektralphotometers (Cary 100 Conc., Varian, Darmstadt) bestimmt. Die photometrischen Bestimmungen erfolgten mit Hilfe von Einwegküvetten (UV Halbmikro 10 mm, Brandt, Wertheim) gegen Wasser als Referenz. Nach der Durchführung des Tests wurde der Extinktionswert  $E_{\text{Reaktion}}$  vom Extinktionswert  $E_{\text{Kontrolle}}$  abgezogen und der Differenzwert über eine externe Kalibrierfunktion, die täglich neu erstellt wurde, quantifiziert.

Da sich bei der Bestimmung des Tanningehalts die gleiche Frage nach der Bezugsgröße wie beim Gesamtphenolgehalt stellt, wurden zunächst Kalibrierstandards mit unterschiedlichen Referenzsubstanzen angesetzt und verglichen. Hierzu wurden (+)-Catechin, (-)-Epicatechin oder Gerbsäure in Modellwein (2,5 g/L Kaliumhydrogentartrat in 12 % vol. wässrigem EtOH; pH 3,60) eingewogen und anschließend verdünnt. Die methodische Durchführung und Auswertung der Kalibrationsproben erfolgte simultan zu den Weinproben. Zur Quantifizierung des Tanningehalts in den Weinproben erfolgte eine lineare Regression (ohne forcierter Nullpunkt, ohne Gewichtung) über die gemessenen Extinktionen der Kalibrierstandards (Abbildung 4.6). Ein Reagenzienblindwert, dessen Bestimmung nach oben geschilderter Arbeitsvorschrift mit 25  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  statt Wein erfolgte, wurde von den jeweiligen Messwerten abgezogen.

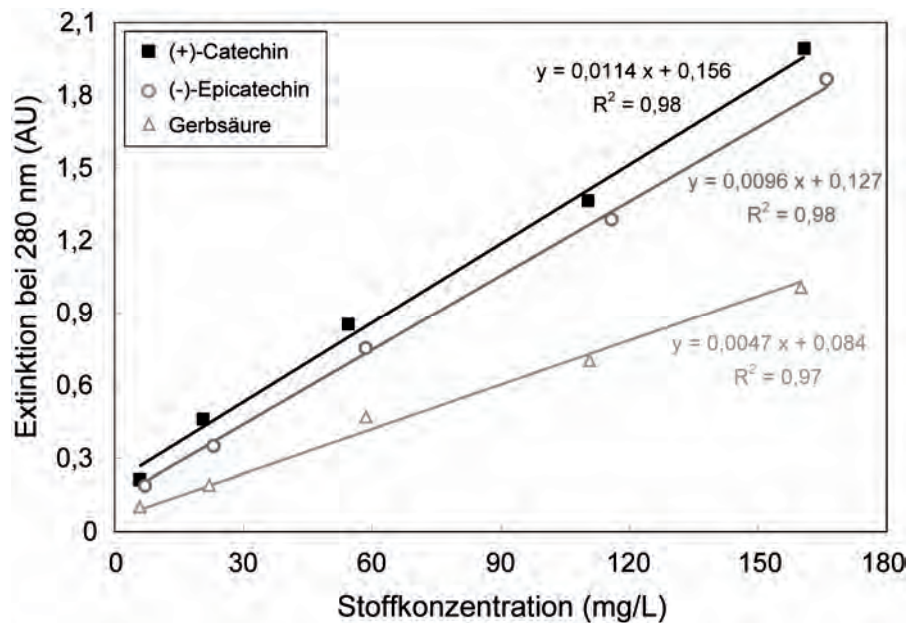


Abbildung 4.6: Beispiele externer Kalibrationsfunktionen mit (+)-Catechin, (-)-Epicatechin und Gerbsäure zur Quantifizierung des Tanningehalts in Wein.

Der Vergleich zwischen (+)-Catechin, (-)-Epicatechin und Gerbsäure als Kalibrierstandards zeigte, dass die Gerbsäure durch die Methylcellulose vergleichsweise schlecht gefällt werden konnte, was durch die geringeren Differenzen zwischen den Extinktionswerten  $E_{\text{Reaktion}}$  und  $E_{\text{Kontrolle}}$  zum Ausdruck kam. Da (+)-Catechin und (-)-Epicatechin ähnlich gut mit der eingesetzten Methylcellulose reagierten und die Tannine des Weines hauptsächlich aus Catechin- und Epicatechineinheiten aufgebaut sind, stellten diese beide Flavan-3-ole gleichermaßen potentielle Bezugsgrößen zur Quantifizierung des Tanningehalts im Wein dar. Aufgrund monetärer Gründe wurde im Versuchsjahrgang 2007 (+)-Catechin als Kalibrationsstandard eingesetzt, um den Tanningehalt der Weine während der Mikrooxygenierungsregime zu bestimmen. Die nach DIN 32645 ermittelte Bestimmungsgrenze der Methode lag bei 5 mg/L Catechin (Deutsches Institut für Normung 1994).

#### 4.5.5 Bestimmung der Anthocyane und Flavan-3-ole mittels HPLC-DAD

Seit Ende der 1970er Jahre werden zur Quantifizierung von polyphenolischen Verbindungen flüssigkeitschromatographische Verfahren eingesetzt, die eine Auftrennung wichtiger phenolischer Substanzen im Wein erlauben. Die zahlreichen Methoden, die seit dieser Zeit postuliert wurden, beruhen in der Regel auf einer Umkehrphasentrennung und sind an spektrosko-

pische und/oder an massenspektrometrische Detektoren gekoppelt, um die aufgetrennten Analyten zu analysieren (Wulf und Nagel 1978; Heier et al. 2002; Peng et al. 2002; Office international de la vigne et du vin 2003; Alcalde-Eon et al. 2004; Gomez-Alonso et al. 2007; Bonerz et al. 2008; Cavaliere et al. 2008; Abad-Garcia et al. 2009; Pati et al. 2009). Maßgebliche Arbeiten zur HPLC-Analyse von Anthocyanen in Wein veröffentlichten Wulf und Nagel (1978), die ihren Fokus auf die Trennung unterschiedlich glukosylierter Anthocyanidine legten. So gelang es den Autoren, in einem Cabernet Sauvignon Wein 16 unterschiedliche Anthocyanoglucoside zu quantifizieren, die auf die fünf im Rotwein vorkommenden Anthocyanidine Delphinidin, Cyanidin, Petunidin, Päonidin und Malvidin zurückgeführt werden konnten (siehe Kapitel 2.1.4.1). Sechszwanzig Jahre später lieferte Berente (2004) eine umfassende Arbeit zum Thema Anthocyananalytik, indem er methodische Parameter wie das Material der stationären Phase, die Zusammensetzung der mobilen Phase und die Gradientenprogramme variierte und miteinander verglich. Erst mit der Implementierung des Diodenarray-Detektors (DAD) in den 1990er Jahren konnte die flüssigkeitschromatographische Polyphenolanalytik auf nicht-anthocyanogene Polyphenole erweitert werden.

Die spektralen Informationen, die mit einem DAD zu jedem Zeitpunkt eines flüssigkeitschromatographischen Laufes aufgezeichnet werden, konnten fortan nicht nur zur näheren Charakterisierung einzelner Anthocyane, sondern auch zur gleichzeitigen Aufnahme von Chromatogrammen bei unterschiedlichen Wellenlängen genutzt werden, was die Quantifizierung von Phenolsäuren, Flavan-3-olen und Flavonolen im Wein erlaubte (Rechner et al. 1998). Bei der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten HPLC-Methode zur Bestimmung monomerer Anthocyane und monomerer Flavan-3-ole wurden rund 1,5 mL einer Weinprobe unmittelbar nach der Probenvorbereitung (siehe Kapitel 4.2) in ein 1,5 mL Crimp-Top-Vial (Chromacol, Welwyn Garden City, UK) pipettiert und mit einem PTFE-Crimp-Cap (Chromacol, Welwyn Garden City, UK) verschlossen. Die anschließende Analyse fand anhand eines modular aufgebauten Systems statt, das in Tabelle 4.12 beschrieben ist. Die chromatographischen Bedingungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit Anwendung fanden, wurden nach Abschluss des ersten Versuchsjahres aufgrund von Trennproblemen modifiziert. Die im ersten Versuchsjahr angewandte Arbeitsvorschrift ist in Tabelle 4.13 zusammengefasst und wurde in Anlehnung an die Methodenschrift des Office international de la vigne et du vin (2003) durchgeführt. Ab dem Versuchsjahrgang 2007 erfolgte die HPLC-Analyse nach einer von Berente (2004) vorgeschlagenen Methode, die in Tabelle 4.14 zusammengefasst ist.

*Tabelle 4.12: Anlagenbauteile zur HPLC-DAD-Analyse von Anthocyanen und Flavan-3-olen im Wein.*

Autosampler	Marathon Basic (Spark Holland, AJ Emmen, Niederlande).
Degasser	Spectra System SCM 1000 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA).
Pumpe	PU-980 Intelligent HPLC Pump (Jasco, Groß-Umstadt).
Gradientenformer	LG-1580-04 Quaternary Gradient Unit (Jasco, Groß-Umstadt).
Vorsäule	Security Guard Cartridge System C18 (Phenomenex, Aschaffenburg)
Säule	YMC-Pack ODS-AM; 250 mm Länge; 4,6 mm Innendurchmesser; 5 µm Partikelgröße; 12 nm Porengröße (YMC, Kyoto, Japan).
Säulenofen	Column Thermostat Jetstream (Jasco, Groß-Umstadt).
DAD	MD-2010 Plus (Jasco, Groß-Umstadt).

*Tabelle 4.13: Methodische Bedingungen bei der HPLC-DAD-Analyse von Anthocyanen und Flavan-3-olen im ersten Versuchsjahr nach der Arbeitsvorschrift des Office international de la vigne et du vin (2003).*

Injektionsvolumen	20 µL
Säulentemperatur	40 °C
Fluss	0,8 mL/min
Fließmittel A	Milli-Q Wasser/Acetonitril/Ameisensäure: 87/3/10 (v/v/v)
Fließmittel B	Milli-Q Wasser/Acetonitril/Ameisensäure: 40/50/10 (v/v/v)
Gradient (bezogen auf Fließmittel A)	ab 00 min: 94 % ab 15 min: 70 % ab 30 min: 50 % ab 35 min: 40 % ab 41 min: 94 %
Gesamtdauer	50 min

Zur Auswertung der HPLC-Läufe wurden die DAD-Signale zunächst qualifiziert, indem die Retentionszeiten und spektralen Informationen ausgewählter Analyten mit Referenzzeiten bzw. Referenzspektren verglichen wurden. Nach dieser Qualifikation erfolgte die Transformation der Isokonturplots in wellenlängenspezifische Chromatogramme. Die Integration der Peakflächen wurde mit Hilfe der ChromPass Software, Version 1.8.6.1 (Jasco, Groß-Umstadt) durchgeführt. Dabei wurden sämtliche Anthocyane bei einer Wellenlänge von 520 nm, Flavan-3-ole bei einer Wellenlänge von 280 nm ausgewertet (Tabelle 4.15).

Tabelle 4.14: Methodische Bedingungen bei der HPLC-DAD-Analyse von Anthocyanen und Flavan-3-olen ab dem Jahrgang 2007 nach Berente (2004).

Injektionsvolumen	20 µL
Säulentemperatur	50 °C
Fluss	0,5 mL/min
Fließmittel A	10 mmol/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> in Milli-Q Wasser; mit 85 %iger H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> auf pH 1,5 einstellen; Phosphatpuffer/Acetonitril: 95/5 (v/v)
Fließmittel B	10 mmol/L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> in Milli-Q Wasser; mit 85 %iger H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> auf pH 1,5 einstellen; Phosphatpuffer/Acetonitril: 50/50 (v/v)
Gradient (bezogen auf Fließmittel A)	ab 00 min: 85 % ab 15 min: 80 % ab 40 min: 65 % ab 60 min: 45 % ab 65 min: 85 %
Gesamtdauer	75 min

Die Kalibrierung der Peakflächen erfolgte anhand externer Standards, die in monatlichen Intervallen neu angesetzt und zu jeder Probenentnahme gemessen wurden. Hierzu wurden Malvidin-3-glucosid und (+)-Catechin als Referenzsubstanzen für die Anthocyane bzw. für die Flavan-3-ole in Modellweinen (2,5 g/L Kaliumhydrogentartrat in 12 %vol. wässrigem EtOH; pH 3,60) eingewogen und anschließend in fünf Verdünnungsschritten analysiert. Die Aufbewahrung der angesetzten Standards erfolgte bei -30 °C. Die methodische Durchführung und Auswertung der Kalibrationsproben erfolgte simultan zu den Weinproben. Zur Quantifizierung der Anthocyane und Flavan-3-ole in den Weinproben erfolgte eine lineare Regression (ohne forcierter Nullpunkt, ohne Gewichtung) über die ermittelten Peakflächen der Kalibrierstandards (Abbildung 4.7). Nach der Quantifizierung wurden die Konzentrationen der einzelnen Anthocyane und Flavan-3-ole (Tabelle 4.15) zu den Summengroßen *monomerer Anthocyanengehalt* und *monomerer Flavan-3-olgehalt* zusammengefasst.

Tabelle 4.15: Im Rahmen der HPLC-DAD-Analysen berücksichtigte Verbindungen.

Anthocyane	Delphinidin-3-glucosid, Cyanidin-3-glucosid, Petunidin-3-glucosid, Päonidin-3-glucosid, Malvidin-3-glucosid <sup>a</sup> , Päonidin-3-acetylglucosid, Malvidin-3-acetylglucosid, Päonidin-3-cumarylglucosid, Malvidin-3-cumarylglucosid
Flavan-3-ole	Catechin <sup>b</sup> und Epicatechin

<sup>a</sup> Referenzsubstanz zur Quantifizierung der Anthocyane.

<sup>b</sup> Referenzsubstanz zur Quantifizierung der Flavan-3-ole.

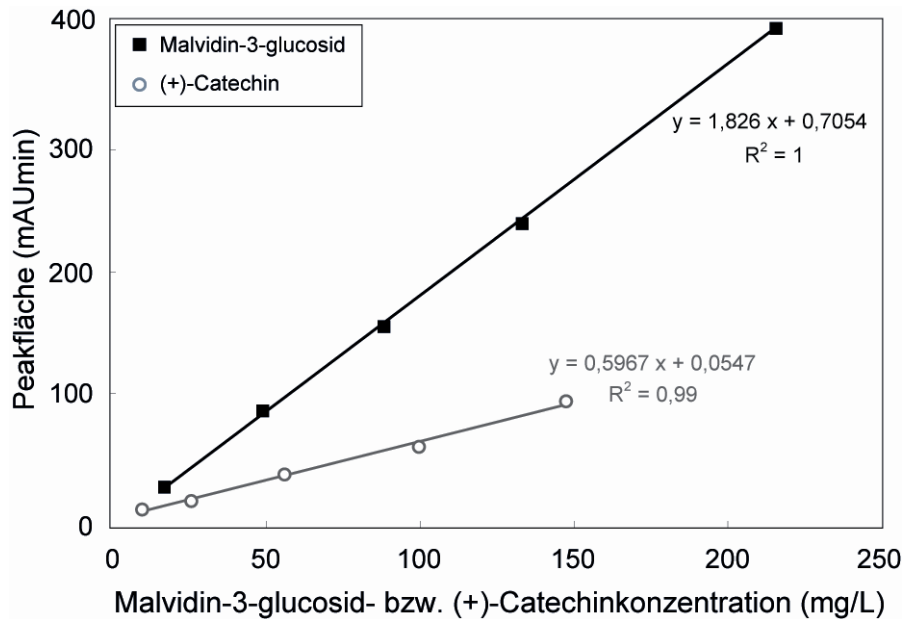


Abbildung 4.7: Beispiele externer Kalibrationsfunktionen mit Malvidin-3-glucosid und (+)-Catechin zur Quantifizierung des Anthocyan- und des Flavan-3-olgehalts in Wein.

Ab dem Versuchsjahrgang 2007 erfolgte die HPLC-Analyse nach einer von Berente (2004) vorgeschlagenen Methode (Tabelle 4.14), die das vorher eingesetzte OIV-Verfahren (Tabelle 4.13) ablöste. Der ausschlaggebende Aspekt, warum die chromatographischen Bedingungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit modifiziert wurden, war die Coelution des Epicatechins mit der Caftar säure, die bei Anwendung des OIV-Verfahren (das primär zur Analyse der Anthocyane ausgelegt ist) beobachtet werden kann. Wie die Chromatogramme in Abbildung 4.8 zeigen, konnten durch den Einsatz der Methode nach Berente (2004) nicht nur Coelutionsprobleme beseitigt, sondern auch allgemeine Verbesserungen der Trennleistung bei den Flavan-3-olen ( $\lambda = 280$  nm) sowie bei den Anthocyanen ( $\lambda = 520$  nm) erzielt werden. Die Verringerung der Peakbreiten der Anthocyane erwies sich vor allem beim Delphinidin-3-glucosid und beim Cyanidin-3-glucosid von großem Vorteil, da diese in Spätburgundern und Cabernet Sauvignon Weinen nur in geringen Konzentrationen vorliegen und dementsprechend kleine Peaks produzieren. Im Unterschied zum OIV-Verfahren, bei dem die chromatographische Auflösung der benachbarten Peaks Päonidin-3-glucosid und Malvidin-3-glucosid nur 2,93 betrug, konnte anhand der Methode nach Berente (2004) eine Auflösung 3,71 erreicht werden.

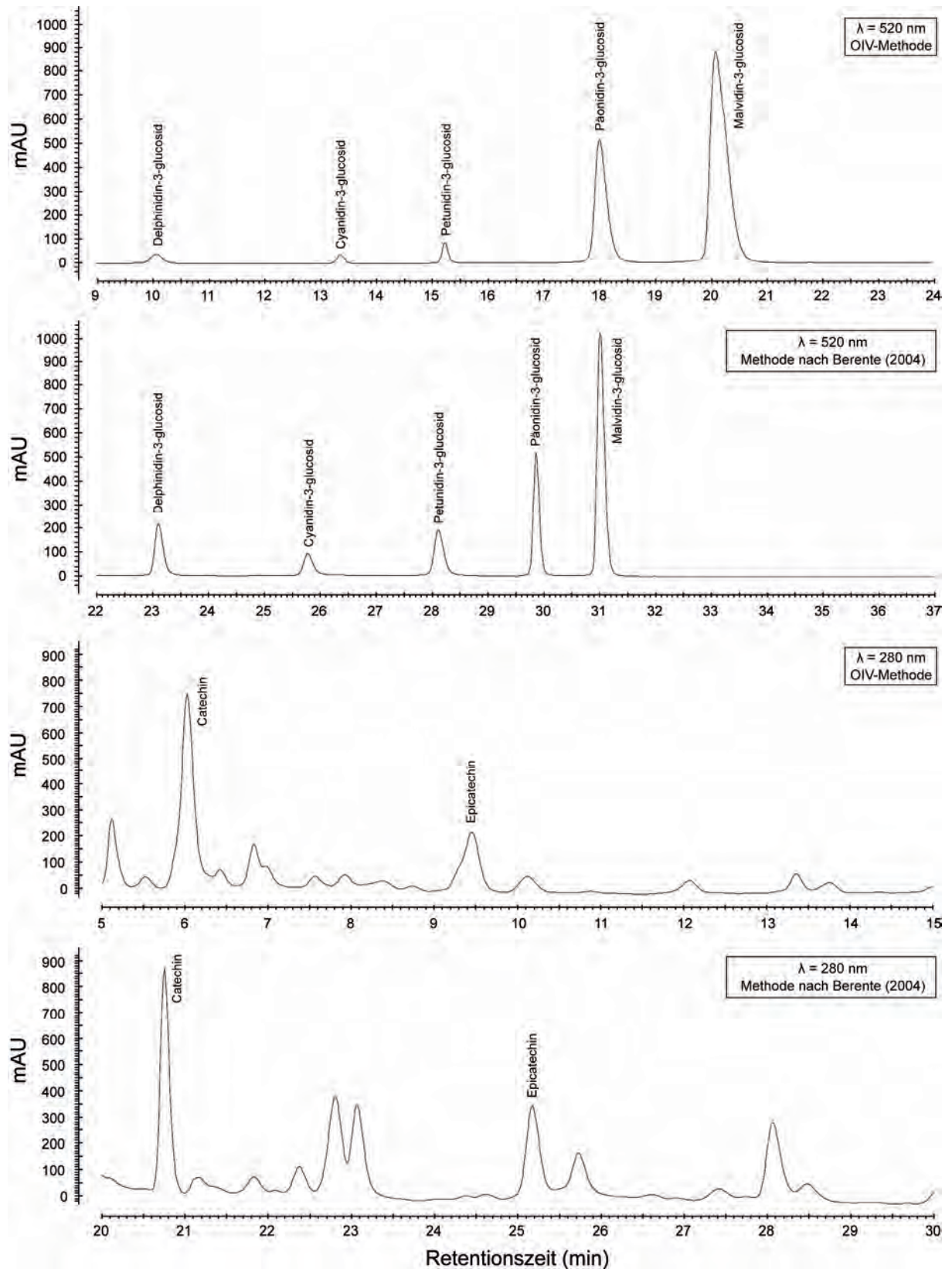


Abbildung 4.8: Mit unterschiedlichen chromatographischen Methoden aufgenommene RP-HPLC Chromatogramme eines 2007er Spätburgunders nach der alkoholischen Gärung (die Chromatogramme wurden mit einem DAD bei den Wellenlängen 280 und 520 nm aufgezeichnet).

#### 4.5.6 Bestimmung von Polyphenoladdukten mittels LC-ESI-ToFMS

Im Unterschied zu den monomeren Anthocyanen und Flavan-3-olen, die im Anschluss an die chromatographische Auftrennung mit spektroskopischen Verfahren detektiert werden können, bedarf es zur Identifizierung und Charakterisierung von Polyphenoladdukten, die im Laufe der Rotweinsbereitung und -reifung entstehen (siehe Kapitel 2.3), massenspektrometrischer Detektoren. Die Gründe, die für die Kopplung eines Massenspektrometers an den Flüssigkeitschromatographen sprechen, liegen darin begründet, dass die chromatographische Auftrennung hochmolekularer Polyphenole aufgrund deren struktureller Ähnlichkeit limitiert ist, dass die Identifizierung einzelner Verbindungen aufgrund sehr ähnlicher spektraler Informationen nicht möglich ist und dass phenolische Referenzsubstanzen zum großen Teil kommerziell nicht erhältlich sind (Heier et al. 2002; De Rijke et al. 2006; Sun et al. 2007). Die Hauptvorteile eines Flugzeitmassenspektrometers, wie in der vorliegenden Arbeit eingesetzt, liegen in der akkurat ermittelten Masse, im großen Massenbereich und in der hohen Datenerfassungsfrequenz (Arraez-Roman et al. 2010). Folglich findet man diese Art von Massenspektrometern vor allem in Screening-Methoden, bei denen eine Vielzahl bekannter Verbindungen über einen großen Massenbereich analysiert wird.

Bei der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten LC-ESI-ToFMS-Analysen wurden verschiedene Polyphenoladdukte analysiert, die in einem Massenbereich zwischen 517 Da (Vitisin B) und 1125 Da (Methylmethin-verbrücktes Malvidin-3-glucosid-Catechin-Catechin-Trimer) lagen (Tabelle 4.16). Im Vorfeld der Analyse wurden 1000 µL einer Weinprobe unmittelbar nach der Probenvorbereitung (siehe Kapitel 4.2) in ein 1,5 mL Screw-Top-Vial (Chromacol, Welwyn Garden City, UK) pipettiert, mit 10 µL einer 1 mmol Naringin-Lösung (12 %iger Ethanol) gespikt und anschließend mit einem PTFE-Screw-Cap (Chromacol, Welwyn Garden City, UK) verschlossen. Das in Rotweinen nicht vorkommende Flavanon Naringin (Summenformel:  $C_{27}H_{32}O_{14}$ ; MW = 580,1792 Da) wurde als interner Standard zur Quantifizierung der in Tabelle 4.17 aufgeführten Verbindungen eingesetzt. Die LC-ESI-ToFMS-Analyse fand anhand eines Kompaktsystems statt, dessen Anlagenelemente in Tabelle 4.17 aufgeführt sind. Die chromatographischen Bedingungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit Anwendung fanden, sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst. Anhand der isokratischen Pumpe wurde das Fließmittel C, das die Massenkorrekturstandards Purin (MW = 121,0509 Da) und Hexakis (1H, 1H, 3H-Tetrafluoropropoxy)Phosphazin (MW = 922,0098 Da) enthielt, mit einem Fluss von 0,1 mL/min am Säulenausgang in den Gradientenlauf gepumpt. Anschließend wurde das



Eluentengemisch am ESI Interface abgedampft und die verbleibende Analytlösung durch die Metallkapillare geleitet, an der eine Kapillarspannung von 3 kV anlag. Sämtliche Parameter am ESI Interface sowie die massenspektrometrischen Bedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit angewandt wurden sind in Tabelle 4.19 aufgelistet.

Tabelle 4.16: Im Rahmen der LC-ESI-ToFMS-Analysen berücksichtigte Verbindungen<sup>a</sup>.

Verbindungen	Summenformel	Detektionsmodus	$m/z$	Retentionszeit
Vitisin B <sup>b</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> O <sub>12</sub>	[M] <sup>+</sup>	517,1346	8,5 min
Typ B Proanthocyanidine	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	[M-H] <sup>-</sup>	577,1346	8,9 min
Catechin-ethyl-Catechin (Cat-et-Cat)	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> O <sub>12</sub>	[M-H] <sup>-</sup>	605,1659	9,3 min
Malvidin-3-glucosid-ethyl-Catechin (Mv-3-gl-et-Cat) <sup>c</sup>	C <sub>40</sub> H <sub>41</sub> O <sub>18</sub>	[M] <sup>+</sup>	809,2292	7,6 min
Malvidin-3-glucosid-ethyl-Malvidin-3-glucosid (Mv-3-gl-et- Mv-3-gl) <sup>d</sup>	C <sub>48</sub> H <sub>53</sub> O <sub>25</sub>	[M] <sup>+</sup>	1029,2875	7,5 min
Malvidin-3-glucosid-ethyl-Catechin-ethyl-Catechin (Mv-3-gl-et-Cat-et-Cat) <sup>c</sup>	C <sub>57</sub> H <sub>57</sub> O <sub>24</sub>	[M] <sup>+</sup>	1125,3239	9,7 min

<sup>a</sup> Die analysierten Verbindungen wurden ausschließlich über die exakten Massen der Molpeaks sowie über die Isotopenmuster qualifiziert. Stereo- und strukturchemische Aspekte blieben unberücksichtigt.

<sup>b</sup> als Flavylumkation des Malvidin-3-glucosids.

<sup>c</sup> das Malvidin-3-glucosid im Molekül lag als Flavylumkation vor.

<sup>d</sup> ein Malvidin-3-glucosid im Molekül lag als Flavylumkation, das andere als Carbinolbase vor.

Tabelle 4.17: Anlagenteile zur LC-ESI-ToFMS-Analyse von Polyphenoladdukten im Wein.

Rapid Resolution HPLC System, Serie 1200 (Agilent, Waldbronn).	
Steuerungssoftware	Mass Hunter Workstation, Modul Data Acquisition for ToFMS, Version A.02.02 (Agilent, Waldbronn)
Autosampler	G1367C
Degasser	G1379B
Gradientenpumpe	G1312B
Säulenofen	G1316B
Isokratische Pumpe	G1310A
Säule	Prontosil 120-3-C18; 100 mm Länge; 2 mm Innendurchmesser; 3 µm Partikelgröße (Bischoff Chromatography, Leonberg)
ESI Interface	G3251A
Massenspektrometer	6210 Time-of-Flight LC/MS System (Agilent, Santa Clara, USA).

Tabelle 4.18: Chromatographische Bedingungen bei der LC-ESI-ToFMS-Analyse von Polyphenoladdukten im Wein.

Injektionsvolumen	20 µL
Säulentemperatur	50 °C
Fluss an der Gradientenpumpe	0,2 mL/min (von 0 bis 16 min); 0,25 mL/min (von 16 bis 20 min)
Fließmittel A	10 mmol/L NH <sub>4</sub> Acetat in Milli-Q Wasser; mit NH <sub>3</sub> oder Acetat auf pH 7,4 einstellen; Acetatpuffer/Methanol: 90/10 (v/v)
Fließmittel B	10 mmol/L NH <sub>4</sub> Acetat in Milli-Q Wasser; mit NH <sub>3</sub> oder Acetat auf pH 7,4 einstellen; Acetatpuffer/Methanol: 10/90 (v/v)
Gradient (bezogen auf Fließmittel A)	ab 0 min: 100 % ab 1 min: 70 % ab 8 min: 0 % ab 20 min: 0 % bis 35 min: 100 %
Fluss an der isokratischen Pumpe	0,1 mL/min
Fließmittel C	Fließmittel B + Massenkorrekturstandards <sup>a</sup>
Gesamtdauer	35 min

<sup>a</sup> Als Massenkorrekturstandards wurden die von Agilent bereitgestellten Substanzen Purin und Hexakis(1H, 1H, 3H-Tetrafluoropropoxy)Phosphazin eingesetzt.

Tabelle 4.19: Parameter am ESI Interface und massenspektrometrische Bedingungen bei der LC-ESI-ToFMS-Analyse von Polyphenoladdukten im Wein.

ESI Trocknungsgas	N <sub>2</sub>
Temperatur Trocknungsgas	350 °C
Fluss Trocknungsgas	6 L/min
Druck am ESI Zerstäuber	45 psig
Kapillarspannung	3 kV
Detektionsmodus	positiv und negativ
Fragmentorspannung für positiven Detektionsmodus	140 V
Fragmentorspannung für negativen Detektionsmodus	200 V
Massenbereich	200-1500 <i>m/z</i>
Zyklen pro Scan	1,03

Zur Auswertung der LC-Läufe wurden aus den Total Ion Chromatogrammen (TICs) Extracted Ion Chromatogramme (EICs) bei den in Tabelle 4.16 angegebenen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen generiert (Abbildung 4.9). Die Integration der Peakflächen wurde mit Hilfe der Mass Hunter Workstation Software, Modul Qualitative Analysis, Version B.02.00 (Agilent, Waldbronn) durchgeführt. Alle ermittelten Peakflächen wurden nach der Integration über den internen Standard Naringin quantifiziert (siehe oben).

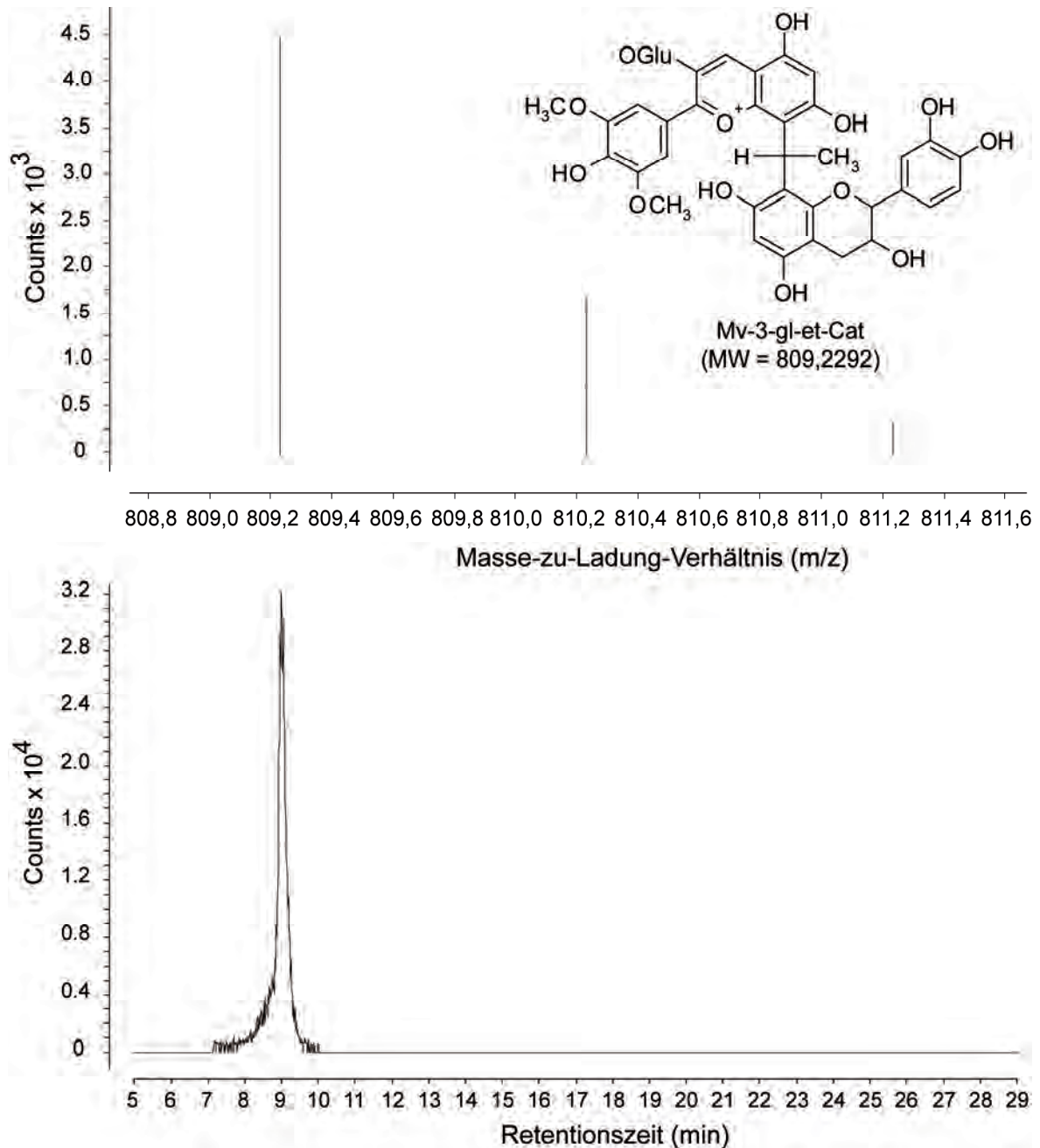


Abbildung 4.9: Massenspektrum (oben) und EIC bei  $m/z = 809,2292 \pm 0,0041$  (unten) zur Analyse eines Methylmethin-verbrückten Malvidin-3-glucosid-Catechin-Dimers in einem 2007er Spätburgunder.

## 4.6 Sensorische Analytik

Bei deskriptiven Analyseverfahren, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden, werden die sensorischen Eigenschaften von Weinen durch eine Vielzahl von Prüfer identifiziert und quantifiziert (Stone et al. 1974; Piggott et al. 1998). Dadurch können sensorische Unterschiede zwischen den analysierten Proben profiliert und einer statistischen Beurteilung zugänglich gemacht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde neben der Deskriptiven Profilanalyse (siehe Kapitel 4.6.2) die Zeitintensitätsanalyse eingesetzt, um die sensorischen Deskriptoren Bitterkeit und Adstringenz genauer zu charakterisieren (siehe Kapitel 4.6.3). Im Vorfeld der sensorischen Analysen, die etwa vier Monate nach der Abfüllung der jeweiligen Versuchschargen durchgeführt wurden, erfolgte ein Benchtasting über die Versuchswiederholungen aller Versuchsvarianten ( $n = 55$ ), an dem acht professionelle Verkoster des DLR Rheinpfalz teilnahmen. Sofern die Wiederholungen eines Versuchsregimes keine sensorischen Unterschiede aufwiesen, wurden die Weine aller Wiederholungen ( $n = 2$  oder  $4$ ) im Vorfeld der sensorischen Analysen miteinander verschnitten und als eine Versuchsvariante verkostet. Im Falle von Abweichungen zwischen Versuchswiederholungen wurden sämtliche Weine einer Versuchsvariante zur Verkostung angestellt.

### 4.6.1 Prüferkollektiv

Das Sensorikpanel, das für die sensorischen Analysen eingesetzt wurde, bestand aus 22 bzw. 23 Prüfern für die Versuchsweine der Jahrgänge 2006 und 2007. Die Auswahl der Personen, die an den Verkostungen teilnahmen, erfolgte aufgrund von Verfügbarkeit, Interesse, Zuverlässigkeit und Grundkenntnissen in der Rotweinsensorik. Das Panel zur Bewertung der 2006er Weine bestand aus elf weiblichen und elf männlichen Personen, zur Beurteilung der 2007er Weine wurden zwölf weibliche und elf männliche Prüfer eingesetzt. Das Altersprofil der Prüfer reichte von 22 bis 63 Jahre und betrug im Durchschnitt 41 Jahre.

### 4.6.2 Deskriptive Profilanalyse

Vor der Profilanalyse (siehe Kapitel 4.6.2.3) steht die Auswahl eines Prüferkollektivs (siehe Kapitel 4.6.1), das Zusammenstellen geeigneter Attribute zur Beschreibung der sensorischen Unterschiede, die Entwicklung von Geruchs- und Geschmacksreferenzen zur standardisierten Bewertung (siehe Kapitel 4.6.2.1), sowie ein Training der Prüfer mithilfe der Referenzen zur reproduzierbaren Anwendung der ausgewählten Attribute (siehe Kapitel 4.6.2.2).

#### 4.6.2.1 *Auswahl von Attributen und Entwicklung von Geruchs- und Geschmacksstandards*

Vor der Deskriptiven Analyse der Versuchsweine, die etwa vier Monate nach der Abfüllung der jeweiligen Versuchschargen durchgeführt wurde, erfolgte eine von einem Expertengremium durchgeführte Vorverkostung zur Erstellung von Deskriptoren, die der Beschreibung der olfaktorischen und geschmacklichen Unterschiede zwischen den Versuchsweinen dienten (Tabelle 4.20). Im Rahmen dieser Vorverkostung wurde der Konsens unter den Experten als sehr wichtig erachtet, so dass nur solche Attribute in die Liste aufgenommen wurden, die mindestens von sechs der acht professionellen Verkoster befürwortet wurden. Nach ihrer Festlegung wurden für die Attribute entsprechende Geruchs- und Geschmacksstandards entwickelt (Tabelle 4.20), die sowohl zum Training der Prüfer als auch zu den Verkostungssessions eingesetzt wurden. Die Zubereitung der Standards erfolgte in Anlehnung an die von Noble et al. (1987) vorgeschlagenen Referenzen, wobei die Qualität der Standards ständig vom Expertengremium kontrolliert und nachgebessert wurde. Als Grundwein diente ein Cuvée diverser Rotweine vom Staatsweingut Neustadt, das von den professionellen Verkostern als weitgehend aroma-neutral bewertet wurde und niedrige Zucker-, Gesamtsäure- und Tanningehalte aufwies. Die in Tabelle 4.20 aufgelisteten Standards wurden für jede Trainings- und Verkostungseinheit frisch zubereitet.

#### 4.6.2.2 *Training der Prüfer*

Zu Beginn der Trainingsphase fanden drei Orientierungssessions statt, in denen die Prüfer die Möglichkeit hatten, sich mit den Attributen auseinanderzusetzen. Hierzu wurden Unterscheidungs- und Zuordnungstests durchgeführt, bei denen Gerüche und Geschmäcker voneinander differenziert und richtig zugeordnet werden mussten. Im Anschluss an die Orientierungssessions wurden drei Trainingseinheiten durchgeführt, in denen den Prüfern die in Tabelle 4.20 aufgelisteten Standards sowohl unverdünnt als auch in drei verschiedenen Verdünnungsschritten präsentiert wurden. Auf 15 cm langen, unskalierten Linien mussten die Prüfer dann unter der Vorgabe, dass der unverdünnte Standard als Referenz die Intensität des rechten Skalenticks repräsentiert, eine quantitative Bewertung für die Verdünnungen der einzelnen Attributstandards vornehmen. Die Skalenticks wurden hierfür bei 13,5 cm (rechts) und bei 1,5 cm (links) gesetzt und waren sowohl für die Trainings- und Verkostungseinheiten mit „stark

Tabelle 4.20: Liste der Attribute mit Definitionen und Rezepturen zur Zubereitung der Standards für das Training und die Durchführung der Deskriptiven Analyse.

Attribut	Definition	Rezeptur für Standards <sup>a</sup>
<i>Optische Deskriptoren</i>		
Farbintensität	Tiefe der Rotweinfarbe	keine Referenz
Farbton	Farbton von braun über rot bis violett	keine Referenz
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		
Himbeere	Himbeeraroma	2 mL Konservenflüssigkeit Himbeere (Natreen)
Sauerkirsche	Sauerkirscharoma	25 mL Sauerkirschschaft (Lindavia)
Cassis	Aroma nach schwarzer Johannisbeere/ schwarzen Beerenfrüchten	10 mL Cassisnektar (Lindavia)
Getr. Pflaume	Aroma nach oxidativer Frucht/ gekochter Frucht	1 zerkleinerte Trockenpflaume (Seeberger); 3 mL Konserven- flüssigkeit Süßkirsche (Natreen)
Karamell	Karamell- und Schokoladenaroma	1 Stück zerkleinerte Halbbitter- schokolade (Alpia); 1/3 Kara- mellbonbon (Werthers Echte)
Sojasoße	würziges/oxidatives Aroma	1 mL Sojasoße (Kikkoman)
Grüne Paprika	Aroma nach grüner Paprika/ grünem, frischen Gras	0,5 g frisches, geschnittenes Gras; 2 g frische, grüne Paprika
Grüner Spargel	Aroma nach grünem Spargel/ Gemüsesuppe	0,5 cm Stangensellerie; 1 mL Konservenflüssigkeit Grüner Spargel (Lutéce)
<i>Gustatorische, retronasale und taktile Deskriptoren</i>		
Sauer	saurer Geschmack	1 g/L L-(+)-Weinsäure
Bitter	bitterer Geschmack	1,5 g/L Koffein
Würzig	Assoziation des Geschmacks mit Gewürzen wie Pfeffer, Nelke, etc.	keine Referenz
Fruchtig	Assoziation des Geschmacks mit Früchten wie Kirschen, Beeren, etc.	keine Referenz
Körper	Viskosität von dünn bis voll	keine Referenz
Mundgefühl <sup>b</sup>	Rauheit, Härte von weich bis hart	keine Referenz
Adstringenz <sup>b</sup>	Zusammenziehendes Mundgefühl	2 g/L Aluminiumsulfat
Grüne Tannine <sup>b</sup>	Assoziation der Adstringenz mit einem grünen/unreifen Eindruck	0,8 g/L Catechin
Tr. Tannine <sup>b</sup>	Assoziation der Adstringenz mit einem harten/trockenen Eindruck	0,6 g/L Gerbsäure

<sup>a</sup> Sämtliche Mengen- und Gewichtsangaben zur Herstellung der Aromastandards beziehen sich auf 50 mL Grundwein.

<sup>b</sup> Zur Beurteilung taktiler Deskriptoren wurden die Prüfer angewiesen, nach dem Ausspucken die Zunge über den Gaumen zu bewegen.

wahrnehmbar“ und „schwach wahrnehmbar“ gekennzeichnet. Nach Abschluss der ersten Trainingsreihe wurden weitere drei Trainingseinheiten zur Verkostung von Standardmischungen durchgeführt. Hierfür wurden den Prüfern neben den unverdünnten Referenzstandards gemäß Tabelle 4.20 verdünnte Standardmischungen gereicht (Tabelle 4.21), die so hergestellt wurden, dass die Intensitäten der einzelnen Attribute zueinander variierten. Die Bewertung erfolgte auf den oben beschriebenen Skalen für die Aromastandardmischungen nach komparativen, für die Geschmacksstandardmischungen nach monadischen Gesichtspunkten.

*Tabelle 4.21: Standardmischungen für die Trainingseinheiten zur monadischen und komparativen Verkostung (nur Training).*

Attributstandard 1	Attributstandard 2
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>	
Himbeere	Karamell
Sauerkirsche	Grüne Paprika
Cassis	Grüner Spargel
Getr. Pflaume	Sojasoße
<i>Gustatorische, retronasale und taktile Deskriptoren</i>	
Sauer	Bitter
Bitter	Sauer, Adstringenz, Grüne Tannine, Tr. Tannine
Adstringenz	Bitter, Grüne Tannine, Tr. Tannine
Grüne Tannine	Tr. Tannine, Adstringenz, Bitter
Tr. Tannine	Grüne Tannine, Adstringenz, Bitter

#### 4.6.2.3 Evaluierung der Versuchsweine

Zur Analyse wurden mindestens 30 min vor der Verkostung 30 mL Wein in DIN 10960 Weingläser eingeschenkt, die mit Petrischalen abgedeckt wurden. Die Versuchsweine einer Rebsorte wurden unabhängig vom Mikrooxygenierungsregime in einem Flight verkostet, d. h. dass den Prüfern auf einem Tablett in Abhängigkeit der Anzahl der untersuchten Regime (siehe Kapitel 3.4 und Kapitel 3.2.4.2) fünf bis sieben Gläser gereicht wurden. Jedem Prüfer wurde dabei eine individuell randomisierte Reihenfolge der Weinproben präsentiert, die mit einem dreistelligen Code verschlüsselt wurden. Die Analysen aller Proben erfolgten durch das gesamte Prüferkollektiv (siehe Kapitel 4.6.1) in dreifacher Wiederholung, die an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden. Die Verkostungen selbst wurden in isolierten Kabinen

und unter standardisierten Bedingungen bei Raumtemperatur in Anlehnung an die Vorgaben von Meilgaard et al. (1999) durchgeführt. Die Durchführung der Trainings- und Verkostungseinheiten zur Deskriptiven Analyse erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets Fizz for Windows, Modul Acquisition, Version 2.00 D (Biosystems, Couternon, Frankreich) an Bildschirmen, die in den Prüfkabinen installiert waren und über einen zentralen Server angesteuert wurden. Bei der Prüfung der Weine erfolgte zunächst die komparative Bewertung der optischen und olfaktorischen Merkmale gefolgt von der monadischen Beurteilung der gustatorischen, retro-nasalen und taktilen Deskriptoren. Zwischen jedem der zu verkostenden Weine wurde eine Pause von mindestens einer Minute eingehalten, um Carry-Over-Effekte und Adaptionsprozesse zu vermeiden. In dieser Zeit wurden die Prüfer aufgefordert, ihren Mundraum sorgfältig mit Wasser zu spülen. Die Intensitäten der einzelnen Attribute wurden auf den in Kapitel 4.6.2.2 beschriebenen Skalen anhand der in Kapitel 4.6.2.1 erläuterten Referenzstandards bewertet, die zu jeder Verkostungseinheit frisch zubereitet wurden. Die Skalenenden waren an eingerückten Ticks für alle Attribute, zu denen Referenzstandards bereitgestellt wurden, mit „schwach wahrnehmbar“ und „stark wahrnehmbar“ gekennzeichnet. Ausnahmen stellten die Attribute Farbintensität (linksseitiger Skalentick: hell; rechtsseitiger Skalentick: dunkel), Farbton (linksseitiger Skalentick: braun; Skalenmittelpunkt: rot; rechtsseitiger Skalentick: violett), Körper (linksseitiger Skalentick: dünn; rechtsseitiger Skalentick: dicht) und Mundgefühl (linksseitiger Skalentick: weich; rechtsseitiger Skalentick: hart) dar.

#### *4.6.2.4 Auswertung und Aufbereitung der Daten*

Die Dekodierung und Auswertung der Ergebnisse der Trainings- und Verkostungseinheiten erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets Fizz for Windows, Modul Calculations, Version 2.00 D (Biosystems, Couternon, Frankreich). Für die Skalen wurde eine lineare Einteilung gewählt, die an den links- und rechtsseitigen Skalenticks mit den Intensitätswerten 0 und 10 endete. Die Auswertung der Trainingsergebnisse erfolgte unmittelbar nach den Trainingseinheiten, so dass die Aufgabenstellung der folgenden Trainingseinheit auf den Stand des Panels abgestimmt und den Prüfern ein schnelles Feedback gegeben werden konnte.



#### 4.6.2.5 Prüfereffizienz

Prüfer müssen in sensorischen Analysen eine ausreichende Sensibilität besitzen und präzise Bewertungen abgeben können, so dass eine hohe Reproduzierbarkeit bei gleichzeitiger hoher Diskriminierung zwischen den Proben erreicht werden kann (Piggott et al. 1998). Obwohl die Sensibilität und die Präzision eines Panels durch die Wahl geeigneter Prüfer, durch Trainingseinheiten und den Einsatz von Geruchs- und Geschmacksreferenzen optimiert werden kann, tragen eine Reihe von Faktoren zur Variabilität der Prüfer bei. Zum einen führt die Veränderung der Sensibilität durch wiederholte Exposition eines Stimulus zu abweichenden Wahrnehmungsschwellen und somit zu Variabilität in der Bewertung von Intensitäten. Zum anderen stellen individuell bedingte physiologische und psychologische Faktoren eine Variationsquelle dar, die zu mitunter erheblichen Varianzen innerhalb eines Datensatzes führen können.

Da Prüfer mit wiederholt unzureichender Reproduzierbarkeit und ungenügender Fähigkeit zur Differenzierung der Proben die Paneleffizienz verringern, wurde in dieser Studie für die eingesetzten Panels ein Prüfer-Ranking in Anlehnung an die von Bauer (2008) vorgeschlagene Methode durchgeführt. Zur Erstellung des Rankings wurde für jeden Prüfer eine zweifaktorielle Varianzanalyse (siehe Kapitel 4.7.5) über alle Attribute mit den Faktoren Wein und Wiederholung als Varianzquellen durchgeführt. Anschließend erfolgte die Aufsummierung der ermittelten Anzahl signifikanter Unterschiede zwischen den Weinen sowie der ermittelten Anzahl insignifikanter Unterschiede zwischen den Wiederholungen. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die Prüfer, bei denen die Summenwerte im Vergleich zu den anderen Prüfern deutlich niedriger waren und die somit nicht zur Effizienz des Panels beitragen konnten, aus den jeweiligen Datensätzen entfernt.

#### 4.6.2.6 Attributsuffizienz

Bei deskriptiven Analysen stellt sich dem Pannelleiter grundsätzlich die Frage nach der richtigen Auswahl der sensorischen Deskriptoren (Piggott et al. 1998). Insbesondere in Hinblick auf die von Gawel et al. (2000) postulierten *astringent sub-qualities* stellen sich Sensorikexperten regelmäßig die Frage, ob die Adstringenz-beschreibenden Attribute des *mouth-feel wheels* von Prüfern differenziert eingesetzt werden können. So wiesen beispielsweise King et al. (2003) darauf hin, dass bei den von ihnen untersuchten Weinen die hohe Zahl der *astringent sub-qualities* Prüfer eher verwirren und dementsprechend keine detaillier-

tere Beschreibung der Adstringenz von Rotweinen möglich sei. Sowohl DeMiglio et al. (2002) als auch King et al. (2003) bevorzugen daher den Einsatz einer reduzierten Anzahl von *astringent sub-qualities* in deskriptiven Analysen und empfehlen, dass diese vor allem in ihrem Charakter an die zu untersuchenden Weine anzupassen ist.

In der vorliegenden Studie wurden für die durchgeführten Profilanalysen vier *astringent sub-qualities* eingesetzt, wobei den Prüfern bei jeder Session zusätzlich zur Beschreibung dieser Deskriptoren Referenzstandards gereicht wurden (Tabelle 4.20). Folglich konnte von methodischer Seite gewährleistet werden, dass die für diese Studie ausgewählten *astringent sub-qualities* von den Prüfern differenziert eingesetzt werden. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden exemplarisch für sämtliche Versuchsvarianten des 2006er Spätburgunders die für taktile Attribute abgegebenen Bewertungen aller Prüfer als einzelne Datenpunkte ausgewertet. Anschließend wurden alle Datenpunkte eines Deskriptors mit den Datenpunkten eines anderen Deskriptors mit Hilfe des Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman ins Verhältnis gesetzt und das Bestimmtheitsmaß errechnet (siehe Kapitel 4.7.3). Die Attributkombination *Mundgefühl* ↔ *Adstringenz* zeigte mit  $R^2 = 0,202$  die stärkste Korrelation, andere Deskriptorenpaare korrelierten nicht oder nur schwach miteinander (Abbildung 4.10). Anhand dieser Ergebnisse konnte die Hypothese bestätigt werden, dass die in dieser Studie gewählten *astringent sub-qualities* von den Prüfern differenziert eingesetzt wurden.

#### 4.6.3 Zeitintensitätsanalyse

Da im Mund wahrgenommene Stimuli weder in der Gesamtwahrnehmungsdauer noch in der Intensität über die Zeit konstant sind, spielt die Zeitintensitätsanalyse vor allem bei gustatorischen und taktilen Reizen eine große Rolle (siehe Kapitel 2.4.2). Die Zeitintensitätsanalyse gehört zu den deskriptiven Prüfverfahren und kann als dynamische Methode bezeichnet werden, da ein bestimmtes Merkmal hinsichtlich seiner Intensität zu jedem Zeitpunkt beurteilt wird. Im Vergleich zur Deskriptiven Profilanalyse ist es anhand der Zeitintensitätsanalyse zum einen möglich, bestimmte sensorische Prüfmerkmale detaillierter zu charakterisieren, zum anderen zeichnet sich das Prüfverfahren dadurch aus, dass Carry-Over-Effekte unterbunden und Faktoren wie Kau- und Schluckbewegungen, die bei jedem Prüfer anders ausfallen, weitgehend standardisiert werden.

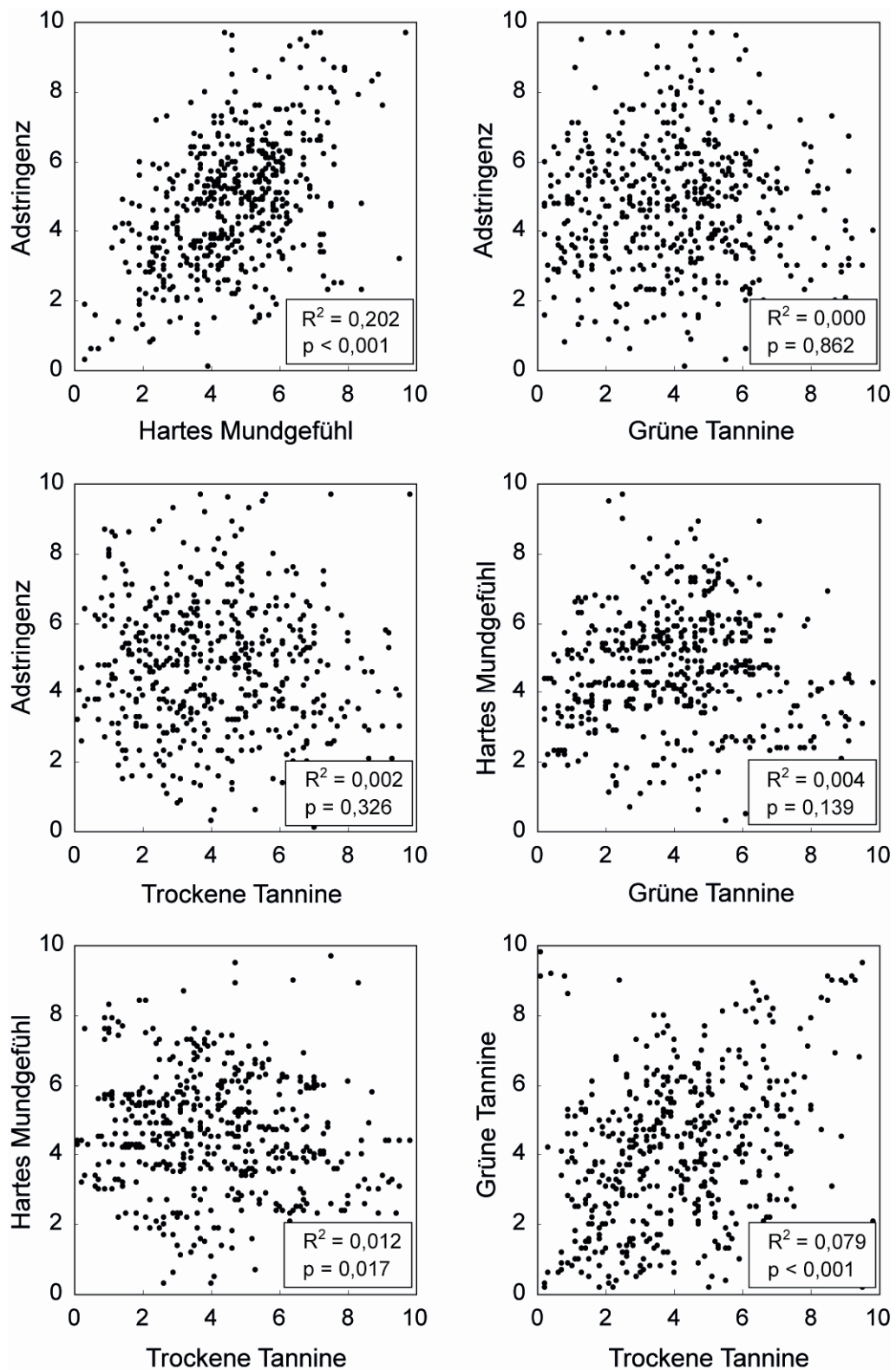


Abbildung 4.10: Korrelationsplots nach Spearman zur Bestimmung der Bestimmtheitsmaße zwischen taktilen Deskriptoren (als Basis dienten die Bewertungen von 22 Prüfern über fünf Versuchsvarianten des 2006er Spätburgunders, die in dreifacher Wiederholung verkostet wurden  $\rightarrow n = 330$ ).

#### 4.6.3.1 Training der Prüfer

Analog zur Deskriptiven Profilanalyse wurden im Rahmen der Zeitintensitätsanalyse mehrere Trainingseinheiten durchgeführt, um die Prüfer mit der Methodik des Prüfverfahrens vertraut zu machen und um die Sensibilität und die Präzision des Panels zu optimieren. Um ungenaue Ergebnisse durch Probleme in der methodischen Umsetzung zu vermeiden, wurden die Prüfer zunächst in zwei Trainingseinheiten im Umgang mit der zeitabhängigen Empfindung der Intensität geschult. Hierzu wurden den Prüfern Tonspuren mit steigenden und fallenden Frequenzen anhand eines mp3-Players vorgespielt, die sie durch Zeichnen einer Kurve am Rechner wiedergeben mussten. Die Tonspuren wurden mit Hilfe der Software Test Tone Generator, Version 4.32 (EsserAudio.com, Waldenbuch) erstellt und anschließend mit der Open-Source-Software Audacity, Version 1.2.6, zu einer Datei zusammengestellt (Tabelle 4.22).

Tabelle 4.22: Akustische Parameter der Tonspur für das Zeitintensitätstraining.

Tonart	Full Scale Sine Wave mit 0 dBFS
Ansteigender Ton	50 Hz bis 200 Hz Triangular Sweep in 17 s
Plateauphase	200 Hz für 2 s
Abfallender Ton	200 Hz bis 30 Hz Triangular Sweep in 110 s

Im Anschluss an die beiden Einheiten zum methodischen Umgang wurden die Ergebnisse des akustischen Trainings mit den Prüfern besprochen. In weiteren drei Trainingseinheiten erfolgte dann die Schulung der Deskriptoren *Bitter* und *Adstringenz* anhand von realen Weinen, die deutliche Intensitätsunterschiede in diesen beiden Attributen aufwiesen. Die Weine stammten aus dem Kontingent der Versuchsweine, die zuvor von den gleichen Prüfern im Rahmen der Profilanalyse in diesen Attributen bewertet wurden (siehe Kapitel 4.6.2). Die Prüfer bekamen pro Attribut (*Bitter* oder *Adstringenz*) ein Tablett gereicht, auf dem sich jeweils drei Weine in drei unterschiedlichen Konzentrationsstufen befanden. Die Weine wurden den Prüfern in geschwärzten DIN 10960 Weingläsern präsentiert, um eine optische Beeinflussung zu vermeiden. Die methodische Durchführung der Zeitintensitätsanalyse erfolgte in den Trainings gleichermaßen wie in den Verkostungseinheiten und ist in Kapitel 4.6.3.2 näher erläutert.

#### 4.6.3.2 *Evaluierung der Versuchsweine*

Die Weine wurden mindestens 30 min vor der Verkostung in geschwärzte DIN 10960 Weingläser eingeschenkt und mit Petrischalen abgedeckt. Im Unterschied zur Profilanalyse, bei der mit 30 mL eine Überschussmenge an Wein bereitgestellt wurde, wurden bei der Zeitintensitätsanalyse in jedes Glas nur 10 mL Wein gegeben, die die Prüfer in vollem Umfang und in einem Schritt in den Mundraum aufnehmen sollten. Die Versuchsweine einer Rebsorte wurden unabhängig vom Mikrooxygenierungsregime in einer Session verkostet, d. h. dass pro Tag in Abhängigkeit der Anzahl der untersuchten Regime (siehe Kapitel 3.4 und Kapitel 3.2.4.2) fünf bis sieben Weine gereicht wurden. Da die Zeitintensitätsanalysen der Deskriptoren *Bitter* und *Adstringenz* getrennt voneinander stattfanden, wurden die fünf bis sieben Weine in jeder Session zwei Mal in unterschiedlichen Reihenfolgen präsentiert. Die für jeden Prüfer individuell randomisierten und mit einer dreistelligen Zahl codierten Weine, die pro Flight auf eines der beiden Attribute *Bitter* und *Adstringenz* geprüft wurden, befanden sich auf einem Tablett, wobei sich an erster Stelle eines jeden Tablett ein so genannter Aufwärmwein befand, der zur Gewöhnung und Vorbereitung auf die zu beurteilenden Weine diente. Der Aufwärmwein, der die nicht-mikrooxygenierte Kontrollvariante der jeweiligen Rebsorte darstellte, war den Prüfern als solcher nicht bekannt und wurde von der Auswertung ausgeschlossen. Die Analysen aller Proben erfolgten durch das gesamte Prüferkollektiv (siehe Kapitel 4.6.1) in zweifacher Wiederholung, die an unterschiedlichen Tagen stattfanden. Die Verkostungen wurden wie bei der Profilanalyse in isolierten Kabinen und unter standardisierten Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Durchführung der Trainings- und Verkostungseinheiten erfolgte anhand des Softwarepakets Fizz for Windows, Modul Acquisition, Version 2.00 D (Biosystems, Couternon, Frankreich) an Bildschirmen, die in den Prüfkabinen installiert waren und über einen zentralen Server angesteuert wurden.

Vor der Beurteilung der Weine im jeweiligen Attribut wurden den Prüfern über den Bildschirm Anweisungen zur Vorgehensweise eingeblendet (Tabelle 4.23). Die Intensitäten wurden auf den in Kapitel 4.6.2.2 beschriebenen Skalen bewertet, deren Skalenticks im Unterschied zur Profilanalyse an den Skalenenden bei 0 cm (links) und bei 15 cm (rechts) gesetzt und mit „keine Intensität“ und „volle Intensität“ gekennzeichnet waren. Nachdem die Prüfer die Weinprobe in den Mund genommen hatten, musste die Messung mit einem Mausklick auf das linke Skalenende simultan gestartet werden. Entsprechend der empfundenen Intensität bewegten die Prüfer die Maus Richtung rechtes Skalenende, wobei nach zehn Sekunden die

Anweisung eingeblendet wurde, den Wein auszuspucken ohne die Aufzeichnung zu unterbrechen. Diese sollte erst beendet werden, sobald der Prüfer keinen bitteren bzw. adstringierenden Reiz mehr wahrnahm oder eine Zeit von drei Minuten abgelaufen war. Zur Vermeidung von Carry-Over-Effekten oder Adaptionsvorgängen musste zwischen den Proben eine Pause von einer Minute eingehalten werden, in der die Prüfer ihren Mundraum mit Wasser neutralisieren konnten.

*Tabelle 4.23: Über die Kabinenbildschirme eingeblendete Anweisungen zur Vorgehensweise bei der Zeitintensitätsanalyse.*

---

1	Bitte nehmen Sie den Wein vollständig in den Mund und starten Sie die Aufzeichnung simultan, indem Sie mit der Maus auf das linke Skalenende klicken.
2	Beginnen Sie unmittelbar nach dem Start der Aufzeichnung mit Ihrer Bewertung, indem Sie die Maus mit zunehmender Intensität nach rechts bewegen.
3	Nach 10 s werden Sie über eine erneute Bildschirmanweisung aufgefordert, den Wein auszuspucken.
4	Bitte unterbrechen Sie Ihre Bewertung nicht und konzentrieren Sie sich darauf, zu jedem Zeitpunkt während der Aufzeichnung auf den Geschmackseindruck zu achten.
5	Nach Erreichen des Intensitätsmaximums bewegen Sie bitte die Maus mit abnehmender Intensität nach links.
6	Führen Sie Ihre Beurteilung fort, bis Ihr Geschmackseindruck vollständig abgeklungen ist.
7	Die Aufzeichnung wird beendet sobald Sie mit der Maus zum linken Skalenende zurückgekehrt sind oder eine Zeit von 180 s überschritten wird.
8	Bitte halten Sie zwischen den Proben eine Pause von mindestens einer Minute ein und spülen Sie Ihren Mundraum gründlich mit Wasser.

---

#### *4.6.3.3 Auswertung und Aufbereitung der Daten*

Für die Skalen wurde eine lineare Einteilung gewählt, die am links- und am rechtsseitigen Skalenende mit den Intensitätswerten 0 und 100 endete. Während der Zeitintensitätsanalyse wurde bei jeder Bewertung ein Intensitätswert pro Sekunde aufgezeichnet. Die Dekodierung und Auswertung der Ergebnisse der Trainings- und Verkostungseinheiten zur Zeitintensitätsanalyse erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets Fizz for Windows, Modul Calculations, Version 2.00 D (Biosystems, Couternon, Frankreich). Als unmittelbare Zeitintensitätsparameter wurden die Maximalintensität, die Zeit bis zur Maximalintensität und die Gesamtdauer der Wahrnehmung für jede aufgezeichnete Zeitintensitätskurve ausgewertet. Diese Größen

wurden anschließend zur statistischen Analyse (siehe Kapitel 4.7) in Excelblätter exportiert. Zur Auswertung des gesamten Reizrespons (= Fläche unter der Kurve) wurde das Overbosch-Verfahren angewendet, bei dem die Maximalintensitäten einzelner Zeitintensitätskurven normalisiert und die Mittelwerte der Bewertungszeitpunkte für bestimmte Prozentsätze der Maximalintensität berechnet werden (Overbosch et al. 1986).

## 4.7 Statistische Methoden

### 4.7.1 Deskriptive statistische Kennzahlen

Das arithmetische Mittel entspricht der Summe aller Werte einer Messreihe geteilt durch die Anzahl der Untersuchungseinheiten und dient als grundlegende Kenngröße für zahlreiche statistische Methoden (Gleichung 4.11). Da das arithmetische Mittel alleine keine stochastischen Aussagen über die Messreihe zulässt, wird zur statistischen Beschreibung von Messreihen zusätzlich die Standardabweichung (Gleichung 4.12), der Variationskoeffizient (Gleichung 4.13) oder das Konfidenzintervall (Gleichung 4.14) angegeben, um die Streuung der Messwerte um den Mittelwert darstellen zu können.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{(Gleichung 4.11)}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{(Gleichung 4.12)}$$

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad \text{(Gleichung 4.13)}$$

$$CI = t_{(1-\alpha; n-1)} \cdot \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n (n - 1)}} \quad \text{(Gleichung 4.14)}$$

mit  $x_i$ : Messwert  
 $\bar{x}$ : Mittelwert  
 $\sigma$ : Standardabweichung  
 CV: Variationskoeffizient  
 CI: Konfidenzintervall  
 t: Quantil einer t-Verteilung  
 $\alpha$ : Signifikanzniveau  
 n: Anzahl Messwerte

#### 4.7.2 Test auf Normalverteilung

Im Vorfeld vieler statistischer Verfahren muss der innere Zusammenhang der Stichproben getestet werden, da der routinemäßig eingesetzte Pearson'sche Korrelationskoeffizient nur dann korrekte Ergebnisse liefern kann, wenn bei allen Zufallsvariablen ein dichotomer Datensatz mit Ordinalskalierung vorliegt (Hartung et al. 1999). Um diese Merkmalseigenschaften zu testen, müssen die Stichprobenwerte jeder Zufallsvariablen dahingehend untersucht werden, ob eine Normalverteilung vorliegt. Bei zu starken Abweichungen von der Normalverteilung muss auf den Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman zurückgegriffen werden. Normalverteilungstests können grafisch mit Hilfe von Quantil-Quantil-Plots (Q-Q-Plots) oder anhand von statistischen Prüfverfahren durchgeführt werden. In der vorliegenden Studie wurde im Vorfeld von Korrelationstests der so genannte Shapiro-Wilks-Test durchgeführt, der aufgrund eines geringen Standardfehlers eine hohe Teststärke aufweist (Yazici und Yolacan 2007). Der Test erfolgte mit einem Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  anhand der Software XLSTAT, Version 2008.7.03 (Addinsoft, Paris, Frankreich).

#### 4.7.3 Korrelationskoeffizienten

Korrelationstests untersuchen die Zusammenhänge zwischen zwei oder mehr Zufallsvariablen anhand der Messwerte einer oder mehrerer Stichproben und bilden die Basis für Strukturprüfende Verfahren wie die Regressions- oder die Varianzanalyse sowie für Strukturdeckende Methoden wie die Hauptkomponenten- oder die Clusteranalyse (O'Mahony 1986; Hartung et al. 1999). Die errechnete Maßzahl für die Stärke und Richtung eines Zusammenhangs zwischen Zufallsvariablen heißt Korrelationskoeffizient, der Werte zwischen 1 (vollständig positive) und -1 (vollständig negative Korrelation) annehmen kann. In Abhängigkeit davon, ob der zu analysierende Stichprobenumfang bei allen untersuchten Zufallsvariablen normalverteilt ist oder nicht (siehe Kapitel 4.7.2) erfolgt die Korrelationsanalyse nach Pearson (Gleichung 4.15) oder ein Korrelationstest nach Spearman (Gleichung 4.16). Anhand des Spearman'schen Korrelationstests wird der Rangkorrelationskoeffizient errechnet, der ein parameterfreies Maß für Korrelationen darstellt und den Zusammenhang zwischen zwei Variablen jeder beliebigen monotonen Funktion beschreiben kann ohne Annahmen über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Variablen zu machen (Hartung et al. 1999). Unabhängig von der Art des Korrelationstests wird anstelle des Korrelationskoeffizienten oft das Bestimmtheitsmaß angegeben, dass durch Quadrierung des Korrelationskoeffizienten entsteht und eine



Maßzahl für die Güte der Anpassung darstellt. Je näher das Bestimmtheitsmaß am Wert 1 liegt, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit eines positiven oder negativen linearen Zusammenhangs, wohingegen ein Wert nahe 0 kausale Unabhängigkeit beschreibt.

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{(Gleichung 4.15)}$$

$$r_s = \frac{\sum(Rg(x_i) - \overline{Rg(x_i)}) \cdot (Rg(y_i) - \overline{Rg(y_i)})}{\sqrt{\sum(Rg(x_i) - \overline{Rg(x_i)})^2 \cdot \sum(Rg(y_i) - \overline{Rg(y_i)})^2}} \quad \text{(Gleichung 4.16)}$$

- mit r: Korrelationskoeffizient nach Pearson  
 r<sub>s</sub>: Korrelationskoeffizient nach Spearman  
 x<sub>i</sub>: Unabhängiger Messwert  
 y<sub>i</sub>: Abhängiger Messwert  
 $\bar{x}$ : Mittelwert über die unabhängigen Messwerte  
 $\bar{y}$ : Mittelwert über die abhängigen Messwerte  
 RG(x<sub>i</sub>): Normierter Rang des unabhängigen Messwerts  
 RG(y<sub>i</sub>): Normierter Rang des abhängigen Messwerts  
 $\overline{Rg(x_i)}$ : Mittelwert über die Ränge der unabhängigen Messwerte  
 $\overline{Rg(y_i)}$ : Mittelwert über die Ränge der abhängigen Messwerte

Nach der Bestimmung des Korrelationskoeffizienten bietet sich ein Signifikanztest in Form eines t-Tests für normalverteilte Zufallsvariablen oder in Form eines Permutationstests für nicht-normalverteilte Zufallsvariablen an (Hartung et al. 1999). Im allgemeinen erlauben Signifikanztests, die Unterschiede zwischen den Mittelwerten zweier Zufallsvariablen näher zu charakterisieren und liefern letztlich die Entscheidungshilfe darüber, ob ein Mittelwertsunterschied rein zufällig entstanden ist, oder ob es signifikante Unterschiede zwischen den zwei untersuchten Gruppen gibt (siehe Kapitel 4.7.5). In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche Korrelationsanalysen und Signifikanztests mit Hilfe der Software XLSTAT, Version 2008.7.03 (Addinsoft, Paris, Frankreich) durchgeführt und ein Signifikanzniveau von  $\alpha = 0,05$  für alle Analysen festgelegt.

#### 4.7.4 Regressionsanalyse

Im Unterschied zur Korrelation, die die Stärke einer Beziehung zwischen zwei Variablen beschreibt, hat die Regressionsanalyse den Zweck, eine abhängige Variable auf Basis einer unabhängigen Variable zu schätzen. Als Ergebnis der Regressionsanalyse können Zusammenhänge quantitativ beschrieben oder die Werte der abhängigen Variablen mit Hilfe einer

Regressionsfunktion prognostiziert werden. Im Falle der Quantifizierung von Zusammenhängen findet eine Anpassung einer Modellfunktion an Messwerte statt, die mit einer Ordinalskalierten, unabhängigen Variablen in Zusammenhang stehen. Über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate besteht dann die Möglichkeit, die Kurvenparameter der Modellfunktion so zu bestimmen, dass die Summe der quadratischen Abweichungen der Kurve von den beobachteten Punkten minimiert wird (Hartung et al. 1999). Die nach der Approximation verbleibenden Abweichungen werden Residuen genannt und dienen als Basis zur Berechnung des Bestimmtheitsmaßes (siehe Kapitel 4.7.3). In der vorliegenden Studie wurde zur Auswertung der Gärverläufe während der Versuche zur Makrooxygenierung (siehe Kapitel 3.2.2 und 3.4.1) eine nicht-lineare Regression mit der in Gleichung 4.17 dargestellten Funktion durchgeführt. Des Weiteren erfolgte auf Basis dieser Funktion die Bestimmung von wichtigen Gärparametern, die in den Gleichungen 4.18 bis 4.21 aufgeführt sind. In der vorliegenden Arbeit wurden die Regressionsanalysen mit Hilfe der Software XLSTAT, Version 2008.7.03 (Addinsoft, Paris, Frankreich) durchgeführt.

$$c(t) = c_{t=\infty} + \frac{c_{t=0} - c_{t=\infty}}{1 + \left(\frac{t}{t_W}\right)^k} \quad (\text{Gleichung 4.17})$$

$$t_{\text{Start}} = t_W \cdot \left(\frac{0.05 \cdot c_{t=0} + 0.95 \cdot c_{t=\infty}}{0.95 \cdot c_{t=0} - 1.95 \cdot c_{t=\infty}}\right)^{\frac{1}{k}} \quad (\text{Gleichung 4.18})$$

$$t_{1/2} = t_W \cdot \left(\frac{0.5 \cdot c_{t=0} + 0.5 \cdot c_{t=\infty}}{0.5 \cdot c_{t=0} - 1.5 \cdot c_{t=\infty}}\right)^{\frac{1}{k}} \quad (\text{Gleichung 4.19})$$

$$t_{\text{Trocken}} = t_W \cdot \left(\frac{c_{t=0} - 9}{9 - c_{t=\infty}}\right)^{\frac{1}{k}} \quad (\text{Gleichung 4.20})$$

$$v_{\text{max}} = (c_{t=\infty} - c_{t=0}) \cdot k \cdot t_W^k \cdot \frac{t_{1/2}^{k-1}}{(t_W^k + t_{1/2}^k)^2} \quad (\text{Gleichung 4.21})$$

- mit  $c(t)$ : Zuckerkonzentration (g/L)  
 $t$ : Gärdauer (d)  
 $c_{t=0}$ : Zuckerkonzentration vor der Gärung (g/L)  
 $c_{t=\infty}$ : Zuckerkonzentration nach unendlicher Gärdauer (g/L)  
 $k$ : Regressionskonstante (-)  
 $t_W$ : Gärdauer bis zum Wendepunkt der Regressionsfunktion (d)  
 $t_{\text{Start}}$ : Gärdauer bis 95 % der ursprünglichen Zuckerkonzentration (d)  
 $t_{1/2}$ : Gärdauer bis 50 % der ursprünglichen Zuckerkonzentration (d)  
 $t_{\text{Trocken}}$ : Gärdauer bis zu einer Zuckerkonzentration von 9 g/L (d)  
 $v_{\text{max}}$ : Maximale Gärgeschwindigkeit (g/L/d)

#### 4.7.5 Varianzanalyse

Die Varianzanalyse wird als wissenschaftlich fundierte Form der Attributierung angesehen, um die Variabilität von Vorgängen auf mutmaßliche Quellen zurückführen zu können (Hartung et al. 1999). Im Detail handelt es sich um eine Methode, mit der die Variation einer kontinuierlich gestuften abhängigen Variable in Abhängigkeit der jeweiligen diskreten Stufen einer unabhängigen Klassifikationsvariable untersucht wird. Mit den Prüfgrößen des Verfahrens wird getestet, ob die Varianz zwischen zwei oder mehreren Gruppen größer ist als die Varianz innerhalb der Gruppen. Folglich wird ermittelt, ob die Gruppeneinteilung sinnvoll ist oder nicht bzw. ob sich die Gruppen signifikant unterscheiden oder nicht. So lässt sich beispielsweise klären, ob eine Kontrollgruppe zu einer Experimentalgruppe identisch ist. Ist die Varianz einer dieser beiden Gruppen bereits auf Ursachen zurückgeführt, kann bei Varianzgleichheit geschlossen werden, dass in der anderen Gruppe keine neue Wirkungsursache (z.B. durch die Experimentalbedingungen) hinzukam (O'Mahony 1986; Hartung et al. 1999).

Mit der Varianzanalyse wird der Beitrag einzelner Varianzquellen, wie z.B. Prüfer, Behandlungsart oder Wiederholungsmessungen sowie deren Wechselwirkungen zur Gesamtvarianz berechnet. Der Teil der Gesamtvarianz, der nicht durch diese Varianzquellen (inklusive Wechselwirkungen) erklärt werden kann, wird als unerklärte Varianz oder Versuchsfehler bezeichnet. Der Quotient aus der Summe der Abweichungsquadrate und den Freiheitsgraden einer Varianzquelle führt zur mittleren Abweichungsquadratsumme, die geteilt durch die mittlere Abweichungsquadratsumme des Versuchsfehlers den F-Wert der Varianzquelle ergibt, anhand dessen ermittelt werden kann, ob eine Varianzquelle statistisch signifikant zur Gesamtvarianz beiträgt (Tabelle 4.24).

Im Rahmen einer Varianzanalyse ist es möglich, Faktoren als zufällig (engl.: random) oder festgesetzt (engl.: fixed) zu definieren. Faktoren werden dann als zufällig bezeichnet, wenn ihre Ausprägungen eine Zufallsauswahl aus vielen möglichen Ausprägungen darstellen. Die Varianzquelle *Prüfer* wurde in dieser Studie als zufällig definiert, d. h. die Prüfer des Prüferpanels dieser Studie wurden als zufällige Stichprobe aus der Grundgesamtheit aller möglichen Prüfer erachtet. Dadurch wurde ermöglicht, die Ergebnisse der Varianzanalysen über die in dieser Studie eingesetzten Prüfer hinaus zu verallgemeinern (Lundahl und McDaniel 1988; Naes und Langsrud 1998). Die Varianzquellen *Variante* und *Wiederholung* wurden als

Tabelle 4.24: Statistische Grundlagen<sup>a</sup> zur Berechnung der F-Werte in einer Varianzanalyse mit den Prüfern als festgelegte oder als zufällige Varianzquelle (eigene Darstellung in Anlehnung an O'Mahony 1986; Lundahl und McDaniel 1988).

Variationsquelle	$df$	MS	$F_{P \text{ festgel.}}$	$F_{P \text{ zufällig}}$
Prüfer (P)	$n_P - 1$	$\frac{SS_P}{df_P}$	$\frac{MS_P}{MS_F}$	$\frac{MS_P}{MS_{P \times B} + MS_{P \times W} - MS_F}$
Behandlung (B)	$n_B - 1$	$\frac{SS_B}{df_B}$	$\frac{MS_B}{MS_F}$	$\frac{MS_B}{MS_{P \times B}}$
Wiederholung (W)	$n_W - 1$	$\frac{SS_W}{df_W}$	$\frac{MS_W}{MS_F}$	$\frac{MS_W}{MS_{P \times W}}$
$P \times B$	$(n_P - 1)(n_B - 1)$	$\frac{SS_P \times SS_B}{df_P \times df_B}$		$\frac{MS_{P \times B}}{MS_F}$
$P \times W$	$(n_P - 1)(n_W - 1)$	$\frac{SS_P \times SS_W}{df_P \times df_W}$		$\frac{MS_{B \times W}}{MS_F}$
$B \times W$	$(n_B - 1)(n_W - 1)$	$\frac{SS_B \times SS_W}{df_B \times df_W}$		$\frac{MS_{B \times W}}{MS_F}$
Fehler (F)	$(n_P - 1)(n_B - 1)(n_W - 1)$	$\frac{SS_P \times SS_B \times SS_W}{df_P \times df_B \times df_W}$		

<sup>a</sup> Verwendete Formelzeichen:  $df$ : Freiheitsgrade;  $n$ : Stichprobenumfang;  $SS$ : Summe der Abweichungsquadrate;  $MS$ : Mittlere Abweichungsquadratsumme;  $F_{P \text{ festgel.}}$ : F-Wert mit den Prüfern als festgelegte Varianzquelle;  $F_{P \text{ zufällig}}$ : F-Wert mit den Prüfern als zufällige Varianzquelle.

festgesetzte Stichproben definiert. Die Kombination von zufälligen und festgesetzten Effekten in einer Varianzanalyse wird als *Mixed model* bezeichnet, deren Berechnungsgrundlagen in Tabelle 4.24 zusammengefasst sind. Die Ergebnisse der Varianzanalyse geben mittels F-Werten an, ob über die Gesamtheit des Stichprobenumfangs bei einzelnen Variationsquellen signifikante Unterschiede bestehen. Um eine Stichprobe mit einer Grundgesamtheit oder zwei Stichproben miteinander zu vergleichen, müssen im Anschluss an eine Varianzanalyse multiple Vergleichstests durchgeführt werden, die in der Regel auf t-Verteilungskurven beruhen (Hartung et al. 1999). Bei dem in dieser Studie angewandten LSD-Test (Least Significant Difference) handelt es sich um paarweise t-Tests zwischen allen untersuchten Stichproben, wobei die Gesamtvarianz aller Gruppen verwendet wird (Gleichung 4.22).

$$\text{LSD} = t_{(1-\alpha, n-1)} \cdot \sqrt{\frac{2 \text{MS}_F}{n}} \quad (\text{Gleichung 4.22})$$

mit  $t$ : Quantil einer t-Verteilung  
 $\alpha$ : Signifikanzniveau  
 $n$ : Anzahl Messwerte  
 $\text{MS}_F$ : Mittlere Abweichungsquadratsumme des Fehlers

Die Varianzanalysen über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse wurden anhand des Softwarepakets Fizz for Windows, Modul Calculations, Version 2.00 D (Biosystems, Couternon, Frankreich) durchgeführt. Die Varianzen über die Daten der Zeitintensitätsanalyse wurden mittels der GLM-Prozedur (Generalisiertes Lineares Modell) des Softwarepakets SAS, Version 9.1.3 (SAS Institute, Cary, USA) errechnet. Die Ermittlung der Varianzen über sämtliche chemisch-analytischen Datensätze erfolgte mit Hilfe der Software XLSTAT, Version 2008.7.03 (Addinsoft, Paris, Frankreich).

#### 4.7.6 Hauptkomponentenanalyse

Das prinzipielle Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist, aus einer Vielzahl an Messwerten die den Daten zugrunde liegenden Strukturen zu erklären, indem die Beziehungen einzelner Variablen zueinander untersucht werden. Die infolge der statistischen Analyse neu gebildeten, so genannten latenten Variablen, die aus einem originären Datensatz berechnet werden, nennt man Hauptkomponenten. Sie erklären in möglichst geringer Anzahl ein Maximum der Varianz des ursprünglichen Datensatzes (Hartung et al. 1999). Aufgrund ihrer zueinander orthogonal ausgerichteten Lage bleiben die Hauptkomponenten unkorreliert und erklären somit nicht dieselbe Varianz. Um die Hauptkomponenten bestimmen zu können, werden zum einen Faktorladungen und zum anderen Faktorenwerte gebildet. Die Faktorladungen spiegeln den Anteil einer originären Variablen an der Gesamtvarianz der Ursprungsdaten wieder. Dementsprechend trägt eine Variable umso stärker zur Erklärung der Gesamtvarianz bei, je länger sie in Form eines Vektors im Diagramm der Faktorladungen erscheint. Zudem zeigt der Winkel zwischen den Vektoren zweier Variablen ihren Verwandtschaftsgrad an. Kleine Winkel nahe  $0^\circ$  deuten eine hohe positive Korrelation der Variablen an, zwei im rechten Winkel dargestellte Vektoren signalisieren keine Verwandtschaft der Variablen und ein Winkel von  $180^\circ$  drückt eine hohe negative Korrelation der Variablen zueinander aus. Neben den Faktorladungen der Variablen wird den untersuchten Proben eine Position im Koordinatensystem der

Hauptkomponenten in Form von Faktorenwerten zugewiesen (Diagramm der Faktorwerte). Im Verhältnis zu den Koordinaten der Variablen erhält man durch die Position der jeweiligen Probe die Information, inwieweit sie durch die einzelnen Variablen beschrieben werden kann (Heymann und Noble 1989). Die Hauptkomponentenanalyse wurde in der vorliegenden Arbeit anhand der Software XLSTAT, Version 2008.7.03 (Addinsoft, Paris, Frankreich) durchgeführt. Die Korrelationsmatrizes, die als Grundlage zur Erstellung der Hauptkomponenten dienen, wurden je nach innerem Zusammenhang der Stichprobengesamtheit (siehe Kapitel 4.7.2) mit Hilfe des Pearson'schen oder des Spearman'schen Korrelationstest erstellt (siehe Kapitel 4.7.3). Die Option *Varimax-Rotation* wurde nur in solchen Fällen angewandt, wenn sie zur Erklärung des Datensatzes hilfreich war.

## TEIL FÜNF

---

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*“Micro-oxygenation is one of the most controversial areas of modern winemaking. Its proponents claim that it can bring about miraculous changes while its detractors claim it does not work, or worse, that it destroys wine.”*

Robert Paul

## 5.1 Technologische Machbarkeitsstudie

### 5.1.1 Lösung des applizierten Sauerstoffs

Nachdem die Mikrooxygenierung bereits seit knapp 20 Jahren Gegenstand zahlreicher Studien ist und von Oenologen angeführt wird, dass die Dosagerate des Sauerstoffs zu jedem Zeitpunkt während der Mikrooxygenierung unterhalb des Sauerstoffverbrauchs durch den Rotwein liegen muss (Lemaire 1995; Parish et al. 2000; Lemaire 2002; Loch 2002; Pour Nikfardjam 2004), konnte die Frage, wie viel des applizierten Sauerstoffs tatsächlich in Lösung geht und somit für den Verbrauch durch die Inhaltsstoffe des Rotweins zur Verfügung steht, bislang nicht geklärt werden (siehe Kapitel 2.5.8.2). Da während der Sauerstoffzufuhr ein gleichzeitiger Verbrauch des applizierten Gases durch die Inhaltsstoffe des Rotweins stattfindet, kann die unmittelbare Messung der Sauerstoffgehalte im Wein über dessen Lösungsvermögen nur bedingt Aufschluss geben (siehe Kapitel 5.1.3).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messung der Sauerstoffgehalte in den Kopfräumen der Tanks stellt einen ersten Versuch dar, um das Lösungsverhalten des während der Mikrooxygenierung applizierten Sauerstoffs einschätzen zu können. Zunächst zeigten sich zu Beginn der jeweiligen Versuchsregime (Tag 0 der Makrooxygenierung und Tag 0 der Mikrooxygenierung) geringe Sauerstoffkonzentrationen in den Kopfräumen der Tanks, die sich infolge des Befüllens einstellten (Tabelle 5.1). Obgleich die Differenzierung nach Sauerstoffdosagen zu diesem Zeitpunkt noch keinen Sinn ergibt, lässt sich erkennen, dass im Vergleich

*Tabelle 5.1: Sauerstoffgehalte im Kopfraum der Tanks (Angaben der Mittelwerte über die Versuchswiederholungen  $\pm$  Standardabweichung in % Luftsättigung) zu Beginn der Makro- bzw. Mikrooxygenierung (Tag 0) bei einem mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunder.*

Versuchsregime	Füllhöhe der Tanks (mm)	Füllvolumen (L)	Sauerstoffdosage (mg O <sub>2</sub> /L/Monat)		
			Kontrolle (n = 4)	20 (n = 4)	100 (n = 4)
Makroox. <sup>a</sup>	930	220	2,3 $\pm$ 1,1	1,4 $\pm$ 0,6	2,0 $\pm$ 0,9
			Kontrolle (n = 2)	1 (n = 2)	5 (n = 2)
Mikroox. <sup>b</sup>	3170	100	0,8 $\pm$ 0,7	0,9 $\pm$ 0,5	0,2 $\pm$ 0,3

<sup>a</sup>Die Makrooxygenierung wurde über einen Zeitraum von 20 Tagen in vierfacher Wiederholung durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.1).

<sup>b</sup>Die Mikrooxygenierung wurde über einen Zeitraum von 90 Tagen in zweifacher Wiederholung durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.2).



zu den Makrooxygenierungsversuchen deutlich niedrigere Werte zu Beginn der Mikrooxygenierungsversuche gemessen wurden. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass beim Befüllen der 100 L Edelstahltanks Verfahren zur Reduzierung des atmosphärischen Sauerstoffs eingesetzt wurden (→ Tankvorspülung und Kopfraumüberschichtung mit Stickstoff; siehe Kapitel 3.2.4.1), die bereits von zahlreichen anderen Autoren vorgeschlagen wurden (Cook et al. 1985; Blateyron et al. 1998; Grimm und Eder 2002; Silva und Lambri 2006; Laurie et al. 2008). Beim Befüllen der Rotweinfermenter im Vorfeld der Makrooxygenierung wurden diese Maßnahmen nicht ergriffen.

Nach der Initiierung der Makro- und Mikrooxygenierungsversuche fielen die Sauerstoffkonzentrationen in den Kopfräumen binnen zwei Tagen auf Gehalte, die unterhalb der Nachweisgrenze von 0.0095 % Luftsättigung lagen. Die Messwerte, die am 47. Tag der Mikrooxygenierung aufgenommen wurden, deuten an, dass während der Mikrooxygenierung kein Anstieg des Kopfraumsauerstoffs stattfand (Tabelle 5.2). Im Gegensatz dazu wurden zur Halbzeit der Makrooxygenierungsversuche (Tag 8) geringe Sauerstoffgehalte in den Kopfräumen der Varianten gemessen, die mit einer geringen Dosage von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelt wurden. Folglich kann der Lösungsprozess des applizierten Sauerstoffs während der Makrooxygenierung nur als unvollständig bezeichnet werden. Die Tatsache, dass in keiner der vier Versuchschargen, zu denen 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat dosiert wurde, Kopfraumsauerstoff gemessen werden konnte, ist möglicherweise der Diskontinuität zuzuschreiben, mit der die

*Tabelle 5.2: Sauerstoffgehalte im Kopfraum der Tanks (Angaben der Mittelwerte über die Versuchswiederholungen ± Standardabweichung in % Luftsättigung) zur Halbzeit der Makro- bzw. Mikrooxygenierung (Tag 8 bzw. Tag 47) bei einem mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunder.*

Versuchs- regime	Füllhöhe der Tanks (mm)	Füll- volumen (L)	Sauerstoffdosage (mg O <sub>2</sub> /L/Monat)		
			Kontrolle (n = 4)	20 (n = 4)	100 (n = 4)
Makroox. <sup>a</sup>	930	220	n.d. <sup>c</sup>	0,3 ± 0,6	n.d. <sup>c</sup>
			Kontrolle (n = 2)	1 (n = 2)	5 (n = 2)
Mikroox. <sup>b</sup>	3170	100	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Die Makrooxygenierung wurde über einen Zeitraum von 20 Tagen in vierfacher Wiederholung durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.1).

<sup>a</sup> Die Mikrooxygenierung wurde über einen Zeitraum von 90 Tagen in zweifacher Wiederholung durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.2).

<sup>c</sup> n.d.: nicht detektiert.

Dosierungsmodule arbeiten (Pour Nikfardjam 2004). Dementsprechend sind in Abhängigkeit des gerätespezifischen Dosagemusters partielle Anstiege des Kopfraumsauerstoffs denkbar, die nur durch eine kontinuierliche Aufzeichnung erfasst werden können.

Weder zur Versuchshalbzeit (Tag 47; Tabelle 5.2) noch am Ende der Mikrooxygenierungsversuche (Tag 90) konnte Sauerstoff in den Kopfräumen der Tanks gemessen werden (Tabelle 5.3). Dementsprechend kann vermutet werden, dass sich der während der Mikrooxygenierung applizierte Sauerstoff vollständig in den Weinen löste. Bei Betrachtung der Füllhöhe von 3170 mm steht diese Erkenntnis in Einklang mit der Aussage von Del Carmen Llaudy et al. (2006), die einen Flüssigkeitsspiegel von 2,2 m über der Fritte als ausreichend bezeichnen, um die vollständige Lösung des dosierten Sauerstoffs zu gewährleisten. Umgekehrt liegt der in dieser Studie gemessene Abstand zwischen der Fritte und der Weinoberfläche rund 800 mm unterhalb des Wertes, den Pour Nikfardjam (2004) angibt, so dass vermutet werden kann, dass dessen Aussage eine ausreichende Sicherheitsmarge beinhaltet.

*Tabelle 5.3: Sauerstoffgehalte im Kopfraum der Tanks (Angaben der Mittelwerte über die Versuchswiederholungen  $\pm$  Standardabweichung in % Luftsättigung) am Ende der Makro- bzw. Mikrooxygenierung (Tag 20 bzw. Tag 90) bei einem mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunder.*

Versuchs- regime	Füllhöhe der Tanks (mm)	Füll- volumen (L)	Sauerstoffdosage (mg O <sub>2</sub> /L/Monat)		
			Kontrolle (n = 4)	20 (n = 4)	100 (n = 4)
Makroox. <sup>a</sup>	930	220	n.d. <sup>c</sup>	9,8 $\pm$ 6,6	21,5 $\pm$ 9,3
			Kontrolle (n = 2)	1 (n = 2)	5 (n = 2)
Mikroox. <sup>b</sup>	3170	100	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>	n.d. <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Die Makrooxygenierung wurde über einen Zeitraum von 20 Tagen in vierfacher Wiederholung durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.1).

<sup>b</sup>Die Mikrooxygenierung wurde über einen Zeitraum von 90 Tagen in zweifacher Wiederholung durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.2).

<sup>c</sup>n.d.: nicht detektiert.

Im Unterschied zur Mikrooxygenierung wurden am Ende der Makrooxygenierungsversuche (Tag 20) verhältnismäßig starke Anstiege der Sauerstoffgehalte in den Kopfräumen der Fermenter gemessen (Tabelle 5.3). Dabei zeigten die Versuchschargen, die mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygeniert wurden, mit rund 20 % Luftsättigung doppelt so hohe Werte wie die Varianten, die eine Dosage in Höhe von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat erhielten. Diese Beobachtungen deuten an, dass das Sauerstofflösungsvermögen in Abhängigkeit der

applizierten Sauerstoffmenge gegen Ende der 20-tägigen Makrooxygenierung abnahm. Für diese Hypothese können zwei Erklärungsansätze aufgeführt werden: Erstens könnte aufgrund einer abnehmenden Sauerstoffverbrauchsrate, die in erster Line von der Hefeaktivität und von der Konzentration reduzierender Substanzen abhängt, eine Akkumulation von Sauerstoff im Wein stattgefunden haben, die zu einer Löslichkeitsabnahme des Gases führte. Zweitens ist denkbar, dass der im Zuge der alkoholischen Gärung gebildete Ethanol das Lösungsvermögen des Sauerstoffs im Wein vermindert, so dass überschüssig applizierter Sauerstoff im Wein aufsteigt ohne in Lösung gehen zu können.

Obgleich der gemessene Kopfraumsauerstoff am Ende der Makrooxygenierung eine unvollständige Lösung des applizierten Sauerstoffs anzeigte, konnte anhand der ermittelten Werte keine Quantifizierung des ungelösten Sauerstoffs vorgenommen werden. Ungeachtet dessen konnte anhand von Gärkurven gezeigt werden, dass die (partielle) Lösung des Sauerstoffs zu einer unmittelbaren Steigerung der Hefeaktivität und letztlich zu einer beschleunigten Gärung führte (Abbildung 5.1). Obgleich die Gärung infolge einer Sauerstoffzufuhr später einsetzte, konnte die Trockengärdauer (Zeit bis zum Erreichen eines Zuckergehalts von 9 g/L) um rund einen Tag verkürzt werden (Tabelle 5.4). Auch die maximale Gärgeschwindigkeit, ausgedrückt als Konzentrationsabnahme des Zuckers pro Tag, war bei den Sauerstoff-behandelten

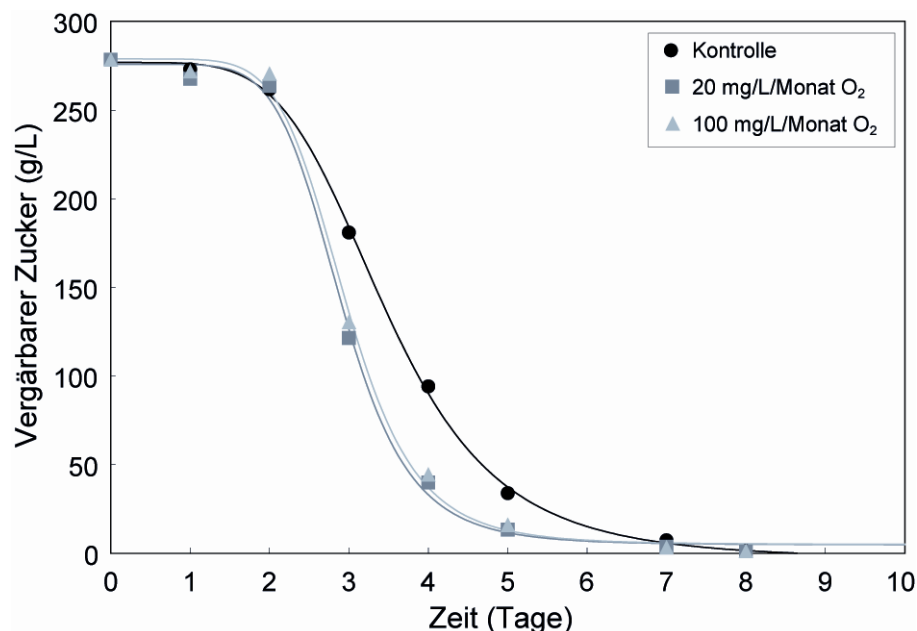


Abbildung 5.1: Nicht-lineare Regression über die mittleren Zuckergehalte ( $n = 4$ ) von makrooxygenierten 2009er Spätburgundern während der alkoholischen Gärung (siehe Gleichung 4.17).

Tabelle 5.4: Extrahierte Modellparameter und berechnete Zustandsgrößen aus der nicht-linearen Regression über die mittleren Zuckergehalte ( $n = 4$ ) von makrooxygenierten 2009er Spätburgundern während der alkoholischen Gärung (siehe Gleichungen 4.17 bis 4.21).

Parameter	Sauerstoffdosage (mg O <sub>2</sub> /L/Monat)			<i>p</i> Wert <sup>a</sup>
	Kontrolle	20	100	
$c_{t=0}$ (g/L) <sup>b</sup>	276,9 a	276,1 a	278,6 b	0,0281
$c_{t=\infty}$ (g/L) <sup>b</sup>	-3,3 a	4,9 b	5,0 b	< 0,0001
$k$ <sup>b</sup>	4,8 a	6,8 b	6,9 b	0,0038
$t_{\text{Start}}$ (d) <sup>c</sup>	1,8 a	2,0 b	2,0 b	0,0184
$t_{1/2}$ (d) <sup>c</sup>	3,4 a	2,9 b	3,0 b	< 0,0001
$t_w$ (d) <sup>b</sup>	3,5 a	2,9 b	3,0 b	< 0,0001
$t_{\text{Trocken}}$ (d) <sup>c</sup>	6,6 a	5,4 b	5,6 b	< 0,0001
$v_{\text{max}}$ (g/L/d) <sup>c</sup>	98,8 a	157,3 b	156,3 b	< 0,0001
Modellqualität $R^2$	0,999	0,998	0,998	

<sup>a</sup> einfaktorielle Varianzanalyse über vier Versuchswiederholungen; verschiedene Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede für  $p \leq 0.05$  (siehe Kapitel 4.7.5).

<sup>b</sup> aus der nicht-linearen Regression nach Gleichung 4.17 extrahierte Modellparameter; die Formelzeichen sind in Kapitel 4.7.4 beschrieben.

<sup>c</sup> aus der nicht-linearen Regression nach Gleichung 4.17 berechnete Zustandsgrößen; die Formelzeichen sind in Kapitel 4.7.4 beschrieben.

Spätburgundern um rund 50 % höher als bei den reduktiven Gärvarianten. Sowohl in Abbildung 5.1 als auch anhand der Werte und Signifikanzangaben in Tabelle 5.4 wird deutlich, dass die Sauerstoff-induzierte Beschleunigung der Gärung nicht von der Sauerstoffmenge abhing, mit der die Weine behandelt wurden. Dementsprechend wurde das maximale Lösungsvermögen des Sauerstoffs im Wein mit hoher Wahrscheinlichkeit bei einer Dosage von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat erreicht. Um eine Differenzierung von Gärgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Sauerstoffzufuhr zu ermöglichen, müssten die dargestellten Untersuchungen mit Sauerstoffdosagen < 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat wiederholt werden.

Ogleich auf Basis der gezeigten Ergebnisse ein Überschuss an appliziertem Sauerstoff bei den Makrooxygenierungsversuchen vermutet wird, bestätigten die Gärverläufe eine zufriedenstellende Lösung des Gases. Im allgemeinen steht den Argumenten, die den Nutzen einer Sauerstoffzufuhr während der alkoholischen Gärung wegen des Vorhandenseins von CO<sub>2</sub> und der teilweise geringen Füllhöhe von Rotweinfermentern in Frage stellen (Du Toit et al. 2006a), eine Reihe von Hypothesen gegenüber, die vermuten lassen, dass eine adäquate Umsetzung

des Sauerstoffs während der Gärung stattfindet: Zum einen bilden die Feststoffbestandteile der Maische natürliche Hürden, die den Auftrieb der Sauerstoffblasen deutlich verlangsamen könnten und zum anderen stellen sowohl die Hefen als auch reduzierende Substanzen, die in Jungweinen in sehr hohen Konzentrationen vorliegen, gute Sauerstoffakzeptoren dar.

### 5.1.2 Verteilung des Sauerstoffs in den Tanks

Im Unterschied zu den Untersuchungen von Nevares et al. (2010), wurden in der vorliegenden Arbeit die Messpunkte in den Tanks nur in vertikaler Richtung variiert (siehe Kapitel 3.6.2). Obgleich sich die gemessenen Sauerstoffgehalte mit fortschreitender Prozessdauer deutlich veränderten, konnten weder zu Beginn noch zur Halbzeit oder am Ende der 20-tägigen Makrooxygenierung vertikale Sauerstoffgradienten in den Rotweinfermentern festgestellt werden (Tabelle 5.5). Trotz der unterschiedlichen Absolutwerte traf diese Feststellung auf beide Sauerstoffdosagen gleichermaßen zu, so dass von einer ausreichenden Verteilung des Sauerstoffs unabhängig von der applizierten Sauerstoffdosage ausgegangen werden konnte.

*Tabelle 5.5: Sauerstoffgehalte in unterschiedlichen Tanktiefen (Angaben in  $\mu\text{g/L}$ ) während der Makrooxygenierung eines mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunders.*

Zeitpunkt der Messung <sup>a</sup>	Messposition im Tank <sup>b</sup>	Sauerstoffdosage (mg O <sub>2</sub> /L/Monat)		
		Kontrolle	20	100
Tag 0	Oben	456 a	512 a	443 a
	Zentrum	431 a	559 a	417 a
	Unten	415 a	489 a	394 a
	<i>p Wert<sup>c</sup></i>	<i>0,6598</i>	<i>0,5701</i>	<i>0,6023</i>
Tag 8	Oben	63 a	323 a	149 a
	Zentrum	78 a	358 a	140 a
	Unten	77 a	366 a	131 a
	<i>p Wert</i>	<i>0,8214</i>	<i>0,5840</i>	<i>0,4442</i>
Tag 20	Oben	95 a	593 a	989 a
	Zentrum	142 a	551 a	978 a
	Unten	132 a	526 a	1009 a
	<i>p Wert</i>	<i>0,8047</i>	<i>0,5987</i>	<i>0,2371</i>

<sup>a</sup>Die Zeitangabe bezieht sich auf eine Gesamtdauer der Makrooxygenierung von 20 Tagen (siehe Kapitel 3.4.1).

<sup>b</sup>Die Messpositionen in den Gärtanks befanden sich 100 mm unter der Weinoberfläche (Oben), 100 mm über dem Tankboden (Unten) und in der Mitte der Füllhöhe (siehe Kapitel 3.5.1).

<sup>c</sup>einfaktorielle Varianzanalyse über vier Versuchswiederholungen; verschiedene Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede für  $p \leq 0.05$  (siehe Kapitel 4.7.5).

Ähnlich gut verteilte Sauerstoffgehalte konnten zu Beginn und nach 47-tägiger Dauer der Mikrooxygenierung festgestellt werden (Tabelle 5.6). Im Kontrast dazu zeigte sich gegen Ende der Mikrooxygenierungsversuche in der Variante, die mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelt wurde, ein signifikanter Sauerstoffgradient, der sich durch höhere Sauerstoffgehalte am Tankboden auszeichnete. Da die Differenzwerte zwischen dem Tankboden und der Weinoberfläche lediglich 100 µg/L Sauerstoff betragen, nur am Ende der Mikrooxygenierungsversuche und ausschließlich bei den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Weinen festgestellt wurden, kann von einer über die Gesamtdauer der Mikrooxygenierung weitgehend gleichmäßigen Verteilung des applizierten Sauerstoffs ausgegangen werden. Diese Erkenntnis steht in Einklang mit den Beobachtungen von Laurie et al. (2008), die in einem 11500 L Tank über den Zeitraum einer sechsmonatigen Mikrooxygenierung von Cabernet Sauvignon Weinen weder vertikale noch horizontale Sauerstoffgradienten feststellten. Aufgrund dessen, dass Nevares et al. (2010) anhand von idealisierten Versuchen mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Tankausrichtung einen Gradient von etwa 0,5 mg O<sub>2</sub>/L

*Tabelle 5.6: Sauerstoffgehalte in unterschiedlichen Tanktiefen (Angaben in µg/L) während der Mikrooxygenierung eines mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen behandelten 2009er Spätburgunders.*

Zeitpunkt der Messung <sup>a</sup>	Messposition im Tank <sup>b</sup>	Sauerstoffdosage (mg O <sub>2</sub> /L/Monat)		
		Kontrolle	1	5
Tag 0	Oben	301 a	152 a	154 a
	Zentrum	262 a	143 a	148 a
	Unten	238 a	178 a	131 a
	<i>p Wert</i> <sup>c</sup>	<i>0,7985</i>	<i>0,4196</i>	<i>0,7010</i>
Tag 47	Oben	n.d. <sup>d</sup>	11 a	71 a
	Zentrum	n.d.	11 a	72 a
	Unten	n.d.	13 a	69 a
	<i>p Wert</i>		<i>0,7644</i>	<i>0,9025</i>
Tag 90	Oben	15 a	150 a	472 a
	Zentrum	19 a	142 a	458 a
	Unten	12 a	148 a	577 b
	<i>p Wert</i>	<i>0,8996</i>	<i>0,8516</i>	<i>0,0214</i>

<sup>a</sup> Die Zeitangabe bezieht sich auf eine Gesamtdauer der Mikrooxygenierung von 90 Tagen (siehe Kapitel 3.4.2).

<sup>b</sup> Die Messpositionen in den Gärtanks befanden sich 100 mm unter der Weinoberfläche (Oben), 100 mm über dem Tankboden (Unten) und in der Mitte der Füllhöhe (siehe Kapitel 3.5.1).

<sup>c</sup> einfaktorielle Varianzanalyse über vier Versuchswiederholungen; verschiedene Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede für  $p \leq 0.05$  (siehe Kapitel 4.7.5).

<sup>d</sup> n.d.: nicht detektiert.

ermitteln konnten, bleibt jedoch zu vermuten, dass die Tankgeometrie und das Tankvolumen, die Auslegung der Mikrooxygenierung (Art und Platzierung des Diffusors, Sauerstoffdosage), sowie die Zusammensetzung des Weines (Sauerstoffverbrauch) einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Verteilung des Sauerstoffs haben.

### 5.1.3 Sauerstoffaufnahme während der Makro- und Mikrooxygenierung

Analog zu den von Laurie et al. (2008) publizierten Ergebnissen wurden im Rahmen der vorliegenden Studie die Sauerstoffgehalte im Laufe unterschiedlicher Mikrooxygenierungsregime aufgezeichnet. Zu Beginn der Makrooxygenierung bewegten sich die Sauerstoffkonzentrationen im Wein zwischen 400 und 600  $\mu\text{g/L}$ , was auf den Vorgang des Befüllens der Rotweinfermenter zurückgeführt werden kann (Abbildung 5.2). Da alle Varianten ähnlich hohe Sauerstoffgehalte zeigten, wurde der Sauerstoffeintrag durch das Befüllen als systematischer Fehler betrachtet. Unabhängig von der applizierten Sauerstoffdosage fielen die Sauerstoffkonzentrationen binnen zwei Tagen auf Werte, die unterhalb der Nachweisgrenze des Messsystems lagen (siehe Kapitel 3.6). Diese Beobachtung deckt sich mit den oben aufgeführten Ergebnissen, die zeigten, dass nach rund zwei Tagen die Hauptgärung einsetzte. Demnach könnte der Hefestoffwechsel als Hauptursache des Sauerstoffverbrauchs verantwortlich

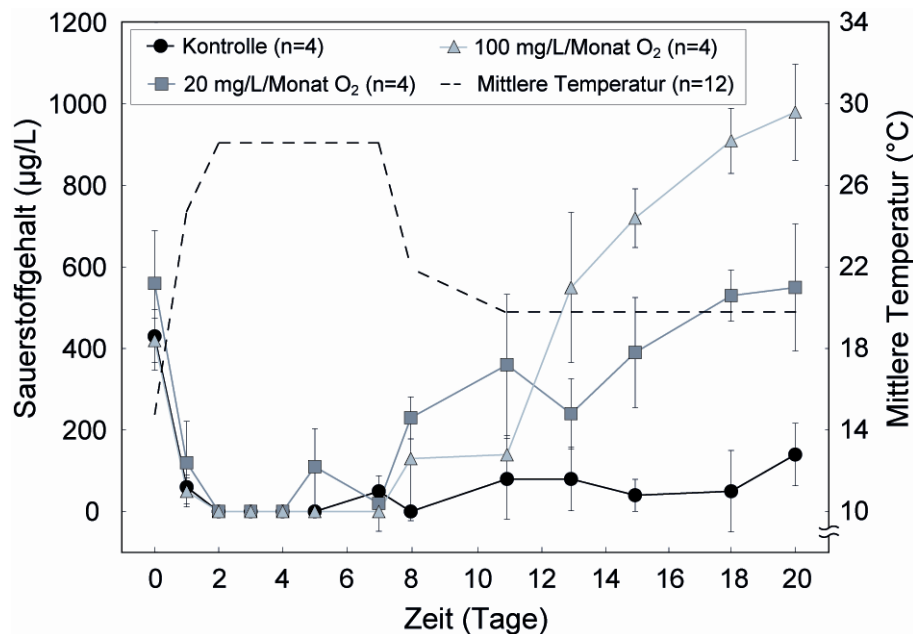


Abbildung 5.2: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf den Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen in 2009er Spätburgunder Weinen während der Makrooxygenierung.

gemacht werden (Sablayrolles et al. 1996; Bisson 1999; Julien et al. 2000), der sich bei den makrooxygenierten Varianten letztlich in einer beschleunigten Gärung niederschlug (siehe Kapitel 5.1). Nach Erreichen eines Restzuckergehaltes von 2 g/L erfolgte eine schrittweise Kühlung der Chargen auf 20 °C innerhalb von 48 Stunden. Zu dieser Zeit (siebter Tag nach der Initiierung der Makrooxygenierung) zeigten sowohl die Kontrollweine als auch die makrooxygenierten Varianten zunehmende Sauerstoffgehalte (Abbildung 5.2). Obgleich die Kühlung der Weine mit dem Anstieg der Sauerstoffgehalte durchaus in Zusammenhang gebracht werden kann (siehe Kapitel 2.2.2.1), ist der nachlassende Hefestoffwechsel zum Ende der alkoholischen Gärung und der damit verbundene Wegfall eines gewichtigen Sauerstoffakzeptors die wahrscheinlichere Erklärung (siehe Kapitel 5.1). Ab dem 13. Tag der Makrooxygenierung konnten sowohl die makrooxygenierten Weine von den Kontrollweinen als auch die beiden Sauerstoffdosagen voneinander signifikant unterschieden werden. Dabei zeigten die mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Weine einen deutlich stärkeren Anstieg der Sauerstoffgehalte als die Weine, die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygeniert wurden. Am Ende der 20-tägigen Versuchsdauer betragen die Sauerstoffkonzentrationen der makrooxygenierten Spätburgunder in Abhängigkeit der applizierten Sauerstoffdosage 552 bzw. 981 µg/L (Abbildung 5.2).

Obgleich die Sauerstoffkonzentrationen der Kontrollweine ab dem zweiten Tag konstant < 200 µg/L lagen und ab dem 13. Tag signifikant geringer waren als die Gehalte der makrooxygenierten Varianten (Abbildung 5.2), steht die Frage im Raum, wie die Weine trotz der weitgehenden Abschirmung von Luftsauerstoff diese Anreicherung erfahren konnten. Als mögliche Erklärungen kommen in Frage, dass Luftsauerstoff durch die Dichtungen und Gärkappen in die Tanks eindringen konnte und dass die Bestimmung des Sauerstoffs aufgrund des Einflusses atmosphärischen Sauerstoffs beeinflusst wurde. Beide Hypothesen sind aus diversen Literaturquellen bekannt (Grimm und Eder 2002; Silva und Lambri 2006; Du Toit 2007a; Laurie et al. 2008) und wurden bereits bei der methodischen Planung der Versuche berücksichtigt, so dass im Rahmen dieser Arbeit versucht werden konnte, deren Einfluss so gering wie möglich zu halten (siehe Kapitel 3.2.2, 3.2.4 und 3.6). Nichtsdestotrotz kann angenommen werden, dass extrinsischer Sauerstoff die Versuche mindestens in dem Ausmaß beeinflusste, wie anhand der Sauerstoffkonzentration in den Kontrollweinen angezeigt wurde.



Im Unterschied zur Makrooxygenierung lagen die Sauerstoffgehalte der Weine zu Beginn der dreimonatigen Mikrooxygenierung in einem deutlich geringeren Bereich zwischen 140 und 260  $\mu\text{g/L}$  (Abbildung 5.3). Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass beim Befüllen der 100 L Edelstahl tanks eine Tankvorspülung und eine Kopfraumüberschichtung mit Stickstoff vorgenommen wurden, die die Sauerstoffaufnahme erheblich herabsetzten (siehe Kapitel 3.2.4.1). Ein Vergleich mit den Angaben von Castellari et al. (2004), die die Sauerstoffaufnahme beim Befüllen von Tanks mit Jungweinen auf Werte zwischen 370 und 1290  $\mu\text{g/L}$  beziffern, macht deutlich, dass die Verfahren zur Reduzierung des atmosphärischen Sauerstoffs gewinnbringend eingesetzt werden konnten. Binnen einer Woche sanken die anfänglichen Sauerstoffkonzentrationen unabhängig von der dosierten Menge auf Werte  $< 50 \mu\text{g/L}$ . Sowohl die um 2 °C ansteigende Weintemperatur als auch der reduktive Status der Weine im unmittelbaren Anschluss an den BSA können als mögliche Ursachen dieses Konzentrationsabfalls aufgeführt werden (siehe Kapitel 2.2.1.4 und 2.2.2.1). Trotz der kontinuierlichen Sauerstoffdosierung zeigten die Weine bis zum 40. Tag der Mikrooxygenierung keinen Anstieg des Sauerstoffgehalts. Gleichmaßen wie die mikrooxygenierten Varianten wiesen auch die Kontrollweine in diesem Zeitraum lediglich basale Sauerstoffkonzentrationen in einem Bereich zwischen 10 und 40  $\mu\text{g/L}$  auf, die im allgemeinen gut mit den Werten reduktiv gelagerter Jungweine vergleichbar sind (Castellari et al. 2004).

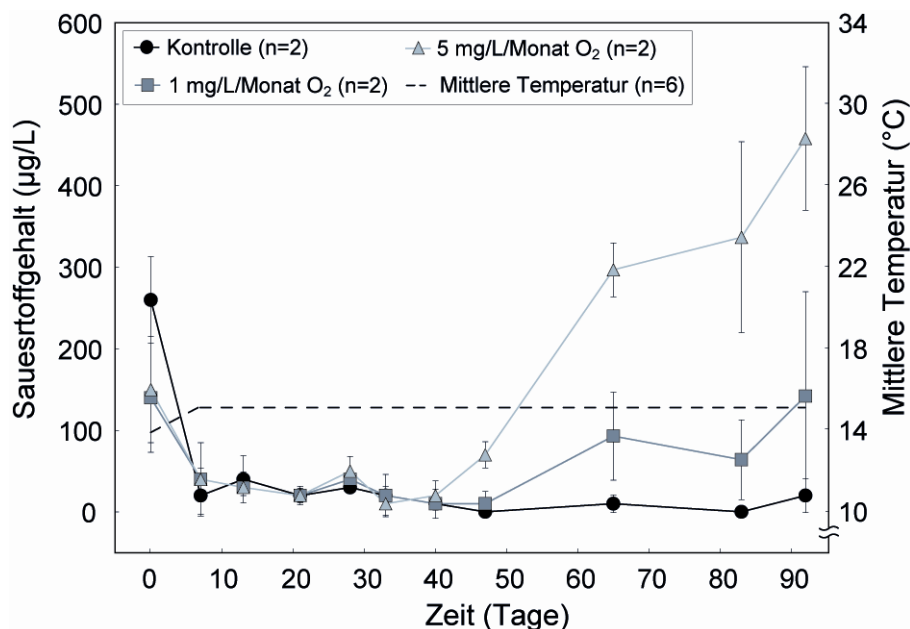


Abbildung 5.3: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf den Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen in 2009er Spätburgunder Weinen während der Mikrooxygenierung.

Während die Kontrollweine über den gesamten Zeitraum von 90 Tagen nicht über eine Sauerstoffkonzentration von 40 µg/L kamen, zeigten die mikrooxygenierten Weine in der zweiten Hälfte des Versuchsregimes steigende Sauerstoffgehalte (Abbildung 5.3). Dabei war die Zunahmerate der mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Weine deutlich höher als die Zunahmerate der Weine, die mit 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygeniert wurden, so dass unmittelbar nach dem Anstieg des Sauerstoffgehalts ein signifikanter Unterschied zwischen den Versuchsweinen deutlich wurde. Diese Beobachtung steht in Widerspruch zu den Erkenntnissen aus den Makrooxygenierungsversuchen (Abbildung 5.2), bei denen der gleichzeitig stattfindende Fermentationsprozess vermutlich zu einer hohen biologischen Variabilität unter den Versuchsvarianten beitrug. Am Ende der 90-tägigen Mikrooxygenierung lagen die Sauerstoffkonzentrationen der mikrooxygenierten Spätburgunder in Abhängigkeit der applizierten Sauerstoffdosage bei Werten von 142 bzw. 458 µg/L (Abbildung 5.3).

Ogleich ähnliche Sauerstoffdosagen während einer dreimonatigen Mikrooxygenierung appliziert wurden, berichten Laurie et al. (2008) von Sauerstoffkonzentrationen, die lediglich zwischen 30 und 50 % der Gehalte lagen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen wurden. Diese Diskrepanz ist aller Wahrscheinlich nach auf die Unterschiede in der Phenolstruktur zurückzuführen, die zwischen einem deutschen Spätburgunder und einem kalifornischen Cabernet Sauvignon liegen. Tatsächlich stellten Nevares und Del Alamo (2008) am Beispiel unterschiedlicher Rotweinreifungsprozesse eine schwache Korrelation zwischen einigen phenolischen Parametern und den Sauerstoffgehalten während der Mikrooxygenierung fest, so dass die Sauerstoffverlaufskurven während der Mikrooxygenierung möglicherweise eng mit der rebsortenspezifischen Phenolstruktur in Zusammenhang stehen.

Bei einem direkten Vergleich zwischen Makro- und Mikrooxygenierung wird deutlich, dass sich die am Ende der jeweiligen Versuchsregime ermittelten Sauerstoffgehalte deutlich voneinander unterschieden. Während die Varianten, die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygeniert wurden, am 20sten Versuchstag einen Sauerstoffgehalt von 552 µg/L aufwiesen, konnten in den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygenierten Weinen am Ende der Versuchsdauer nur 458 µg/L gefunden werden. Dabei war die Gesamtmenge des dosierten Sauerstoffs bei der Mikrooxygenierung mit 15 mg O<sub>2</sub>/L um 1,7 mg O<sub>2</sub>/L höher als bei der Makrooxygenierung (13,3 mg O<sub>2</sub>/L). Des Weiteren würden auch die geringere Temperatur und das fortgeschrittene Weinalter für eine stärkere Sauerstoffakkumulation während der Mikrooxygenierung sprechen (siehe Kapitel 2.2.1.4 und 2.2.2.1).

#### 5.1.4 Sauerstoffverbrauch während der Makro- und Mikrooxygenierung

Um das in Kapitel 5.1.3 geschilderte Paradoxon aufzuklären, wurde die Sauerstoffverbrauchsrate (OVR) gemäß Gleichung 3.1 ausgerechnet. Die OVR ist mit den applizierten Sauerstoffdosagen in Abbildung 5.4 als Funktion der Zeit dargestellt und zeigt für die makrooxygenierten Versuchsvarianten, dass mit abklingender Hauptgärung (Tag 7) eine Diskrepanz zwischen der OVR und dem applizierten Sauerstoff auftrat. Die im Vergleich zur Sauerstoffdosage geringere OVR deutete einen unvollständigen Sauerstoffverbrauch durch die Inhaltsstoffe des Weines an. Als mögliche Ursachen hierfür können die nachlassende Hefeaktivität sowie die Temperaturabsenkung nach der Hauptgärung angeführt werden (siehe Kapitel 5.1.3). Nachdem die OVR nach Abschluss der Hauptgärung in beiden Makrooxygenierungsregimen um rund  $200 \mu\text{g O}_2/\text{L}/\text{Tag}$  absank, konnten im letzten Drittel der Versuchsdauer steigende OVRs beobachtet werden, die letztlich ähnlich hoch waren wie die applizierte Sauerstoffdosage.

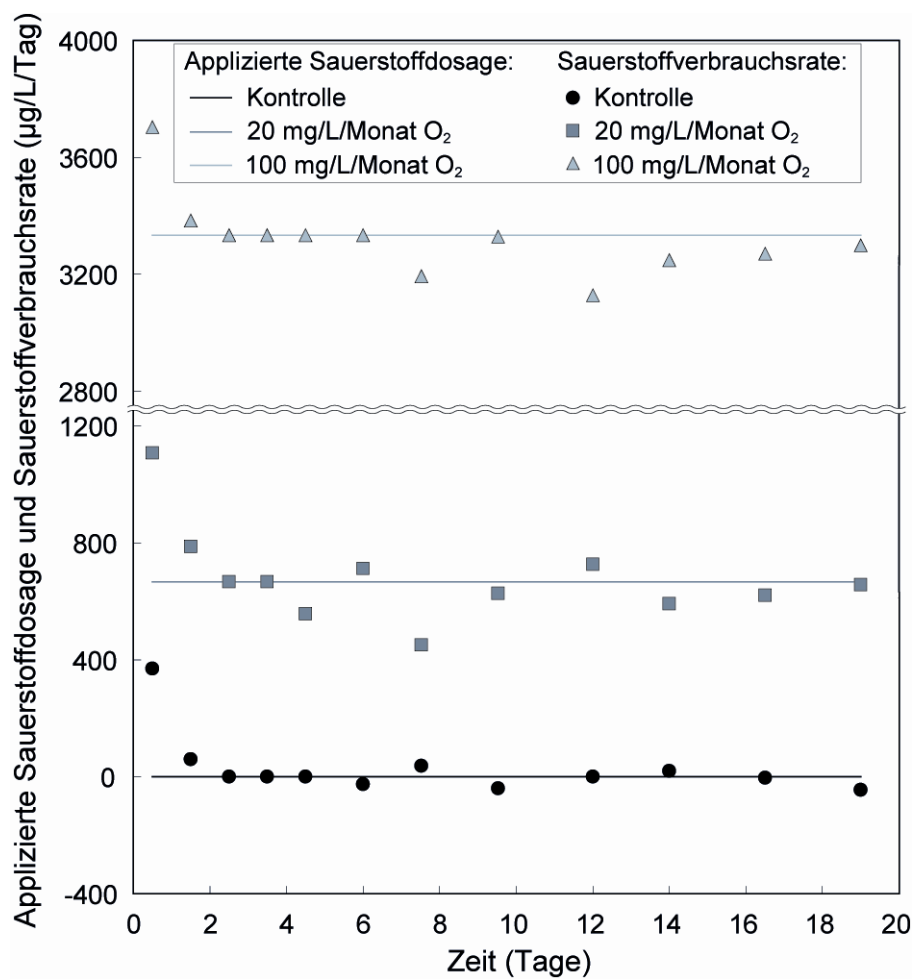


Abbildung 5.4: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Sauerstoffverbrauchsrate in 2009er Spätburgundern während der Makrooxygenierung.

Im Unterschied zur Makrooxygenierung lag die Diskrepanz zwischen der OVR und dem applizierten Sauerstoff zu keinem Zeitpunkt während der dreimonatigen Versuchsdauer über einem Wert von  $14 \mu\text{g O}_2/\text{L}/\text{Tag}$  (Abbildung 5.5). Folglich kann davon ausgegangen werden, dass der dosierte Sauerstoff während der Mikrooxygenierung deutlich effektiver umgesetzt wurde als während der Makrooxygenierung. Auf der anderen Seite wird im Vergleich zur Makrooxygenierung deutlich, dass die Höhe der Sauerstoffdosage bei der Mikrooxygenierung einen enormen Einfluss auf den Differenzwert zwischen OVR und dem applizierten Sauerstoff hatte. So lag die OVR bei den mit  $1 \text{ mg O}_2/\text{L}/\text{Monat}$  behandelten Weinen mit einer Abweichung von maximal  $5 \mu\text{g O}_2/\text{L}/\text{Tag}$  deutlich näher am Dosagewert. Folglich ist davon auszugehen, dass die Weine nach dem BSA deutlich sensibler auf die applizierte Sauerstoffmenge reagieren. Im Umkehrschluss könnte dann die Makrooxygenierung als die Methode bezeichnet werden, die ein Zuviel an Sauerstoff besser kompensieren kann, was die Popularität der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr vor dem BSA begründet (siehe Kapitel 2.5.7).

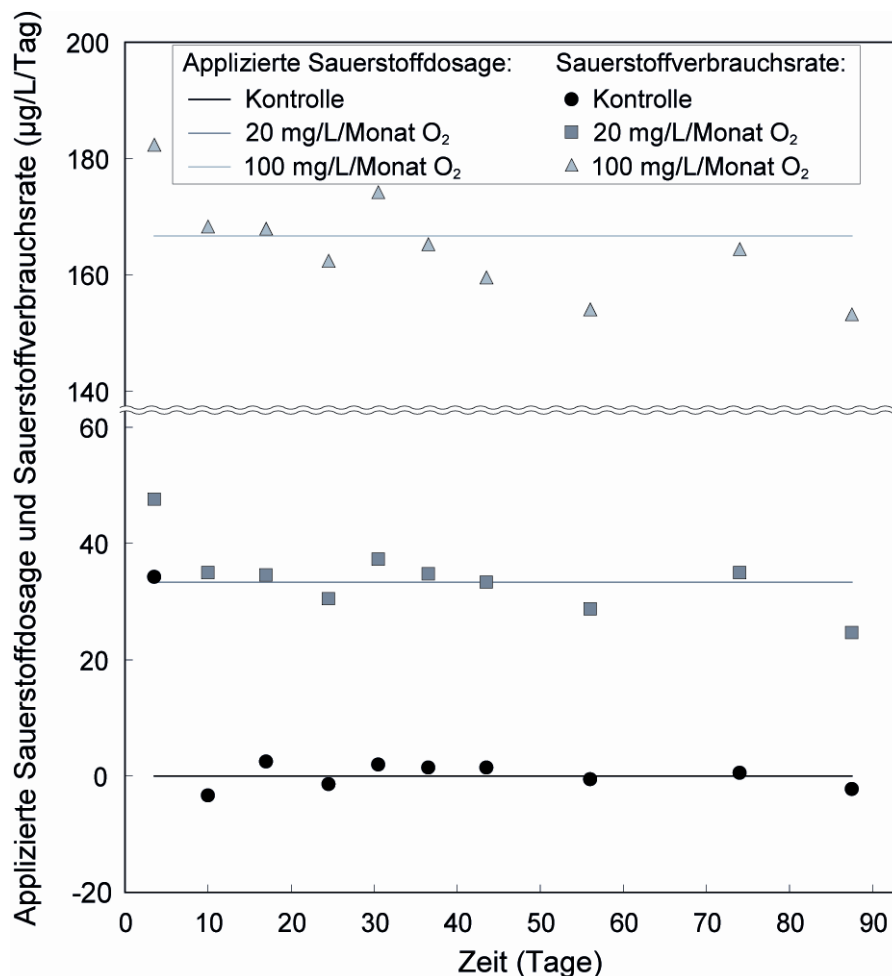


Abbildung 5.5: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Sauerstoffverbrauchsrate in 2009er Spätburgundern während der Mikrooxygenierung.

## 5.2 Sensorische Analytik

### 5.2.1 Veränderungen infolge der Makrooxygenierung

#### 5.2.1.1 Dornfelder im Jahrgangvergleich

Die Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2006er Dornfelder Weine zeigte lediglich für die Attribute *Sauerkirsche* und *Adstringenz* signifikante Unterschiede zwischen den Versuchsvarianten auf (Tabelle 5.7). Darüber hinaus wurde für das optische Merkmal *Farbintensität* ein hoher F-Wert ( $p = 0,06$ ) ermittelt, was einen starken Sauerstoff-bedingten Einfluss auf dieses Attribut bei Dornfelder Weinen andeutete. Im Folgejahr 2007 wurden die Merkmale *Farbton*, *Sauerkirsche* und *Trockene Tannine* als signifikant veränderte Attribute infolge der Makrooxygenierung ausgewiesen (Tabelle 5.8). Gleichwohl deuteten hohe F-Werte der Eigenschaften *Fruchtig* ( $p = 0,06$ ), *Farbintensität* ( $p = 0,08$ ) und *Mundgefühl* ( $p = 0,10$ ) auf Veränderungen infolge der Makrooxygenierung von 2007er Dornfelder Weinen hin. Neben den Ergebnissen der Varianzanalysen wird auch in Abbildung 5.6 deutlich, dass die optischen und trigeminalen Eigenschaften von Dornfelder Weinen unabhängig des Jahrgangs infolge der Makrooxygenierung nur marginal beeinflusst wurden.

Tabelle 5.7: *Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2006er Dornfelder Weine.*

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	3,11	Sauer	0,17
Farbton	1,57	Fruchtig	2,69
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	0,28
Himbeere	2,13	Bitter	0,10
Sauerkirsche	5,29 **	<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	0,73	Körper	1,08
Getr. Pflaume	0,56	Mundgefühl	0,13
Karamell	1,27	Adstringenz	3,94 *
Sojasoße	1,13	Grüne Tannine	0,37
Grüne Paprika	1,20	Trockene Tannine	0,42
Grüner Spargel	1,97		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ .

Tabelle 5.8: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2007er Dornfelder Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	2,81	Sauer	0,15
Farbton	3,38 *	Fruchtig	3,09
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	1,81	Würzig	0,77
Sauerkirsche	4,77 *	Bitter	0,49
Cassis	1,48	Körper	2,08
Getr. Pflaume	0,48	Mundgefühl	2,45
Karamell	1,01	Adstringenz	0,43
Sojasoße	0,55	Grüne Tannine	0,50
Grüne Paprika	1,11	Trockene Tannine	4,85 *
Grüner Spargel	0,51		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

Beide mit Sauerstoff behandelten Weine des Jahrgangs 2007 zeigten im Vergleich zur Kontrollvariante Intensitätszunahmen bei den Attributen *Mundgefühl* und *Trockene Tannine* (Abbildung 5.6). Als weiteres Attribut unter den trigeminalen Modalitäten erfuhr die *Adstringenz* der Dornfelder Weine eine Zunahme der Intensität, jedoch ausschließlich infolge des geringeren Sauerstoffeintrags von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat bei 2006er Weinen. Mit Ausnahme

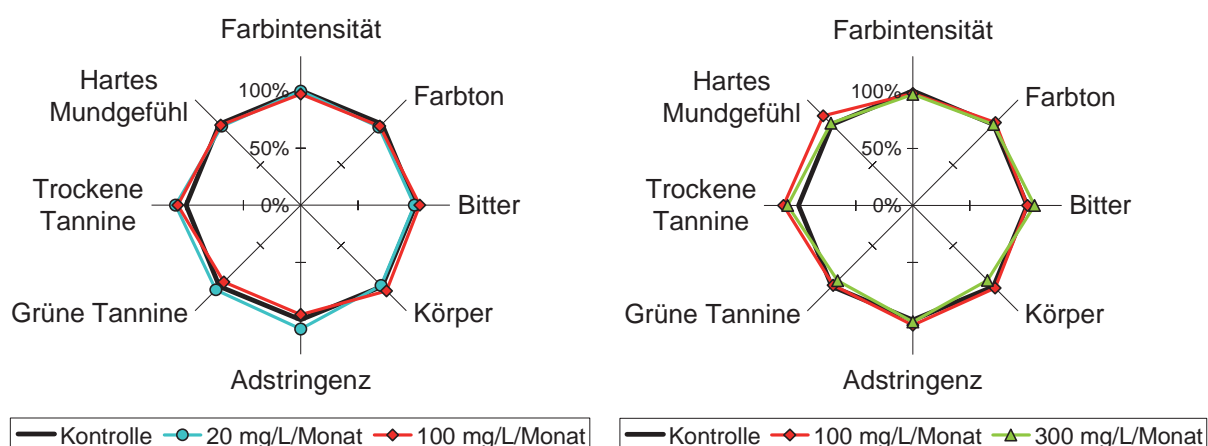


Abbildung 5.6: Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale makrooxygenierter Dornfelder Weine der Jahrgänge 2006 (linkes Bild) und 2007 (rechtes Bild).

dieser Merkmale blieben alle weiteren trigeminalen Attribute sowie die Farbe der Weine in beiden Jahren infolge der Makrooxygenierung weitestgehend unbeeinflusst. Auch im Zuge der 2007 angewandten gesteigerten Sauerstoffzufuhr in Höhe von 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat konnten keine Veränderungen im Vergleich zu den unbehandelten Dornfelder Weinen festgestellt werden.

Analog zu den oben gezeigten Diagrammen ist in Abbildung 5.7 der Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf die olfaktorischen Eigenschaften makrooxygenerierter Dornfelder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007 dargestellt. Die Aromamerkmale *Himbeere* und *Sauerkirsche* erfuhren insbesondere im Jahrgang 2006 infolge des geringeren Sauerstoffeintrags von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine deutliche Intensitätsabnahme, bei den Attributen *Grüner Spargel*, *Karamell* und *Sojasauce* wurden im gleichen Jahr unabhängig von der Sauerstoffdosage stärkere Intensitäten nach Anwendung der Makrooxygenierung festgestellt.

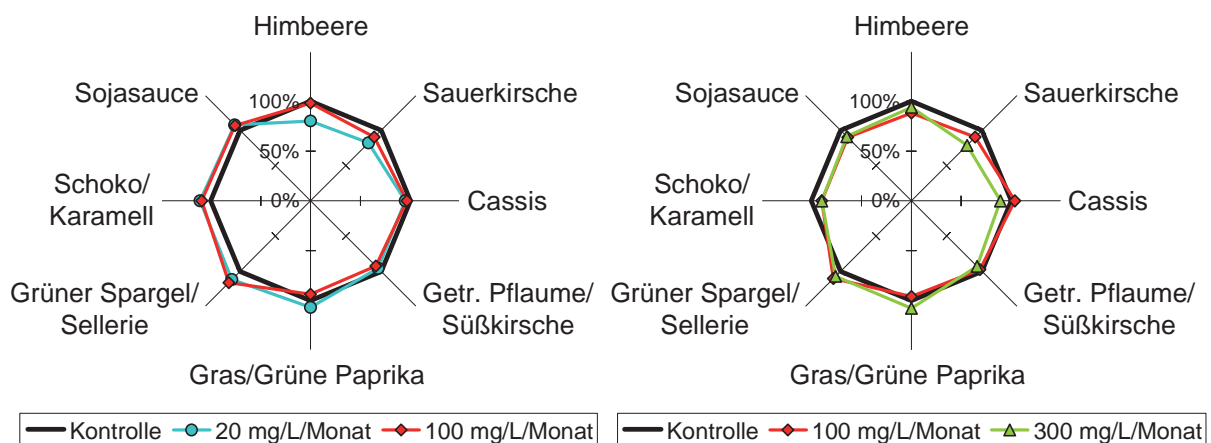


Abbildung 5.7: Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf olfaktorische Merkmale makrooxygenerierter Dornfelder Weine der Jahrgänge 2006 (linkes Bild) und 2007 (rechtes Bild).

Konträr zu den Dornfelder Weinen des Jahrgangs 2006 zeigten die 2007er Weine mit Ausnahme der grünen Aromaeindrücke tendenziell abnehmende Intensitäten infolge der Makrooxygenierung. So wurde das Attribut *Sauerkirsche* mit zunehmendem Sauerstoffeintrag deutlich weniger intensiv wahrgenommen. Die Merkmale *Himbeere* und *Karamell* erfuhren unabhängig von der Höhe der Sauerstoffdosage eine geringe Intensitätsminderung infolge der Makrooxygenierung. Minimal zunehmende Intensitäten wurden bei diesen Weinen für die grünen Aromaattribute *Grüne Paprika* und *Grüner Spargel* festgestellt.

## 5.2.1.2 Spätburgunder im Jahrgangvergleich

Die Makrooxygenierung von 2006er Spätburgunder Weinen führte in 12 der 19 untersuchten Deskriptoren zu signifikanten Veränderungen (Tabelle 5.9). Dazu zählten das auch bei den makrooxygenierten Dornfelder Weinen (siehe Kapitel 5.2.1.1) signifikant veränderte Attribut *Sauerkirsche* sowie die Aromaattribute *Cassis* und *Karamell* und die sensorischen Merkmale *Sauer*, *Bitter*, *Körper* und *Trockene Tannine*. Die größten F-Werte wurden jedoch für die höchstsignifikant veränderten Eigenschaften *Farbintensität* und *Farbton* ermittelt. Im Vergleich mit den 2006er Weinen verursachte die Makrooxygenierung im Jahrgang 2007 in nur sieben von 19 Attributen signifikante Veränderungen (Tabelle 5.10). Obgleich die F-Werte deutlich kleiner waren, blieben die *Farbintensität* sowie die Merkmale *Sojasoße* und *Mundgefühl* signifikant beeinflusst. Die sensorischen Deskriptoren *Farbton*, *Getrocknete Pflaume*, *Grüne Paprika*, *Grüner Spargel*, *Fruchtig*, *Würzig*, *Adstringenz* und *Grüne Tannine* zeigten sich dagegen im Unterschied zum Jahrgang 2006 unbeeinflusst. Im Kontrast dazu wurden deutlich größere F-Werte für die Attribute *Himbeere*, *Cassis*, *Karamell* und *Trockene Tannine* infolge der Makrooxygenierung von 2007er Spätburgundern ermittelt.

Tabelle 5.9: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2006er Spätburgunder Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	95,30 ***	Sauer	0,44
Farbton	70,44 ***	Fruchtig	3,96 *
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	6,59 **
Himbeere	3,75 *	Bitter	1,99
Sauerkirsche	2,15	<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	2,77	Körper	2,05
Getr. Pflaume	7,55 **	Mundgefühl	4,52 *
Karamell	1,02	Adstringenz	7,56 **
Sojasoße	18,57 ***	Grüne Tannine	3,25 *
Grüne Paprika	8,76 ***	Trockene Tannine	1,63
Grüner Spargel	30,86 ***		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.



Tabelle 5.10: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2007er Spätburgunder Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	13,37 ***	Sauer	1,54
Farbton	2,33	Fruchtig	2,34
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	6,35 **	Würzig	0,19
Sauerkirsche	0,69	Bitter	0,55
Cassis	3,34 *	Körper	0,03
Getr. Pflaume	1,87	Mundgefühl	3,57 *
Karamell	4,51 *	Adstringenz	2,60
Sojasoße	3,67 *	Grüne Tannine	0,03
Grüne Paprika	0,84	Trockene Tannine	4,27 *
Grüner Spargel	1,46		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

Anhand Abbildung 5.8 wird deutlich, dass sich der Einfluss der Mikrooxygenierung auf optische, geschmackliche und trigeminale Eigenschaften von 2007er Spätburgunder Weinen deutlich von denen der Weine des Jahrgangs 2006 unterschied. Die bei 2006er Weinen mit zunehmender Sauerstoffdosage abnehmende *Farbintensität* zeigte 2007 infolge einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine deutliche Zunahme. Ferner konnte die im ersten Versuchsjahr festgestellte Braunverschiebung des Farbtons bei makrooxygenierten 2007er Weinen nicht nachgewiesen werden. Ganz im Gegenteil zeigten diese bei einer Sauerstoffzufuhr von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine Blauverschiebung des *Farbtons*. Weiterhin zeigt Abbildung 5.8, dass die bei 2006er Spätburgunder Weinen ermittelten Intensitätsabnahmen der Attribute *Grüne Tannine*, *Körper* und *Bitter* infolge der Makrooxygenierung von 2007er Weinen nicht diagnostiziert werden konnten. Die trigeminalen Merkmale *Mundgefühl*, *Adstringenz* und *Trockene Tannine* erfuhren in beiden untersuchten Jahrgängen Intensitätsabnahmen durch die Sauerstoffzufuhr, wurden jedoch im Jahrgang 2006 tendenziell stärker beeinflusst.

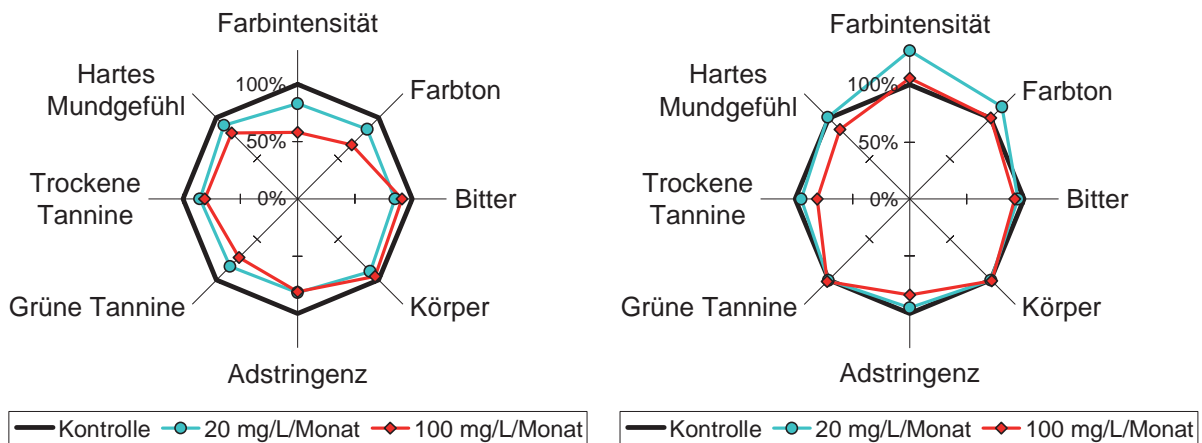


Abbildung 5.8: Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale makrooxygenerierter Spätburgunder Weine der Jahrgänge 2006 (linkes Bild) und 2007 (rechtes Bild).

Ähnlich wie bei den optischen, geschmacklichen und trigeminalen Eigenschaften wurden deutliche jahrgangsabhängige Unterschiede hinsichtlich des Effekts einer Makrooxygenierung auf die olfaktorischen Merkmale von Spätburgunder Weinen festgestellt (Abbildung 5.9). Unabhängig von der applizierten Sauerstoffdosage wurden infolge der Makrooxygenierung von 2006er Spätburgunder Weinen im Einzelnen Intensitätszunahmen der Aromaeindrücke *Himbeere*, *Sauerkirsche*, *Cassis* und *Getrocknete Pflaume* ermittelt. Diese Verstärkung der Fruchtaromen konnte infolge der Makrooxygenierung von 2007er Spätburgunder Weinen nicht wiederholt werden. Letztgenannte Versuchsanstellung brachte im Falle des hohen Sauerstoffeintrags von 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat sogar tendenziell rückläufige Intensitäten der Fruchtattribute hervor. Die infolge der Makrooxygenierung von 2006er Weinen deutlich abnehmenden Intensitäten der Aromattribute *Grüne Paprika* und *Grüner Spargel* zeigten sich 2007 unbeeinflusst. Darüber hinaus wird in Abbildung 5.9 deutlich, dass im Vergleich zum ersten Versuchsjahr 2007er Spätburgunder Weine eine stärkere Intensitätszunahme des Attributs *Karamell* infolge der Sauerstoffzufuhr von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat erfuhren. Die bei 2006er Weinen mit zunehmender Sauerstoffdosage abnehmende Intensität des sensorischen Merkmals *Sojasoße* konnte im Jahrgang 2007 nicht festgestellt werden. Diese Weine erfuhren infolge der Makrooxygenierung unabhängig von der applizierten Sauerstoffdosage eine deutlich Intensitätszunahme des Aromaeindrucks *Sojasoße*.

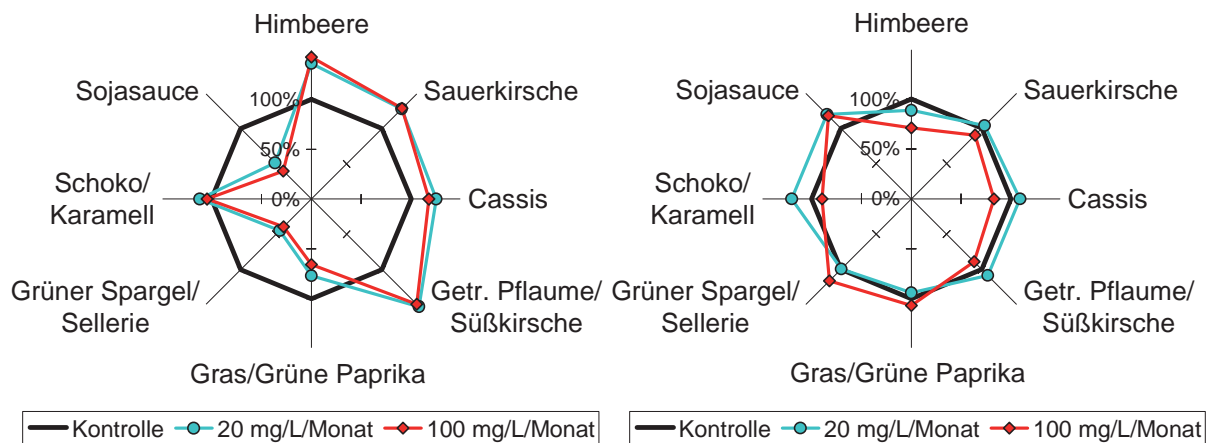


Abbildung 5.9: Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf olfaktorische Merkmale makrooxygenerierter Spätburgunder Weine der Jahrgänge 2006 (linkes Bild) und 2007 (rechtes Bild).

### 5.2.1.3 Cabernet Sauvignon im Jahrgangvergleich

Im Unterschied zur Makrooxygenierung von Spätburgunder Weinen (siehe Kapitel 5.2.1.2) zeigten sich die Cabernet Sauvignon Weine des Jahrgangs 2006 in nur vier von 19 sensorischen Deskriptoren signifikant verändert (Tabelle 5.11). Obgleich die F-Werte im Vergleich zum Spätburgunder deutlich kleiner waren, wurden infolge der Makrooxygenierung von 2006er Cabernet Sauvignon Weinen ebenso die *Farbintensität* und der *Farbton* hoch signifikant bzw. signifikant beeinflusst. Darüber hinaus trugen die Attribute *Sojasoße* und *Fruchtig* signifikant und hoch signifikant zur Gesamtvarianz unter den makrooxygenierten 2006er Cabernet Sauvignon Weinen bei. Diese grundlegend im Widerspruch zur Mikrooxygenierung stehenden Ergebnisse (siehe Kapitel 5.2.2.3) äußerten sich ferner in den infolge der Makrooxygenierung von 2006er Cabernet Sauvignon Weinen festgestellten hohen F-Werten der Merkmale *Karamell*, *Grüner Spargel*, *Bitter*, *Adstringenz* und *Grüne Tannine*. Im Vergleich zu den makrooxygenierten 2006er Cabernet Sauvignon Weinen wurden bei der Varianzanalyse über die Ergebnisse der 2007er Weine tendenziell größere F-Werte ermittelt (Tabelle 5.12). Besonders deutlich wurde dieser Befund bei den trigeminalen Attributen *Mundgefühl* und *Trockene Tannine*, die im Unterschied zum Jahrgang 2006 signifikant beeinflusst wurden. Während das Merkmal *Fruchtig* ebenso bei makrooxygenierten 2007er Weinen einen hohen F-Wert zeigte, wurde die Aromaeigenschaft *Sojasoße* als unverändert wahrgenommen. Im Einklang mit den Ergebnissen des Vorjahres stehen die hohen F-Werte der Merkmale *Karamell*, *Grüner Spargel*, *Bitter* und *Adstringenz*.

Tabelle 5.11: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2006er Cabernet Sauvignon Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	6,25 **	Sauer	1,46
Farbton	5,48 *	Fruchtig	7,04 **
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	0,02
Himbeere	0,16	Bitter	3,18
Sauerkirsche	1,01	<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	0,38	Körper	1,27
Getr. Pflaume	0,46	Mundgefühl	1,69
Karamell	2,90	Adstringenz	2,94
Sojasoße	5,18 *	Grüne Tannine	2,64
Grüne Paprika	1,53	Trockene Tannine	1,64
Grüner Spargel	2,88		

<sup>a</sup>Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

Tabelle 5.12: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse makrooxygenierter 2007er Cabernet Sauvignon Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	5,46 **	Sauer	0,88
Farbton	17,20 ***	Fruchtig	2,23
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	1,32
Himbeere	1,66	Bitter	2,46
Sauerkirsche	0,70	<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	1,51	Körper	2,09
Getr. Pflaume	0,16	Mundgefühl	6,62 **
Karamell	2,57	Adstringenz	1,72
Sojasoße	0,81	Grüne Tannine	1,27
Grüne Paprika	1,68	Trockene Tannine	10,56 ***
Grüner Spargel	3,12		

<sup>a</sup>Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

Wie anhand der Varianzanalysen ermittelt, wurde ein signifikanter Einfluss der Makrooxygenierung auf die Farbeigenschaften sowohl bei 2006er als bei 2007er Cabernet Sauvignon Weinen festgestellt. Die im ersten Versuchsjahr ermittelte Zunahme der *Farbintensität* konnte 2007 jedoch nur in geringerem Maße infolge des hohen Sauerstoffeintrags von 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat festgestellt werden (Abbildung 5.10). Eine bei den 2006er Weinen mit zunehmender Sauerstoffdosage ermittelte Violettschiebung des *Farbtons* konnte im Jahrgang 2007 nicht beobachtet werden. Ganz im Gegenteil erfuhren die Weine dieses Jahrgangs eine Braunverschiebung des *Farbtons* infolge des Sauerstoffeintrags mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat. Wiederum unbeeinflusst blieb der *Farbton* jedoch bei den mit 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten 2007er Cabernet Sauvignon Weinen (Abbildung 5.10). Die als signifikant verändert ausgewiesenen Attribute *Mundgefühl* und *Trockene Tannine* erfuhren unabhängig von der Sauerstoffdosage eine Intensitätszunahme infolge der Makrooxygenierung von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen (Abbildung 5.10).

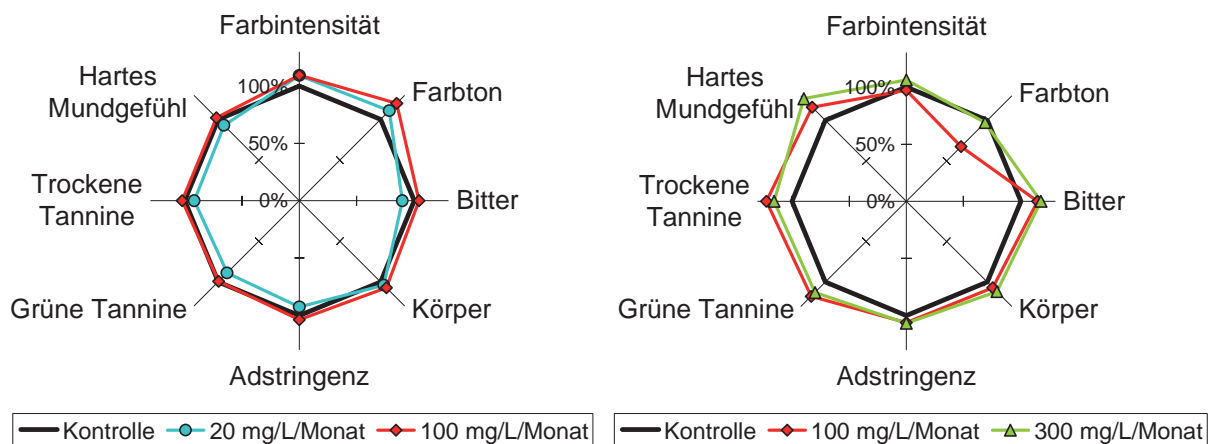


Abbildung 5.10: Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale makrooxygenerierter Cabernet Sauvignon Weine der Jahrgänge 2006 (linkes Bild) und 2007 (rechtes Bild).

Der im Jahrgangvergleich dargestellte Einfluss der Makrooxygenierung auf die Aromattribute von Cabernet Sauvignon Weinen war 2006 tendenziell stärker ausgeprägt (Abbildung 5.11). Die bei den Weinen dieses Jahrgangs infolge des Sauerstoffeintrags in Höhe von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat abnehmenden Intensitäten der Merkmale *Sojasoße*, *Grüner Spargel* und *Grüne Paprika* erfuhren als Folge einer hohen Sauerstoffzufuhr von 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine Intensitätszunahme. Im Kontrast dazu wurde das Attribut *Karamell* mit steigendem Sauerstoffeintrag bei 2006er Cabernet Sauvignon Weinen zunehmend stärker wahrgenommen. Die Fruchtaromen dieser Weine blieben infolge der Makrooxygenierung

dagegen weitestgehend unbeeinflusst. Obgleich diese Beobachtung tendenziell auch für die mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierten 2007er Cabernet Sauvignon Weine zutrif, zeigten diese im Vergleich zur Kontrollvariante eine Intensitätsabnahme der Merkmale *Karamell* und *Grüner Spargel*. Wenngleich anhand der Varianzanalyse keine Signifikanzen ermittelt werden konnten, wurden sowohl die beiden letztgenannten Attribute als auch die Aromamerkmale *Himbeere*, *Sauerkirsche* und *Cassis* infolge einer Sauerstoffdosage in Höhe von 300 mg/L/Monat tendenziell stärker wahrgenommen.

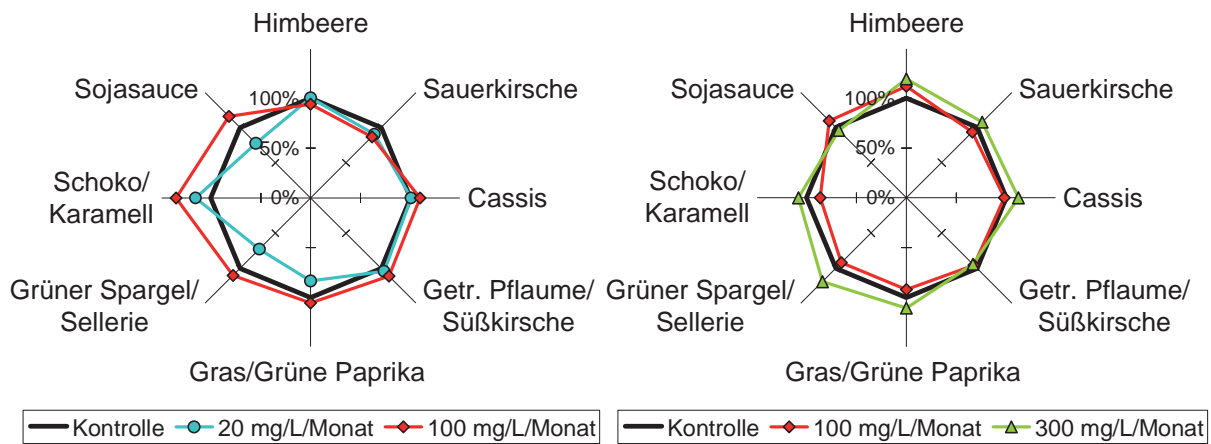


Abbildung 5.11: Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf olfaktorische Merkmale makrooxygenerierter Cabernet Sauvignon Weine der Jahrgänge 2006 (linkes Bild) und 2007 (rechtes Bild).

#### 5.2.1.4 Fazit

Der über zwei Jahrgänge durchgeführte Vergleich der Makrooxygenierungseffekte bei den Rebsorten Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon zeigte, dass sowohl der Jahrgang als auch die Rebsorte die Sauerstoff-induzierten Veränderungen maßgeblich beeinflussten. Dementsprechend können Jahrgangs- und Rebsorteneinflüsse als starke Variabilitätsfaktoren einer Makrooxygenierung bezeichnet werden. Obgleich die betrachteten Effekte der Makrooxygenierung in Abhängigkeit des Jahrgangs qualitativ unterschiedlich zu beurteilen sind, waren die beobachteten Veränderungen über die Jahrgänge hinweg quantitativ vergleichbar. Da diese Erkenntnis in deutlichem Kontrast zu den Beobachtungen bei der Mikrooxygenierung steht (siehe Kapitel 5.2.2), sind die Jahrgangseinflüsse einer Makrooxygenierung anders zu bewerten als die der Mikrooxygenierung. Folglich ist der unmittelbare Vergleich der beiden Regime notwendig, um den Einfluss des Anwendungszeitpunktes der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr genauer beleuchten zu können (siehe Kapitel 5.2.3).

Die Dornfelder Weine erfuhren infolge einer Makrooxygenierung lediglich geringe Veränderungen ihrer sensorischen Eigenschaften; in beiden Jahrgängen konnte ein Intensitätsverlust des Attributs *Sauerkirsche* bei gleichzeitig zunehmender Wahrnehmung der Merkmale *Adstringenz* und *Trockene Tannine* beobachtet werden. Sowohl die abnehmende Fruchtaromatik als auch die Zunahme der *Trockenen Tannine* wurden bereits an anderen Stellen beschrieben (De Beer et al. 2008) und scheinen ernstzunehmende Gefahren der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr darzustellen. In Widerspruch zu den hier gezeigten Ergebnissen stehen die Erkenntnisse von Gonzalez-Sanjose et al. (2008), die anhand ihrer sensorischen Untersuchungen zeigten, dass durch eine Makrooxygenierung die Fruchtaromatik zunahm.

Im Gegensatz zu den Dornfelder Weinen wurden die sensorischen Eigenschaften sowohl von 2006er als auch von 2007er Spätburgunder Weinen deutlich stärker infolge einer Makrooxygenierung beeinflusst. Diese Erkenntnis steht in Einklang mit den Ergebnissen der Mikrooxygenierung (siehe Kapitel 5.2.2.2) und zeigt, dass die Spätburgunder Weine im Allgemeinen am stärksten durch eine kontinuierliche Sauerstoffzufuhr beeinflusst wurden. Makrooxygenierte 2006er Spätburgunder Weine wurden in erster Linie fruchtiger beurteilt, wobei die Höhe der Sauerstoffdosage keine Rolle spielte. Diesen infolge einer Makrooxygenierung beobachteten Anstieg der Fruchtaromatik beschreiben auch Gonzalez-Sanjose et al. (2008), die die Makrooxygenierung daraufhin als Technik der Wahl bezeichnen, um den fruchtigen Charakter von Rotweinen zu fördern.

Im Unterschied zum fruchtigen Aroma nahmen bei den 2006er Spätburgundern die Intensitäten der sensorischen Merkmale *Farbe*, *Adstringenz* und *Grüne Tannine* mit steigender Sauerstoffdosage zunehmend ab und die Weine erfuhren eine fortschreitende Braunverschiebung des *Farbtons*. Deutlich anders reagierten die Spätburgunder Weine des Jahrgangs 2007 auf den Sauerstoffeintrag im Zuge einer Makrooxygenierung. Diese Weine zeigten tendenziell abnehmende Intensitäten der Fruchtaromen *Himbeere* und *Cassis* bei gleichzeitiger Intensivierung der *Farbe*. Obgleich die Jahrgangsunterschiede im Vergleich zur Mikrooxygenierung geringer ausfielen, waren sie bei den Spätburgundern im Allgemeinen deutlich stärker ausgeprägt als bei den anderen Rebsorten. Dieser Erkenntnis entsprechend bezeichneten Bernath et al. (2002) bereits vor knapp zehn Jahren die Mikrooxygenierung von Spätburgundern als besondere Herausforderung, da sich ihre phenolische Zusammensetzung deutlich von der anderer Rebsorten unterscheidet (Wenzel et al. 1987; Brouillard et al. 2003).

Weiterhin ist aus der Allgemeinliteratur zu entnehmen, dass enorme Jahrgangsschwankungen zu einer hohen Variabilität in der Stilistik von Spätburgunder Weinen beitragen können (Hillebrand et al. 1998). Gerade aufgrund der enormen Jahrgangseinflüsse könnte die Wahl des Anwendungszeitpunktes der Sauerstoffzufuhr und die Auslegung der richtigen Sauerstoffdosis bei dieser Rebsorte eine übergeordnete Rolle spielen (siehe Kapitel 5.3.4.3).

Der Einfluss der Makrooxygenierung auf die sensorischen Eigenschaften von Cabernet Sauvignon Weinen zeigte sich in beiden Jahrgängen *farbintensivierend*, was sich mit den Ergebnissen der zahlreichen Studien deckt, die Versuche mit dieser oder ähnlichen Rebsorten durchgeführt haben (siehe Kapitel 2.5.8.4). Die 2006 beobachtete Violettverschiebung des *Farbtons* äußerte sich im Jahrgang 2007 als Braunverschiebung. Obgleich die Fruchtaromen von Cabernet Sauvignon Weinen infolge der Makrooxygenierung nicht verändert wurden, wirkte der Sauerstoff in beiden Versuchsjahren verstärkend auf das Attribut *Grüne Paprika*. Darüber hinaus führte die Makrooxygenierung von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen zu einer deutlichen Intensivierung des Attribute *Trockene Tannine*.

### 5.2.2 Veränderungen infolge der Mikrooxygenierung

#### 5.2.2.1 Dornfelder im Jahrgangvergleich

Eine Varianzanalyse über die sensorischen Bewertungen der 2006er Dornfelder Weine zeigte bei sechs von 19 Attributen signifikante Unterschiede zwischen den Versuchsvarianten (Tabelle 5.13). Obgleich bei den geschmacklichen Eigenschaften und den trigeminalen Modalitäten keine statistisch signifikanten Veränderungen infolge der Mikrooxygenierung erkennbar waren, wurden der *Farbton*, die Fruchtaromen *Himbeere*, *Sauerkirsche* und *Cassis* sowie die Aromaattribute *Sojasoße* und *Grüner Spargel* infolge einer Sauerstoffzufuhr signifikant beeinflusst. Insbesondere die Merkmale *Farbton* und *Sojasoße* wiesen überdurchschnittlich hohe F-Werte auf und deuteten somit die höchste Varianz an. In Tabelle 5.14 ist aufgrund der zwischen den Versuchsvarianten ermittelten Insignifikanzen aller untersuchten Attribute erkennbar, dass 2007er Dornfelder Weine nur in geringem Umfang durch die Mikrooxygenierung beeinflusst wurden. Lediglich ein hoher F-Wert des Attributes *Bitter* ( $p = 0,09$ ) deutet auf eine durch den Sauerstoff hervorgerufene geschmackliche Veränderung hin.



Tabelle 5.13: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2006er Dornfelder Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	0,92	Sauer	0,96
Farbton	9,11 ***	Fruchtig	1,59
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	3,44 *	Würzig	0,54
Sauerkirsche	8,61 ***	Bitter	1,41
Cassis	4,20 *	Körper	2,64
Getr. Pflaume	0,51	Mundgefühl	1,07
Karamell	0,03	Adstringenz	0,44
Sojasoße	8,55 ***	Grüne Tannine	0,51
Grüne Paprika	0,20	Trockene Tannine	0,12
Grüner Spargel	3,81 *		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

Tabelle 5.14: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2007er Dornfelder Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	0,17	Sauer	2,67
Farbton	1,46	Fruchtig	0,14
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	0,91	Würzig	0,01
Sauerkirsche	1,87	Bitter	2,87
Cassis	0,26	Körper	0,74
Getr. Pflaume	1,95	Mundgefühl	0,44
Karamell	0,63	Adstringenz	1,36
Sojasoße	0,16	Grüne Tannine	1,24
Grüne Paprika	0,18	Trockene Tannine	1,89
Grüner Spargel	1,94		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

In Abbildung 5.12 sind mikrooxygenierte Dornfelder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007 (Faktorwerte; rechtes Bild) sowie die korrespondierenden sensorischen Merkmale (Faktorladungen; linkes Bild) auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 76 % der Gesamtvarianz modellierten. Zunächst wird deutlich, dass die beiden Jahrgänge unabhängig des Sauerstoffeinflusses anhand der sensorischen Attribute, die durch die Hauptkomponente 1 (Variabilität = 52 %) erklärt werden, diskriminiert werden konnten. Dementsprechend brachte der Jahrgang 2007 im Vergleich zu den Weinen des Vorjahres *farbintensivere* Weine mit einem tieferen *Farbton* hervor. Auch anhand des *Mundgefühls* und einiger geschmacklicher Deskriptoren konnten die beiden Jahrgänge deutlich voneinander abgegrenzt werden. Wenn gleich sich der *fruchtige Geschmack* der 2007er Weine deutlicher darstellte, zeigten die 2006er Weine ausgeprägtere Fruchtaromen, einen intensiveren *Bittergeschmack* und einen dichterem *Körper*. Anhand der weniger gewichtigen Hauptkomponente 2 (Variabilität = 24 %) lässt sich der Einfluss der Mikrooxygenierung auf die sensorischen Eigenschaften der 2006er und 2007er Dornfelder Weine gut erklären. Schon geringe Sauerstoffdosagen in Höhe von 1 und 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat führten bei den Weinen des Jahrgangs 2006 zu Abnahmen der Fruchtaromen *Sauerkirsche* und *Cassis* bei gleichzeitigem Anstieg des bitteren Geschmacks und der Aromaattribute *Grüner Spargel* und *Sojasoße*. Neben den Letztgenannten erfuhr der *Farbton* der 2006er Weine eine zunehmende Braunverschiebung mit steigender Sauerstoff-

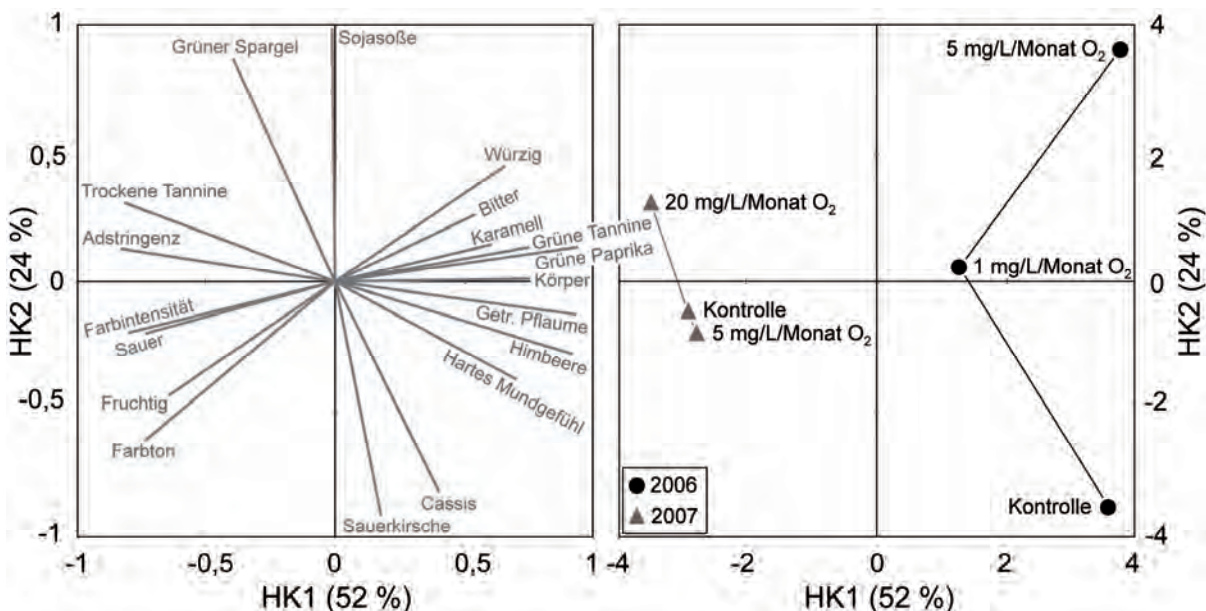


Abbildung 5.12: Projektion sensorischer Merkmale (linkes Bild: Faktorladungen) und mikrooxygenerter Dornfelder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007 (rechtes Bild: Faktorwerte) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

dosage. Die infolge der Sauerstoffzufuhr in Höhe von 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zu erkennende Linksverschiebung entlang der ersten Hauptkomponente deutete eine Intensitätsabnahme des Attributs *Grüne Tannine* an, die mit einer Intensitätszunahme der Attribute *Trockene Tannine* und *Adstringenz* einherging. Eine Erhöhung der Sauerstoffdosage auf 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zeigte wiederum keinen Einfluss auf die trigeminalen Modalitäten der 2006er Dornfelder Weine. Auch die zwischen den Versuchsvarianten ermittelte Insignifikanz aller geschmacklichen Eigenschaften und trigeminalen Modalitäten (Tabelle 5.13) lässt schließen, dass diese infolge des Sauerstoffeintrags unbeeinflusst blieben.

Im Vergleich zu den 2006er Weinen wurden im Jahrgang 2007 nur geringe sensorische Veränderungen infolge des Sauerstoffeintrags festgestellt. So zeigte lediglich die Sauerstoffzufuhr mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auffallende sensorische Veränderungen, die allerdings im Vergleich zur 20fach niedrigeren Dosage des Vorjahres deutlich geringer ausfielen. Wenn auch in der Quantität der Ausprägung deutlich schwächer, ist bei den Dornfelder Weinen des Jahrgangs 2007 eine den 2006er Weinen vergleichbare Positivverschiebung entlang der zweiten Hauptkomponente infolge der Sauerstoffzufuhr erkennbar.

#### 5.2.2.2 Spätburgunder im Jahrgangvergleich

Die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse der mikrooxygenierten Spätburgunder Weine sind in Abbildung 5.13 auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 85 % der Gesamtvarianz modellierten. Die sensorischen Merkmale sind als Faktorladungen im linken Bild, die Weine als Faktorwerte im rechten Bild dargestellt. Anders als bei den Dornfelder Weinen (siehe Kapitel 5.2.1.1) konnte der Einfluss der Mikrooxygenierung auf die sensorischen Eigenschaften von 2006er und 2007er Spätburgundern anhand der aussagekräftigeren Hauptkomponente 1 (Variabilität = 61 %) erklärt werden, was auf einen über die jahrgangsbedingten Unterschiede hinausgehenden Einfluss des Sauerstoffs auf Spätburgunder Weine hindeutete. Die Diskriminierung der Kontrollweine beider Jahrgänge entlang der ersten Hauptkomponente machte deutlich, dass den Versuchen im Jahr 2006 ein *farbintensiverer* Wein mit einem höheren Anteil an grünen Tanninen zugrunde lag. Insbesondere die geringe Sauerstoffzufuhr in Höhe von 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat bewirkte eine starke Veränderung der sensorischen Eigenschaften der Weine dieses Jahrgangs. Neben der Abnahme der *Farbe* und der *Adstringenz* zeigten mikrooxygenierte 2006er Spätburgunder Weine darüber hinaus Intensi-

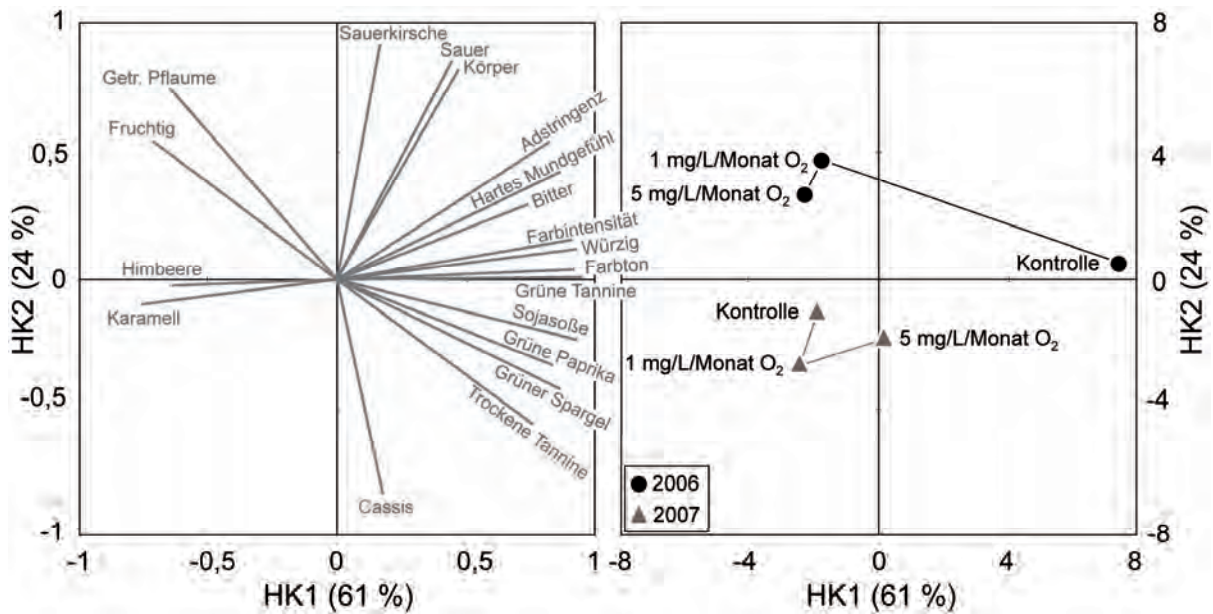


Abbildung 5.13: Projektion sensorischer Merkmale (linkes Bild: Faktorladungen) und mikrooxygenerter Spätburgunder Weine der Jahrgänge 2006 und 2007 (rechtes Bild: Faktorwerte) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

tätsabnahmen der Attribute *Grüner Spargel* und *Grüne Paprika* sowie stärker ausgeprägte Merkmale *Himbeere*, *Karamell* und *Getrocknete Pflaume*. Einer Erhöhung der Sauerstoffdosage auf 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat folgten lediglich subtile Modifikationen der untersuchten Merkmale. Wenngleich der Einfluss der Mikrooxygenierung auf die sensorischen Attribute von 2007er Spätburgunder Weinen dem des Vorjahres quantitativ nachsteht, macht Abbildung 5.13 deutlich, dass die Mikrooxygenierung jahrgangsabhängig gegenläufige sensorische Veränderungen verursachte. So lässt sich insbesondere anhand der rechtsgerichteten Verschiebung entlang der ersten Hauptkomponente folgern, dass eine Sauerstoffdosage in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zu einer *Farbvertiefung* und Intensitätszunahme der *Adstringenz* führte. Darüber hinaus verursachte die Mikrooxygenierung mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat bei 2007er Spätburgunder Weinen eine Intensivierung der Aromattribute *Grüne Paprika* und *Sojasoße* bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme der sensorischen Merkmale *Himbeere* und *Karamell*.

In fünf der 19 angewandten sensorischen Deskriptoren führte die Mikrooxygenierung von 2006er Spätburgunder Weinen zu höchst signifikanten Veränderungen, weitere fünf Attribute trugen hochsignifikant zur Gesamtvarianz bei (Tabelle 5.15). Dazu zählten wie bei den 2006er Dornfelder Weinen (siehe Kapitel 5.2.2.1) der *Farbton* sowie die Aromattribute *Sojasoße* und *Grüner Spargel*. Insbesondere das letztgenannte Merkmal zeigte zusammen mit

der Farbintensität auffallend hohe F-Werte infolge des Sauerstoffeintrags. Obgleich die Mikrooxygenierung von 2006er Spätburgunder Weinen ferner signifikante Veränderungen der geschmacklichen Merkmale *Fruchtig* und *Würzig*, sowie der trigeminalen Modalitäten *Mundgefühl*, *Adstringenz* und *Grüne Tannine* verursachte, waren keine Veränderungen der Fruchtaromen *Himbeere*, *Sauerkirsche* und *Cassis* erkennbar.

Im Folgejahr 2007 wurden lediglich die Deskriptoren *Farbintensität* und *Himbeere* als höchst signifikant und signifikant veränderte Attribute infolge der Mikrooxygenierung ausgewiesen (Tabelle 5.16). Gleichwohl deutete der hohe F-Wert des trigeminalen Merkmals *Mundgefühl* ( $p = 0,10$ ) auf einen Einfluss des Sauerstoffs auf die sensorischen Eigenschaften von 2007er Spätburgunder Weinen hin. Beim Vergleich der Varianzanalysen beider Jahrgänge wird deutlich, dass die sensorischen Ausprägungen von Spätburgunder Weinen infolge der Sauerstoffzufuhr abhängig vom Jahrgang unterschiedlich stark beeinflusst wurden. Die Abhängigkeit des Jahrgangs auf den sensorischen Effekt der Mikrooxygenierung wurde bereits bei den Dornfelder Weinen (siehe Kapitel 5.2.2.1) festgestellt, war jedoch bei der Rebsorte Spätburgunder deutlich stärker ausgeprägt.

Tabelle 5.15: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2006er Spätburgunder Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	80,53 ***	Sauer	1,61
Farbton	99,54 ***	Fruchtig	6,09 **
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	5,48 **
Himbeere	0,80	Bitter	0,03
Sauerkirsche	0,11	<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	0,23	Körper	1,30
Getr. Pflaume	4,30 *	Mundgefühl	7,51 **
Karamell	2,14	Adstringenz	6,28 **
Sojasoße	19,89 ***	Grüne Tannine	6,85 **
Grüne Paprika	13,88 ***	Trockene Tannine	2,83
Grüner Spargel	35,20 ***		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ .

Tabelle 5.16: *Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2007er Spätburgunder Weine.*

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	10,75 ***	Sauer	0,13
Farbton	0,93	Fruchtig	1,82
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	4,31 *	Würzig	1,07
Sauerkirsche	1,31	Bitter	1,27
Cassis	0,09	Körper	0,23
Getr. Pflaume	0,73	Mundgefühl	2,57
Karamell	0,89	Adstringenz	0,62
Sojasoße	0,40	Grüne Tannine	1,05
Grüne Paprika	0,57	Trockene Tannine	1,25
Grüner Spargel	1,27		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ .

### 5.2.2.3 Cabernet Sauvignon im Jahrgangvergleich

Die sensorischen Merkmale mikrooxygenierter 2006er und 2007er Cabernet Sauvignon Weine sind in nachfolgender Abbildung 5.14 auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert. Die sensorischen Attribute sind als Faktorladungen im linken Bild, die Weine als Faktorwerte im rechten Bild dargestellt. Im Unterschied zu den beiden anderen Rebsorten (siehe Kapitel 5.2.2.1 und 5.2.2.2) konnte die Hauptkomponentenanalyse der 2006er und 2007er Cabernet Sauvignon Weine nur etwa zwei Drittel der Gesamtvarianz aller sensorischer Daten modellieren. Ungeachtet der Sauerstoffzufuhr brachte der Jahrgang 2006 *körperreichere* Weine hervor, die im Unterschied zu den 2007er Weinen eine geringere *Farbintensität*, einen intensiveren Geruch nach *Getrocknete Pflaume* und einen höheren Anteil *Trockene Tannine* aufwiesen. Bereits infolge der geringen Sauerstoffdosage in Höhe von 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat nahmen bei den Weinen des Jahrgangs 2006 insbesondere die Intensität der sensorischen Modalitäten *Trockene Tannine* und *Körper* deutlich ab. Darüber hinaus verloren mikrooxygenierte 2006er Cabernet Sauvignon Weine an den Fruchtaromen *Getrocknete Pflaume*, *Sauerkirsche*, *Himbeere* und *Cassis*, zeigten jedoch einen intensiveren Geruch nach *Karamell*. Eine Mikro-

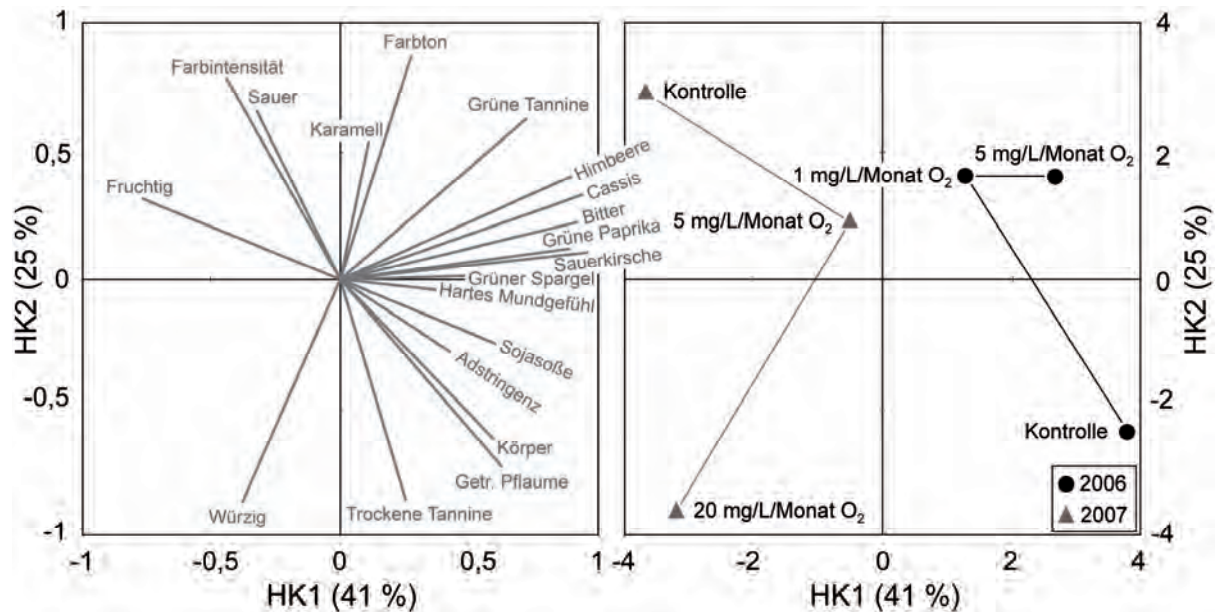


Abbildung 5.14: Projektion sensorischer Merkmale (linkes Bild: Faktorladungen) und mikrooxygenerter Cabernet Sauvignon Weine der Jahrgänge 2006 und 2007 (rechtes Bild: Faktorwerte) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

oxygenierung mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat führte im Vergleich zur niedrigen Dosage lediglich zu geringen sensorischen Veränderungen bei 2006er Cabernet Sauvignon Weinen. Die Fruchtaromen *Sauerkirsche*, *Himbeere* und *Cassis* wurden infolge der hohen Sauerstoffdosage im Vergleich zur Kontrolle, die Aromen *Getrocknete Pflaume* und *Karamell* verglichen mit den Weinen, die mit 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygeniert wurden, weitgehend unverändert wahrgenommen. Der bei 2006er Cabernet Sauvignon Weinen unbeeinflusste *Farbton* erfuhr im Jahrgang 2007 insbesondere infolge der hohen Sauerstoffdosage mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine starke Braunverschiebung.

Analog zu den Spätburgunder Weinen (siehe Kapitel 5.2.2.2) zeigten die über zwei Jahrgänge durchgeführten Versuche bei Cabernet Sauvignon Weinen, dass eine Sauerstoffzufuhr abhängig vom jeweiligen Jahrgang sehr unterschiedliche und teilweise sogar gegenteilige sensorische Veränderungen verursachte. So wurde bei den Weinen des Jahrgangs 2007 eine Intensitätszunahme der *Trockenen Tannine* und des *Körpers* bei gleichzeitigem Verlust der *Farbintensität* infolge der Mikrooxygenierung beobachtet. Ebenfalls kam es infolge der Sauerstoffdosage von 5 mg/L/Monat zu Intensitätszunahmen der Merkmale *Bitter* und *Mundgefühl* bei gleichzeitigem Rückgang des *fruchtigen* Geschmackeindrucks. Die rechtsgerichtete Verschiebung entlang der ersten Hauptkomponente lässt zudem erkennen, dass

5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat einen intensivierenden Einfluss auf die Aromaattribute *Himbeere*, *Sauerkirsche*, *Cassis*, *Grüne Paprika* und *Grüner Spargel* von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen ausübte. Eine Vervierfachung der Sauerstoffzufuhr auf 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat führte gegen die Erwartungen zur Nivellierung einiger sensorischer Veränderungen. So übte die hohe Sauerstoffzufuhr einen der geringen Dosage entgegengesetzten, Intensitäts-mindernden Einfluss auf die sensorischen Eigenschaften *Himbeere* und *Cassis* aus. Kein Unterschied zur Kontrollvariante wurde bei den Attributen *Sauerkirsche*, *Grüne Paprika*, *Grüner Spargel* und *Mundgefühl* infolge der Sauerstoffzufuhr mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat festgestellt.

Im Jahrgang 2006 trug lediglich das Attribut *Körper* signifikant zur Gesamtvarianz der sensorischen Eigenschaften von mikrooxygenierten Cabernet Sauvignon Weinen bei (Tabelle 5.17). Beim Vergleich der Versuchsvarianten dieses Jahres zeigten zudem die Attribute *Sauerkirsche* (p = 0,06) und *Karamell* (p = 0,08) hohe F-Werte. Bei der Varianzanalyse der sensorischen Bewertungen der 2007er Cabernet Sauvignon Weine wurden dagegen bei neun von 19 Attributen signifikante Unterschiede zwischen den Versuchsvarianten festgestellt (Tabelle 5.18). Neben der *Farbintensität* und dem *Farbton* wurden bei den Weinen dieses

Tabelle 5.17: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2006er Cabernet Sauvignon Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	1,31	Sauer	0,33
Farbton	0,98	Fruchtig	0,98
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	0,67
Himbeere	0,42	Bitter	0,19
Sauerkirsche	3,19	<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	0,80	Körper	4,06 *
Getr. Pflaume	1,73	Mundgefühl	0,07
Karamell	2,73	Adstringenz	0,18
Sojasoße	0,07	Grüne Tannine	1,41
Grüne Paprika	0,19	Trockene Tannine	1,63
Grüner Spargel	0,83		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.



Tabelle 5.18: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter 2007er Cabernet Sauvignon Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	11,96 ***	Sauer	10,12 ***
Farbton	32,56 ***	Fruchtig	0,90
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	1,15
Himbeere	4,37 *	Bitter	0,93
<i>Sauerkirsche</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	4,28 *	Körper	0,99
Getr. Pflaume	0,86	Mundgefühl	1,73
Karamell	0,78	Adstringenz	0,41
Sojasoße	3,30 *	Grüne Tannine	3,46 *
Grüne Paprika	0,61	Trockene Tannine	6,92 **
Grüner Spargel	3,46 *		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ .

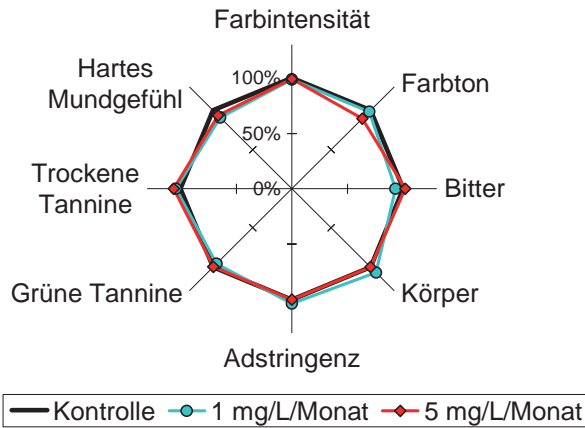
Jahrgangs die Fruchtaromen *Himbeere* und *Cassis* sowie die Aromamerkmale *Sojasoße* und *Grüner Spargel* und das Geschmacksattribut *Sauer* infolge einer Sauerstoffzufuhr signifikant beeinflusst. Des Weiteren wies insbesondere der *Farbton* überdurchschnittlich hohe F-Werte auf und trug somit stark zur Gesamtvarianz unter den Versuchsvarianten bei. Ferner wurden infolge der Mikrooxygenierung bei der Merkmalsgruppe der trigeminalen Eigenschaften die Attribute *Grüne Tannine* und *Trockene Tannine* signifikant unterschiedlich ausgewiesen, wobei letzteres Attribut eine deutlich größere Varianz verursachte (Tabelle 5.18). Obgleich auch das Attribut *Mundgefühl* ( $p = 0,13$ ) beim Vergleich der Varianten einen hohen F-Wert zeigte, trug das Merkmal *Adstringenz* ( $p = 0,63$ ) mit einem geringen F-Wert nicht zur Gesamtvarianz bei. Sowohl die innerhalb dieser Merkmalsgruppe stark variierenden F-Werte als auch die heterogene Verteilung der Faktorladungen in den zwei rechten Quadranten des Loadingplots (Abbildung 5.14; linkes Bild) deuten darauf hin, dass die Prüfer ein differenziertes Verständnis für die Attribute *Mundgefühl*, *Adstringenz*, *Grüne Tannine* und *Trockene Tannine* hatten.

#### 5.2.2.4 Rebsortenvergleich

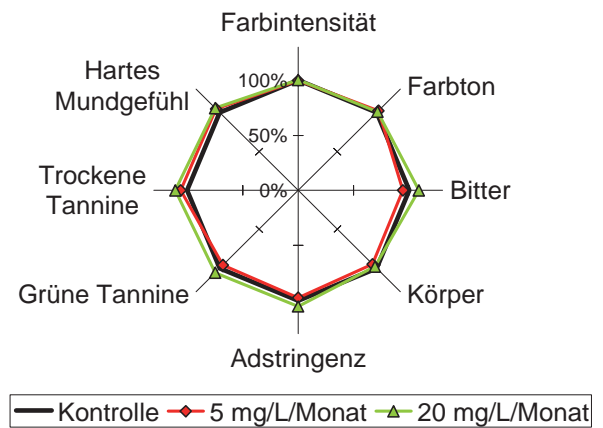
Die in Abbildung 5.15 dargestellten Profile zeigen den Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale der mikrooxygenierten Versuchssweine beider Jahrgänge. In vertikaler Blickrichtung der Abbildung wird der Rebsorteneinfluss, in horizontaler Richtung der Jahrgangseinfluss der Mikrooxygenierung deutlich. Mit Ausnahme der Merkmale *Körper* und *Bitter* nahmen die Intensitäten der optischen und trigeminalen Attribute von 2006er Spätburgunder Weinen infolge der Mikrooxygenierung deutlich ab, wobei die Höhe der Sauerstoffdosage keine Rolle spielte. Insbesondere bei dieser Rebsorte wurde deutlich, wie unterschiedlich der Einfluss des Jahrgangs sein kann. Bei den 2007er Spätburgunder Weinen konnte im Vergleich zu den 2006er Weinen infolge des Sauerstoffeintrags in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine *Farbvertiefung* erzielt werden. Im Unterschied zu Spätburgunder und Dornfelder Weinen wurden die optischen, geschmacklichen und trigeminalen Eigenschaften von Cabernet Sauvignon Weinen im Jahr 2007 deutlicher durch den zugeführten Sauerstoff beeinflusst als 2006. Neben der Intensitätszunahme des *Mundgefühls* und der *Trockenen Tannine* erfuhr insbesondere der Farbton dieser Rebsorte eine starke Braunverschiebung infolge der Mikrooxygenierung.

Um den Unterschied des Sauerstoffeinflusses auf die sensorischen Eigenschaften der Weine weiter zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.16 der Effekt einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf die optischen, geschmacklichen und trigeminalen Merkmale der untersuchten Rebsorten beider Jahrgänge als absoluter Differenzwert zur Kontrollvariante der jeweiligen Rebsorte dargestellt. Es wird deutlich, dass im Jahrgang 2006 eine Sauerstoffzufuhr von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat einen tendenziell Intensitäts-mindernden Einfluss auf die optischen, geschmacklichen und trigeminalen Deskriptoren der drei Rebsorten hatte. Unabhängig davon, ob die Intensität infolge der Mikrooxygenierung zu- oder abnahm, wurde die *Farbe* von Spätburgunder Weinen im Vergleich zu den beiden anderen Rebsorten in beiden Jahrgängen wesentlich stärker beeinflusst. Der *Farbton* zeigte insbesondere bei mikrooxygenierten 2006er Spätburgunder und Dornfelder Weinen eine Braunverschiebung, wurde im Folgejahr jedoch weder bei diesen beiden Rebsorten noch bei Cabernet Sauvignon Weinen beeinflusst. Bei den 2006er Spätburgundern nahm neben der *Adstringenz* auch die Intensität der Merkmale *Grüne Tannine*, *Trockene Tannine* und *Mundgefühl* infolge der Mikrooxygenierung ab. Verglichen damit führte eine Dosage von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat bei 2006er Cabernet

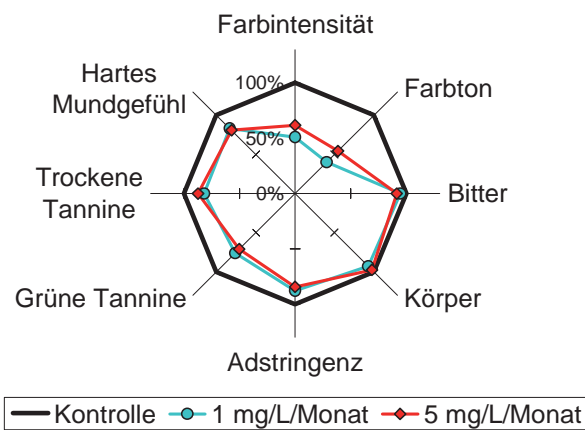
DF 2006



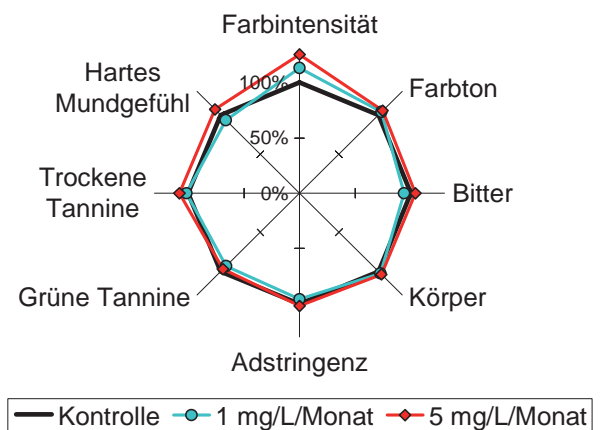
DF 2007



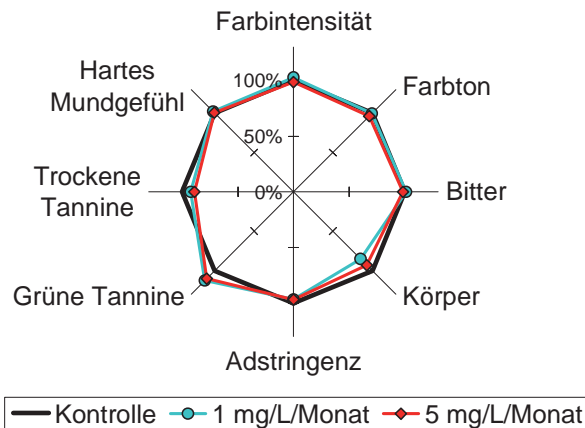
SB 2006



SB 2007



CS 2006



CS 2007

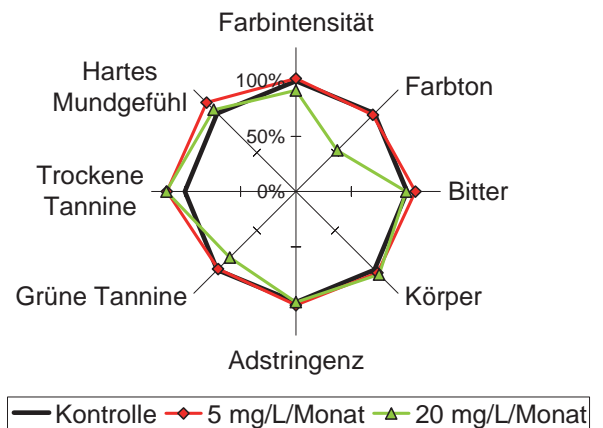


Abbildung 5.15: Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale mikrooxygenierter Dornfelder (DF), Spätburgunder (SB) und Cabernet Sauvignon (CS) Weine der Jahrgänge 2006 (links) und 2007 (rechts).

Sauvignon Weinen zur Intensitätszunahme der *Grünen Tannine* bei gleichzeitiger Abnahme der *Trockenen Tannine*. 2006er Dornfelder Weine wurden am wenigsten durch die Mikrooxygenierung beeinflusst, lediglich das Attribut *Trockene Tannine* zeigte eine geringe Intensitätszunahme infolge der Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat (Abbildung 5.16).

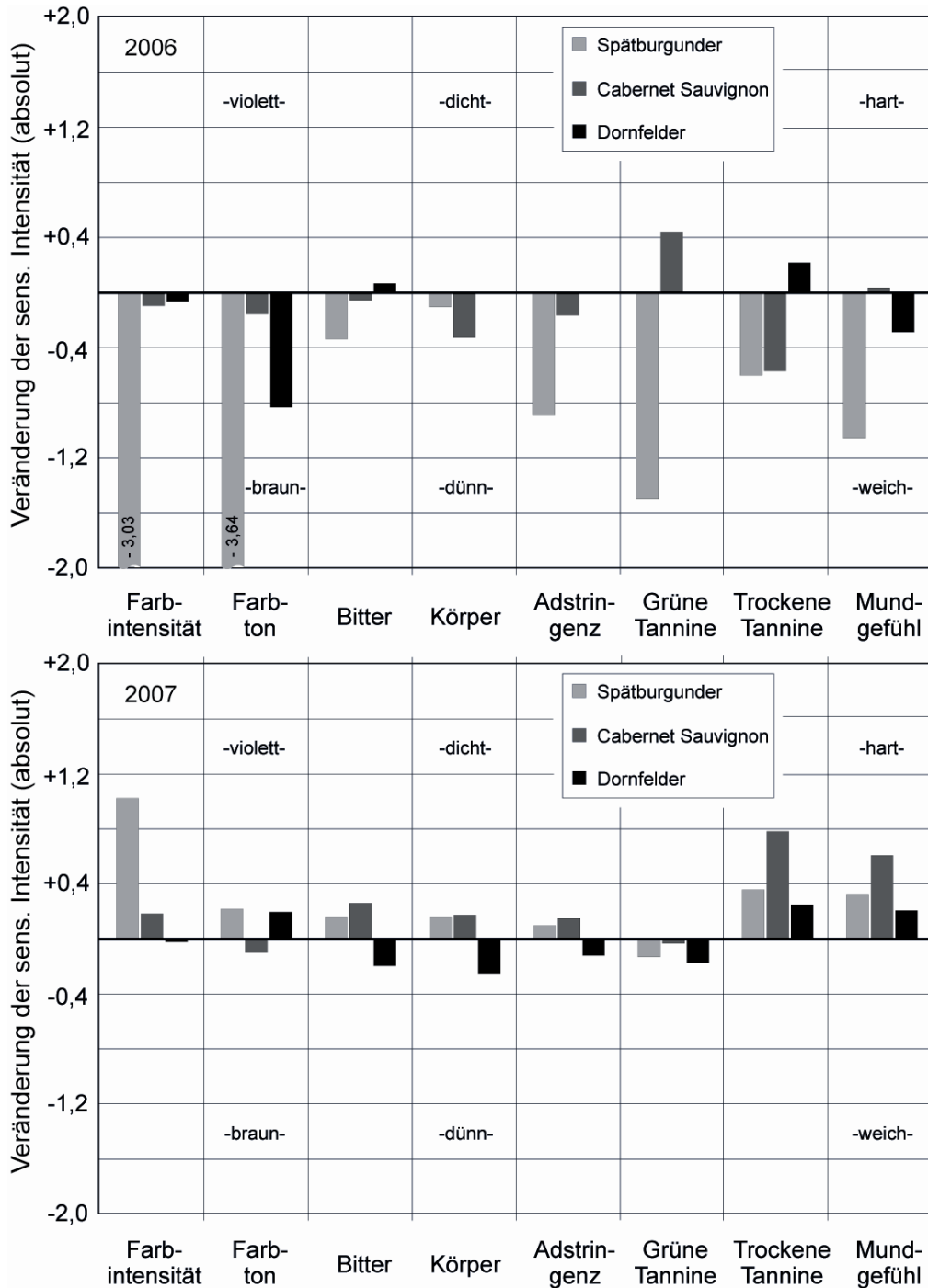


Abbildung 5.16: Effekt auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale infolge einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat bei mikrooxygenierten Spätburgunder, Cabernet Sauvignon und Dornfelder Weinen der Jahrgänge 2006 (oben) und 2007 (unten).

Im Vergleich zum Jahrgang 2006 erfuhren 2007er Weine insbesondere hinsichtlich der Attribute *Farbe*, *Trockene Tannine* und *Mundgefühl* eine Intensitätszunahme infolge einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat (Abbildung 5.16). Verglichen mit den anderen Rebsorten zeigten mikrooxygenierte Cabernet Sauvignon Weine eine stärkere Zunahme des *Mundgefühls* und der *Trockenen Tannine*, Spätburgunder Weine wurden infolge der Mikrooxygenierung insbesondere *farbintensiver* wahrgenommen. Bei allen untersuchten Rebsorten wurden die Attribute *Farbton*, *Bitter*, *Körper*, *Adstringenz* und *Grüne Tannine* nur in geringem Maße infolge einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat beeinflusst.

Ähnlich wie bei den optischen, geschmacklichen und trigeminalen Merkmalen zeigten die untersuchten Weine abhängig von Rebsorte und Jahrgang sehr unterschiedliche Veränderungen olfaktorisch wahrnehmbarer Attribute infolge der Mikrooxygenierung (Abbildung 5.17). Insbesondere bei Dornfelder und Spätburgunder Weinen des Jahrgangs 2006 konnte ein deutlicher Effekt der Mikrooxygenierung auf einige Aromaeindrücke festgestellt werden. So wurden mit steigendem Sauerstoffeintrag bei 2006er Dornfelder Weinen zunehmend stärkere Intensitäten der Attribute *Sojasauce* und *Grüner Spargel* ermittelt. Die Ausprägung der Merkmale *Himbeere*, *Sauerkirsche* und *Cassis* nahm infolge der Mikrooxygenierung dieser Weine unabhängig der Sauerstoffdosage ab. Im Folgejahr zeigten mikrooxygenierte Dornfelder Weine selbst bei einem hohen Sauerstoffeintrag von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat nur geringe Veränderungen olfaktorischer Attribute. Neben einer geringfügigen Intensitätsabnahme der Eigenschaften *Himbeere* und *Sauerkirsche* konnte bei 2006er Dornfelder Weinen lediglich eine ausgeprägtere Wahrnehmung des Merkmals *Grüner Spargel* infolge einer Mikrooxygenierung festgestellt werden. Die Spätburgunder Weine des Jahrgangs 2006 zeigten deutlich stärkere Ausprägungen der Merkmale *Himbeere*, *Getrocknete Pflaume* und *Karamell*, wobei diese gleichermaßen für die untersuchten Sauerstoffeinträge von 1 und 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat beeinflusst wurden. Die Intensitäten der Eigenschaften *Grüner Spargel*, *Grüne Paprika* und *Sojasauce* nahmen infolge der Mikrooxygenierung von 2006er Spätburgunder Weinen um rund 50 % ab. Die Attribute *Sauerkirsche* und *Cassis* blieben weitgehend unbeeinflusst.

Bezüglich der meisten sensorischen Merkmale zeigten sich 2007er Spätburgunder Weine im Vergleich zum Jahrgang 2006 durch die Mikrooxygenierung nicht mehr stark beeinflusst (Abbildung 5.17). Ferner unterschied sich die Qualität der Veränderungen zwischen den beiden Jahrgängen deutlich. So erfuhren insbesondere die Attribute *Sauerkirsche* und *Himbeere*

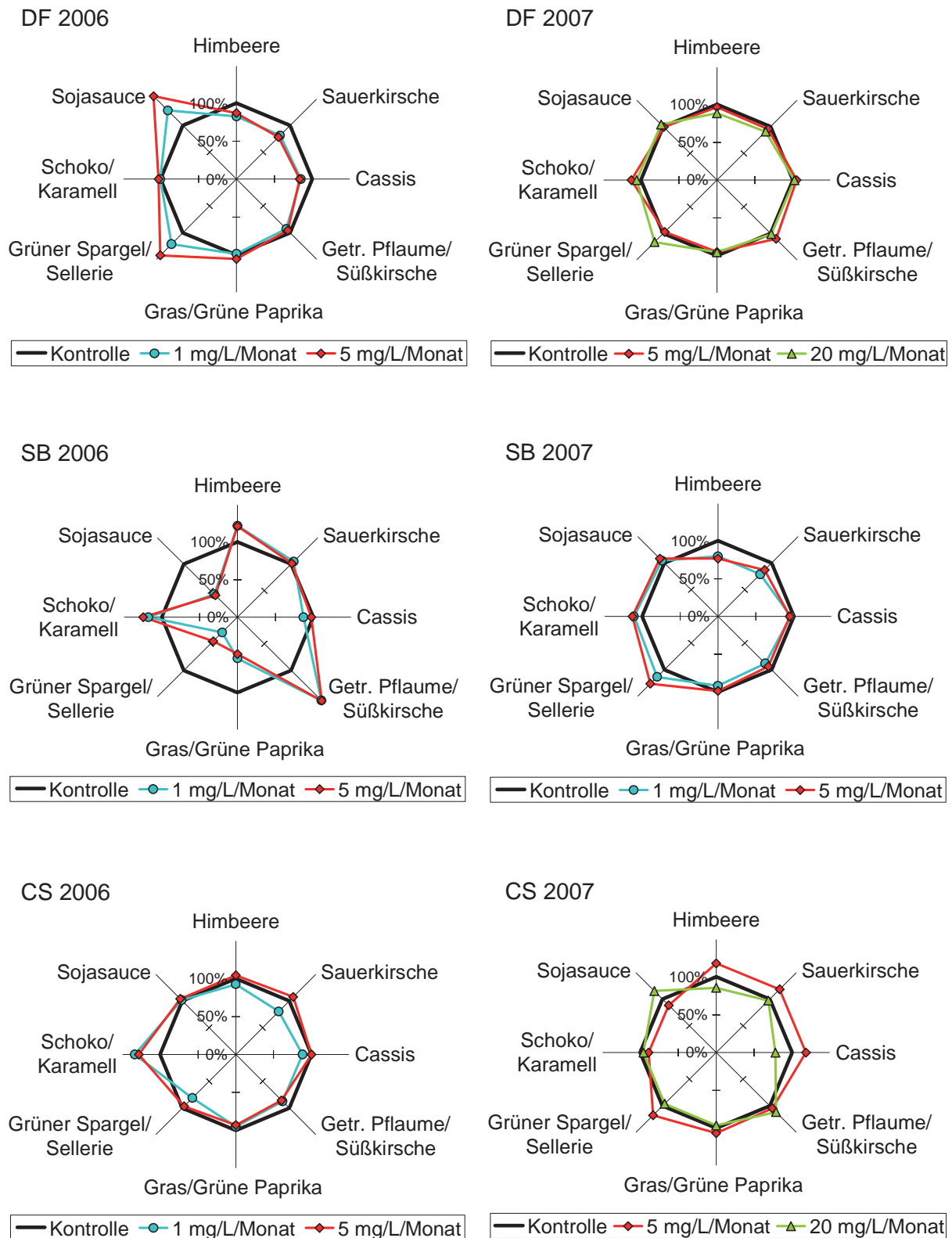


Abbildung 5.17: Einfluss verschiedener Sauerstoffdosagen auf olfaktorische Merkmale mikrooxygenerter Dornfelder (DF), Spätburgunder (SB) und Cabernet Sauvignon (CS) Weine der Jahrgänge 2006 (links) und 2007 (rechts).

eine Intensitätsabnahme infolge des Sauerstoffeintrags bei 2007er Spätburgunder Weinen. Analog zum Vorjahr wurde das Attribut *Karamell* im Vergleich zur Kontrollvariante stärker wahrgenommen. Ebenso erfuhr das Aromamerkmal *Grüner Spargel* infolge der Mikrooxygenierung eine Intensitätszunahme, was jedoch in Kontrast zu den Beobachtungen bei Spätburgunder Weinen vom Vorjahr steht. Obgleich Cabernet Sauvignon Weine wie die beiden anderen Rebsorten 2006 stärkere sensorische Veränderungen als 2007 zeigten, war der Jahrgangseinfluss auf olfaktorische Merkmale dieser Rebsorte am geringsten. In Einklang mit den vorherigen Beobachtungen wurde die Qualität der Veränderungen im Jahrgangvergleich sehr unterschiedlich beeinflusst. Demnach erfuhren mikrooxygenierte Cabernet Sauvignon Weine des Jahrgangs 2006 im Vergleich zur Kontrollvariante eine deutliche Intensitätszunahme des Attributes *Karamell*, zeigten im Folgejahr jedoch keine Veränderungen bei diesem Merkmal (Abbildung 5.17). Die infolge der Sauerstoffzufuhr von 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat vermindert wahrgenommenen Fruchtaromen *Himbeere*, *Sauerkirsche*, *Cassis* und *Getrocknete Pflaume* bei 2006er Cabernet Sauvignon Weinen erfuhren im Jahrgang 2007 eine Intensitätszunahme im Zuge einer Sauerstoffgabe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat. Jene Zunahme konnte bei den Weinen, die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelt wurden, nicht beobachtet werden; diese zeigten infolge einer intensiven Mikrooxygenierung im Vergleich zur Kontrollvariante indessen abnehmende Intensitäten bei den Attributen *Himbeere* und *Cassis*.

In folgender Abbildung 5.18 sind die Unterschiede des Sauerstoffeinflusses auf die olfaktorischen Eigenschaften der untersuchten Rebsorten dargestellt. Hierbei wurde der Effekt einer Sauerstoffdosage von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf die olfaktorischen Merkmale der untersuchten Rebsorten beider Jahrgänge als absoluter Differenzwert zur Kontrollvariante der jeweiligen Rebsorte angegeben. Die Weine wiesen im Vergleich der Jahrgänge 2006 und 2007 hinsichtlich der illustrierten olfaktorisch wahrnehmbaren Effekte bei allen betrachteten Rebsorten sowohl quantitative als auch qualitative Unterschiede auf. Insbesondere die Aromamerkmale der Dornfelder und Spätburgunder Weine zeigten sich im ersten Versuchsjahr 2006 zum einen deutlich stärker und zum anderen teilweise qualitativ entgegengesetzt beeinflusst als im Jahrgang 2007. Mikrooxygenierte 2006er Dornfelder Weine erfuhren im Gegensatz zu den anderen beiden Rebsorten deutliche Intensitätsabnahmen der Fruchtaromen *Himbeere*, *Sauerkirsche* und *Cassis*. Die Spätburgunder Weine des gleichen Jahres zeigten sich in den Merkmalen *Getrocknete Pflaume*, *Grüne Paprika*, *Grüner Spargel* und *Sojasauce* stärker verändert als die Weine der anderen Rebsorten, wobei diese Veränderungen nur bei erstgenanntem Merkmal eine Intensitätszunahme zur Folge hatten. Hinsichtlich der Aromaeigenschaft *Karamell*

wurden 2006er Cabernet Sauvignon Weine ähnlich stark beeinflusst wie die Spätburgunder Weine des gleichen Jahrgangs. Bei den weiteren untersuchten Merkmalen konnten für die Weine dieser Rebsorte nur geringe Veränderungen festgestellt werden. Obgleich deutlich geringer, erfuhren auch 2007er Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weine Veränderungen

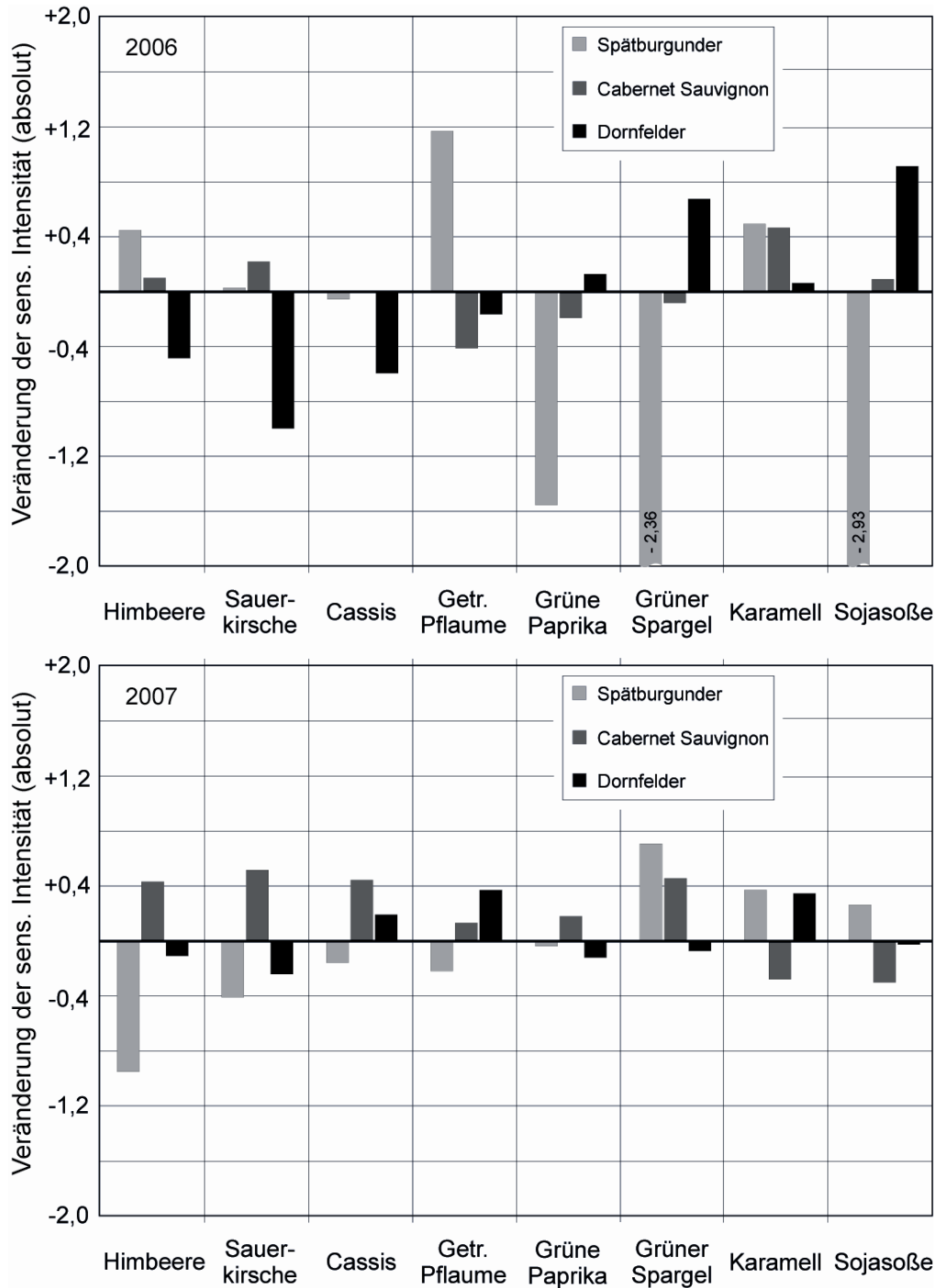


Abbildung 5.18: Effekt auf olfaktorische Merkmale infolge einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat bei mikrooxygenierten Spätburgunder, Cabernet Sauvignon und Dornfelder Weinen der Jahrgänge 2006 (oben) und 2007 (unten).



einiger olfaktorischer Deskriptoren infolge einer Sauerstoffzufuhr von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat. Bei Betrachtung der unteren Darstellung in Abbildung 5.18 wird deutlich, dass die Merkmale *Himbeere* und *Grüner Spargel* bei Spätburgunder Weinen am stärksten beeinflusst wurden. Wenngleich die Fruchtaromen bei Weinen der Rebsorte Spätburgunder ausnahmslos eine Intensitätsabnahme erfuhren, wurden mikrooxygenierte Cabernet Sauvignon Weine hinsichtlich der Attribute *Himbeere*, *Sauerkirsche* und *Cassis* als fruchtiger empfunden.

#### 5.2.2.5 Fazit

Der über zwei Jahrgänge durchgeführte Vergleich der Effekte einer Mikrooxygenierung bei den Rebsorten Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon zeigte, dass sowohl der Jahrgang als auch die Rebsorte maßgebliche Einflüsse auf die durch eine Mikrooxygenierung herbeigeführten Veränderungen hatte. Somit steht dieses Ergebnis im Einklang mit den Aussagen von Gonzalez-Sanjose et al. (2008), die Jahrgangs- und Rebsorteneinflüsse bei der Mikrooxygenierung als starke Variabilitätsfaktoren bezeichneten. Ungeachtet des qualitativen Einflusses wurden bei den Weinen aller untersuchten Rebsorten tendenziell größere Veränderungen im ersten Versuchsjahr festgestellt. Die sensorisch untersuchten Aromaattribute zeigten sich bei den Weinen aller Rebsorten durch die Mikrooxygenierung tendenziell stärker beeinflusst als die optischen, geschmacklichen und trigeminalen Merkmale.

Die mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten 2007er Cabernet Sauvignon Weine wurden im Vergleich zu den Kontrollweinen fruchtiger beurteilt. Abgesehen von der enormen Intensitätszunahme des Attributs *Getrocknete Pflaume* bei 2006er Spätburgunder Weinen zeigte sich die Mehrheit der untersuchten Weine infolge einer Mikrooxygenierung weniger fruchtaromatisch. Auch De Beer et al. (2008) konnten eine Abnahme der Fruchtaromatik infolge der Mikrooxygenierung nach dem BSA feststellen, worauf die Autoren schlussfolgern, dass beim späten Einsatz einer Mikrooxygenierung die korrekte Sauerstoffdosage einen entscheidenden Parameter darstellt. Im Unterschied dazu zeigen Gonzalez-Sanjose et al. (2008) anhand ihrer sensorischen Untersuchungen, dass die Weine durch eine Makrooxygenierung an Fruchtaromatik zunahmen.

In beiden Jahrgängen wurde eine zum Teil deutliche Intensitätszunahme des Aromaattributs *Karamell* festgestellt, die mit Ausnahme des 2007er Cabernet Sauvignon bei allen Rebsorten zu beobachten war. Die Intensität der Aromaeigenschaft *Sojasoße* zeigte sich 2006 im Ver-

gleich zur Kontrolle bei mikrooxygenierten Dornfelder Weinen verstärkt, bei Spätburgunder Weinen vermindert und bei Cabernet Sauvignon Weinen unverändert. Im Folgejahr wurde die Intensität dieses Attributs dagegen ausschließlich infolge der Mikrooxygenierung von Cabernet Sauvignon Weinen beeinflusst. Hier wurde im Falle der niedrigen Sauerstoffdosage eine abnehmende, bei hohem Sauerstoffeintrag eine verstärkte Intensität festgestellt. Die über die Rebsorten und Jahrgänge beobachteten Intensitätszunahmen der Attribute *Karamell* und *Sojasoße* stehen in Einklang mit den von Del Carmen Llaudy et al. (2006) beobachteten Veränderungen, wonach mikrooxygenierte Weine einen Barrique-typischen Charakter erlangen. Ähnlich wie das Merkmal *Sojasoße* wurden die grünen Aromattribute *Grüner Spargel* und *Grüne Paprika* abhängig von Jahrgang und Rebsorte sehr unterschiedlich beeinflusst. Eine Intensitätsabnahme beider Merkmale wurde nur bei mikrooxygenierten 2006er Spätburgunder Weinen diagnostiziert. Die Dornfelder Weine beider Jahrgänge sowie 2007er Cabernet Sauvignon Weine zeigten infolge der Mikrooxygenierung tendenziell zunehmende Intensitäten des Aromaeindrucks *Grüner Spargel*. Mit Ausnahme der Intensitätsabnahme bei 2006er Spätburgunder Weinen führte die Mikrooxygenierung bei keiner Rebsorte zu einer Veränderung der Intensität des Aromamerkmals *Grüne Paprika*.

Hinsichtlich der optischen, geschmacklichen und trigeminalen sensorischen Eigenschaften reagierten die Weine der Rebsorte Dornfelder am geringsten auf den Sauerstoffeintrag, die der Rebsorte Spätburgunder am deutlichsten. Bezüglich der meisten untersuchten Attribute dieser Merkmalsgruppe wurden bei Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weinen in Abhängigkeit des Jahrgangs grundlegend gegensätzliche Veränderungen infolge der Mikrooxygenierung festgestellt. So äußerte sich der drastische *Farbverlust* bei 2006er Spätburgunder Weinen als eine einträgliche *Farbvertiefung* im Jahrgang 2007. Die bei den 2007er Cabernet Sauvignon Weinen diagnostizierte *Farbvertiefung* wurde nur bei Anwendung einer Sauerstoffdosage von bis 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat erreicht. Die Zufuhr von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat führte dagegen zu einer starken Braunfärbung dieser Weine, was auf eine Überdosierung bei dieser Rebsorte hindeutete.

Diese deutliche Rebsorten- und Jahrgangsdifferenzierung des Mikrooxygenierungseffekts auf die Farbeigenschaften der Weine zeigt, warum die propagierten Veränderungen von nutzbringend bis stark qualitätsmindernd reichen (siehe Kapitel 2.5.6). Entgegen des von Perez-Magarino et al. (2007) proklamierten untergeordneten Einflusses von Rebsorte und Jahrgang, scheint die Sauerstoff-induzierte Veränderung der Rotweinfarbe deutlich von diesen Faktoren

abzuhängen. Dementsprechend ist die detaillierte Betrachtung der Einflussgrößen Rebsorte und Jahrgang auf Basis Phenol-chemischer Daten zwingend notwendig (siehe Kapitel 5.3.4.2 und 5.3.4.3).

Die mittels der Deskriptiven Analyse gemessene *Bitterintensität* wurde bei keinem der untersuchten Weine durch die Mikrooxygenierung verändert. Eine Intensitätsabnahme des Attributs *Grüne Tannine* zeigten mikrooxygenierte 2006er Spätburgunder Weine sowie die Cabernet Sauvignon Weine des Jahrgangs 2007. Bei der letztgenannten Rebsorte konnte die Intensitätsabnahme im Attribut *Grüne Tannine* ausschließlich infolge des hohen Sauerstoffeintrags von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat und nur verbunden mit einer steigenden Wahrnehmung des Attributs *Trockene Tannine* festgestellt werden. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Gonzalez-Sanjose et al. (2008), die feststellten, dass der Rückgang der *Grünen Tannine* von einer Zunahme im Attribut *Harte Tannine* begleitet wurde. Anhand von Aussagen der ersten Mikrooxygenierungspioniere stellte Lemaire (1995) bereits vor 15 Jahren die Hypothese auf, dass durch eine zu lange anhaltende Mikrooxygenierung Oxidationserscheinungen auftreten können, die sich neben der Entstehung von Oxidationsaromen in der Bildung *Trockener Tannine* bemerkbar machen.

### 5.2.3 Makro- und Mikrooxygenierung im Vergleich

#### 5.2.3.1 Jahrgang 2006 (am Beispiel der Zeitintensitätsanalyse)

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Zeitintensitätsanalysen des Jahrgangs 2006 für jeweils eine makro- und eine mikrooxygenierte Variante sowie einer reduktiv ausgebauten Kontrollvariante der entsprechenden Rebsorte dargestellt (Abbildung 5.19). Hierbei sind sowohl die Zeitintensitätsverläufe des Attributs *Bitter* (linksseitig in Abbildung 5.19) als auch die des Merkmals *Adstringenz* (rechtsseitig in Abbildung 5.19) abgebildet. Die aus den Verlaufskurven extrahierten Parameter *Empfindungsdauer*, *Intensitätsmaximum*, *Zeit bis Intensitätsmaximum* und *Fläche unter der Kurve* wurden über die betrachteten Versuchsvarianten, sowie über die Prüfer und Wiederholungen mittels einer Varianzanalyse auf signifikante Unterschiede untersucht (Tabelle 5.19). Obgleich insbesondere bei den Spätburgunder Weinen optische Unterschiede der Zeitintensitätsverläufe des Attributs *Bitter* festgestellt wurden (Abbildung 5.19), zeigten die Ergebnisse der Varianzanalysen bei keiner Rebsorte signifikante Veränderungen der Bitterkurven infolge einer Makro- oder Mikrooxygenierung. Diese Ergebnisse

Tabelle 5.19: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Zeitintensitätsanalyse makro- und mikrooxygenierter 2006er Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>		
<i>Dornfelder</i>	<i>Bitter</i>	<i>Adstringenz</i>
Empfindungsdauer	0,77	3,08
Intensitätsmaximum	0,47	2,95
Zeit bis Intensitätsmaximum	1,65	1,49
Fläche unter der Kurve	0,28	3,34 *
<i>Spätburgunder</i>	<i>Bitter</i>	<i>Adstringenz</i>
Empfindungsdauer	2,16	0,58
Intensitätsmaximum	1,62	7,73 **
Zeit bis Intensitätsmaximum	1,32	1,36
Fläche unter der Kurve	2,23	3,64 *
<i>Cabernet Sauvignon</i>	<i>Bitter</i>	<i>Adstringenz</i>
Empfindungsdauer	0,80	0,32
Intensitätsmaximum	0,14	0,05
Zeit bis Intensitätsmaximum	0,07	3,01
Fläche unter der Kurve	0,47	0,21

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ .

stehen in Einklang mit den Resultaten der Deskriptiven Analyse, wonach das Merkmal *Bitter* bei keiner der untersuchten Rebsorten Veränderungen infolge des Sauerstoffeintrags erfuhr (siehe Kapitel 5.2.1 und 5.2.2). Lediglich hohe F-Werte bei den Parametern *Empfindungsdauer* und *Fläche unter Kurve* deuten auf eine veränderte Wahrnehmung dieses Attributs infolge der Sauerstoffzufuhr bei 2006er Spätburgunder Weinen hin. Im Unterschied dazu führte der Sauerstoffeintrag bei Dornfelder und Spätburgunder Weinen zu signifikant veränderten Wahrnehmungen der trigeminalen Eigenschaft *Adstringenz*. Makrooxygenierte 2006er Dornfelder Weine zeigten im Vergleich zur Kontrollvariante sowohl eine Intensitätszunahme als auch eine längere Empfindungsdauer der *Adstringenz* (Abbildung 5.19), was zu einer signifikant größeren Fläche unter der Zeitintensitätskurve führte. Diese Veränderungen konnten infolge einer Mikrooxygenierung von 2006er Dornfelder Weinen nicht beobachtet werden. Lediglich bei abklingender Wahrnehmung der *Adstringenz* zeigten die mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Dornfelder Weine höhere Intensitäten als die unbehandelten Kontrollweine.

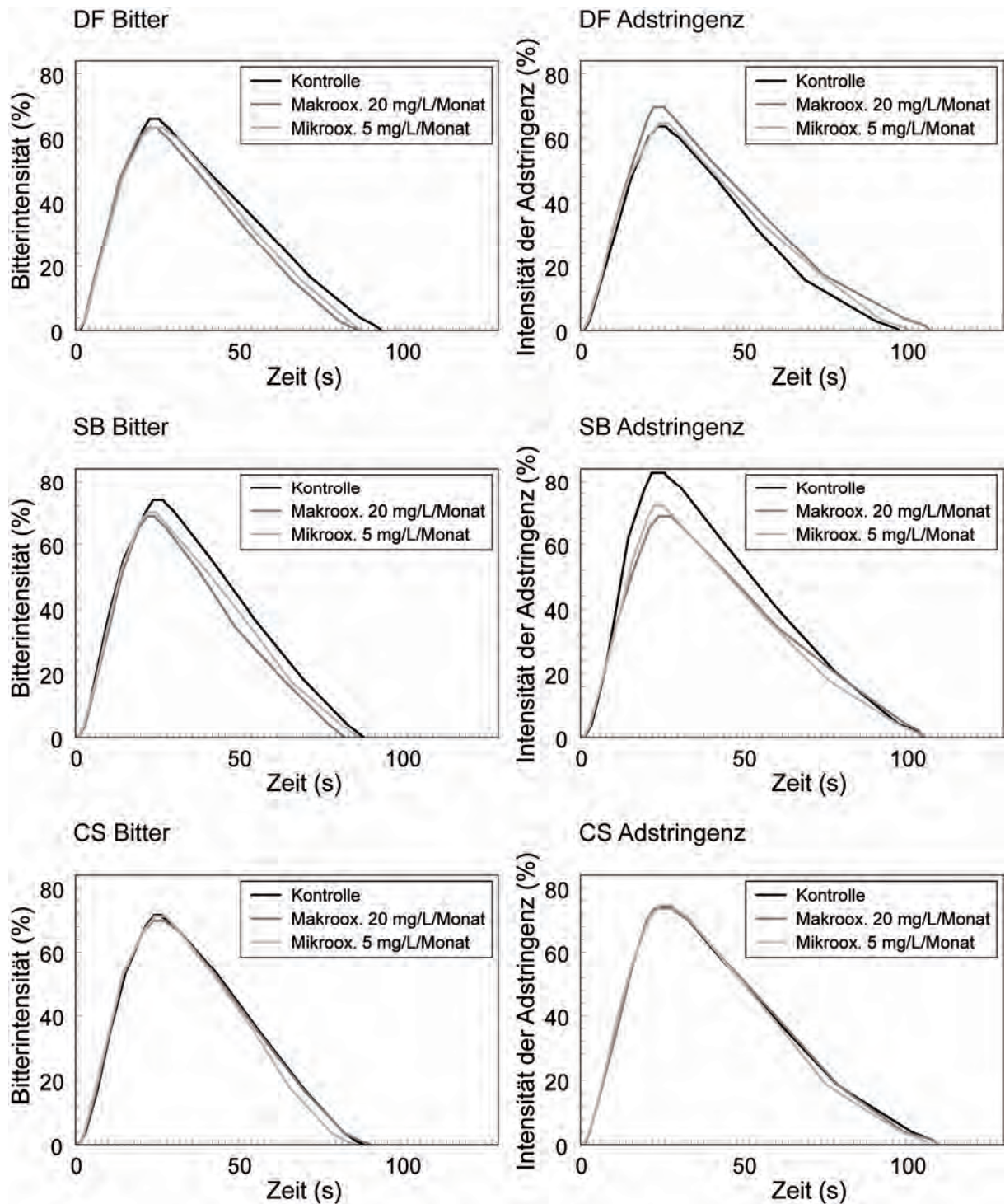


Abbildung 5.19: Mittels Zeitintensitätsanalyse ermittelter zeitlicher Verlauf der Intensitäten der Attribute Bitter (links) und Adstringenz (rechts) reductiv ausgebauter (Kontrolle) und makro- und mikrooxygenierter Dornfelder (DF), Spätburgunder (SB) und Cabernet Sauvignon (CS) Weine des Jahrgangs 2006.

Ein deutlich anderes Bild zeigte sich bei den 2006er Spätburgundern (Abbildung 5.19). Während des Empfindungsmaximums, das nach etwa 20 Sekunden eintrat, zeigten sowohl makro- als auch mikrooxygenierte Spätburgunder deutlich geringere Intensitäten der *Adstringenz* als die Kontrollen. Hierbei konnte der Makrooxygenierung ein größerer Einfluss als der Mikrooxygenierung beigemessen werden. Hinsichtlich der Empfindungsdauer der *Adstringenz* führte der Sauerstoffeintrag zu keinen Veränderungen, was in deutlichem Kontrast zu den Beobachtungen bei den Dornfeldern steht. Auch die Zeit bis zum Erreichen des Intensitätsmaximums der *Adstringenz* zeigte sich bei keiner Rebsorte signifikant verändert.

Ogleich die Zeitintensitätsanalyse zweifelsohne ein sinnvolles Instrument der sensorischen Analyse darstellt (siehe Kapitel 2.4.2), wurden damit im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine grundsätzlichen neuen Erkenntnisse gegenüber der Deskriptiven Profilanalyse gewonnen. So konnten infolge der Veränderungen, die durch die Fläche unter der Kurve deutlich wurden, ähnliche Erkenntnisse abgeleitet werden wie anhand der im Rahmen der Deskriptiven Profilanalyse untersuchten Attribute *Bitter* und *Adstringenz* (siehe Kapitel 5.2.1 und 5.2.2). Für die Gegenüberstellung der Makro- und Mikrooxygenierung bilden die Ergebnisse der Zeitintensitätsanalysen zudem eine zu geringe Basis an sensorischen Informationen, so dass in den folgenden Kapiteln auf die Ergebnisse der Profilanalyse zurückgegriffen wurde.

### 5.2.3.2 Jahrgang 2007

In Abbildung 5.20 sind makro- und mikrooxygenierte 2007er Dornfelder Weine (Faktorwerte; rechtes Bild) sowie die sensorischen Merkmale (Faktorladungen; linkes Bild) auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 73 % der Gesamtvarianz modellierten. Es wird deutlich, dass die Einflüsse beider Regime unabhängig von der Sauerstoffdosage anhand der sensorischen Attribute, die durch die Hauptkomponente 1 (Variabilität = 44 %) erklärt werden, diskriminiert werden konnten. Die Makrooxygenierung führte im Vergleich zur Mikrooxygenierung zu deutlich stärkeren sensorischen Veränderungen der Dornfelder Weine. Im Detail brachte die Makrooxygenierung *farbschwächere* Weine hervor, die geringere Intensitäten hinsichtlich der Attribute *Fruchtig* und *Sauerkirsche* aufwiesen. Ähnlich wie bei der Mikrooxygenierung zeigten mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierte Dornfelder Intensitätszunahmen der Merkmale *Mundgefühl* und *Trockene Tannine* sowie eine Violettverschiebung des *Farbtons*. Diese Veränderungen konnten infolge einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat nicht beobachtet werden.

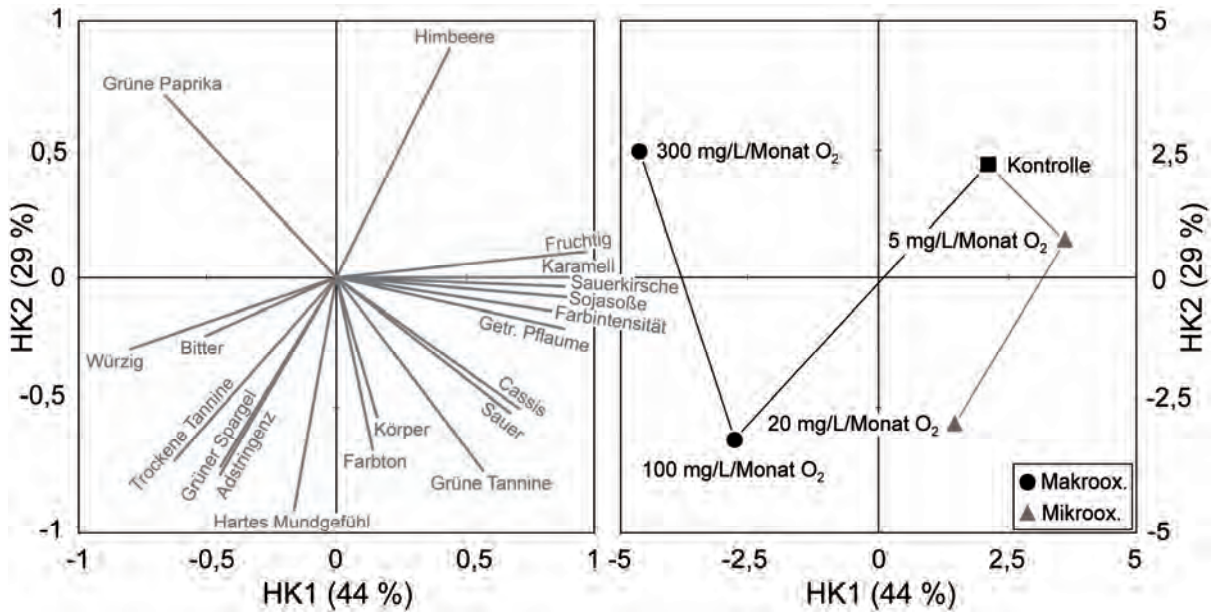


Abbildung 5.20: Projektion sensorischer Merkmale (linkes Bild: Faktorladungen) sowie makro- und mikrooxygenerter 2007er Dornfelder Weine (rechtes Bild: Faktorwerte) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

In Abbildung 5.21 sind makro- und mikrooxygenierte 2007er Spätburgunder Weine (Faktorwerte; rechtes Bild) sowie die korrespondierenden sensorischen Merkmale (Faktorladungen; linkes Bild) auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert. Die durch die Hauptkomponenten 1 und 2 abgebildete sensorisch wahrnehmbare Varianz makro- und mikrooxygenerter Spätburgunder Weine betrug im Unterschied zu den anderen Rebsorten lediglich 66 %. Analog zu den Dornfeldern wurden verglichen mit den mikrooxygenierten Varianten die größeren sensorischen Veränderungen infolge der Makrooxygenierung festgestellt. Bei tendenziell zunehmenden Fruchtaromen führte die Sauerstoffzufuhr in Höhe von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat insbesondere zu einer *Farbvertiefung* sowie zu einer Rot/Violettverschiebung des *Farbttons*. Im Unterschied dazu blieben die trigeminalen Merkmale *Mundgefühl*, *Adstringenz* und *Trockene Tannine* infolge der Makrooxygenierung mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat weitgehend unbeeinflusst. Erst im Zuge der hohen Sauerstoffdosage von 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat wurden diese Attribute als weniger ausgeprägt wahrgenommen, was jedoch mit Intensitätsverlusten bei den Fruchtaromen *Cassis* und *Himbeere* einherging. Darüber hinaus konnte die einträgliche Farbvertiefung infolge der Makrooxygenierung mit hoher Sauerstoffdosage nicht festgestellt werden.

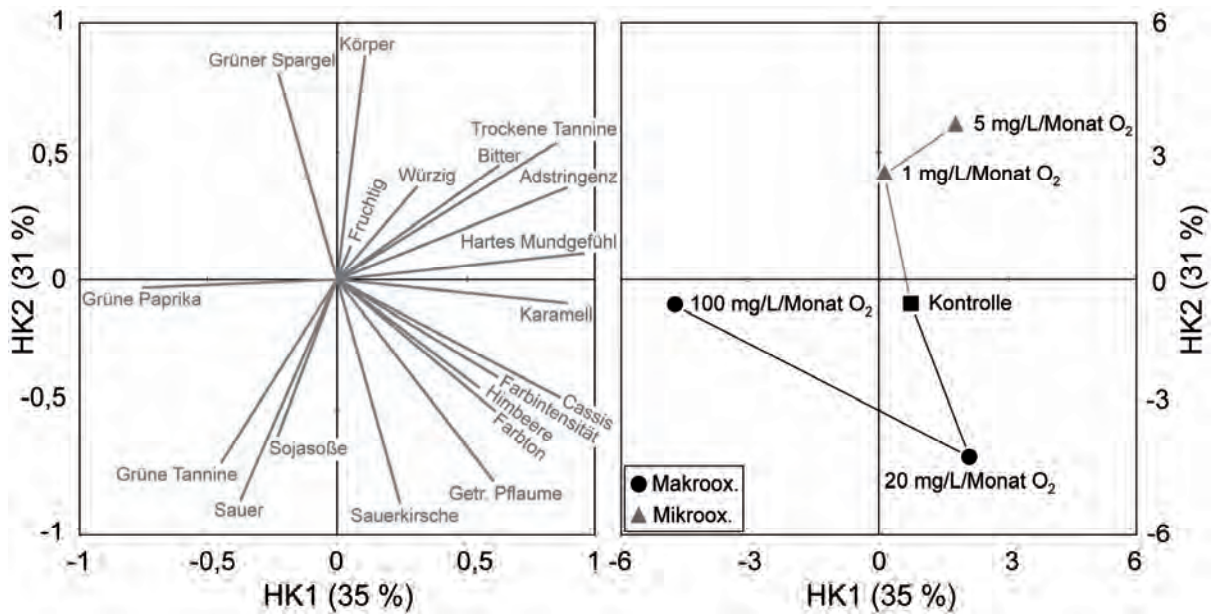


Abbildung 5.21: Projektion sensorischer Merkmale (linkes Bild: Faktorladungen) sowie makro- und mikrooxygenerter 2007er Spätburgunder Weine (rechtes Bild: Faktorwerte) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

Die sensorischen Merkmale (Faktorladungen) sowie makro- und mikrooxygenierte 2007er Cabernet Sauvignon Weine (Faktorwerte) sind in nachfolgender Abbildung 5.22 auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 77 % der Gesamtvarianz modellierten. Obgleich sich hinsichtlich der Qualität der Veränderungen zum Teil deutliche Unterschiede zeigten, erfuhr das trigeminale Merkmal *Trockene Tannine* infolge der Makro- und Mikrooxygenierung gleichermaßen eine Intensitätszunahme. In Gegensatz dazu wurde das Attribut *Grüne Tannine* nur nach einer Makrooxygenierung tendenziell stärker wahrgenommen, wobei dieser Einfluss statistisch nicht belegt werden konnte (siehe Kapitel 5.2.1.3). Analog zu den mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygenierten Weinen führte eine Makrooxygenierung mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zu einer Braunverschiebung des *Farbtone*. Im Unterschied dazu zeigten die mit 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Weine keine qualitätsmindernden Veränderungen des *Farbtone*. Die bei den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygenierten Weinen beobachtete Intensitätszunahme der Fruchtaromen konnte infolge der Makrooxygenierung nur im Ansatz bei Anwendung der hohen Sauerstoffdosage beobachtet werden. Im Unterschied dazu führte die hohe Sauerstoffzufuhr während der Makrooxygenierung zu einer Intensitätszunahme des Aromaattributs *Grüne Paprika*, die infolge der Mikrooxygenierung nicht festgestellt werden konnte.



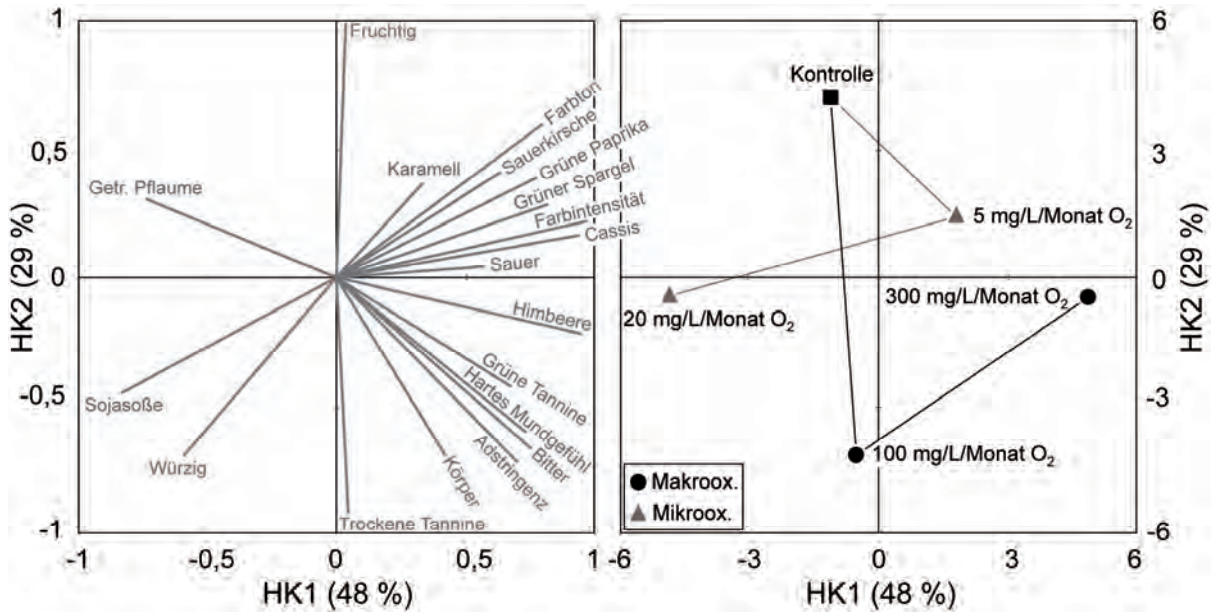


Abbildung 5.22: Projektion sensorischer Merkmale (linkes Bild: Faktorladungen) sowie makro- und mikrooxygenerter 2007er Cabernet Sauvignon Weine (rechtes Bild: Faktorwerte) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

### 5.2.3.3 Jahrgangvergleich makro- und mikrooxygenerter Spätburgunder

Der unmittelbare Jahrgangvergleich über makrooxygenierte Spätburgunder macht deutlich, dass den im Jahrgang 2006 beobachteten Abnahmen an *Farbintensität*, *Farbtön*, *Mundgefühl*, *Adstringenz* und *Grüne Tannine* eine Zunahme der *Farbintensität* bei 2007er Spätburgundern, die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelt wurden, gegenüberstand (Abbildung 5.23; linke Seite). Neben der enormen Steigerung der *Farbintensität* zeigten die 2007er Spätburgunder Weine keine weiteren Veränderungen der optischen und trigeminalen Attribute infolge einer Makrooxygenierung mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat. Im Jahrgang 2006 wurde bei den Attributen *Farbintensität*, *Farbtön*, *Mundgefühl* und *Adstringenz* ein zunehmender Intensitätsverlust mit steigender Sauerstoffdosage festgestellt. Im Gegensatz dazu konnte die *Farbintensivierung* bei den 2007er Spätburgunder Weinen nur infolge der geringeren Sauerstoffdosage in Höhe von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat beobachtet werden, was auf die Existenz eines Dosageoptimums bei der Makrooxygenierung hindeutete. Gleichzeitig zeigte das Attribut *Trockene Tannine* nur bei der hohen Dosage von 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine signifikant geringere Intensität. Obgleich der Jahrgangseinfluss im Vergleich zur Makrooxygenierung bei der Mikrooxygenierung stärker ausgeprägt war, zeigte sich ein qualitativ ähnliches Einflussverhalten der Weine auf die kontinuierliche Sauerstoffzufuhr (Abbildung 5.23; rechte Seite). Im Unterschied zur Makro-

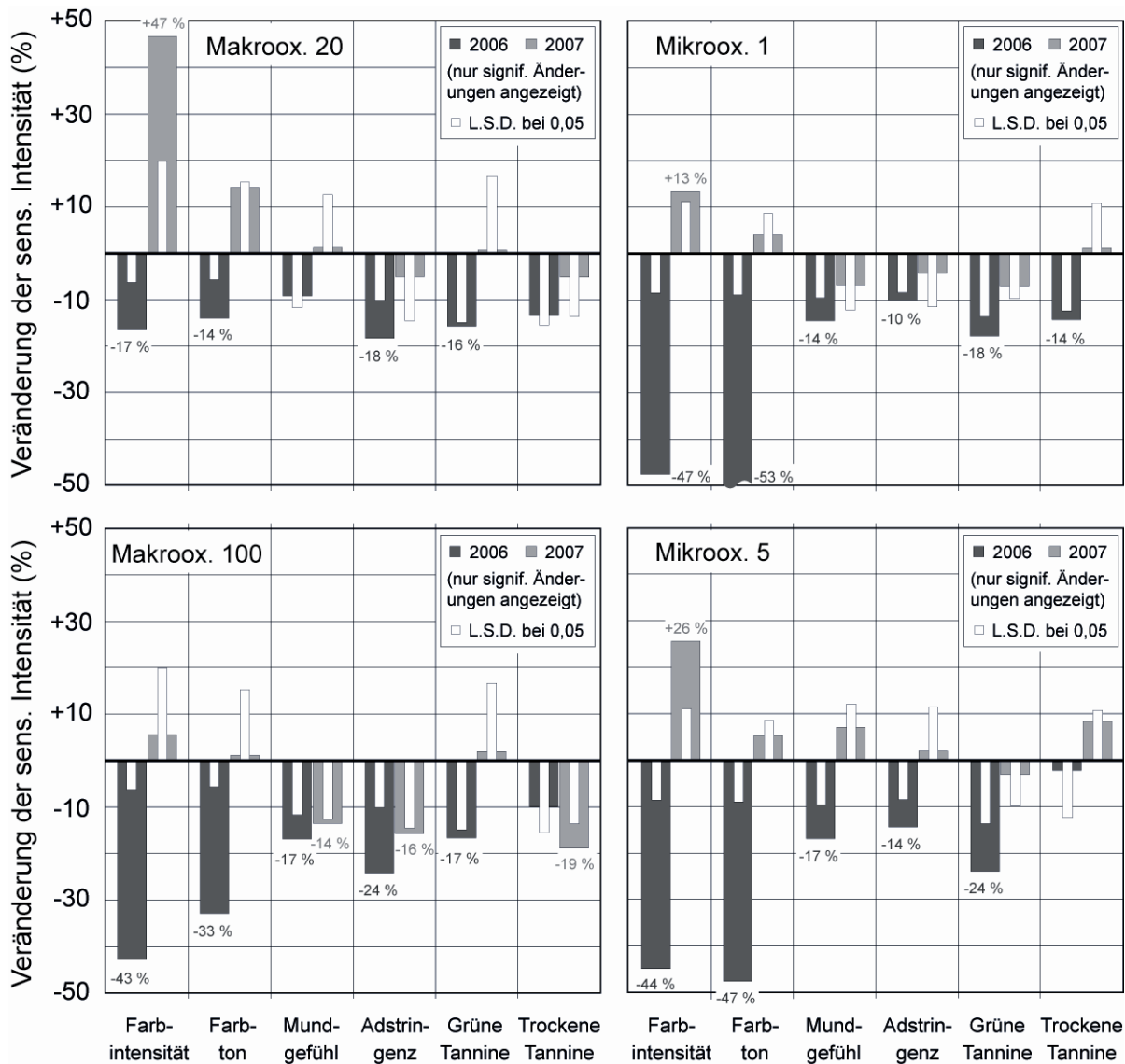


Abbildung 5.23: Einflüsse der Makrooxygenierung mit einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 20 (links oben) und 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat (links unten) sowie der Mikrooxygenierung mit einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 1 (rechts oben) und 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat (rechts unten) auf optische und trigeminale Merkmale von 2006er und 2007er Spätburgunder Weinen.

oxygenierung bewirkte eine Steigerung der Dosage von 1 auf 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat bei den mikrooxygenierten 2006er Spätburgundern keinen weiteren Farbverlust, woraus geschlossen werden kann, dass die Farbe der Weine bereits durch die niedrige Sauerstoffdosage maximal degradiert wurde. Trigeminale Charakteristika wie das *Mundgefühl*, die *Adstringenz* und die *Grünen Tannine* erfuhren infolge der Dosagesteigerung von 1 auf 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine stärkere Abnahme ihrer Intensitäten. Im Jahrgang 2007 konnte analog zur Makrooxygenierung eine Farbtintensivierung der Weine infolge der Mikrooxygenierung beobachtet werden. Im

Gegensatz zur Makrooxygenierung erfuhr diese durch eine Steigerung der Sauerstoffdosage von 1 auf 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine weitere Zunahme, womit die Vermutung nahe liegt, dass das Dosageoptimum bei den untersuchten 2007er Spätburgundern über einem Wert von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat liegt. Trotz der Insignifikanz der *Trockenen Tannine* könnte sich infolge einer hypothetischen Dosagesteigerung über 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat deren Zunahmetendenz jedoch als problematisch erweisen (Abbildung 5.23; rechte Seite).

Bei Betrachtung der Sauerstoff-induzierten Einflüsse auf die Aromatik der Spätburgunder Weine wird deutlich, dass ähnlich drastische Jahrgangsunterschiede wie bei der Farbe und den trigeminalen Merkmalen auftraten. Der unmittelbare Jahrgangvergleich über die makrooxygenierten Spätburgunder zeigt, dass die im Jahrgang 2006 beobachtete Zunahme an Fruchtaromen im Jahrgang 2007 nicht reproduziert werden konnte (Abbildung 5.24; linke Seite). Gleichzeitig stand den im Jahrgang 2006 beobachteten Abnahmen in den Attributen *Sojasoße*, *Grüne Paprika* und *Grüner Spargel* eine bei 2007er Spätburgundern ermittelte Zunahme des sensorischen Deskriptors *Sojasoße* gegenüber. Im Unterschied zu den 2006er Weinen, bei denen sich eine Dosagesteigerung zum größten Teil Effekt verstärkend auswirkte, blieben 2007er Spätburgunder infolge einer Steigerung der Sauerstoffzufuhr von 20 auf 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat weitgehend unbeeinflusst. Lediglich das Attribut *Himbeere* wurde bei einer Dosagesteigerung auf 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mit reduzierter Intensität gegenüber der Kontrolle wahrgenommen (Abbildung 5.24; linke Seite). Im Unterschied zur Makrooxygenierung konnte die Zunahme an Fruchtaromen infolge einer Mikrooxygenierung von 2006er Spätburgundern nicht ermittelt werden (Abbildung 5.24; rechte Seite). Neben den beobachteten Abnahmen in den Attributen *Sojasoße*, *Grüne Paprika* und *Grüner Spargel* führte die Mikrooxygenierung von 2006er Spätburgundern vor allem zu einer deutlichen Intensitätszunahme im Attribut *Getrocknete Pflaume*, was auf starke Oxidationserscheinungen hindeutete. Die Tatsache, dass eine Steigerung der Sauerstoffdosage von 1 auf 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat keine weitere Intensitätszunahme in diesem Attribut bewirkte, deutet an, dass bereits durch die niedrige Sauerstoffdosage eine maximale Oxidation der Weine stattfand. Der Jahrgangvergleich über die mikrooxygenierten Spätburgunder zeigte, dass die im Jahrgang 2006 beobachteten Veränderungen im Jahrgang 2007 nicht eintraten. Wie bei der Makrooxygenierung konnte eine Sauerstoff-induzierte Intensitätsabnahme nur im Attribut *Himbeere* festgestellt werden, die sich jedoch infolge beider Sauerstoffdosagen einstellte. Mit Ausnahme dieses Attributs konnte kein Einfluss der Mikrooxygenierung auf die Aromaeigenschaften von 2007er Spätburgundern festgestellt werden (Abbildung 5.24; rechte Seite).

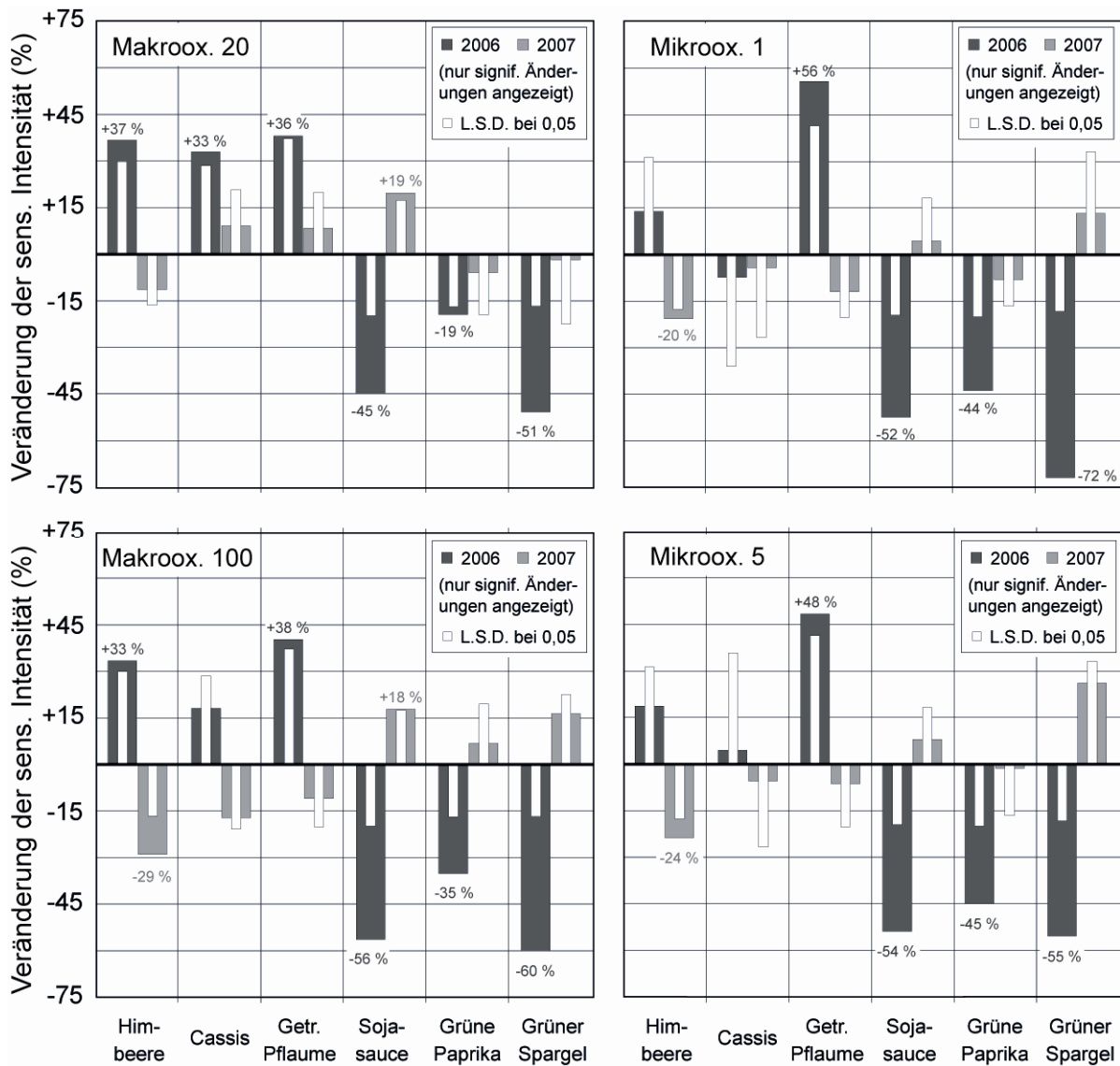


Abbildung 5.24: Einflüsse der Makrooxygenierung mit einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 20 (links oben) und 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat (links unten) sowie der Mikrooxygenierung mit einer Sauerstoffzufuhr in Höhe von 1 (rechts oben) und 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat (rechts unten) auf olfaktorische Attribute von 2006er und 2007er Spätburgunder Weinen.

#### 5.2.3.4 Fazit

Bei allen Rebsorten konnten die Effekte des Sauerstoffs in Abhängigkeit des Anwendungszeitpunktes der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr anhand der sensorischen Profile eindeutig differenziert werden. Im Unterschied zu den Spätburgundern und zu den Cabernet Sauvignon Weinen war bei den untersuchten Dornfeldern der sensorische Einfluss der Makrooxygenierung stärker ausgeprägt als der der Mikrooxygenierung. Andersherum zeichnete sich bei den

Spätburgundern eine deutlichere Einflussnahme des Sauerstoffs infolge einer Mikrooxygenierung ab. Unabhängig vom Anwendungszeitpunkt der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr erfuhren Cabernet Sauvignon Weine quantitativ vergleichbare sensorische Veränderungen. Diese rebsortenspezifischen Unterschiede untermauern die im Kapitel 5.2.2.4 geschilderte These zur Rebsortenabhängigkeit und werden in Kapitel 5.3.4.2 auf Basis Phenolchemischer Daten näher erläutert.

Neben den quantitativen Unterschieden wurden bei den untersuchten Rebsorten zum Teil sehr unterschiedliche Tendenzen infolge der Makro- und Mikrooxygenierung festgestellt, woraus folgt, dass die Variation des Anwendungszeitpunktes der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr zu grundlegend unterschiedlichen qualitativen Veränderungen führen kann. Hauptsächlich auf Basis der Farbergebnisse und den als positiv zu bewertenden Rückgang der Adstringenz wäre bei den Spätburgundern die Makrooxygenierung die Methode der Wahl. Im Gegensatz dazu konnte aufgrund von Jahrgangsunterschieden hinsichtlich des Anwendungszeitpunktes keine Empfehlung für Cabernet Sauvignon gegeben werden. Für die Dornfelder bot sich aufgrund der abnehmenden Fruchtaromatik weder die Mikro- noch die Makrooxygenierung an.

Wegen des starken Jahrgangseinflusses wurde eine detaillierte Gegenüberstellung der Makro- und Mikrooxygenierungsregime bei der Rebsorte Spätburgunder vorgenommen, die zeigte, dass der sensorische Eindruck der *Grünen Tannine* unabhängig vom Anwendungszeitpunkt der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr eine Intensitätsabnahme erfuhr. Ebenfalls konnte im Jahrgang 2006 grundsätzlich ein weicheres Mundgefühl durch eine Sauerstoffzugabe erreicht werden, wobei mit diesem ein enormer Verlust der Farbintensität und die Bildung eines braunen Farbtons einhergingen. Infolge beider Versuchsregime wurde im Jahrgang 2007 eine Farbvertiefung erzielt, die eine tendenzielle Zunahme der *Trockenen Tannine* nach sich zog, wenn der Sauerstoff nach dem BSA in Form einer Mikrooxygenierung appliziert wurde. Dementsprechend sollte bei dieser Rebsorte die Makrooxygenierung eingesetzt werden, um die Farbintensität der Weine zu fördern.

Das Ausbleiben des farbintensivierenden Effekts infolge der Dosagesteigerung von 20 auf 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat deutet an, dass auch bei der Makrooxygenierung die Sauerstoffdosage in Abhängigkeit des Jahrgangs angepasst werden muss. Weiterhin zeigte die bei einer Dosage von 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat beobachtete Intensitätsabnahme im Attribut *Trockene Tannine*, dass eine Farbvertiefung bei gleichzeitiger Entstehung einer weichen Tannizität bei dieser Rebsor-

te nicht möglich war. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die zu einer Farbvertiefung beitragenden Verbindungen einen harten/trockenen trigeminalen Reiz auslösen. Umgekehrt könnten Sauerstoff-induzierte Polyphenolpolymere, die zu einem weichen Mundgefühl beitragen, für die Braunfärbung der Weine verantwortlich sein (siehe Kapitel 5.3.4.3).

Für die untersuchten Rebsorten waren die Sauerstoff-induzierten Veränderungen in Abhängigkeit der Einflussfaktoren Jahrgang, Anwendungszeitpunkt der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr und Sauerstoffdosage sehr unterschiedlich. Um diese Einflussfaktoren quantifizieren zu können, wurde ungeachtet der Qualität der Veränderungen (positive oder negative Abweichung von der Kontrolle) die Gesamtsumme der Sauerstoff-induzierten Veränderungen über alle sensorischen Attribute in Abhängigkeit der variierten Größe ermittelt. Dabei wurde ähnlich wie bei einer mehrfaktoriellen Varianzanalyse der zu untersuchende Einflussfaktor als isoliert und die jeweils anderen beiden Einflussfaktoren als kovariat betrachtet. Nach der Summenbildung wurden die variierten Größen des untersuchten Einflussfaktors miteinander verglichen (Bildung der Differenzwerte). Die daraufhin durchgeführte Klassifizierung führte zu einer Empfindlichkeitsmatrix, anhand der in Abhängigkeit der Rebsorte eine quantitative Einschätzung der Einflussfaktoren erfolgen kann (Tabelle 5.20).

*Tabelle 5.20: Quantitativer Einfluss verschiedener Faktoren bei der Mikrooxygenierung in Abhängigkeit unterschiedlicher Rebsorten.*

Einflussfaktor	Dornfelder	Spätburgunder	Cabernet Sauvignon	Gewichtung Einflussfaktor <sup>a</sup>
Jahrgang	mittel	sehr stark	stark	<i>stark</i>
Sauerstoffdosage	mittel	stark	mittel	<i>mittel - stark</i>
Anwendungszeitpunkt	schwach	mittel	mittel	<i>schwach - mittel</i>
<i>Gewichtung Rebsorte<sup>a</sup></i>	<i>schwach - mittel</i>	<i>stark</i>	<i>mittel - stark</i>	

<sup>a</sup>Die Gewichtung der Einflussfaktoren und der Rebsorten erfolgte anhand der Bildung des Durchschnitts über die vergebenen Ränge.

## 5.2.4 Einfluss der Mikrooxygenierung bei maischeerhitzten Weinen

Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse zeigen den sensorischen Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf die maischeerhitzten Weine der Rebsorten Spätburgunder und Lemberger des Jahrgangs 2007 (siehe Kapitel 3.1, 3.4.1 und 3.4.2). In den folgenden Kapiteln 5.2.4.1 und 5.2.4.2 werden die Resultate der Deskriptiven Profilanalyse abgebildet, wobei jeweils eine mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierte Variante einer mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygenierten Variante gegenübergestellt ist. Beide mit Sauerstoff behandelten Varianten werden in den abgebildeten Profilen mit einer unbehandelten Kontrollvariante verglichen. In Kapitel 5.2.4.3 werden die Ergebnisse der Deskriptiven Analysen der maischeerhitzten 2007er Spätburgunder denen der maischevergorenen Spätburgunder Weine des Jahrgangs 2007 gegenübergestellt.

### 5.2.4.1 Spätburgunder

Die Sauerstoffzufuhr bei maischeerhitzten Spätburgunder Weinen führte in sechs der 19 untersuchten Deskriptoren zu signifikanten Veränderungen (Tabelle 5.21). Dazu zählten mit hohen F-Werten die Eigenschaften *Farbintensität* und *Farbton*, sowie mit etwas geringeren F-Werten die Aromattribute *Cassis*, *Getrocknete Pflaume* und *Karamell*. Darüber hinaus deuteten die hohen F-Werte der Aromattribute *Sauerkirsche* und *Grüner Spargel* auf Veränderungen infolge der Sauerstoffzufuhr hin. Als einziger trigeminaler Deskriptor zeigte das Merkmal *Mundgefühl* nach der Sauerstoffbehandlung signifikante Veränderungen. Obgleich mit Hilfe dieser Ergebnisse der Einfluss des Sauerstoffs im Allgemeinen aufgezeigt werden kann, ist die Betrachtung der Profile unerlässlich, um zwischen den Einflüssen der Makro- und Mikrooxygenierung differenzieren zu können. Dementsprechend sind in Abbildung 5.25 die optischen, geschmacklichen und trigeminalen Merkmale (linkes Bild) sowie die olfaktorischen Attribute (rechtes Bild) makro- und mikrooxygenierter 2007er Spätburgunder Weine dargestellt. Hieraus wird deutlich, dass die Weine infolge einer Mikrooxygenierung sowohl eine *Farbvertiefung* als auch eine Rot-/Violettverschiebung des *Farbtons* erfuhren. Im Gegensatz dazu zeigten die makrooxygenierten Varianten dieser Rebsorte *Farbverluste* und *Braunfärbungen*. Das *Mundgefühl* der Weine wurde infolge der Sauerstoffzufuhr weicher beurteilt, wobei der Anwendungszeitpunkt keine Rolle spielte. Hinsichtlich der Aroma-

Tabelle 5.21: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikro- und makrooxygenerierter maischeerhitzter 2007er Spätburgunder Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	18,29 ***	Sauer	1,51
Farbton	11,48 ***	Fruchtig	0,25
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	0,16	Würzig	1,55
Sauerkirsche	2,70	Bitter	1,76
Cassis	4,67 *	Körper	2,43
Getr. Pflaume	8,01 **	Mundgefühl	4,28 *
Karamell	7,02 **	Adstringenz	1,05
Sojasoße	0,53	Grüne Tannine	0,08
Grüne Paprika	1,77	Trockene Tannine	1,30
Grüner Spargel	2,49		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

attribute bewirkte die späte Sauerstoffdosage in Form einer Mikrooxygenierung zunehmende Intensitäten der Merkmale *Cassis*, *Getrocknete Pflaume*, *Karamell* und *Grüner Spargel*. In deutlichem Kontrast dazu zeigten die makrooxygenierten Spätburgunder Weine ausnahmslos Intensitätsabnahmen bei den Fruchtaromen. Der Aromaeindruck *Grüner Spargel* erfuhr infolge der Makrooxygenierung eine Intensitätszunahme (Abbildung 5.25).

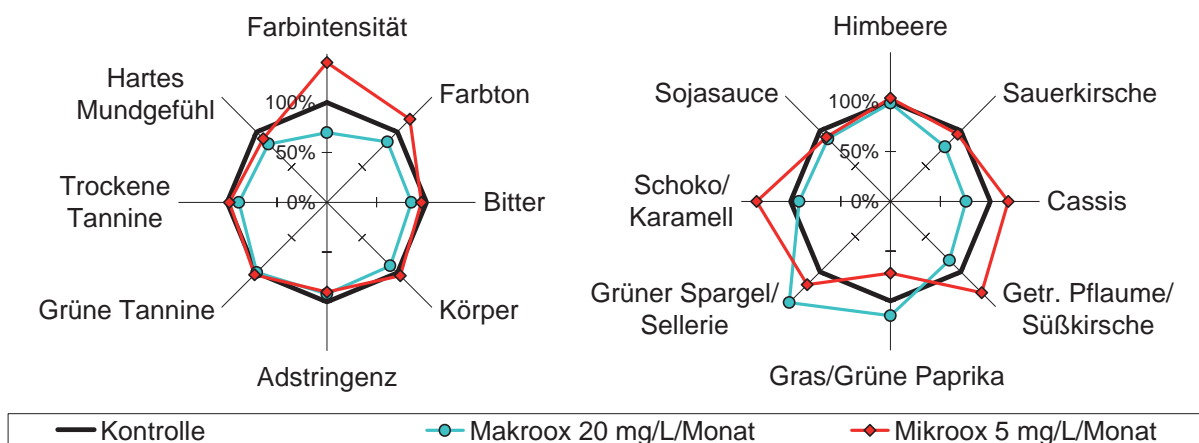


Abbildung 5.25: Einfluss der Makro- bzw. Mikrooxygenierung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale (linkes Bild) sowie auf olfaktorische Attribute (rechtes Bild) maischeerhitzter 2007er Spätburgunder Weine.



Um die qualitativen Einflüsse der Makro- und Mikrooxygenierung darstellen zu können, wurde parallel zur Deskriptiven Profilanalyse ein Präferenztest mit professionellen Verkostern durchgeführt. Hierbei wurde die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierte Variante einer mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygenierten Variante sowie einer Kontrolle gegenübergestellt. Die in Abbildung 5.26 dargestellten Ergebnisse des Präferenztests zeigen, dass die Mikrooxygenierung zu qualitativ besseren Weinen führte als die Makrooxygenierung. Letztere wurden gegenüber der unbehandelten Kontrolle deutlich schlechter bewertet.

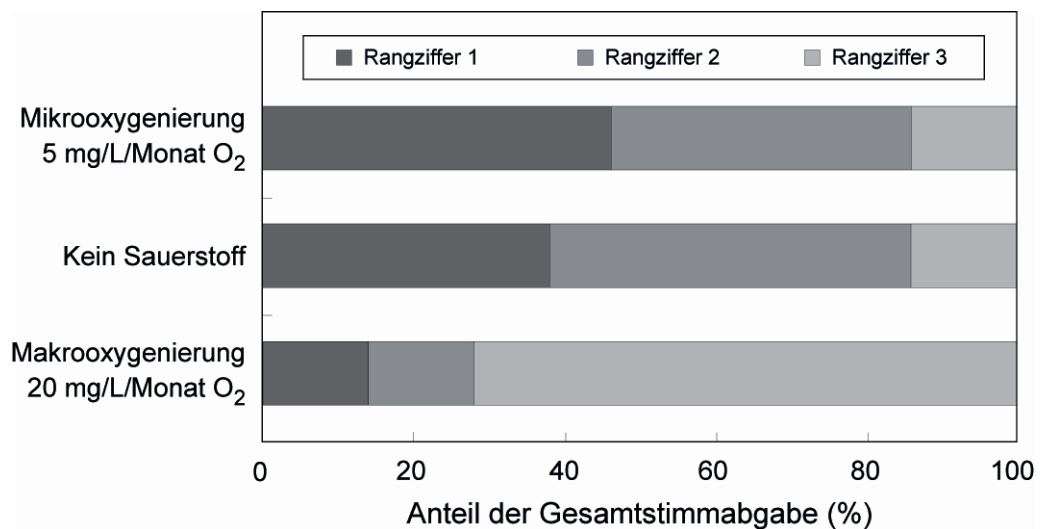


Abbildung 5.26: Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung auf die Präferenz von maischeerhitzten Spätburgundern des Jahrgangs 2007; der Präferenztest wurde mit vierzehn professionellen Prüfern am 03.04.2008 in der Winzergenossenschaft GWF in Kitzingen durchgeführt.

#### 5.2.4.2 Lemberger

Im Unterschied zum Einfluss des Sauerstoffs auf die sensorischen Eigenschaften von maischeerhitzten Spätburgunder Weinen zeigten sich die untersuchten Lemberger Weine in lediglich vier von 19 sensorischen Deskriptoren signifikant verändert (Tabelle 5.22). Zunächst wird deutlich, dass sowohl die *Farbe* der Weine als auch das *Mundgefühl* bei den maischeerhitzten Weinen dieser Rebsorte infolge des Sauerstoffeintrags nicht signifikant beeinflusst wurden. Ähnlich wie bei den Spätburgunder Weinen zeigten sich hingegen die Attribute *Getrocknete Pflaume* und *Karamell* signifikant verändert. Darüber hinaus führte die Sauerstoffzufuhr bei maischeerhitzten Lemberger Weinen zu signifikanten Unterschieden der Attribute *Grüne Paprika* und *Körper*. Der hohe F-Werte des Aromaattributs *Grüner Spargel* deutete ferner auf Veränderungen infolge der Sauerstoffzufuhr hin.

Tabelle 5.22: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikro- bzw. makrooxygenierter maischeerhitzter 2007er Lemberger Weine.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	1,65	Sauer	0,09
Farbton	2,02	Fruchtig	0,01
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	0,44	Würzig	1,73
Sauerkirsche	1,03	Bitter	0,23
Cassis	0,14	Körper	3,33 *
Getr. Pflaume	6,09 **	Mundgefühl	0,58
Karamell	3,98 *	Adstringenz	0,17
Sojasoße	1,08	Grüne Tannine	0,40
Grüne Paprika	3,43 *	Trockene Tannine	0,50
Grüner Spargel	2,15		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ .

Auch anhand von Abbildung 5.27 wird deutlich, dass sich der Einfluss der Mikrooxygenierung auf die sensorischen Eigenschaften von maischeerhitzten Lemberger Weinen deutlich geringer auswirkte als bei den maischeerhitzten Spätburgunder Weinen. Hinsichtlich der im linken Profil dargestellten Attribute erfuhr das Merkmal *Körper* eine Intensitätszunahme infolge der Mikrooxygenierung der Weine. Alle anderen optischen, geschmacklichen und trigeminalen Eigenschaften blieben vom Sauerstoff weitestgehend unbeeinflusst. Obgleich sich die Fruchtaromen *Himbeere*, *Sauerkirsche* und *Cassis* nicht signifikant beeinflusst zeigten, nahm ihre Intensität tendenziell infolge einer Mikrooxygenierung zu. Auch die signifikant veränderten Attribute *Getrocknete Pflaume* und *Karamell* zeigten ausschließlich nach der Anwendung einer Mikrooxygenierung eine Intensitätszunahme und blieben infolge einer Makrooxygenierung unbeeinflusst. Im Kontrast dazu erfuhren die Lemberger Weine nur im Zuge der Makrooxygenierung zunehmende Intensitäten der Aromamerkmale *Grüne Paprika* und *Grüner Spargel*.

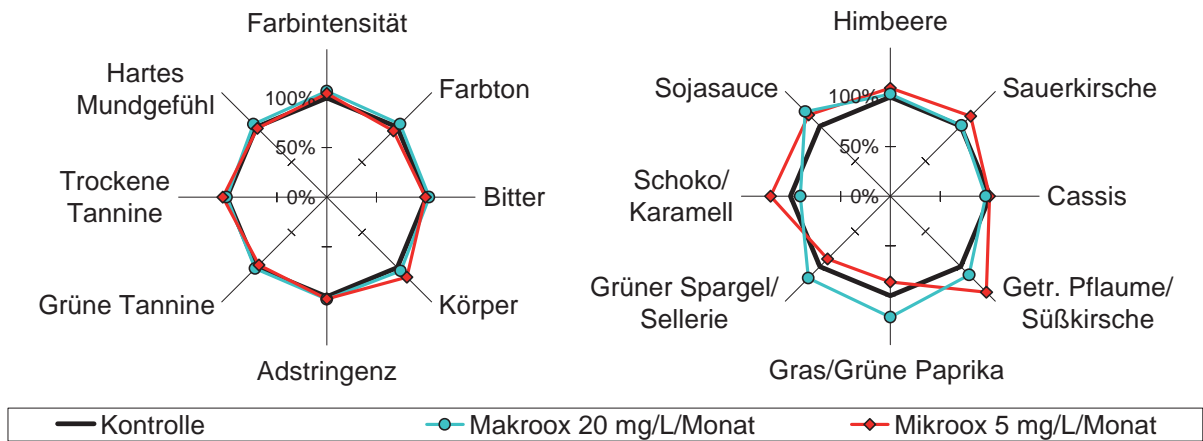


Abbildung 5.27: Einfluss der Makro- bzw. Mikrooxygenierung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale (linkes Bild) sowie auf olfaktorische Attribute (rechtes Bild) maischeerhitzter 2007er Lemberger Weine.

5.2.4.3 Maischeerhitzte und maischevergorene Spätburgunder im Vergleich

Um den Vergleich über die zwei oenologischen Varianten vorzunehmen, sind in Abbildung 5.28 zunächst die Gärkurven der maischeerhitzten und maischevergorenen Spätburgunder gezeigt. Es wird deutlich, dass aufgrund der unterschiedlichen Temperaturbedingungen und Gärgeschwindigkeiten kein uneingeschränkter Vergleich der beiden Weine stattfinden kann.

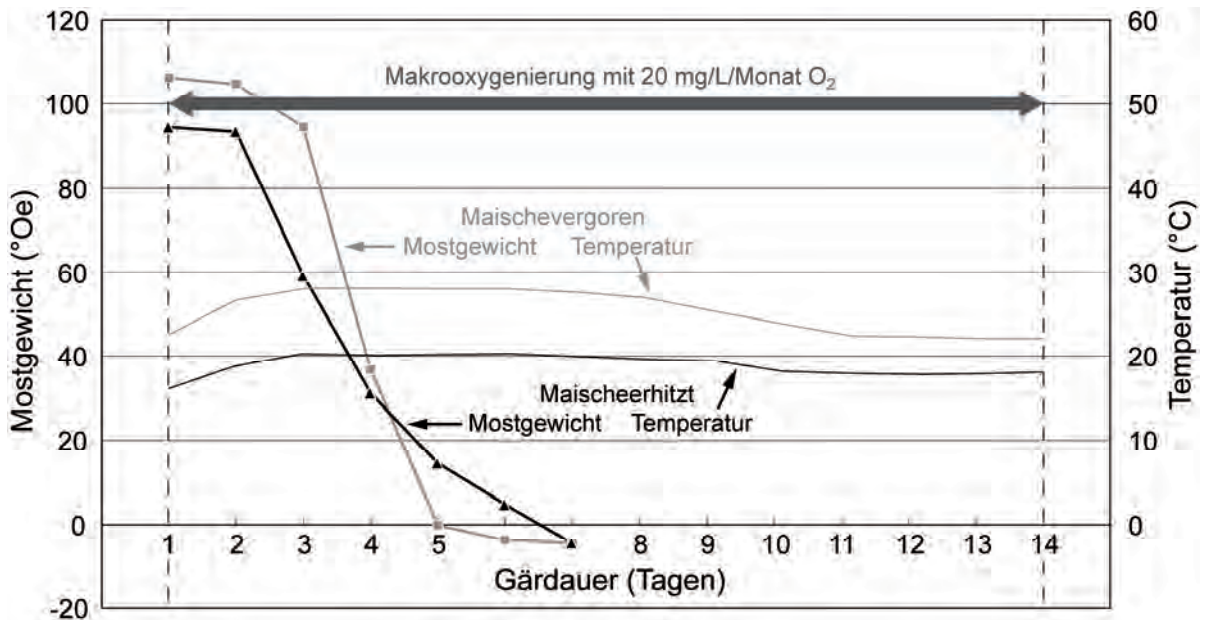


Abbildung 5.28: Temperaturverlauf und Abnahme des Mostgewichts während der Gärung von maischeerhitzten und maischevergorenen 2007er Spätburgundern.

Neben diesen verfahrenstechnischen Unterschieden, die während der alkoholischen Gärung und der zeitgleich stattfindenden Makrooxygenierung eine Rolle spielten, sind vor allem die unterschiedliche Zusammensetzung des Traubenmaterials (siehe Kapitel 3.1), die Maischeerhitzung selbst (siehe Kapitel 3.2.1.2) und die Mostgärung (siehe Kapitel 3.2.2.2) als Faktoren der Varianz zwischen den Weinen zu betrachten.

Trotz der unbekanntenen Einflussgrößen werden im Folgenden die Einflüsse der Makro- und Mikrooxygenierung auf die sensorischen Eigenschaften von maischeerhitzten und maischevergorenen Spätburgunder Weinen gezeigt (Abbildung 5.29). Hierzu sind die makro- und mikrooxygenierten Varianten der maischeerhitzten und maischevergorenen Spätburgunder (Faktorwerte; rechtes Bild) sowie die korrespondierenden sensorischen Merkmale (Faktorladungen; linkes Bild) auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 76 % der Gesamtvarianz modellierten. Zunächst wird deutlich, dass die maischeerhitzten Spätburgunder Weine anhand der sensorischen Attribute, die durch die Hauptkomponente 1 (Variabilität = 54 %) erklärt werden, von den maischevergorenen Spätburgundern deutlich diskriminiert werden konnten. Insbesondere die Attribute *Himbeere* (+), *Fruchtig* (+), *Mundgefühl* (-), *Grüne Tannine* (-) und *Trockene Tannine* (-) zeigten sich dafür verantwortlich. Dessen ungeachtet fällt auf, dass der Sauerstoffeinfluss am größten infolge einer Makrooxygenierung von

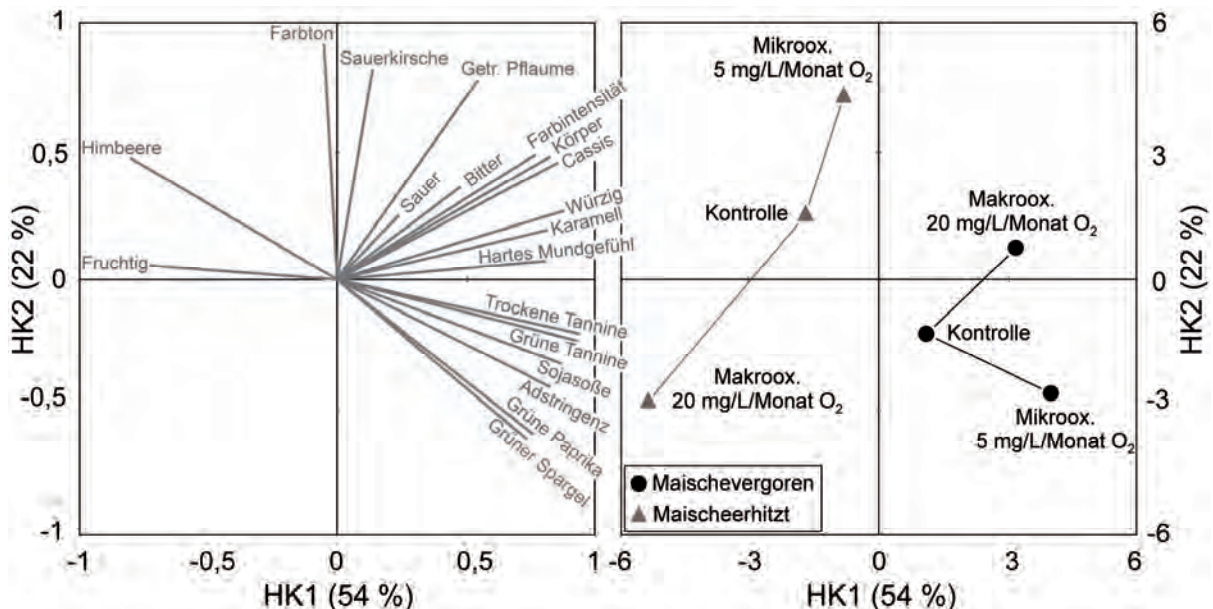


Abbildung 5.29: Projektion sensorischer Merkmale (linkes Bild: Faktorladungen) sowie mittels Maischegärung bzw. Maischeerhitzung hergestellter makro- und mikrooxygenierter 2007er Spätburgunder Weine (rechtes Bild: Faktorwerte) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

maischeerhitzten Spätburgunder Weinen war. Mit Ausnahme der Aromaeigenschaften *Grüne Paprika* und *Grüner Spargel* wurden diese Weine infolge einer frühen Sauerstoffzufuhr von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat als weniger aromatisch und farbschwächer wahrgenommen. Die gleiche Anwendung der Makrooxygenierung führte bei den maischevergorenen Spätburgunder Weinen im Kontrast dazu zu einer *Farbvertiefung*, einem vollmundigerem *Körper* und zunehmenden Intensitäten der Attribute *Cassis* und *Karamell*. In vergleichbarer Ausprägung erfuhren diese Veränderungen wiederum maischeerhitzte Spätburgunder Weine infolge einer Mikrooxygenierung mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat, wobei sich diese zusätzlich durch ein *weicheres* Mundgefühl auszeichneten. Die maischevergorenen Spätburgunder zeigten bei gleicher Sauerstoffdosierung während einer Mikrooxygenierung dagegen lediglich eine intensivere *Farbe*, eine Intensitätszunahme des Merkmals *Grüner Spargel* sowie abnehmende Intensitäten der Fruchtaromen *Himbeere* und *Sauerkirsche*.

#### 5.2.4.4 Fazit

Sowohl der *Farbton* als auch die *Farbintensität* zeigten sich infolge der Sauerstoffzufuhr bei maischeerhitzten Spätburgundern deutlich beeinflusst. Nur die Anwendung der Mikrooxygenierung führte jedoch zu einer gewinnbringenden Veränderung der Farbeigenschaften. Die Makrooxygenierung bewirkte im Gegensatz dazu unerwünschte Verluste in der Fruchtaromatik sowie die Bildung von braunen Pigmenten. Da bei den maischeerhitzten Weinen sämtliche farblosen und farbigen Polyphenole während des Erhitzungsprozesses extrahiert werden, sind die Ausgangsbedingungen der Makrooxygenierung bei maischeerhitzten Weinen vergleichbar mit denen der Mikrooxygenierung von maischevergorenen Weinen. Da für die klassische Mikrooxygenierung Temperaturen um 15 °C empfohlen werden (Parish et al. 2000), könnten die Temperaturen von 18 bis 20 °C zu hoch gewesen sein, so dass die Sauerstoff-induzierten Bräunungsreaktionen deutlich schneller abliefen (Li et al. 2008). Wie in Kapitel 5.3.4 erläutert, würden diese Verbindungen letztlich die erwünschten Rottöne im Wein maskieren und gleichzeitig zu einem weicheren Mundgefühl beitragen. Basierend auf diesen Erkenntnissen kann im Gegensatz zu maischevergorenen Rotweinen generell von einer Makrooxygenierung während der Vergärung maischeerhitzter Rotmoste abgeraten werden.

Im Unterschied zu den Spätburgundern blieben die Farbeigenschaften von maischeerhitzten Lemberger Weinen nach einer Sauerstoffbehandlung größtenteils unverändert. Auch das bei Spätburgunder Weinen beobachtete weichere Mundgefühl, das sich sowohl infolge der

Makro- als auch der Mikrooxygenierung einstellte, konnte bei Sauerstoff-behandelten Lembergern nicht festgestellt werden. Die Ursache hierfür ist vermutlich ähnlich wie bei den Dornfeldern in der Phenolstruktur der Weine zu suchen, deren rebsortenspezifische Ausprägung im Kapiteln 5.3 näher erläutert wird.

Ogleich sich die Aromaeigenschaften deutlich stärker infolge der Sauerstoffzufuhr bei maischeerhitzten Spätburgunder Weinen veränderten, waren die Sauerstoff-induzierten Effekte bei den maischeerhitzten Spätburgundern und Lembergern miteinander vergleichbar. Dessen ungeachtet zeigte sich bei beiden Rebsorten der Einfluss der frühen Sauerstoffdosage entgegengesetzt zu der einer späten Behandlung. Im Unterschied zur Makrooxygenierung war demnach eine Mikrooxygenierung der maischeerhitzten Rebsorten nicht nur für die Farbe der Weine zuträglich, sondern führte auch zu fruchtaromatischeren Weinen mit einem weicheren Mundgefühl. Basierend auf der Erkenntnis, dass die Mikrooxygenierung die Fruchtaromatik der maischeerhitzten Spätburgunder förderte, können diese Weine deutlich von den maischevergoenen Spätburgundern abgegrenzt werden, bei denen tendenziell die Makrooxygenierung fruchtigere Weine (im Jahrgang 2006) bzw. Weine mit erhöhter Farbintensität (im Jahrgang 2007) hervorbrachte (siehe Kapitel 5.2.3.1). Im Unterschied zu sämtlichen maischevergoenen Rebsorten und Versuchsregimen konnte infolge der Mikrooxygenierung von maischeerhitzten Spätburgundern eine Farbintensivierung bei gleichzeitiger Entstehung eines weichen Mundgefühls beobachtet werden.

### 5.2.5 Vergleich zwischen Mikrooxygenierung, Barriquefasslagerung und Ausbau im HDPE-Reifetank

Die nachfolgenden Ergebnisse stellen den sensorischen Einfluss der Mikrooxygenierung auf die maischeerhitzten Weine des Jahrgangs 2007 im Vergleich zum Ausbau in Barriquefässern und HDPE-Reifetanks dar. Hierfür werden die mittels der Deskriptiven Analyse ermittelten Resultate von mikrooxygenierten und Barriquefass-gelagerten Weinen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollvarianten anhand von Profilen dargestellt (Kapitel 5.2.5.1 und 5.2.5.2). Ferner wird am Beispiel der Spätburgunder Weine der Einfluss der Mikrooxygenierung den Veränderungen gegenübergestellt, die sich infolge des Ausbaus in HDPE-Reifetanks ergaben (Kapitel 5.2.5.3).

## 5.2.5.1 Spätburgunder im Barriquefass

Im Vergleich zu den reduktiv gelagerten Weinen zeigten die mikrooxygenierten bzw. die Barriquefass-gelagerten Varianten in drei der 19 untersuchten Deskriptoren signifikante Veränderungen (Tabelle 5.23). Dazu zählten die hoch und höchst signifikant beeinflussten Eigenschaften *Farbton* und *Farbintensität*, sowie das signifikant veränderte Attribut *Karamell*. Darüber hinaus deuteten die hohen F-Werte der Aromaeindrücke *Getrocknete Pflaume* und *Grüne Paprika* sowie des trigeminalen Merkmals *Grüne Tannine* auf Veränderungen infolge der Sauerstoffzufuhr hin. Um einen unmittelbaren Vergleich zwischen mikrooxygenierten und Barriquefass-gelagerten Weinen herzustellen, sind in Abbildung 5.30 die optischen, geschmacklichen und trigeminalen Merkmale (linkes Bild) sowie die olfaktorischen Attribute (rechtes Bild) mikrooxygenierter und Barriquefass-gelagerter 2007er Spätburgunder Weine dargestellt. Hieraus wird deutlich, dass die Weine infolge der Mikrooxygenierung sowohl qualitativ als auch quantitativ ähnliche Veränderungen der sensorischen Eigenschaften erfuhren wie im Zuge des Ausbaus in Barriquefässern. Ungeachtet der starken Ähnlichkeiten führte

Tabelle 5.23: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter und Barriquefass-gelagerter Spätburgunder Weine des Jahrgangs 2007.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	14,03 ***	Sauer	1,71
Farbton	6,05 **	Fruchtig	0,74
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	1,26
Himbeere	0,08	Bitter	0,51
Sauerkirsche	0,18	<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	1,30	Körper	0,49
Getr. Pflaume	2,66	Mundgefühl	1,57
Karamell	4,40 *	Adstringenz	1,78
Sojasoße	0,30	Grüne Tannine	2,10
Grüne Paprika	2,46	Trockene Tannine	0,59
Grüner Spargel	0,60		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

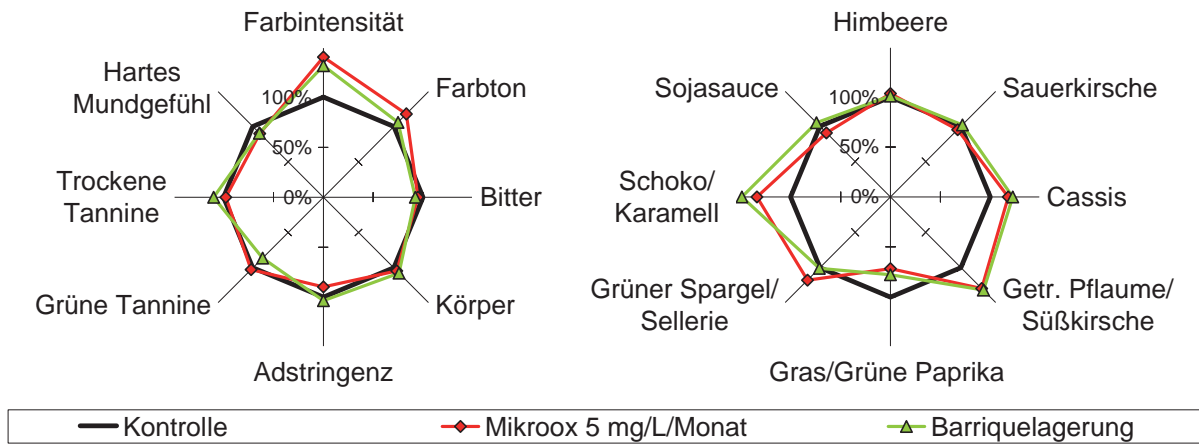


Abbildung 5.30: Im Vergleich zur Mikrooxygenierung ermittelter Einfluss der Barriquefasslagerung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale (linkes Bild) sowie auf olfaktorische Attribute (rechtes Bild) von Spätburgunder Weinen des Jahrgangs 2007.

die Mikrooxygenierung im Vergleich zum Barriquefassausbau jedoch zu einer stärkeren Rot-/Violettverschiebung des *Farbtone*s sowie zu einer ausgeprägteren Wahrnehmung des Merkmals *Karamell*. Ferner konnte die Intensitätsabnahme der *Grünen Tannine* ausschließlich infolge der Barriquefasslagerung beobachtet werden, die jedoch mit einer tendenziell zunehmenden Intensität der *Trockenen Tannine* einherging (Abbildung 5.30).

#### 5.2.5.2 Lemberger im Barriquefass

Analog zu den im vorigen Kapitel 5.2.5.1 dargestellten Ergebnissen führte die Mikrooxygenierung bzw. der Ausbau von Lemberger Weinen in Barriquefässern in drei der 19 untersuchten sensorischen Attribute zu signifikanten Veränderungen (Tabelle 5.24). Im Detail zeigten sich die Merkmale *Farbintensität*, *Getrocknete Pflaume* und *Körper* signifikant beeinflusst. Des Weiteren deutete ein hoher F-Wert des Merkmals *Karamell* auf einen Unterschied zwischen den Versuchsweinen hin. Der im Vergleich zur Mikrooxygenierung ermittelte Einfluss der Barriquefasslagerung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale (linkes Bild) sowie auf olfaktorische Attribute (rechtes Bild) der Lemberger Weine ist in Abbildung 5.31 dargestellt. Analog zu den Spätburgunder Weinen zeigten die mikrooxygenierten Lemberger Weine ähnliche Veränderungen der olfaktorischen Attribute wie die Barriquefassgelagerten Varianten. Dessen ungeachtet konnte eine *Farbintensivierung* nur bei



Tabelle 5.24: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse mikrooxygenierter und Barriquefass-gelagerter Lemberger Weine des Jahrgangs 2007.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	5,45 **	Sauer	1,18
Farbton	1,11	Fruchtig	0,10
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	1,71	Würzig	1,71
Sauerkirsche	1,26	Bitter	0,02
Cassis	0,79	Körper	3,63 *
Getr. Pflaume	10,65 ***	Mundgefühl	0,45
Karamell	3,14	Adstringenz	2,29
Sojasoße	0,51	Grüne Tannine	0,15
Grüne Paprika	0,71	Trockene Tannine	1,10
Grüner Spargel	0,59		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ .

Den Barriquefass-gelagerten Varianten beobachtet werden. Obgleich die Lemberger Weine unabhängig von der Art des Sauerstoffeintrags eine vergleichbare Intensitätszunahme des Merkmals *Körper* erfuhren, zeigten ausschließlich die in den Barriquefässern gelagerten Weine zunehmende Intensitäten der trigeminalen Attribute *Adstringenz* und *Trockene Tannine*.

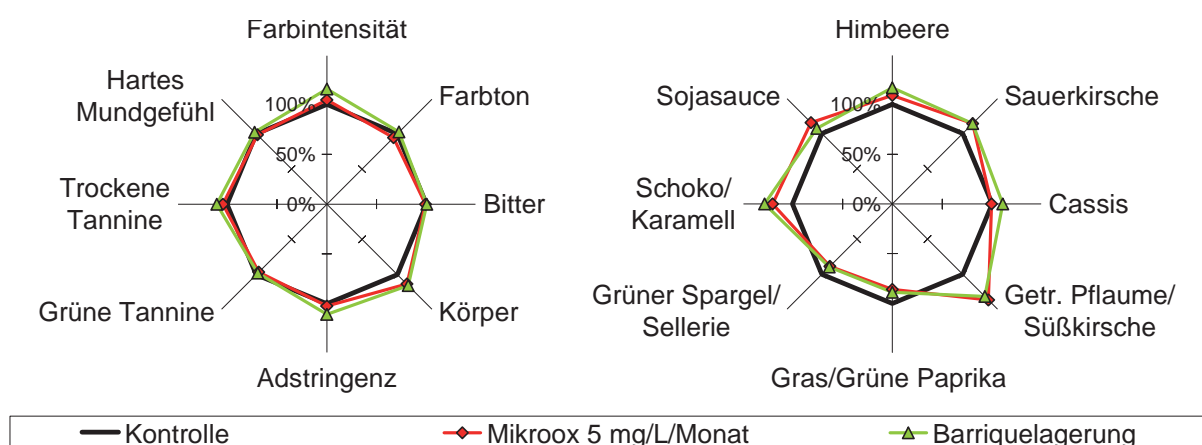


Abbildung 5.31: Im Vergleich zur Mikrooxygenierung ermittelter Einfluss der Barriquefässlagerung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale (linkes Bild) sowie auf olfaktorische Attribute (rechtes Bild) von Lemberger Weinen des Jahrgangs 2007.

## 5.2.5.3 Spätburgunder im HDPE-Reifetank

Im Unterschied zum Einfluss der Barriquefasslagerung führte die Mikrooxygenierung und/oder der Ausbau von Spätburgunder Weinen in HDPE-Reifetanks bei keinem der untersuchten Aromaattribute zu signifikanten Veränderungen (Tabelle 5.25). Dennoch deuteten die hohen F-Werte der Attribute *Himbeere*, *Cassis*, *Getrocknete Pflaume* und *Karamell* auf Unterschiede zwischen den Versuchsweinen hin. Unabhängig davon, ob die mikrooxygenierten und unbehandelten Spätburgunder Weine mit einem Ausbau in Barriquefässern oder einer Lagerung in HDPE-Reifetanks verglichen wurden, zeigten sich sowohl die *Farbintensität* als auch der *Farbton* signifikant verändert.

Tabelle 5.25: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse von mikrooxygenierten und in HDPE-Reifetanks gelagerten Spätburgunder Weinen des Jahrgangs 2007.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	12,84 ***	Sauer	2,35
Farbton	5,46 **	Fruchtig	0,75
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		Würzig	1,72
Himbeere	3,04	Bitter	0,23
Sauerkirsche	0,81	<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Cassis	2,73	Körper	0,28
Getr. Pflaume	3,23	Mundgefühl	2,14
Karamell	2,35	Adstringenz	1,10
Sojasoße	0,37	Grüne Tannine	0,04
Grüne Paprika	1,28	Trockene Tannine	0,51
Grüner Spargel	0,39		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

In nachfolgender Abbildung 5.32 ist der im Vergleich zur Mikrooxygenierung ermittelte Einfluss einer Lagerung in HDPE-Reifetanks auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale (linkes Bild) sowie auf die olfaktorischen Attribute (rechtes Bild) der Weine dargestellt. Insbesondere bei der Farbgebung wird deutlich, dass die maischeerhitzten 2007er Spätburgunder Weine infolge der Mikrooxygenierung ähnlich beeinflusst wurden wie durch den

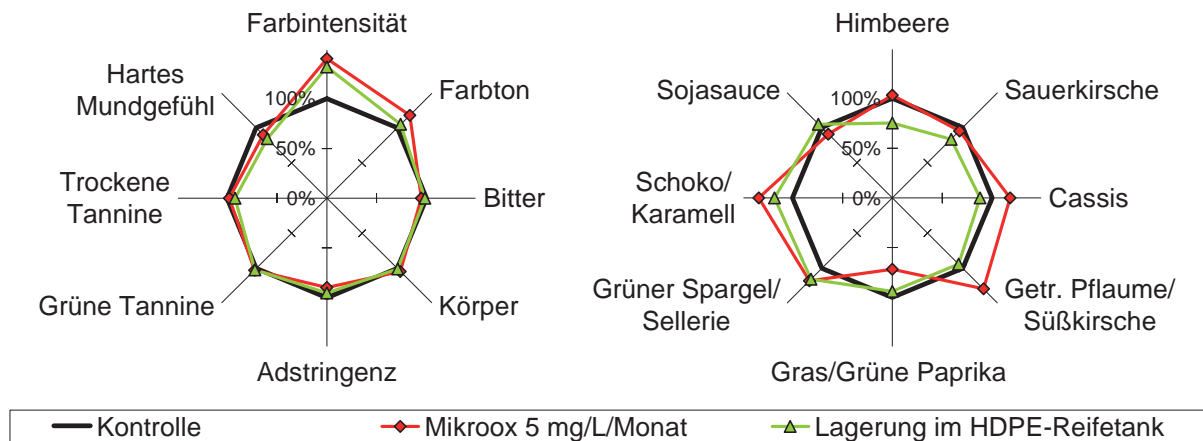


Abbildung 5.32: Im Vergleich zur Mikrooxygenierung ermittelter Einfluss der Lagerung von 2007er Spätburgunder Weinen in HDPE-Reifetanks auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale (linkes Bild) sowie auf olfaktorische Attribute (rechtes Bild).

Ausbau in HDPE-Reifetanks. Geringe Unterschiede zwischen dem aktiven Sauerstoffeintrag einer Mikrooxygenierung und der passiven Sauerstoffmigration durch die Polyethylentanks ergaben sich hinsichtlich des *Farbtons* sowie bei den Merkmalen *Mundgefühl* und *Adstringenz*. Im Kontrast dazu wurden in Abhängigkeit der Sauerstoffzufuhr zum Teil erhebliche Unterschiede bei den Aromattributen festgestellt. Demnach führte der Ausbau der Spätburgunder Weine in den Reifetanks im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollweinen zu deutlichen Intensitätsabnahmen der Fruchtaromen, wobei hauptsächlich das Merkmal *Himbeere* betroffen war. Im Gegensatz dazu konnten die infolge der Mikrooxygenierung ermittelten Intensitätszunahmen der Attribute *Cassis* und *Getrocknete Pflaume* bei den in den Reifetanks gelagerten Weinen nicht beobachtet werden (Abbildung 5.32).

#### 5.2.5.4 Fazit

Anhand der gezeigten Ergebnisse wird deutlich, dass der Ausbau in gebrauchten Barriquefässern (siehe Kapitel 3.2.4.2) unabhängig von der Rebsorte zu ähnlichen sensorischen Veränderungen führte wie die Mikrooxygenierung. Im speziellen erfuhren bei beiden Ausbauverfahren vor allem solche Attribute Intensitätszunahmen, die als Barrique-typisch bezeichnet werden können (*Farbintensität*, *Karamell* und *Getrocknete Pflaume*). Obgleich die Mikrooxygenierung in Kombination mit Eichenholzchips als alternatives Verfahren zur Holzfasslagerung beschrieben wird (Bowyer und McCord 2007) und zahlreiche Ergebnisse zu Mikrooxygenierungsversuchen in Kombination mit Holz existieren (Del Carmen Llaudy et al. 2006;

Du Toit et al. 2006a; Sartini et al. 2007; Ortega-Heras et al. 2008; Hernandez-Orte et al. 2009; Perez-Magarino et al. 2009; Rudnitskaya et al. 2009; Cano-Lopez et al. 2010; Del Alamo et al. 2010), gibt es keine veröffentlichten Untersuchungen, die einen unmittelbaren Vergleich zwischen der Barriquefasslagerung und der Mikrooxygenierung vornahmen. Du Toit et al. (2006b) und Del Carmen Llaudy et al. (2006) bezeichnen die Mikrooxygenierung als empfehlenswerte Maßnahme vor einer Barriquefasslagerung, da Verbindungen, die aus dem Holz stammen, in mikrooxygenierten Weine gut integriert werden und ein ausgewogenes Geschmacksbild fördern können. Im Unterschied dazu zeigen Ortega-Heras et al. (2008) und Hernandez-Orte et al. (2009), dass die im Vorfeld einer Barriquefasslagerung durchgeführte Mikrooxygenierung eher nachteilig war, da sich die Barrique-typischen Merkmale in mikrooxygenierten Weinen sensorisch nicht durchsetzen konnten oder aufgesetzt wirkten.

Im Unterschied zur Mikrooxygenierung, die einen aktiven oder infusiven Prozess des Sauerstoffeintrags beschreibt, zählen der Ausbau in Barriquefässern oder die Weinlagerung in HDPE-Reifetanks zu den passiven oder diffusiven Verfahren der Sauerstoffzufuhr (Flecknoe-Brown 2002). Die Menge an Sauerstoff, die im Rahmen eines diffusiven Vorgangs in Barriquefässer eindringt, wird in der Literatur auf Werte zwischen 1 und 4 mg O<sub>2</sub>/L/Monat geschätzt (Vivas 1997; Ribereau-Gayon et al. 2006b). Aufgrund der quantitativ gut vergleichbaren Veränderungen, die sich infolge der Mikrooxygenierung mit 5mg O<sub>2</sub>/L/Monat einstellten, kann vermutet werden, dass sich die Sauerstoffmenge, die in die im Rahmen dieser Studie eingesetzten Barriquefässer diffundierte, in einer ähnlichen Größenordnung bewegte.

Die Weine, die parallel zur Mikrooxygenierung und zur Barriquefasslagerung in Sauerstoffpermeablen HDPE-Reifetanks ausgebaut wurden, zeigten eine im Vergleich zu den anderen beiden Verfahren ähnliche Farbintensivierung. Obgleich der Hersteller dieser Tanks eine sensorische Beeinträchtigung der Weine durch das Polyethylen ausschließt (Flecknoe-Brown 2005), wurde die Aromatik dieser Weine grundlegend anders beurteilt als die der mikrooxygenierten oder Barriquefass-gelagerten Spätburgunder. Möglicherweise ist diese Erkenntnis darauf zurückzuführen, dass die Sauerstoffmenge, die in die im Rahmen dieser Studie eingesetzten 200 L HDPE-Reifetanks diffundierte, im Vergleich zur Mikrooxygenierung und zur Barriquefasslagerung deutlich geringer war. Wenngleich zu den 200 L HDPE-Reifetanks keine Informationen zu Sauerstoffdiffusionsraten verfügbar sind, bezifferte Flecknoe-Brown (2005) diese bei 5000 L HDPE-Reifetanks auf einen Wert von 0,4 mg O<sub>2</sub>/L/Monat.

### 5.2.6 Einfluss des SO<sub>2</sub>-Gehaltes bei der Mikrooxygenierung von Spätburgundern

Die nachfolgenden Ergebnisse stellen den sensorischen Einfluss der Mikrooxygenierung auf die maischevergorenen Spätburgunder des Jahrgangs 2007 dar, die vor Beginn der Mikrooxygenierung auf 30 mg/L freie SO<sub>2</sub> geschwefelt wurden (siehe Kapitel 3.4.3). Die mikrooxygenierten Weine werden hierfür in sensorischen Profilen einer unbehandelten (keine Sauerstoffzufuhr, kein SO<sub>2</sub>) und einer ungeschwefelten Variante (mikrooxygeniert, kein SO<sub>2</sub>) gegenübergestellt.

Im Vergleich mit reduktiv gelagerten, ungeschwefelten 2007er Spätburgunder Weinen zeigten die mikrooxygenierten Varianten dieser Rebsorte unabhängig ihres SO<sub>2</sub>-Status in lediglich zwei der 19 untersuchten Deskriptoren signifikante Veränderungen (Tabelle 5.26). Dazu zählten das hoch signifikant veränderte Attribut *Farbintensität* sowie die signifikant beeinflusste trigeminale Eigenschaft *Mundgefühl*. Ein hoher F-Wert des sensorischen Deskriptors *Getrocknete Pflaume* deutete zudem einen Sauerstoffeinfluss auf die geschwefelten und ungeschwefelten Spätburgunder Weine an. Neben der Varianzanalyse zeigt Abbildung 5.33 den Einfluss der Mikrooxygenierung auf die optischen, geschmacklichen und trigeminalen Merkmale (linkes Bild) sowie auf olfaktorische Attribute (rechtes Bild) geschwefelter und ungeschwefelter 2007er Spätburgunder Weine. Anhand der Ergebnisse der Deskriptiven Analyse wird deutlich, dass die infolge des Sauerstoffeintrags veränderten Attribute tendenziell stärker beeinflusst wurden, wenn die Weine im Vorfeld der Mikrooxygenierung geschwefelt wurden. Im Detail wurden durch die frühe Schwefelung der Weine stärkere *Farbverluste* sowie eine intensivere Zunahme des Merkmals *Mundgefühl* infolge der Mikrooxygenierung beobachtet. Das Attribut *Getrocknete Pflaume* nahm unabhängig von der Schwefelung im Zuge der Sauerstoffzufuhr ab.

Die von Tao et al. (2007) postulierte abschwächende Wirkung des Schwefels auf die Sauerstoff-induzierte Veränderung der Farbe konnte im Rahmen dieser Studie nicht bestätigt werden. Möglicherweise sind die weitgehend ausbleibenden Einflüsse des Schwefels darauf zurückzuführen, dass die für diese Untersuchungen eingesetzten Weine generell in nur sehr geringer Ausprägung auf den Sauerstoffeintrag reagierten und zudem Farbverluste infolge der

Tabelle 5.26: Mixed-model-Varianzanalyse über die Ergebnisse der Deskriptiven Analyse von geschwefelten und ungeschwefelten mikrooxygenierten 2007er Spätburgunder Weinen.

F-Werte und Signifikanzangaben <sup>a</sup>			
<i>Optische Deskriptoren</i>		<i>Gustatorische und retronasale Deskriptoren</i>	
Farbintensität	6,92 **	Sauer	1,31
Farbton	1,82	Fruchtig	0,26
<i>Olfaktorische Deskriptoren</i>		<i>Taktile Deskriptoren</i>	
Himbeere	0,39	Würzig	1,64
Sauerkirsche	1,07	Bitter	0,26
Cassis	0,35	Körper	1,02
Getr. Pflaume	2,35	Mundgefühl	4,95 *
Karamell	0,18	Adstringenz	0,38
Sojasoße	0,33	Grüne Tannine	0,36
Grüne Paprika	0,83	Trockene Tannine	0,19
Grüner Spargel	0,92		

<sup>a</sup> Signifikanzniveaus: \* p < 0,05; \*\* p < 0,01; \*\*\* p < 0,001.

kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr zeigten. Diese Hypothese wird durch die Erkenntnisse von Rentzsch (2008) unterstützt, der anhand von Versuchen mit Lemberger Weinen zeigte, dass die Sauerstoff-induzierte Abnahme der Anthocyane bei geschwefelten und ungeschwefelten Weinen weitgehend identisch war.

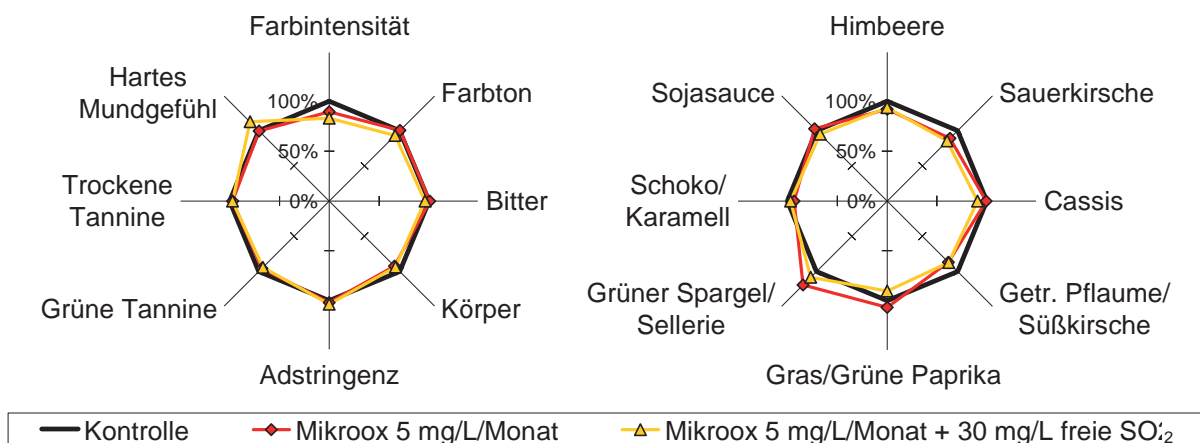


Abbildung 5.33: Einfluss der Mikrooxygenierung auf optische, geschmackliche und trigeminale Merkmale (linkes Bild) sowie auf olfaktorische Attribute (rechtes Bild) geschwefelter und ungeschwefelter 2007er Spätburgunder Weine.

## 5.3 Chemische Analytik

### 5.3.1 Prozessanalytik während der Makrooxygenierung

Um den unmittelbaren Einfluss der Makrooxygenierung auf den alkoholischen Fermentationsprozess darstellen zu können, wurden über die 20-tägige Versuchsdauer FTIR-Analysen und Zellzahlzählungen lebender Hefezellen durchgeführt. Aus den ermittelten Werten erfolgte dann die Differenzbildung zwischen den makrooxygenierten Varianten und den Kontrollweinen. Anschließend wurden anhand der Differenzwerte Hauptkomponentenanalysen durchgeführt, die in den nachfolgenden Kapiteln für die drei maischevergorenen Rebsorten des Jahrgangs 2007 dargestellt sind. Neben den Routineparametern erfolgte im Zuge der Makrooxygenierung die regelmäßige Bestimmung der Adstringenz Indizes und der Farbdichte, um die phenolische Extraktion und Entwicklung der Weine zu überwachen. Sowohl die Adstringenz Indizes als auch die Farbdichte der makrooxygenierten Varianten sind in den nachfolgenden Kapiteln relativ zu den unbehandelten Kontrollweinen dargestellt.

#### 5.3.1.1 Dornfelder

Die anhand von FTIR-Analysen und Zellzahlzählungen gewonnenen Ergebnisse sind für die makrooxygenierten Dornfelder in Abbildung 5.34 auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 74 % der Gesamtvarianz modellierten. Das linke Bild zeigt die FTIR-Parameter und Hefezellzahlen (Faktorladungen), die Weine sind als Faktorwerte im rechten Bild dargestellt. Anhand des Alkoholgehalts und der Hefezellzahl ( $R^2 = 0,9954$ ) kann die Linksverschiebung im Diagramm erklärt werden, die auf eine bei beiden Varianten beobachtete verstärkte Gäraktivität am zweiten und dritten Versuchstag hindeutete. Im Unterschied zur niedrigen Sauerstoffdosage führte eine Behandlung mit 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zu einer um einen Tag früher einsetzenden Gärung. Mit abklingender Hauptgärung (Tag 5) konnten die beiden Versuchsregime nicht mehr voneinander unterschieden werden. Im Vergleich zu den Kontrollweinen wurde bei den makrooxygenierten Dornfeldern kein Sauerstoff-induzierter Einfluss auf die flüchtige Säure festgestellt. Ebenfalls unbeeinflusst zeigten sich die Gesamtsäure sowie der pH-Wert.

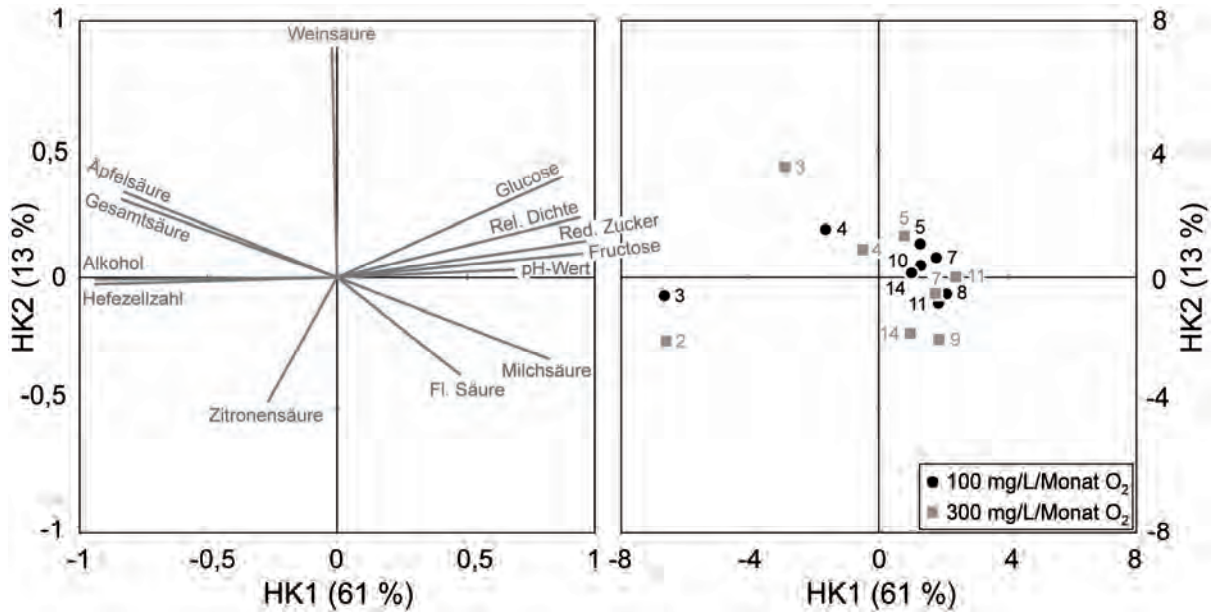


Abbildung 5.34: Einfluss der Makrooxygenierung auf den Gärverlauf von Dornfelder Weinen des Jahrgangs 2007 (die Zahlen im rechten Bild kennzeichnen die Versuchsdauer in Tagen); zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 (linkes Bild: Faktorladungen; rechtes Bild: Faktorwerte) wurden die Differenzwerte zu den Kontrollweinen herangezogen.

In folgender Abbildung 5.35 ist der Einfluss der beiden Sauerstoffdosagen in Höhe von 100 und 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf die Adstringenz Indizes von 2007er Dornfelder Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung dargestellt. Es wird deutlich, dass für die Adstringenz Indizes ab dem vierten Versuchstag signifikante Makrooxygenierungseinflüsse ermittelt werden konnten, wobei sich die mit 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Weine stets signifikant von den Kontrollen und den mit geringerer Sauerstoffdosage makrooxygenierten Varianten unterschieden. Obgleich im Verlauf der Makrooxygenierung bei beiden Versuchsvarianten Sauerstoffinduzierte Zunahmen der Adstringenz Indizes erkennbar waren, erfuhren die mit 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Weine spätestens ab dem vierten Versuchstag einen stärkeren Anstieg der Werte. Bei den mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierten Dornfeldern konnten am 10. sowie am 14. Versuchstag signifikante Unterschiede zu den Kontrollen sowie zu den mit hoher Sauerstoffdosage behandelten Varianten festgestellt werden. Die steigenden Adstringenz Indizes deuten an, dass die Extraktions- und/oder die Polymerisationsvorgänge von flavonoiden Verbindungen infolge der Sauerstoffzufuhr beschleunigt wurden. Aufgrund der statistischen Differenzierbarkeit der Versuchsvarianten konnte darüber hinaus eine starke Abhängigkeit der dosierten Sauerstoffmenge ermittelt werden.



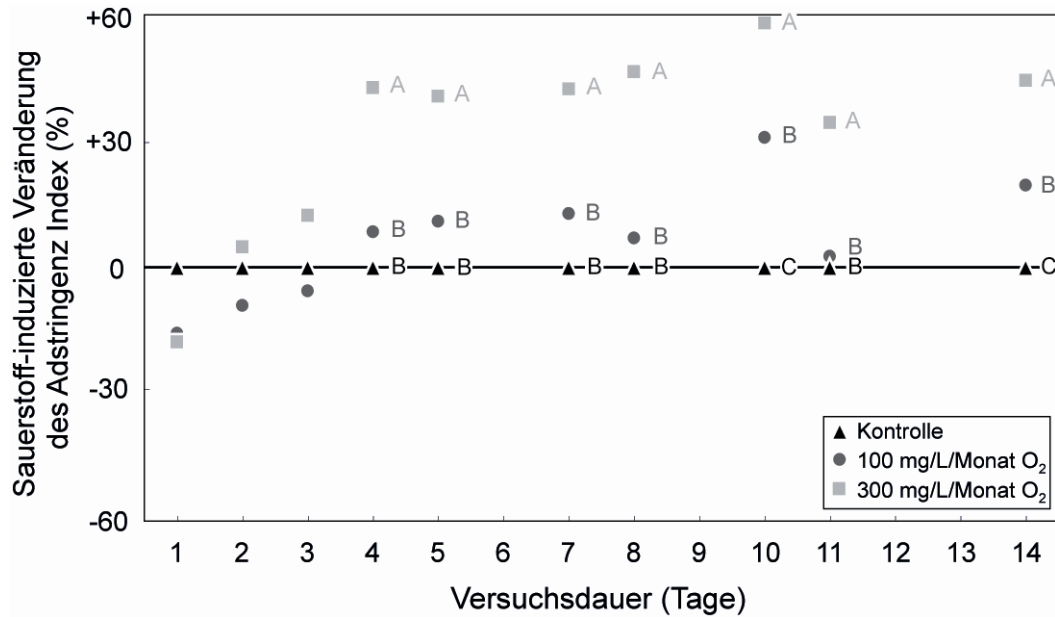


Abbildung 5.35: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Dornfelder Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

Die Tatsache, dass die Adstringenz Indizes bis zum Ende des Makrooxygenierungsregimes stark erhöht waren, könnte ein Hinweis darauf sein, dass das Mundgefühl und die Tannizität der Weine bereits in diesem frühen Stadium nachhaltig beeinflusst wurden (Abbildung 5.35). Um diese Hypothese prüfen und die beobachteten Veränderungen qualifizieren zu können, bietet sich ein Vergleich mit den im Anschluss an den Ausbau dieser Weine durchgeführten sensorischen Analysen an. Hierbei konnten für beide Versuchsvarianten Sauerstoff-induzierte Intensitätszunahmen in den Attributen *Mundgefühl* und *Trockene Tannine* beobachtet werden, die mit einer höheren Sauerstoffdosage tendenziell stärker ausgeprägt waren (siehe Kapitel 5.2.1.1). Auf diesem Vergleich basierend könnte der Adstringenz Index als ein Parameter bezeichnet werden, der die Sauerstoff-induzierte Zunahme von *Trockenen Tanninen* prognostiziert. Da die Bindungsaffinität des Bovinen Serumalbumins (siehe Kapitel 4.4.2) mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht nur auf die phenolischen Verbindungen beschränkt ist, die eine trockene Adstringenz hervorrufen, ist jedoch davon auszugehen, dass eine Zu- oder Abnahme des Adstringenz Indexes sehr unterschiedliche sensorische Folgen haben kann. Demnach sollte der Adstringenz Index nicht als Qualitäts- sondern als Kontrollparameter zur Überwachung des Makrooxygenierungsprozesses betrachtet werden.

Analog zu den Adstringenz Indizes ist in nachfolgender Abbildung 5.36 der Einfluss der Makrooxygenierung auf die Entwicklung der Farbdichte von 2007er Dornfelder Weinen dargestellt. Wie zu erkennen ist, konnte ein Sauerstoff-induzierter Einfluss nur am dritten Versuchstag festgestellt werden, wobei sich dieser bei beiden Versuchsvarianten in Form einer höheren Farbdichte bemerkbar machte. Eine statistische Differenzierung zwischen den mit 100 und 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Weinen war dabei nicht möglich. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der oben beschriebenen verstärkten Gäraktivität, die infolge der Makrooxygenierung zu beobachten war (siehe Erläuterungen zu Abbildung 5.34). Dementsprechend könnte der am zweiten bzw. dritten Versuchstag höhere Alkoholgehalt bei den makrooxygenierten Varianten zu einer beschleunigten Extraktion von Anthocyanen geführt haben (Ribereau-Gayon et al. 2006a), die sich im weiteren Versuchsverlauf aller Wahrscheinlichkeit nach relativierte. Die letztere Vermutung basiert sowohl auf der Absenz signifikanter Farbeinflüsse im weiteren Verlauf der Makrooxygenierung als auch auf der unbeeinflussten Farbintensität, die im Rahmen der sensorischen Untersuchungen der abgefüllten Weine festgestellt werden konnte (siehe Kapitel 5.2.1.1).

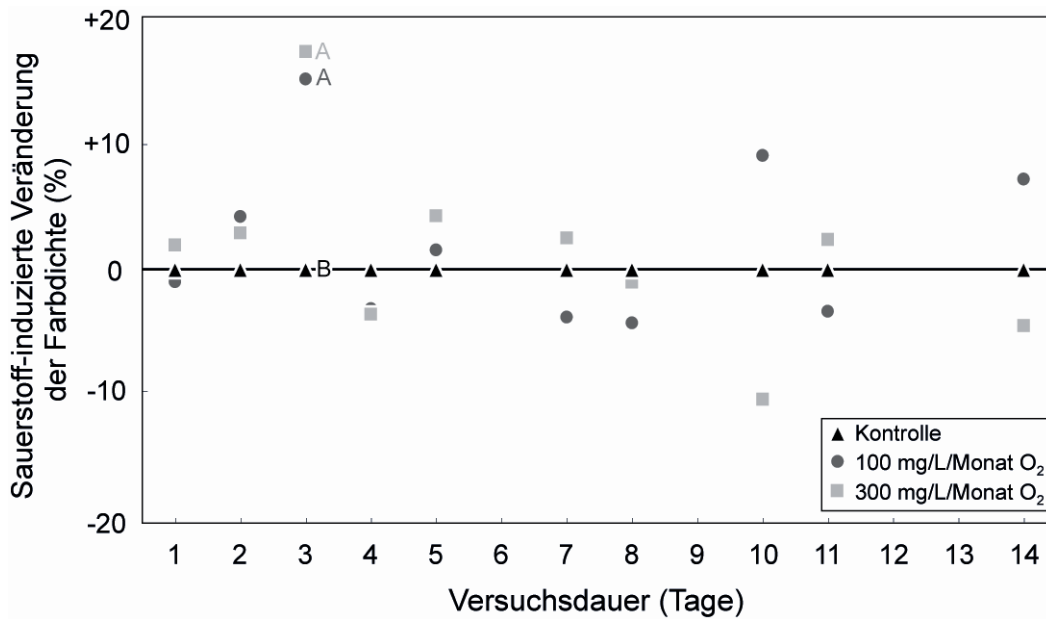


Abbildung 5.36: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Farbdichte von 2007er Dornfelder Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

## 5.3.1.2 Spätburgunder

Der zu verschiedenen Zeitpunkten während der Makrooxygenierung ermittelte Einfluss des Sauerstoffs auf die FTIR-Parameter und Hefezellzahlen von 2007er Spätburgunder Weinen ist in Abbildung 5.37 für die Sauerstoffdosagen in Höhe von 20 und 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat dargestellt. Neben den Faktorwerten im rechten Bild zeigt das linke Bild in Abbildung 5.37 die auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projizierten Analyten (Faktorladungen). Es gilt zu beachten, dass zur Ermittlung der Hauptkomponenten die Differenzmesswerte zwischen den makrooxygenierten Varianten und den Kontrollen herangezogen wurden. Die Gesamtvarianz betrug für die dargestellten Hauptkomponenten 76 %, wovon rund zwei Drittel anhand der Hauptkomponente 1 dargestellt werden konnten. Es wird deutlich, dass die mit niedriger Sauerstoffdosage behandelten Spätburgunder zu keinem Zeitpunkt anhand der mittels FTIR bestimmten Parameter von den Kontrollvarianten unterschieden werden konnten. Im Zusammenhang mit den Faktorladungen Alkoholgehalt und Hefezellzahl ( $R^2 = 0,9959$ ) ließ sich jedoch anhand der Linksverschiebung entlang der ersten Hauptkomponente erkennen, dass die mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierten Spätburgunder am zweiten und dritten Versuchstag eine verstärkte Gäraktivität erfuhren. Im weiteren Gärverlauf (ab Tag 4) zeigten sich sämtliche FTIR-Parameter der Spätburgunder Weine von einer Makrooxygenierung unbeeinflusst.

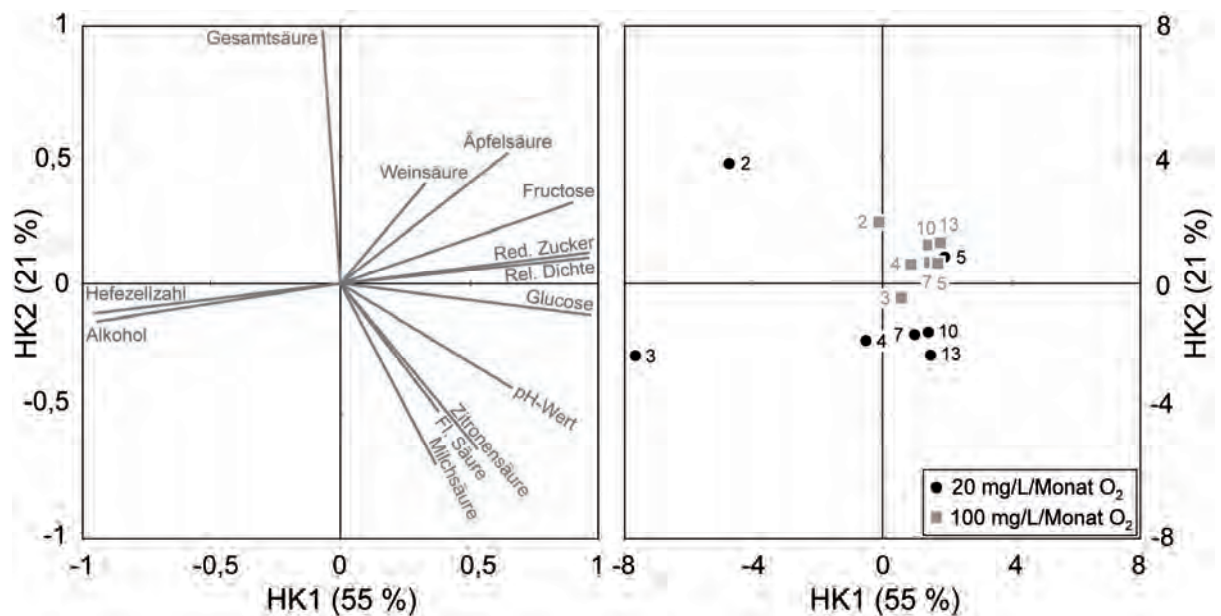


Abbildung 5.37: Einfluss der Makrooxygenierung auf den Gärverlauf von Spätburgunder Weinen des Jahrgangs 2007 (die Zahlen im rechten Bild kennzeichnen die Versuchsdauer in Tagen); zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 (linkes Bild: Faktorladungen; rechtes Bild: Faktorwerte) wurden die Differenzwerte zu den Kontrollweinen herangezogen.

Ebenso wie bei den Dornfeldern (siehe Kapitel 5.3.1.1) konnte bei den Spätburgundern kein Sauerstoff-induzierter Einfluss auf die flüchtige Säure festgestellt werden. Des Weiteren wurden weder die Gesamtsäure noch der pH-Wert infolge der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr beeinflusst.

In Abbildung 5.38 ist der Einfluss der Sauerstoffdosagen in Höhe von 20 und 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf die Adstringenz Indizes von 2007er Spätburgunder Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung dargestellt. Im Unterschied zu den Dornfeldern ließ sich bei den Spätburgundern ein deutlich früherer Einfluss der Makrooxygenierung auf die Adstringenz Indizes erkennen. So zeigten die mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierten Spätburgunder bereits ab dem zweiten Versuchstag einen signifikant höheren Adstringenz Index als die Kontrollweine. Trotz der am zweiten Tag deutlich geringeren Werte erfuhren auch die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Weine zunehmende Adstringenz Indizes, so dass beide makrooxygenierten Varianten bis zum fünften Versuchstag signifikant höhere Adstringenz Indizes als die Kontrollen aufwiesen. Diese, vor allem während der Hauptgärung ermittelten Signifikanzen, konnten gegen Ende der Versuchsdauer nicht mehr festgestellt werden. Somit stehen diese Beobachtungen in deutlichem Kontrast zu den Ergebnissen, die bei den Dornfelder Weinen beobachtet werden konnten (siehe Kapitel 5.3.1.1).

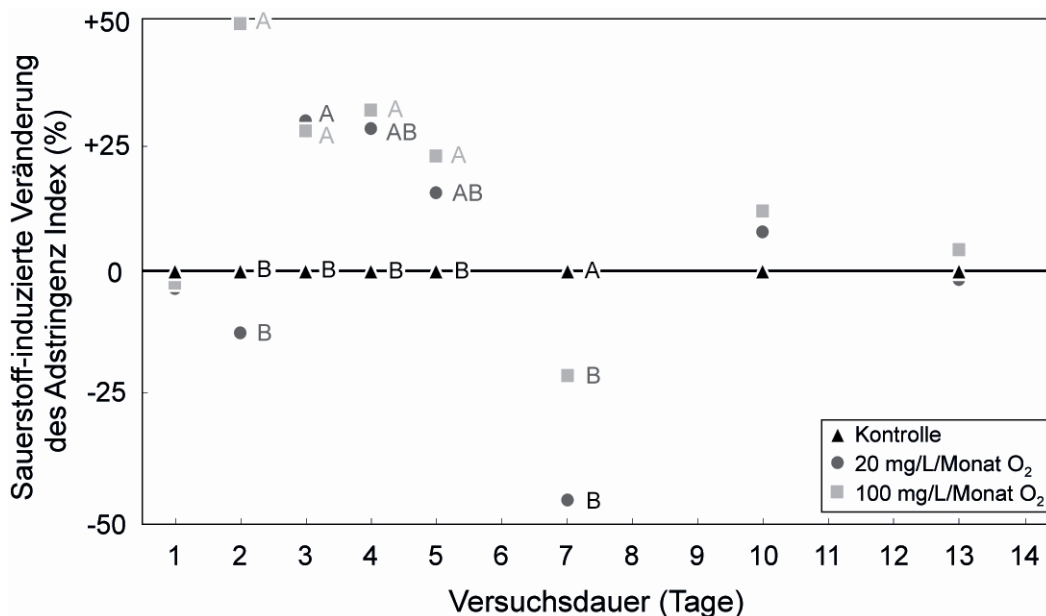


Abbildung 5.38: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Spätburgundern im Verlauf der Makrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

Ob die während der Hauptgärung festgestellten Sauerstoff-induzierten Einflüsse nur auf einen temporär beschleunigten Extraktionsvorgang hindeuten oder auf die Polymerisation flavonoider Verbindungen zurückzuführen sind, konnte anhand des Adstringenz Indexes nicht festgestellt werden (Abbildung 5.38). Eine Gegenüberstellung mit den im Anschluss an den Ausbau dieser Weine durchgeführten sensorischen Analysen macht jedoch deutlich, dass vor allem die Weine, die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelt wurden, abnehmende Intensitäten in den Attributen *Mundgefühl*, *Adstringenz* und *Trockene Tannine* erfuhren, die mit einer höheren Sauerstoffdosage tendenziell stärker ausgeprägt waren (siehe Kapitel 5.2.1.2). Dementsprechend könnte der Makrooxygenierungsprozess die Phenolstruktur der Spätburgunder dahingehend verändert haben, dass aus stark adstringierenden Flavan-3-ol- oder Proanthocyanidinmolekülen weniger stark adstringierende Polymere gebildet wurden (siehe Kapitel 5.3.4). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte auf dem von Vidal et al. (2004) vorgeschlagenen Prinzip beruhen, wonach Proanthocyanidine und Anthocyane zu Proanthocyanidin-Anthocyan-Addukten reagieren können, die im Vergleich zu den Precursoren ein weicherer Mundgefühl aufweisen. Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete temporäre Zunahme des Adstringenz Index könnte dementsprechend ein Indiz dieser Polymerisationsprozesse sein.

Neben den Adstringenz Indizes sind in nachfolgender Abbildung 5.39 die Einflüsse der Makrooxygenierung auf die Farbdichte von 2007er Spätburgundern dargestellt. Die über die Versuchsdauer aufgetragenen Relativwerte verdeutlichen, dass sich vergleichbar zu den Adstringenz Indizes ein früher Einfluss des Sauerstoffs auf die Farbe abzeichnete. Demnach wurden für die beiden makrooxygenierten Varianten ab dem zweiten Versuchstag signifikant höhere Farbdichten festgestellt, die in Abhängigkeit der applizierten Sauerstoffdosage statistisch voneinander differenziert werden konnten. Trotz der über einige Tage gleich bleibenden Tendenz wurden am fünften Versuchstag keine Signifikanzen zwischen den makrooxygenierten Varianten und den Kontrollweinen ermittelt. Im Anschluss an die Hauptgärung konnten vom siebten bis zum 13. Versuchstag erneut signifikant höhere Farbdichten bei den makrooxygenierten Spätburgundern beobachtet werden, die allerdings keine klare Differenzierung zwischen den beiden applizierten Sauerstoffdosagen zuließen. Da der Einfluss eines analytischen Fehlers aufgrund der vierfachen Versuchswiederholung weitestgehend ausgeschlossen werden kann, könnte die Insignifikanz am fünften Versuchstag darauf hindeuten, dass ein Sauerstoff-induzierter Einfluss auf die Bildung polymerer Pigmente erst im Anschluss an die Hauptgärung stattfand. Dementsprechend wären die signifikant höheren Farbdichten zwischen

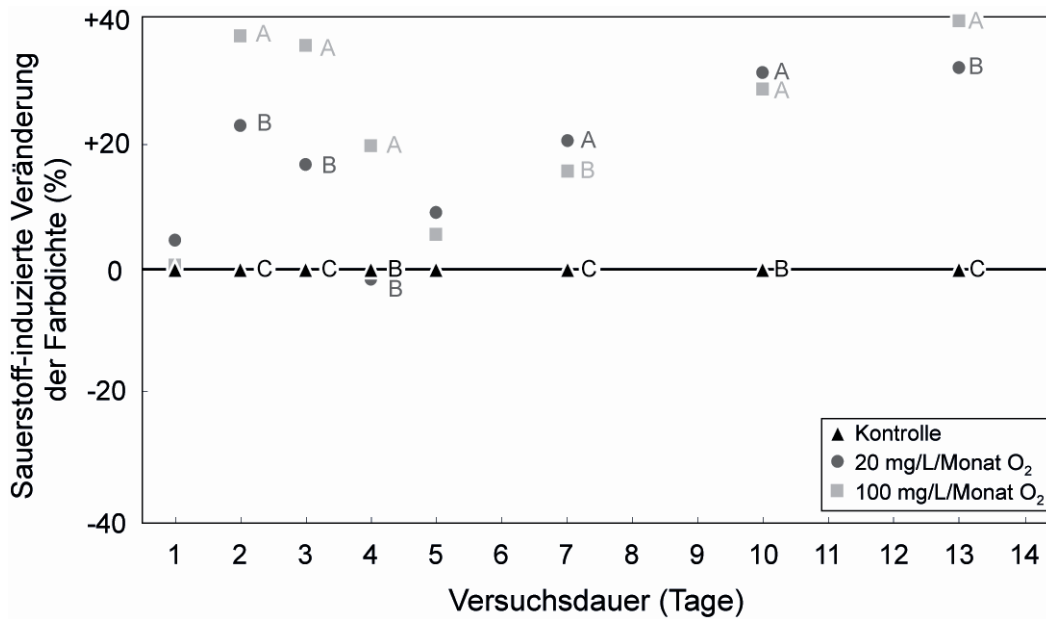


Abbildung 5.39: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Farbdichte von 2007er Spätburgundern im Verlauf der Makrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

dem zweiten und vierten Versuchstag vor allem auf eine beschleunigte Extraktion von Anthocyanen zurückzuführen, die in der verstärkten Gäraktivität begründet liegen könnte (siehe Erläuterungen zu Abbildung 5.37). Aufgrund der Beobachtung, dass die Farbdichten makrooxygenierter Spätburgunder bis zum Ende des Versuchsregimes stark erhöht waren, liegt die Vermutung nahe, dass die Farbe der Weine bereits in diesem frühen Stadium nachhaltig durch den applizierten Sauerstoff beeinflusst wurde. Die im Anschluss an den Ausbau dieser Weine durchgeführten sensorischen Analysen zeigen, dass eine Sauerstoffzufuhr in Höhe von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine deutliche Zunahme der *Farbintensität* nach sich zog. Demgegenüber konnte bei den mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Spätburgundern keine sensorisch diagnostizierte Farbvertiefung beobachtet werden (siehe Kapitel 5.2.1.2). Diese Erkenntnisse deuten an, dass die bereits während der Makrooxygenierung festgestellten höheren Farbdichten eine Farbintensivierung der Weine prognostizieren, die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelt wurden. Die trotz der höheren Farbdichte ausbleibende Zunahme der Farbintensität bei den mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierten Weinen könnte ein Hinweis darauf sein, dass diesen Weinen zuviel Sauerstoff beigemessen wurde, der in einer verstärkten Bildung braunfarbiger Polymere resultierte und farbintensivierende Pigmente letztlich sensorisch nivellierte (siehe Kapitel 5.3.4.3 und 5.3.5).

## 5.3.1.3 Cabernet Sauvignon

In Abbildung 5.40 sind die anhand von FTIR-Analysen und Zellzahlzählungen gewonnenen Ergebnisse für die makrooxygenierten Cabernet Sauvignon Weine auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 74 % der Gesamtvarianz modellierten. Der zu den Kontrollen relativierte Einfluss der Makrooxygenierung wurde dabei zu verschiedenen Zeitpunkten während der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr dargestellt. Das linke Bild zeigt die FTIR-Parameter und Hefezellzahlen (Faktorladungen), die Weine sind als Faktorwerte im rechten Bild dargestellt. Analog zu den Dornfelder Weinen (siehe Kapitel 5.3.1.1) deutet die Linksverschiebung im Diagramm der Faktorwerte auf eine grundsätzlich verstärkte Gäraktivität infolge der Makrooxygenierung hin, die beim Cabernet Sauvignon allerdings erst am dritten bzw. am vierten Versuchstag beobachtet werden konnte. Aufgrund des großen Abstands vom Achsenschnittpunkt schien der Sauerstoff-induzierte Einfluss auf die Gärleistung vor allem bei den Weinen zutage zu treten, die mit der hohen Sauerstoffdosage von 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelt wurden. Zwischen dem fünften und elften Versuchstag zeigten sich sämtliche FTIR-Parameter der Cabernet Sauvignon Weine von einer Makrooxygenierung unbeeinflusst. Erst gegen Ende der Makrooxygenierung (14. bis 17. Versuchstag) kam es bei den Varianten, die mit einer Sauerstoffdosage von 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelt wurden, zu einer verstärk-

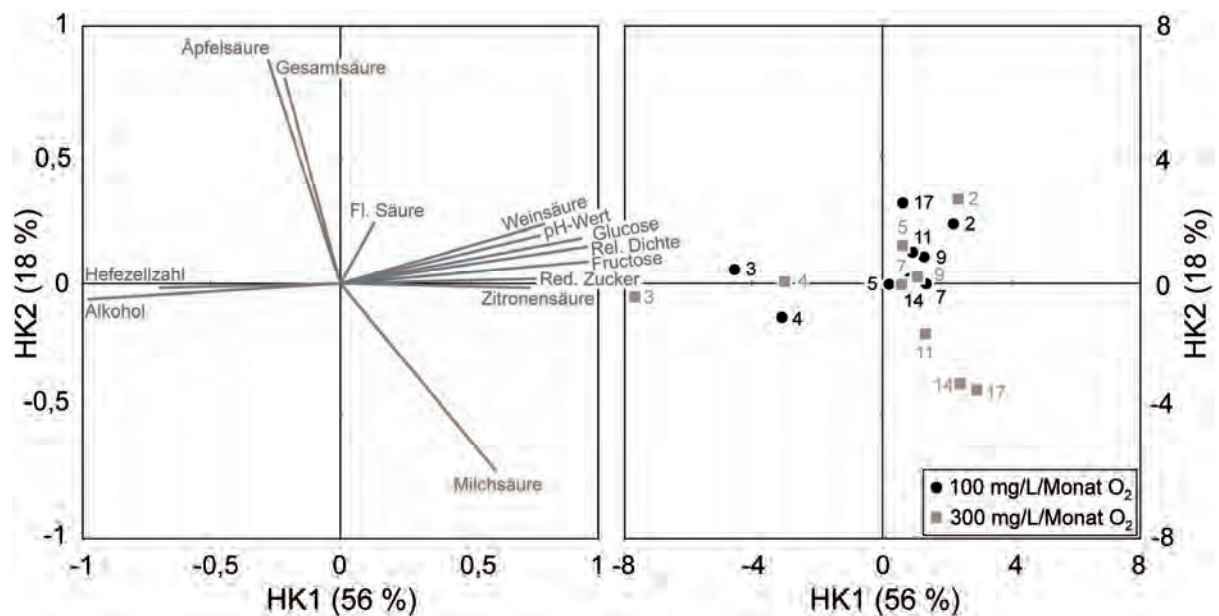


Abbildung 5.40: Einfluss der Makrooxygenierung auf den Gärverlauf von Cabernet Sauvignon Weinen des Jahrgangs 2007 (die Zahlen im rechten Bild kennzeichnen die Versuchsdauer in Tagen); zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 (linkes Bild: Faktorladungen; rechtes Bild: Faktorwerte) wurden die Differenzwerte zu den Kontrollweinen herangezogen.

ten Milchsäurebildung und folglich zu einer stärkeren Abnahme der Äpfelsäure ( $R^2 = 0,9874$ ), was auf einen spontan einsetzenden BSA hindeutete. Ebenso wenig wie bei den Dornfeldern (siehe Kapitel 5.3.1.1) oder bei den Spätburgundern (siehe Kapitel 5.3.1.2) konnte ein Sauerstoff-induzierter Einfluss auf die flüchtige Säure festgestellt werden (Abbildung 5.40).

In Abbildung 5.41 ist der Einfluss der beiden Sauerstoffdosagen in Höhe von 100 und 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf die Adstringenz Indizes von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung dargestellt. Es wird deutlich, dass ein Sauerstoff-induzierter Einfluss sowohl am fünften als auch am 14. Versuchstag festgestellt werden konnte. An beiden Tagen handelte es sich um eine Sauerstoff-induzierte Abnahme des Adstringenz Index, wobei sich diese vor allem bei den mit 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierten Cabernet Sauvignon Weinen zeigte. Im Vergleich zu den beiden anderen Rebsorten (siehe Kapitel 5.3.1.1 und 5.3.1.2) wird deutlich, dass die Adstringenz Indizes infolge der Makrooxygenierung von Cabernet Sauvignon Weinen weniger stark beeinflusst wurden. Weiterhin wurde beim Cabernet Sauvignon zu keinem Zeitpunkt während der Makrooxygenierung eine chronologische Kontinuität der Werte beobachtet, so dass die sensorisch beobachteten Makrooxygenierungseffekte mit Hilfe des Adstringenz Index nur bedingt diskutiert werden können. Aufgrund der in Kapitel 5.2.1.3 ermittelten Intensitätszunahme der *Trockenen Tannine* kann

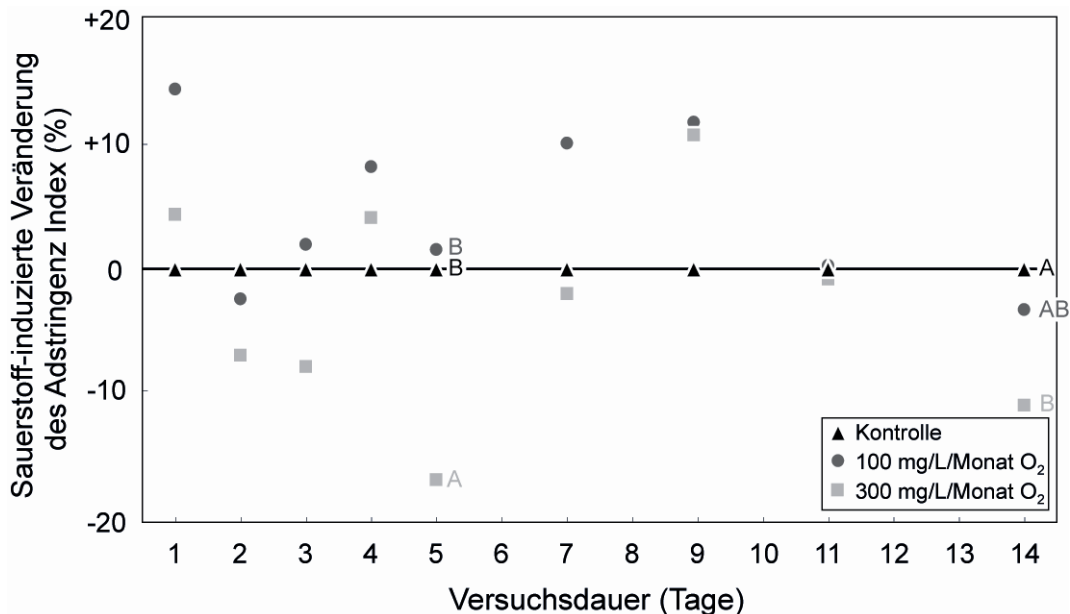


Abbildung 5.41: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).



vermutet werden, dass die Tannizität der Weine bereits in diesem frühen Stadium nachhaltig beeinflusst wurde. Ob diese Beeinflussung anhand der Sauerstoff-induzierten Abnahmen des Adstringenz Index erklärt werden kann, ist unklar. Jeglicher Erklärungsansatz hierzu stünde in deutlichem Kontrast zu den Hypothesen, die Kapitel 5.3.1.1 gemacht wurden. Folglich ist anzunehmen, dass bei der Messung der Adstringenz Indizes während der Makrooxygenierung von Cabernet Sauvignon Weinen rebsortenspezifisch bedingte Interferenzen auftraten. Diese könnten zum Beispiel in hohen Polysaccharidgehalten begründet liegen, die die Bindungsaffinität der Polyphenole zum Bovinen Serumalbumin herabsetzen (siehe Kapitel 2.4.2).

Analog zu den Adstringenz Indizes ist in nachfolgender Abbildung 5.42 der Einfluss der Makrooxygenierung auf die Entwicklung der Farbdichte von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen dargestellt. Wie zu erkennen ist, konnte ab dem vierten Versuchstag ein Sauerstoff-induzierter Einfluss diagnostiziert werden, der bis zum Ende der Makrooxygenierung für beide Versuchsvarianten beobachtet wurde. Obgleich die Farbdichte der makrooxygenierten Weine gegenüber den Kontrollweinen stets signifikant höher war, konnte eine statistische Differenzierung der beiden Makrooxygenierungsregime nicht an allen Versuchstagen nachgewiesen werden. Aufgrund der gegen Ende des Versuchsregimes deutlich erhöhten Farbdichten ist anzunehmen, dass die Farbe der Cabernet Sauvignon Weine bereits in diesem

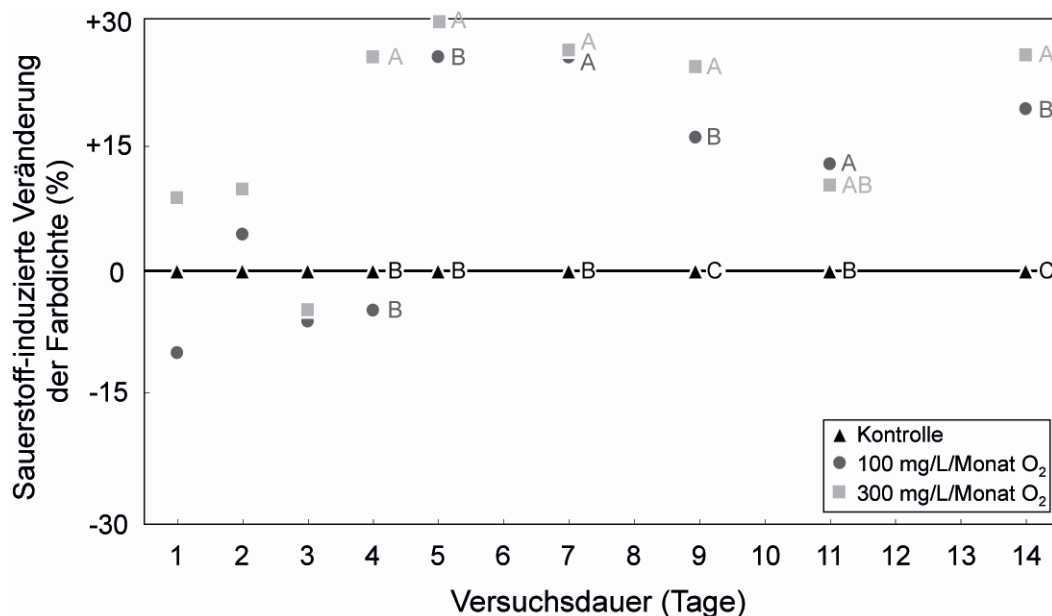


Abbildung 5.42: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Farbdichte von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen im Verlauf der Makrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

frühen Stadium durch den applizierten Sauerstoff beeinflusst wurde. Diese Vermutung konnte anhand der im Anschluss an den Ausbau dieser Weine durchgeführten sensorischen Analysen bestätigt werden. Hierbei wurde gezeigt, dass insbesondere die Sauerstoffzufuhr in Höhe von 300 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zu einer deutlichen Zunahme der *Farbintensität* führte (siehe Kapitel 5.2.1.3). Folglich könnte die bereits zum Zeitpunkt der abklingenden Hauptgärung beobachtete Zunahme der Farbdichte eine Sauerstoff-induzierte Bildung solcher Pigmente andeuten, die zur Farbintensivierung der Weine beitragen (Perez-Magarino et al. 2007).

### 5.3.2 Prozessanalytik während der Mikrooxygenierung

Ähnlich wie bei der Makrooxygenierung wurde während der Untersuchungen zur Mikrooxygenierung versucht, den Prozess analytisch zu erfassen. Hierzu wurden über die 90-tägige Versuchsdauer neben den Adstringenz Indizes die Farbspektren der Weine aufgezeichnet, die in den nachfolgenden Kapiteln für die drei maischevergorenen Rebsorten des Jahrgangs 2007 dargestellt sind. Aufgrund der zahlreichen pigmentierten Verbindungen, die im Laufe der mehrmonatigen Mikrooxygenierung entstehen (siehe Kapitel 2.3), ist anzunehmen, dass die farblichen Veränderungen der Weine sehr unterschiedlich ausfallen können (siehe Kapitel 2.4.1). Dementsprechend wurde für die spektralen Daten eine Darstellungsform gewählt, bei der anstelle von Farbparametern, welche nur die Informationen bestimmter Bereiche im Farbspektrum wiedergeben, die gesamte spektrale Information abgebildet wird. Hierzu wurden zunächst die Differenzspektren zwischen den mikrooxygenierten Varianten und den Kontrollweinen gebildet, auf deren Basis dann Hauptkomponentenanalysen durchgeführt wurden. Zur Berechnung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Wellenlängen mit einer Auflösung von 1 nm als Faktorladungen eingesetzt.

#### 5.3.2.1 Dornfelder

Im rechten Bild der Abbildung 5.43 sind die Mikrooxygenierungseffekte auf die spektralphotometrischen Eigenschaften von 2007er Dornfelder Weinen (Faktorwerte) zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung dargestellt. Die durch die Hauptkomponenten 1 und 2 erklärte Farbvarianz der Weine betrug 96 %, wovon ein Großteil in der weitaus gewichtigeren Hauptkomponente 1 begründet lag. Das linke Bild in Abbildung 5.43 zeigt die Hauptkomponenten 1 und 2 als Funktion der gemessenen Wellenlängen (Faktorladungen). Über den kompletten Zeitraum des Versuchsregimes wurde für beide Varianten eine Positiv-

verschiebung entlang der ersten Hauptkomponente beobachtet, die auf eine Absorptionzunahme über den gesamten spektralen Bereich hindeutete. Mit Ausnahme des ersten Messtags (Tag 6) konnten die beiden Sauerstoffdosagen anhand der Wellenlängen diskriminiert werden, die in Abbildung 5.43 durch die zweite Hauptkomponente erklärt werden. Dementsprechend wurden bei den Varianten, die mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygeniert wurden, Absorptionzunahmen vor allem bei Wellenlängen um 550 nm festgestellt. Demgegenüber konnte infolge der Mikrooxygenierung mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat ein Anstieg der Absorptionen bei Wellenlängen > 620 nm beobachtet werden. Unabhängig von diesen Unterschieden trat der Einfluss der Mikrooxygenierung sehr früh in Erscheinung (Tag 6 bis Tag 14). Im letzten Drittel des Mikrooxygenierungsprozesses zeigten sich die spektralphotometrischen Eigenschaften von 2007er Dornfelder Weinen dagegen weitestgehend unbeeinflusst. Obgleich die beobachteten Farbveränderungen auf eine Sauerstoff-induzierte Bildung von Pigmenten hindeuten, die eine Intensivierung der Rotweinfarbe zur Folge haben, konnten im Rahmen der sensorischen Untersuchungen der abgefüllten Weine weder für die niedrige noch für die hohe Sauerstoffdosage Farbeinflüsse infolge der Mikrooxygenierung festgestellt werden (siehe Kapitel 5.2.1.1).

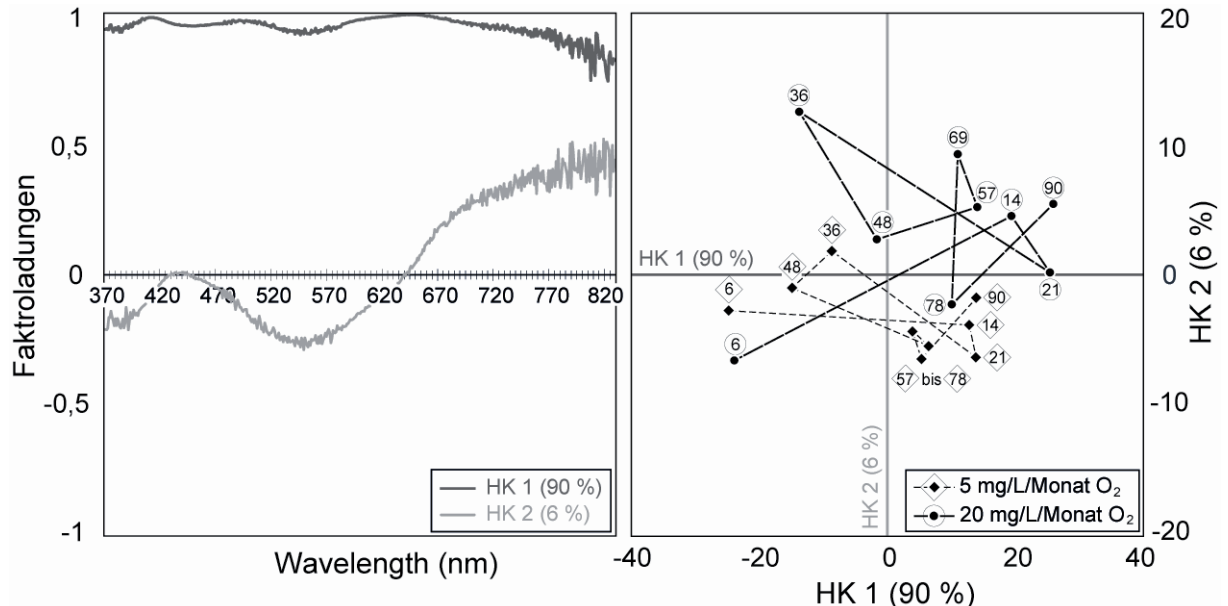


Abbildung 5.43: Einfluss der Mikrooxygenierung auf die spektralen Eigenschaften von 2007er Dornfelder Weinen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung (die Zahlen im rechten Bild kennzeichnen die Versuchsdauer in Tagen); zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzspektren zu den Kontrollweinen herangezogen (Hauptkomponenten 1 und 2 als Funktion der Faktorladungen; linkes Bild, Faktorwerte; rechtes Bild).

In Abbildung 5.44 ist der Einfluss der beiden Sauerstoffdosagen in Höhe von 5 und 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf die Adstringenz Indizes von 2007er Dornfelder Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass mit Ausnahme der dritten Versuchswoche die Adstringenz Indizes während des gesamten Verlaufs der 14-wöchigen Mikrooxygenierung um durchschnittlich 15 bis 30 % über den Werten der Kontrollweine lagen. Gleichwohl konnten für die Adstringenz Indizes der zweiten bis fünften Versuchswoche keine signifikanten Veränderungen infolge der Mikrooxygenierung ermittelt werden. Dessen ungeachtet konnte in der zweiten Versuchshälfte ein signifikant höherer Adstringenz Index mit

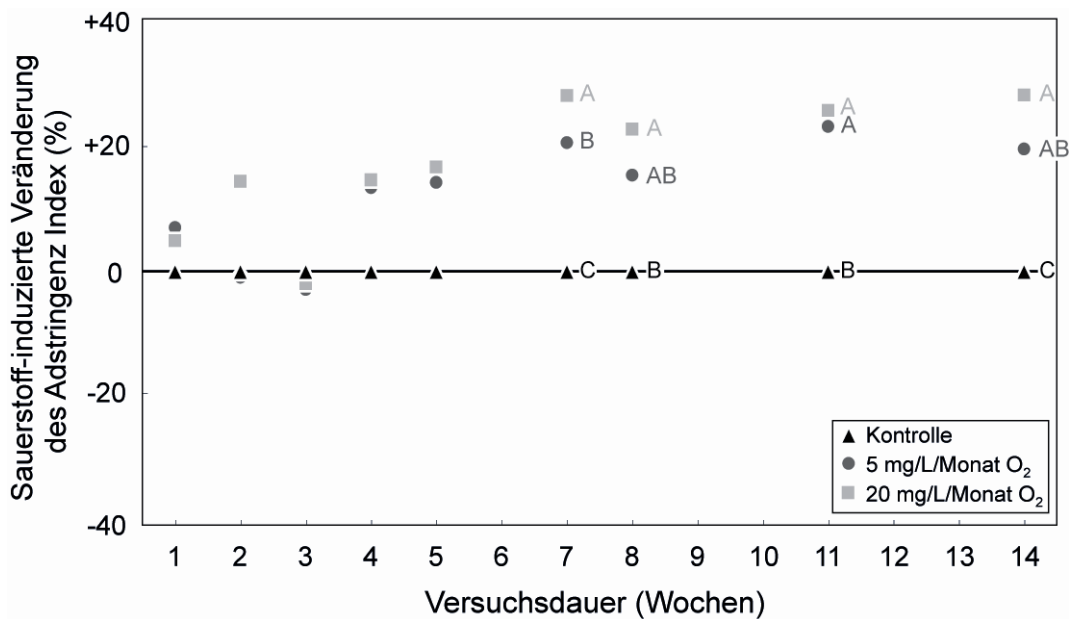


Abbildung 5.44: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Dornfelder Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

zunehmender Sauerstoffdosage ermittelt werden. Darüber hinaus waren die Adstringenz Indizes am Ende der 14-wöchigen Mikrooxygenierungsdauer signifikant höher als die der Kontrollen. Obgleich die infolge der Mikrooxygenierung festgestellte Zunahme des Adstringenz Index auf eine ähnliche Beeinflussung des Mundgefühls und der Tannizität hindeutet, wie bei der Makrooxygenierung von 2007er Dornfelder Weinen beobachtet werden konnte (siehe Kapitel 5.2.1.1 und 5.3.1.1), zeigten die im Anschluss an den Ausbau mikrooxygenierter Weine durchgeführten sensorischen Analysen keine signifikanten Veränderungen der taktilen Deskriptoren (siehe Kapitel 5.2.2). Möglicherweise deuteten die höheren Adstringenz Indizes auf Sauerstoff-induzierte Veränderungen des Phenolprofils hin (siehe Kapitel 5.3.4), die sen-

sorisch nicht signifikant in Erscheinung traten. Für diese Hypothese sprechen die in ihrer Intensität leicht erhöhten, aber nicht signifikant von den Kontrollen verschiedenen Deskriptoren *Trockene Tannine* und *Mundgefühl*. Gleichwohl könnte die Abfüllung/Flaschenlagerung zu einer Nivellierung des in der zweiten Versuchshälfte beobachteten Mikrooxygenierungseffekts geführt haben.

### 5.3.2.2 Spätburgunder

Der zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung ermittelte Einfluss des Sauerstoffs auf die spektralphotometrischen Eigenschaften von 2007er Spätburgunder Weinen (Faktorwerte) ist in Abbildung 5.45 (rechtes Bild) für die 1 und 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat dargestellt. Ferner zeigt Abbildung 5.45 (linkes Bild) die Hauptkomponenten 1 und 2 als Funktion der gemessenen Wellenlängen (Faktorladungen). Die mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse ermittelte Gesamtvarianz betrug für die dargestellten Hauptkomponenten 90 %, wovon rund drei Viertel anhand der Hauptkomponente 1 dargestellt werden konnten. Im Unterschied zu den Dornfelder Weinen (Kapitel 5.3.2.1) konnten die mit unterschiedlichen Sauerstoffdosagen

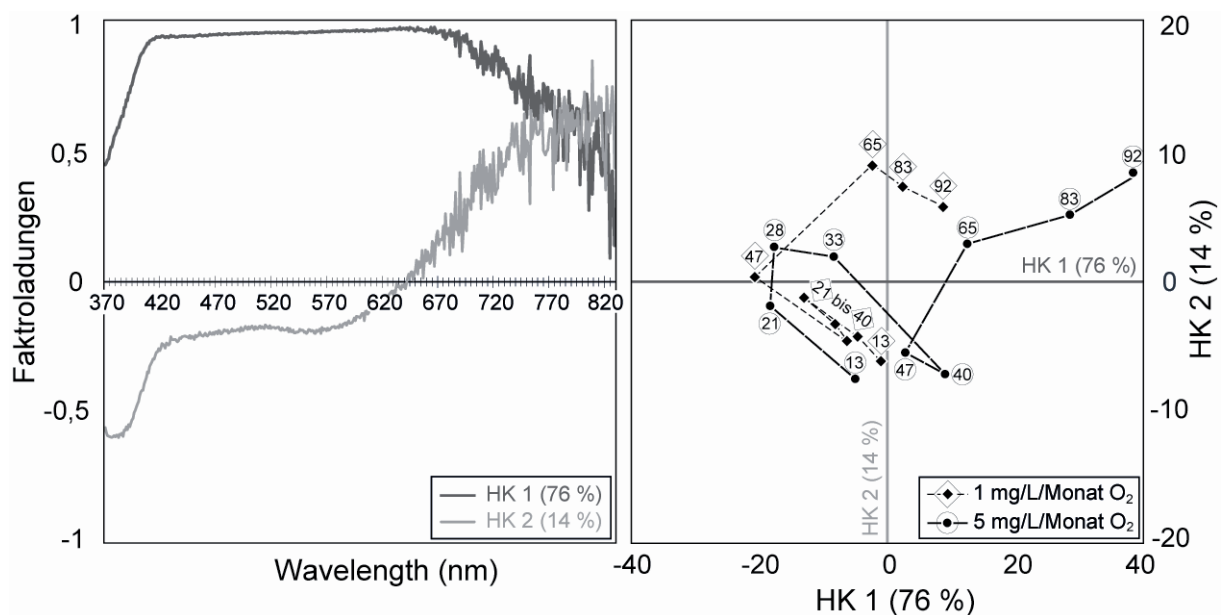


Abbildung 5.45: Einfluss der Mikrooxygenierung auf die spektralen Eigenschaften von 2007er Spätburgunder Weinen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung (die Zahlen im rechten Bild kennzeichnen die Versuchsdauer in Tagen); zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzspektren zu den Kontrollweinen herangezogen (Hauptkomponenten 1 und 2 als Funktion der Faktorladungen; linkes Bild, Faktorwerte; rechtes Bild).

mikrooxygenierten Weine der Rebsorte Spätburgunder während der ersten Versuchshälfte nicht eindeutig anhand der spektralphotometrischen Daten diskriminiert werden. Demgegenüber wurde vor allem im letzten Drittel des Mikrooxygenierungsregimes eine Horizontalverschiebung entlang der ersten Hauptkomponente beobachtet, die auf einen Sauerstoff-induzierter Farbeinfluss hindeutete (Abbildung 5.45). Aufgrund dieses Einflusses waren die beiden Versuchsvarianten spätestens ab dem 47. Versuchstag voneinander differenzierbar. Der zwischen den Varianten beobachtete Unterschied offenbarte sich dabei insbesondere dadurch, dass im Unterschied zu den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Spätburgundern die Weine, die mit 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygeniert wurden, eine deutlich geringere Veränderungen der Farbe erfuhren. Unabhängig von der quantitativ unterschiedlichen Ausprägung äußerte sich der Farbeinfluss bei beiden Sauerstoffdosagen vor allem in einer hyperchromen Verschiebung des Spektrums für Wellenlängen > 420 nm. Dabei war im Vergleich zur Absorptionzunahme bei Wellenlängen < 620 nm ein verhältnismäßig starker Anstieg im Wellenlängenbereich zwischen 620 und 820 nm festzustellen. Diese Beobachtungen deuten eine im Verlauf der Mikrooxygenierung stattfindende Bildung von Pigmenten an, die sowohl eine Farbvertiefung als auch eine Blauverschiebung zur Folge hatten (siehe Kapitel 5.3.4.3). Obgleich auf sensorischer Ebene keine Veränderung des Farbtons festgestellt werden konnte, wurde vor allem bei den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Spätburgundern eine sensorisch signifikante Farbtintensivierung ermittelt (siehe Kapitel 5.2.2.2). Somit konnte der Farbeinfluss bei den Spätburgundern bereits während der Mikrooxygenierung prognostiziert werden.

In nachfolgender Abbildung 5.46 ist der Einfluss der Sauerstoffdosagen in Höhe von 1 und 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf die Adstringenz Indizes von 2007er Spätburgunder Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung dargestellt. Ähnlich wie bei den Dornfelder Weinen (Kapitel 5.3.2.1) lagen die Adstringenz Indizes während der Mikrooxygenierung von Spätburgundern tendenziell über den Werten der Kontrollweine. Dabei konnten vor allem in der ersten Versuchshälfte sowie gegen Ende des Mikrooxygenierungsregimes signifikante Unterschiede zwischen den mikrooxygenierten Varianten und den Kontrollweinen ermittelt werden. Obgleich die beiden Sauerstoffdosagen in weiten Teilen statistisch unterschieden werden konnten, war anhand der gezeigten Werte nicht festzustellen, welche der beiden Varianten infolge der Mikrooxygenierung stärker beeinflusst wurde. Somit ist anzunehmen, dass den etwaigen Sauerstoff-induzierten Veränderungen des Phenolprofils (siehe Kapitel 2.3) in Abhängigkeit der applizierten Sauerstoffdosage unterschiedliche Reaktionskinetiken zugrunde liegen. Basierend auf dieser Hypothese könnte bei den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Spätbur-

gundern eine frühere Polymerisation phenolischer Verbindungen eingesetzt haben als bei den Weinen, die mit 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygeniert wurden. Weiterhin könnte diese frühe Polymerisation aufgrund reaktionskinetischer Grenzen zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der 14-wöchigen Mikrooxygenierung geführt haben, womit die höheren Adstringenz Indizes zu erklären wären, die am Ende des Versuchsregimes infolge der geringen Sauerstoffdosage beobachtet wurden (Abbildung 5.46).

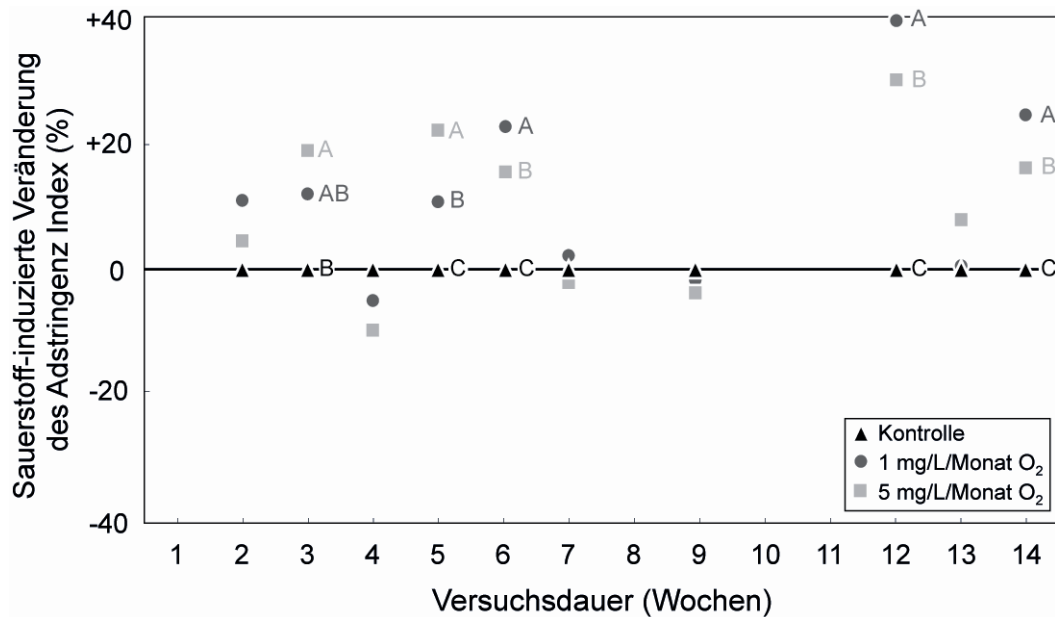


Abbildung 5.46: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Spätburgunder Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

Ungeachtet der Erklärungsansätze für die beobachteten Entwicklungen des Adstringenz Indexes, zeigten die im Anschluss an den Ausbau mikrooxygenerter Weine durchgeführten sensorischen Analysen keine signifikanten Veränderungen der taktilen Deskriptoren (siehe Kapitel 5.2.2.2). Wie bei den mikrooxygenierten Dornfelder Weinen kann diese Diskrepanz auf zwei mutmaßliche Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen könnten die Sauerstoff-induzierten Veränderungen des Phenolprofils (siehe Kapitel 5.3.4) aufgrund einer sensorisch hohen Unterscheidungsschwelle bei taktilen Attributen nicht in Erscheinung getreten sein. Das in seiner Intensität erhöhte, aber nicht signifikant von den Kontrollen differenzierbare Attribut *Mundgefühl* würde für diese Hypothese sprechen. Zum anderen kam es möglicherweise zu einer Nivellierung des Mikrooxygenierungseffekts infolge der Abfüllung/Flaschenlagerung.

## 5.3.2.3 Cabernet Sauvignon

Im rechten Bild der Abbildung 5.47 ist der Einfluss der Mikrooxygenierung auf die spektral-photometrischen Eigenschaften von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen (Faktorwerte) zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung dargestellt. Im linken Bild der Abbildung 5.47 sind die Hauptkomponenten 1 und 2 als Funktion der Wellenlängen (Faktorladungen) gezeigt. Die durch die Hauptkomponenten 1 und 2 erklärte Farbvarianz betrug 95 %. Anders als bei den Dornfelder und Spätburgunder Weinen (siehe Kapitel 5.3.2.1 und 5.3.2.2) konnten die Sauerstoffdosagen über die gesamte Versuchsdauer von 93 Tagen anhand der spektralphotometrischen Informationen des Cabernet Sauvignons diskriminiert werden. Im direkten Vergleich der Varianten zeigten die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygenierten Weine einerseits höhere Absorptionen in einem Wellenlängenbereich von 370 bis 480 nm. Andererseits konnte infolge der hohen Sauerstoffdosage eine Sauerstoff-induzierte Abnahme der Absorptionswerte in einem Bereich von 480 bis 670 nm festgestellt werden, die auf einen abnehmenden Gehalt rot/purpurner Pigmente hindeutete. Zusammenhängend können diese Beobachtungen als Braunverschiebung interpretiert werden, die vor allem im letzten Ver-

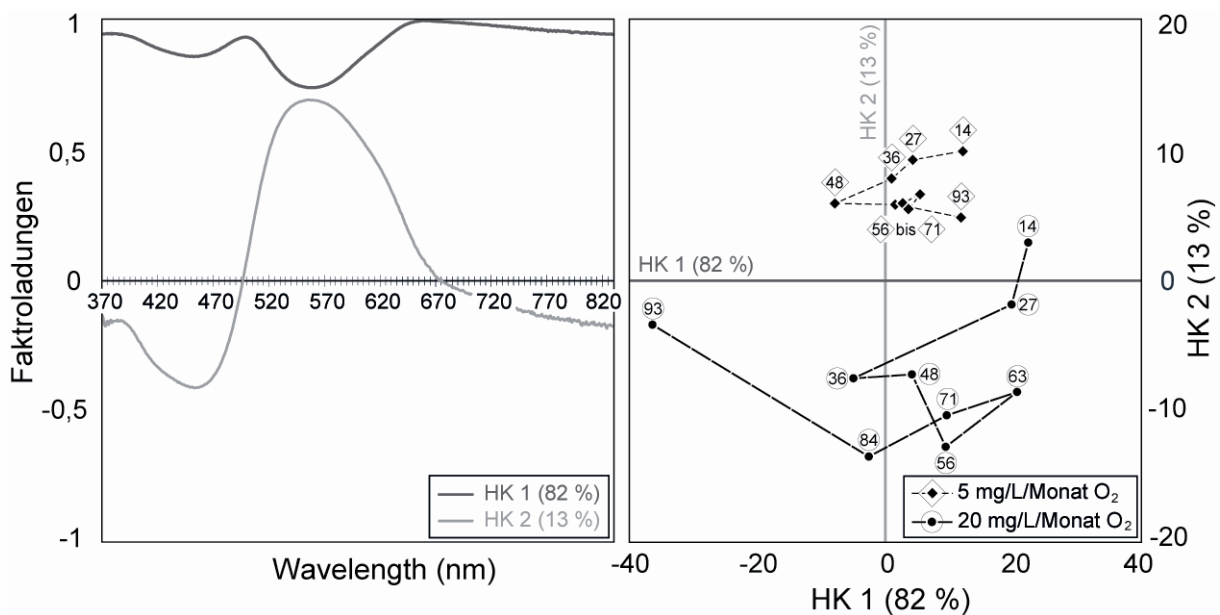


Abbildung 5.47: Einfluss der Mikrooxygenierung auf die spektralen Eigenschaften von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Mikrooxygenierung (die Zahlen im rechten Bild kennzeichnen die Versuchsdauer in Tagen); zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzspektren zu den Kontrollweinen herangezogen (Hauptkomponenten 1 und 2 als Funktion der Faktorladungen; linkes Bild. Faktorwerte; rechtes Bild).



suchsdrittel (Tag 63 bis Tag 93) stattfand. Ferner wurde bei Betrachtung der gesamten Versuchsdauer von 93 Tagen deutlich, dass die spektralphotometrischen Eigenschaften von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen in Abhängigkeit der Sauerstoffdosage unterschiedlich stark beeinflusst wurden (Abbildung 5.47). Obgleich für beide Varianten im ersten Drittel der Versuchsdauer eine über das gesamte Spektrum erkennbare Abnahme der Absorptionswerte beobachtet wurde, stellte sich diese deutlich stärker ausgeprägt dar, wenn eine Sauerstoffdosage in Höhe von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat appliziert wurde. Im mittleren Versuchsdrittel konnte für beide Versuchsvarianten ein rechtsgerichteter Trend entlang der ersten Hauptkomponente beobachtet werden, der im Kontext mit der Darstellung der Faktorladungen als Farbintensivierung interpretiert werden kann. Insbesondere im letzten Versuchsdrittel führte die Mikrooxygenierung mit hoher Sauerstoffdosage zu einer wiederholten Abnahme der Absorptionswerte über den gesamten Spektralbereich. Im Gegensatz dazu konnte bei den mit niedriger Dosage behandelten Weinen in der gesamten zweiten Versuchshälfte eine hyperchrome Verschiebung des aufgenommenen Spektrum beobachtet werden.

Obgleich bei den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Cabernet Sauvignon Weinen nachgewiesen werden konnte, dass der Rotanteil im Laufe der Mikrooxygenierung zunahm, wurde im Rahmen der sensorischen Untersuchungen kein statistischer Farbunterschied für diese Versuchsvariante festgestellt (siehe Kapitel 5.2.2.3). Vermutlich waren die, auf der Basis photometrischer Analysen ermittelten Unterschiede zu gering, um mit dem menschlichen Auge wahrgenommen zu werden. Eine ähnliche Hypothese formulieren Sartini et al. (2007), die zwar eine Zunahme des Rotanteils infolge der Mikrooxygenierung von Sangiovese diagnostizierten, gleichzeitig aber vermuteten, dass diese zu gering sei, um als erkennbare Farbvertiefung ausgelegt zu werden. Im Unterschied zur niedrigen Sauerstoffdosage konnte bei den mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Varianten die photometrisch ermittelte Braunverschiebung sensorisch erfasst werden. Somit ist anzunehmen, dass vergleichbar mit den Spätburgundern (siehe Kapitel 5.3.2.2) eine zuverlässige Prognose der Farbveränderungen bereits während der Mikrooxygenierung von Cabernet Sauvignon Weinen möglich war.

In nachfolgender Abbildung 5.48 ist der Einfluss der Sauerstoffdosagen in Höhe von 5 und 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf die Adstringenz Indizes von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung dargestellt. Im Unterschied zu den Spätburgundern (siehe Kapitel 5.3.2.2) zeichnete sich ein Mikrooxygenierungseffekt erst in der zweiten Versuchshälfte ab. Dabei zeigten anfangs die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat und später die mit

5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Varianten signifikant höhere Adstringenz Indizes als die Kontrollweine. Im Unterschied dazu führte die hohe Sauerstoffdosage in der 10. und 12. Versuchswoche zu signifikant geringeren Adstringenz Indizes gegenüber den Kontrollvarianten. Obgleich der Mikrooxygenierungseffekt gegen Ende der 14-wöchigen Mikrooxygenierung bei beiden Versuchsvarianten nicht mehr festzustellen war, könnten die temporären Abweichungen des Adstringenz Index vom Kontrollverlauf Indizien für eine Sauerstoff-induzierte Veränderung der Phenolstruktur von Cabernet Sauvignon Weinen sein. Hierfür würden vor allem die Zusammenhänge sprechen, die infolge einer optischen Interpolierung der Werte erkennbar werden und auf sinnvolle Verlaufsformen hindeuten. Weiterhin zeigten die im Anschluss an den Ausbau dieser Weine durchgeführten sensorischen Analysen, dass die Tannizität der Cabernet Sauvignon Weine durch die Mikrooxygenierung beeinflusst wurde (siehe Kapitel 5.2.2.3). Demnach erfuhr das Attribut *Trockene Tannine* infolge beider Sauerstoffdosagen eine Intensitätszunahme. Der taktile Deskriptoren *Grüne Tannine* wurde bei den Weinen mit einer geringeren Intensität beurteilt, die mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygeniert wurden. Obgleich der Adstringenz Index weniger als Qualitäts- und vielmehr als Kontrollparameter zur Überwachung des Mikrooxygenierungsprozesses in Frage kommt, könnte die relativ spät erfolgende Zunahme der Adstringenz Indizes auf die Bildung von Polyphenoladdukten hindeuten, die eine, mit trockenen Tanninen assoziierte Adstringenz hinterlassen.

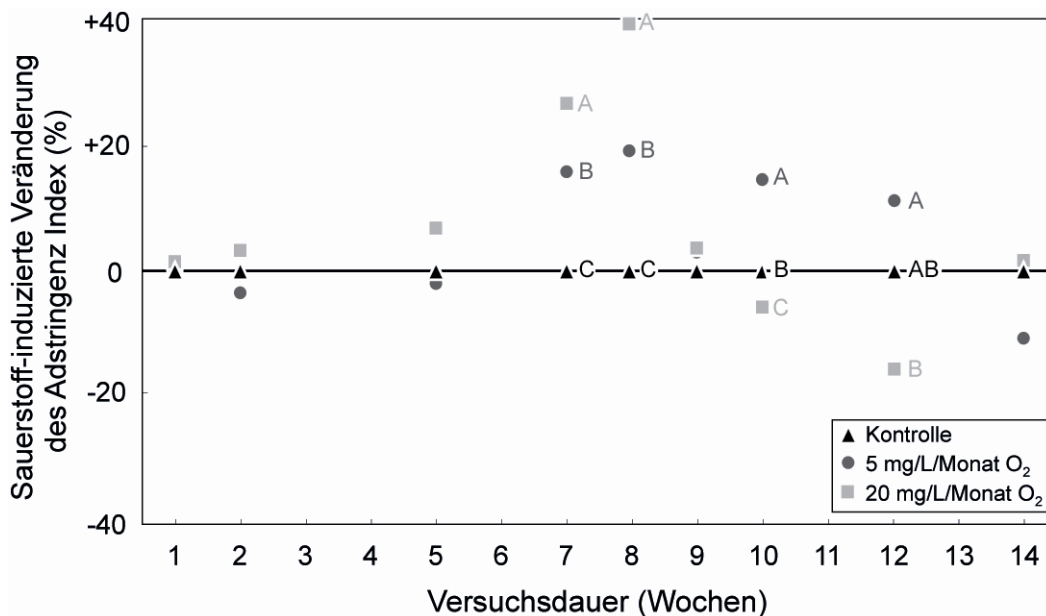


Abbildung 5.48: Einfluss unterschiedlicher Sauerstoffdosagen auf die Adstringenz Indizes von 2007er Cabernet Sauvignon Weinen im Verlauf der Mikrooxygenierung (ungleiche Buchstaben kennzeichnen signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

### 5.3.3 Reife- und Oxidationsindikatoren bei makro- und mikrooxygenierten Weinen

Obgleich die Interpretation aufgrund fehlender Vergleichsdaten schwierig ist, konnte anhand der unmittelbaren Überwachung der Makro- und Mikrooxygenierung gezeigt werden, dass Sauerstoffeinflüsse bereits während der Prozesse mit Hilfe phänotypischer Analyseverfahren erfasst werden konnten (siehe Kapitel 5.3.1 und 5.3.2). Darüber hinaus deutete der Vergleich mit den im Anschluss an den Ausbau dieser Weine durchgeführten sensorischen Analysen an, dass die Sauerstoff-induzierten Veränderungen der Farbe und des Mundgefühls in den meisten Fällen gut prognostiziert werden konnten. Da Aussagen auf molekularer Ebene anhand der Resultate phänotypischer Analyseverfahren nur begrenzt möglich sind, werden in den nachfolgenden Kapiteln die Ergebnisse der Zielkomponentenanalysen vorgestellt. Hierzu sind zunächst die über den dreimonatigen Mikrooxygenierungszeitraum beobachteten Entwicklungen der Anthocyan- und Acetaldehydgehalte von makro- und mikrooxygenierten Weinen am Beispiel der Rebsorte Spätburgunder gezeigt (Kapitel 5.3.3.1 und 5.3.3.2). Aufgrund der mutmaßlichen Eignung als Indikator für oxidative Prozesse wird der Acetaldehyd anschließend jahrgangsübergreifend für alle Rebsorten betrachtet und mit Bezug auf die Erkenntnisse aus den sensorischen Analysen diskutiert. (Kapitel 5.3.3.3).

#### 5.3.3.1 *Entwicklung des Anthocyane bei 2006er Spätburgundern*

Die über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung gemessenen Konzentrationen monomerer Anthocyane sowie die Absorptionswerte der photometrisch bestimmten polymeren Pigmente von 2006er Spätburgunder Weinen sind in nachfolgender Abbildung 5.49 dargestellt. Sowohl die während dieser Versuchsphase mit Sauerstoff behandelten (mikrooxygenierten) Weine als auch die während dieser Versuchsphase unbehandelten (makrooxygenierten) Weine sind in Form von Verlauskurven im Vergleich zu den Kontrollvarianten abgebildet. Zusätzlich sind die über die Versuchswiederholungen ermittelten 95 %igen Konfidenzintervalle für jeden abgebildeten Datenpunkt angegeben. Zunächst wird deutlich, dass die Spätburgunder Weine, die im Vorfeld der dargestellten Zeitspanne eine Sauerstoffbehandlung im Rahmen der Makrooxygenierung erfuhren, zu Beginn der dreimonatigen Mikrooxygenierungsdauer sowohl eine geringere Anthocyankonzentration als auch einen höheren Anteil an polymeren Pigmenten aufwiesen. Darüber hinaus ist in Abbildung 5.49 ersichtlich, dass die Weine unabhängig von einer Sauerstoffzufuhr in dieser Versuchsphase kontinuierlich abneh-

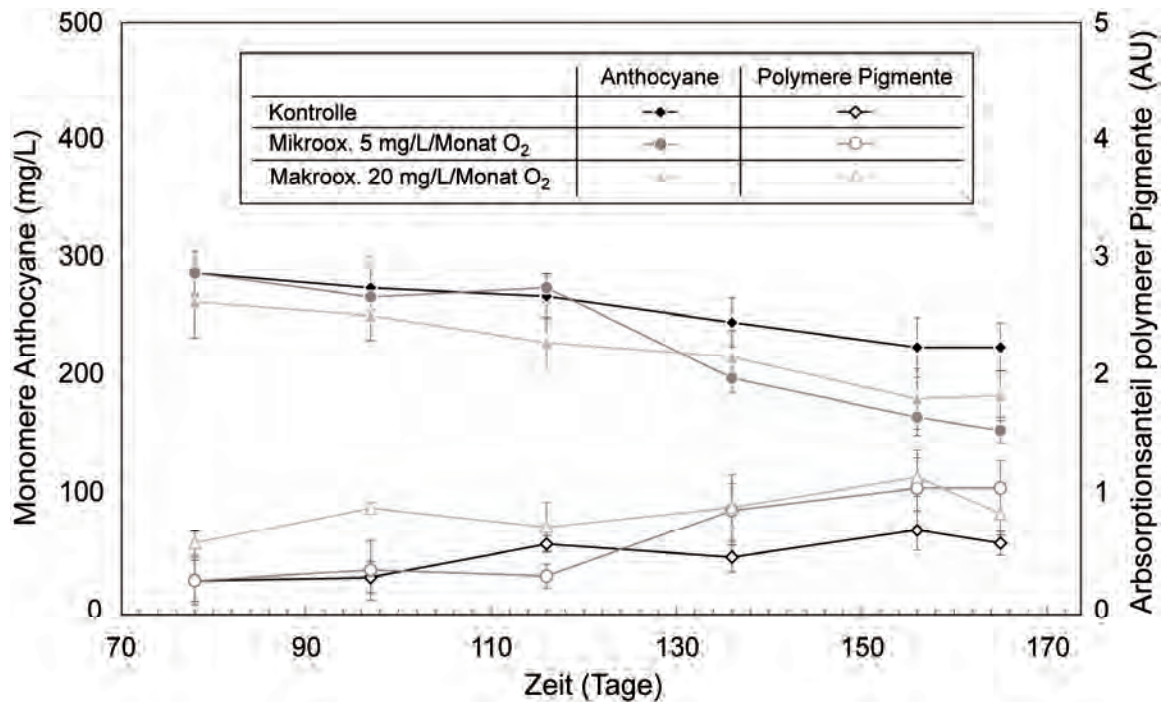


Abbildung 5.49: Konzentration monomerer Anthocyane sowie die Absorption polymerer Pigmente von makro- und mikrooxygenierten 2006er Spätburgunder Weinen im Verlauf der dreimonatigen Mikrooxygenierungsdauer (die Skalierung der Abszisse bezieht sich auf die Gesamtdauer der Weinbereitung; die Fehlerbalken zeigen das Konfidenzintervall des Versuchsfehlers mit  $\alpha = 0,05$ ).

mende Anthocyangehalte erfuhren (30 bis 45 %). Gleichzeitig konnte über den dargestellten Zeitrahmen von 90 Tagen für alle untersuchten Varianten eine Zunahme des Absorptionsanteils der polymeren Pigmente beobachtet werden (100 bis 300 %). Ein Einfluss der Mikrooxygenierung auf die Anthocyankonzentration der Weine konnte in der zweiten Hälfte der Versuchsdauer beobachtet werden. Die im Vergleich zur Kontrollvariante stärker abnehmenden Anthocyangehalte gingen dabei mit einer Zunahme des Absorptionsanteils polymerer Pigmente einher, die etwa ab dem gleichen Zeitpunkt festgestellt werden konnte. Die Anthocyankonzentrationen der makrooxygenierten Weine lagen über den gesamten Versuchsverlauf rund 30 mg/L unter den Gehalten der unbehandelten Varianten und zeigten sich somit infolge der dreimonatigen Lagerdauer gleichermaßen beeinflusst wie die Kontrollweine. Gegen Ende der dreimonatigen Mikrooxygenierung wurden dementsprechend sowohl bei makro- als auch bei mikrooxygenierten Spätburgunder Weinen geringere Anthocyangehalte als bei den Kontrollweinen gemessen. Unabhängig vom Anwendungszeitpunkt der Sauerstoffzufuhr zeigten alle mit Sauerstoff behandelten Varianten einen tendenziell höheren Anteil polymerer Pigmente nach Abschluss der Versuche. Sowohl die Sauerstoff-induzierte Abnahme monomerer

Anthocyane als auch der infolge einer Mikrooxygenierung stattfindende Anstieg polymerer Pigmente konnte bereits von zahlreichen Arbeitsgruppen nachgewiesen werden (siehe Kapitel 2.5.8.4). In den Studien von Du Toit et al (2006b) und De Beer et al. (2008) wird mit Hilfe von Verlaufskurven dargelegt, dass der Polymeranstieg in unmittelbarem Zusammenhang mit der Anthocyanabnahme steht. Diese unmittelbare Beteiligung von Anthocyanen an Sauerstoff-induzierten Polymerisationsprozessen (siehe Kapitel 2.3.3) konnte anhand der in Abbildung 5.49 gezeigten Ergebnisse bestätigt werden. Darüber hinaus deuteten die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Verlaufskurven an, dass die unterschiedlichen Anwendungszeitpunkte der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr letztendlich zu vergleichbaren Resultaten führten. So könnte die auf Kosten monomerer Anthocyane stattfindende Bildung polymerer Pigmente, die bei den makrooxygenierten Spätburgundern vermutlich während der parallel zur Maischegärung durchgeführten Makrooxygenierung einsetzte, die geringeren Anthocyanengehalte bzw. den höheren Anteil an polymeren Pigmenten erklären, die zu Beginn der dreimonatigen Reifeperiode bei dieser Versuchsvariante zu beobachten waren. Die weitgehend identischen Verlaufskurven von makrooxygenierten Spätburgundern und Kontrollweinen lassen weiterhin vermuten, dass die mutmaßliche Bildung polymerer Pigmente vor allem während des 20-tägigen Zeitraums stattfand, in dem die Makrooxygenierung durchgeführt wurde.

Die Zunahme der polymeren Pigmente wird in vielen Forschungsarbeiten im unmittelbaren Zusammenhang mit einer Sauerstoff-induzierten Farbvertiefung diskutiert (Atanasova et al. 2002a; Cano-Lopez et al. 2006; Du Toit et al. 2006b; Perez-Magarino et al. 2007; Cano-Lopez et al. 2008). Die im Rahmen dieser Studie durchgeführten sensorischen Analysen zeigten jedoch, dass bei 2006er Spätburgundern sowohl die Mikro- als auch die Makrooxygenierung zu einem Intensitätsverlust der Farbe und zur Braunfärbung führten (siehe Kapitel 5.2.3.3). Dabei waren die mikrooxygenierten Varianten deutlich stärker betroffen als die Weine, bei denen eine Makrooxygenierung durchgeführt wurde. Auf Basis dieser Beobachtungen können weder die Abnahme der Anthocyane noch die Bildung von polymeren Pigmenten als Parameter gelten, die eine Intensivierung der Farbe prognostizieren. Diese Erkenntnis und die Tatsache, dass die sensorisch ermittelten Unterschiede zwischen makro- und mikrooxygenierten Varianten in deutlichem Widerspruch zur Vergleichbarkeit der Sauerstoff-induzierten Einflüsse auf Anthocyane und polymere Pigmente stehen, lassen schließen, dass eine differenzierte Betrachtung der Veränderungen des Phenolprofils erfolgen muss, um den Sauerstoff-induzierten Farbeinfluss erklären zu können (siehe Kapitel 5.3.4).

### 5.3.3.2 Entwicklung des Acetaldehyds bei 2007er Spätburgundern

Neben den monomeren Anthocyanen und polymeren Pigmenten, die bislang von zahlreichen Forschergruppen untersucht wurden und als (inoffizielle) Kontrollparameter der Mikrooxygenierung gelten, schlagen Carlton et al. (2007) Acetaldehyd als Verbindung vor, die während einer Mikrooxygenierung erfasst werden kann, um den Prozess zu kontrollieren (siehe Kapitel 2.5.8.6). Dementsprechend wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einfluss der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr auf den Acetaldehydgehalt der Weine untersucht. In nachfolgender Abbildung 5.50 sind die Konzentrationsverläufe dieser Substanz am Beispiel von makro- und mikrooxygenierten 2007er Spätburgunder Weinen im Vergleich zu einer unbehandelten Kontrollvariante über den Verlauf der Weinbereitung dargestellt. Es gilt zu beachten, dass die makrooxygenierten Varianten ausschließlich vom ersten bis zum 20. Tag, die mikrooxygenierten Varianten ausschließlich vom 59. bis zum 150. Tag mit Sauerstoff behandelt wurden. Die während der alkoholischen Gärung (Tag 1 bis Tag 7) ermittelten Gehalte des freien Acetaldehyds lagen sowohl für die makrooxygenierten Spätburgunder als auch für die Kontrollen in einem Konzentrationsbereich zwischen 100 und 230 mg/L (Ergebnisse nicht gezeigt). Aufgrund der hohen Variabilität zwischen den Versuchswiederholungen

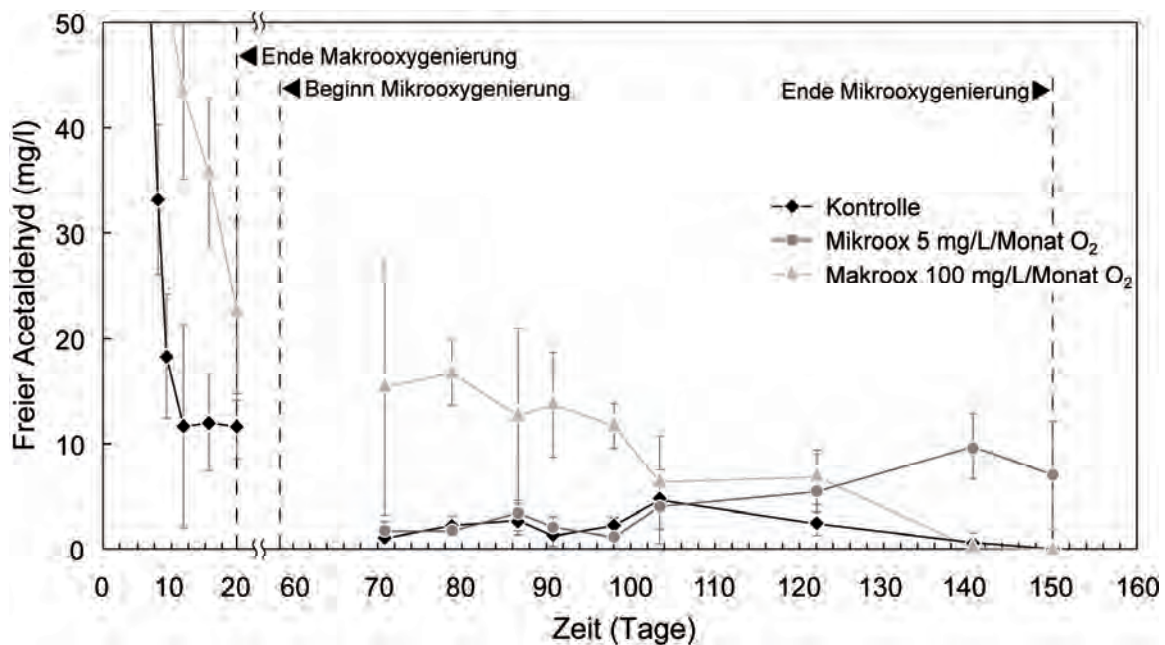


Abbildung 5.50: Entwicklung der freien Acetaldehydkonzentration von makro- und mikrooxygenierten 2007er Spätburgunder Weinen im Verlauf der Weinbereitung (die Skalierung der Abszisse bezieht sich auf die Gesamtdauer der Weinbereitung; die Fehlerbalken zeigen das Konfidenzintervall des Versuchsfehlers mit  $\alpha = 0,05$ ).

konnten die makrooxygenierten Varianten nicht von den Kontrollweinen differenziert werden. Im Gegensatz dazu zeigten die mit Sauerstoff behandelten Spätburgunder in der zweiten Versuchshälfte der Makrooxygenierung (ab Tag 8) signifikant höhere Acetaldehydkonzentrationen als die Kontrollvarianten, wobei diese Werte in einem deutlich geringeren Konzentrationsbereich lagen (Abbildung 5.50). Gegen Ende der Makrooxygenierungsversuche war der Acetaldehydgehalt der makrooxygenierten Weine rund doppelt so hoch wie der der unbehandelten Spätburgunder. Trotz eines großen Versuchsfehlers zeigten die makrooxygenierten Varianten zu Beginn des dreimonatigen Mikrooxygenierungszeitraums immer noch deutlich höhere Acetaldehydkonzentrationen als die Kontrollweine. Da zwischen Mikro- und Makrooxygenierung ein BSA durchgeführt wurde steht diese Beobachtung in deutlichem Widerspruch zu den Erkenntnissen von Osborne et al. (2006), die beschreiben, dass freier Acetaldehyd während des BSA weitgehend durch Milchsäurebakterien abgebaut wird. Wenngleich die Gründe dieses Widerspruchs an dieser Stelle nicht geklärt werden können, konnte ein methodischer Versuchsfehler in der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden, da bei allen Varianten der BSA vollständig (Äpfelsäuregehalte  $\sim 0,1$  bis  $0,3$  g/L) durchgeführt wurde.

Im Verlauf der dreimonatigen Lagerung zeigten die makrooxygenierten Spätburgunder Weine eine sukzessive Abnahme der Acetaldehydkonzentration, die schließlich nicht mehr von den Kontrollweinen differenziert werden konnte (Abbildung 5.50). Bei unbehandelten Spätburgundern, die bereits zu Beginn der dreimonatigen Lagerung geringe Acetaldehydgehalte aufwiesen, konnten zu keinem Zeitpunkt Konzentrationen  $> 5$  mg/L gemessen werden. Im Gegensatz dazu führte die Mikrooxygenierung in der zweiten Versuchshälfte zu einem Anstieg der Acetaldehydgehalte, die sich an den letzten beiden Messtagen signifikant von den Kontrollweinen unterschieden. Gegen Ende der dreimonatigen Mikrooxygenierung konnte ausschließlich bei den mikrooxygenierten Weinen freier Acetaldehyd nachgewiesen werden, der sich auf einen Wert von 10 mg/L belief.

Der im Rahmen der Mikrooxygenierungsversuche beobachtete Anstieg des freien Acetaldehyds steht in Einklang mit den Ergebnissen von Carlton et al. (2007), der feststellte, dass nach einem gewissen Zeitraum, in dem die Acetaldehydkonzentrationen auf konstantem Niveau blieben, diese einen Sauerstoff-induzierten Anstieg erfuhren. Obgleich der terminale Wert von 10 mg Acetaldehyd/L deutlich unter dem Wahrnehmungsschwellenwert von Acetaldehyd in Rotweinen liegt (dieser wird je nach Quelle auf 40 bis 100 mg/L beziffert  $\rightarrow$  siehe Kapitel 2.2.3.2), könnte der gegen Ende der Mikrooxygenierung ansteigende Acetaldehydgehalt

auf veränderte Reaktionsbedingungen bei der Polymerisationsreaktion phenolischer Verbindungen hindeuten. Unter der Bedingung, dass Anthocyane und Flavan-3-ole in ausreichenden Konzentrationen vorliegen, ist anzunehmen, dass der infolge der Fenton-Reaktion gebildete Acetaldehyd (siehe Kapitel 2.2.2.3) im Zuge der Entstehung von Methylmethin-verbrückten Addukten umgesetzt wird (siehe Kapitel 2.3.3.2). Dementsprechend würden die Acetaldehydkonzentrationen während der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr auf konstantem Niveau bleiben. Mit zunehmendem Verbrauch von monomeren Flavan-3-olen und Anthocyanen könnte die Bildungskinetik von Methylmethin-verbrückten Addukten jedoch deutlich herabgesetzt sein, was letztlich die Anreicherung des Acetaldehyds erklären könnte.

Eine weitere Erklärung des ansteigenden Acetaldehyds könnte in der steigenden Reduktionskraft von Polyphenolpolymeren oxidativen Ursprungs liegen (siehe Kapitel 2.3.2.2). Indem oxidierte Catecholderivate (Chinone) über die Michael-Addition an Resorcyl- oder Phloroglucinoylderivate binden, werden diese reduziert und der vicinale Dihydroxy-Status wiederhergestellt (Danilewicz 2003). Im Zuge dieser Additionsreaktion kann es zur Erweiterung des konjugierten Doppelbindung-Systems im Polyaddukt kommen, woraus eine stärkere Reduktionskraft gegenüber den Vorläuferverbindungen abgeleitet werden kann (Scott 1964; Singleton 1987). Infolge dessen könnte die Phenoloxidation eine Beschleunigung erfahren, die letztlich in einer effizienteren Radikalbildung des Sauerstoffs resultieren würde (siehe Kapitel 2.2.2.2). Letztere bildet die Basis für die Fenton-Reaktion (siehe Kapitel 2.2.2.3) und würde im Falle einer gesteigerten Effizienz die sukzessive Zunahme des Acetaldehyds erklären.

Neben dem unmittelbaren sensorischen Einfluss als geruchsaktive Verbindung ist denkbar, dass die Anreicherung von Acetaldehyd in Rotweinen auf weitere sensorische Veränderungen hindeutet. Basierend auf den oben beschriebenen Hypothesen, wonach die Akkumulation des Acetaldehyds mit einer beschleunigten Phenoloxidation einhergeht, könnten die Weine, die erhöhte Acetaldehydgehalte zeigen, gleichzeitig eine Braunfärbung erfahren haben und/oder ein verändertes Mundgefühl aufweisen. Diese Vermutungen beruhen einerseits auf der Annahme von Singleton (1987), der anführt, dass die meisten Polyaddukte, die infolge einer Phenoloxidation entstehen, ein neues Absorptionsmaximum zwischen 400 und 430 nm aufweisen. Andererseits konnten zahlreiche Forschergruppen beweisen, dass die Polymerisation phenolischer Verbindungen in unmittelbarem Zusammenhang mit einer veränderten Adstringenz von Rotweinen steht (siehe Kapitel 2.4.2). Ein Vergleich mit den im Anschluss an den Ausbau der Weine durchgeführten sensorischen Analysen zeigt jedoch, dass mikrooxygenier-



te 2007er Spätburgunder in ihrer Adstringenz unbeeinflusst blieben und eine Farbvertiefung bei gleichbleibendem Farbton erfuhren (siehe Kapitel 5.2.2.2). Da die oben erläuterten Hypothesen jedoch nicht von der Hand zu weisen sind, kann vermutet werden, dass der beobachtete Anstieg des Acetaldehyds bei dieser Versuchsvariante zu gering war, um eine Braunfärbung und/oder ein verändertes Mundgefühl prognostizieren zu können. Um die hypothetische Indikatoreigenschaft des Acetaldehyds prüfen zu können, wird diese Diskussion im nachfolgenden Kapitel 5.3.3.3 für sämtliche untersuchte Rebsorten und Jahrgänge fortgesetzt.

Bei den in Abbildung 5.50 gezeigten makrooxygenierten Varianten des 2007er Spätburgunders konnte ein erhöhter Acetaldehydgehalt sowohl während der Makrooxygenierung als auch in der ersten Hälfte des Mikrooxygenierungszeitraums beobachtet werden. Die im Verlauf der dreimonatigen Lagerung beobachtete Abnahme der Acetaldehydkonzentrationen deutete an, dass eine mutmaßliche Bildung Methylmethin-verbrückter Addukte vor allem im Anschluss an die Makrooxygenierung stattfand. Diese Erkenntnis steht in erster Linie in Widerspruch zu den in Kapitel 5.3.3.1 gemachten Beobachtungen, wo vermutet wurde, dass die Entstehung polymerer Pigmente vor allem während des 20-tägigen Zeitraums stattfand, in dem die Makrooxygenierung durchgeführt wurde. Die bereits in Kapitel 5.3.3.1 formulierte Hypothese, dass differenzierte phenolische Charakteristika herangezogen werden müssen, um den Sauerstoff-induzierten Einfluss erklären zu können, unterstützten diese Diskrepanz jedoch und legen nahe, dass der Parameter *polymere Pigmente* nur einen Teil der Sauerstoff-induzierten Veränderungen des Polyphenolprofils erfassen kann.

Im Gegensatz zur Mikrooxygenierung zeigten die sensorischen Analysen, dass die 2007er Spätburgunder, die mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygeniert wurden, eine Intensitätsabnahme der Adstringenz erfuhren (siehe Kapitel 5.2.1.2). Gleichzeitig blieb die Farbe dieser Weine unbeeinflusst. Die erhöhten Acetaldehydkonzentrationen, die zu Beginn der dreimonatigen Reifeperiode ermittelt wurden, könnten auf eine beschleunigte Phenoloxidation zurückgeführt werden, wodurch vermehrt phenolische Polyaddukte oxidativen Ursprungs entstanden, die letztlich die verminderte Adstringenz verursachten. Da die erwartungsgemäß mit diesem Phänomen einhergehende Braunfärbung der Weine ausblieb, kann weiterhin eine suffiziente Bildung von Methylmethin-verbrückten Flavan-3-ol-Anthocyan-Addukten unterstellt werden, die aufgrund ihrer farbintensivierenden Eigenschaften die mutmaßliche Brauntönigkeit von phenolischen Polyaddukten oxidativen Ursprungs kaschierten (siehe Kapitel 5.3.4.3).

5.3.3.3 Einfluss der Mikrooxygenierung auf den Acetaldehyd

Der als Indikator für oxidative Prozesse vorgeschlagene Acetaldehyd wurde sowohl im Vorfeld als auch im Anschluss an die verschiedenen Mikrooxygenierungsregime für sämtliche untersuchte Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007 bestimmt. Die in Abbildung 5.51 gezeigten Gesamtacetaldehydgehalte sind als Absolutwerte vor und nach der Mikrooxygenierung je Rebsorte und Jahrgang abgebildet. Im Durchschnitt aller untersuchten Weine lagen die vor der Mikrooxygenierung ermittelten Gesamtacetaldehydgehalte bei rund 15 mg/L, wobei der 2006er Cabernet Sauvignon mit 10 mg/L das untere und der 2007er Spätburgunder mit 20 mg/L das obere Extrem darstellten. Weiterhin wird in Abbildung 5.51 deutlich, dass unabhängig von der Rebsorte sowohl die Kontrollvarianten als auch die mit 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygenierten Weine infolge der dreimonatigen Mikrooxygenierung eine deutliche Abnahme des Acetaldehydgehalts erfuhren, die in einigen Fällen so weit ging, dass die Konzentrationen nach der Mikrooxygenierung unter der Bestimmungsgrenze von 5 mg/L lagen (siehe Kapitel 4.5.2). Ebenso infolge der höheren Sauerstoffdosagen von 5 oder 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zeigten die Dornfelder Weine beider Jahrgänge Konzentrationsabnahmen des Acetaldehyds. Annähernd gleichbleibende Acetaldehydgehalte konnten dagegen bei den 2006er Cabernet Sauvignon und bei den 2007er Spätburgunder Weinen, die mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikro-

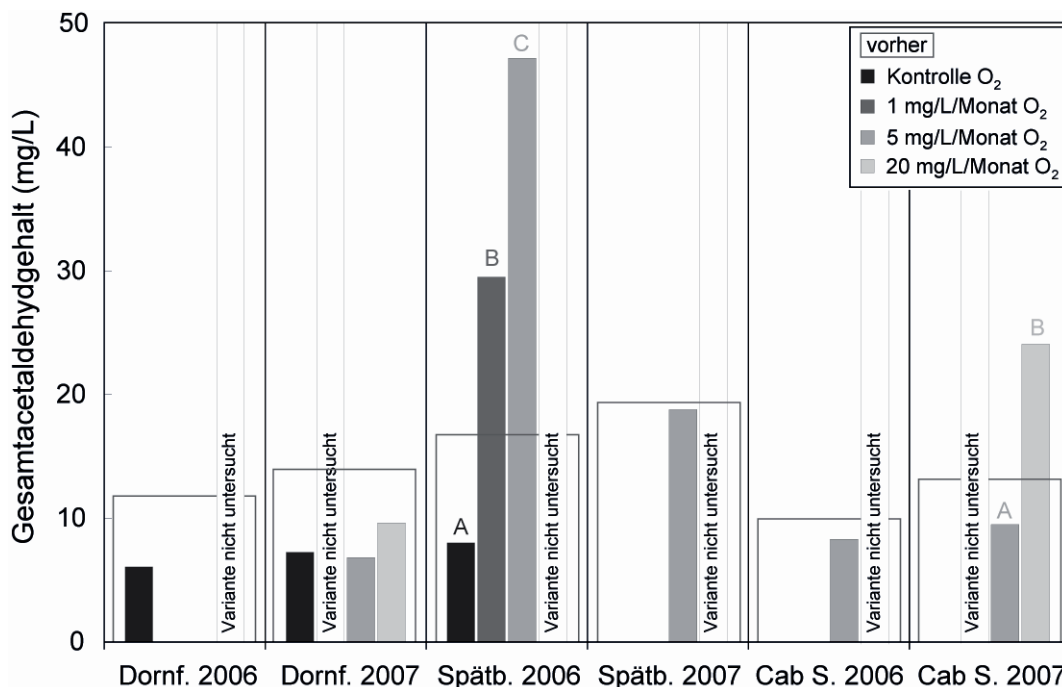


Abbildung 5.51: Gesamtacetaldehydgehalt vor und nach der Mikrooxygenierung für die maisevergorenen Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007 (ungleiche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

oxygeniert wurden, festgestellt werden. Im Vergleich zu den Anfangsgehalten deutlich höhere Acetaldehydkonzentrationen wurden bei beiden mikrooxygenierten Varianten des 2006er Spätburgunder ermittelt; ihre Acetaldehydkonzentrationen lagen am Ende der dreimonatigen Versuchsdauer bei knapp 30 mg/L für die niedrige Sauerstoffdosage und bei 48 mg/L für die hohe Sauerstoffdosage. Ein ähnlicher Einfluss konnte bei 2007er Cabernet Sauvignon Weinen beobachtet werden, die infolge der dreimonatigen Sauerstoffzufuhr von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat einen rund doppelt so hohen Acetaldehydgehalt gegenüber dem Ausgangswert zeigten.

Im Rahmen der sensorischen Untersuchungen von Dornfelder Weinen konnten – mit Ausnahme einer Braunverschiebung des Farbtons bei den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygenierten 2006er Varianten – keine Einflüsse der Mikrooxygenierung auf die farblichen und taktilen Eigenschaften festgestellt werden (siehe Kapitel 5.2.2.1). Folglich können anhand der Sauerstoff-induzierten Konzentrationsabnahmen des Acetaldehyds keine unmittelbaren Aussagen über Veränderungen auf Phenol-chemischer Ebene gemacht werden. Es ist jedoch denkbar, dass aufgrund der hohen Anthocyangehalte, die maßgeblich zur dunklen Farbe des Dornfelders beitragen, etwaige – die Farbe verändernden – Pigmente auf sensorischer Ebene weniger stark in Erscheinung treten. Weiterhin könnten die im Vergleich zu den Flavan-3-olen überproportional hohen Anthocyankonzentrationen dieser Rebsorte die Reaktionskinetiken der Phenoloxidation und/oder der Bildung von Methylmethin-verbrückten Addukten derart beeinflussen, dass die Sauerstoff-induzierte Veränderungen des Phenolprofils deutlich geringer ausfallen. Letztere Hypothese wird durch die in Kapitel 5.3.4.2 gezeigten Ergebnisse bestätigt und in Kapitel 5.3.5 anhand Phenol-chemischer Grundlagen diskutiert.

Auf sensorischer Ebene konnten bei den 2006er Spätburgundern unabhängig von der dosierten Sauerstoffmenge enorme Farbverluste sowie eine zunehmende Brauntönigkeit infolge der Mikrooxygenierung diagnostiziert werden (siehe Kapitel 5.2.2.2). Neben diesen Veränderungen führte die Mikrooxygenierung bei diesen Weinen zu einer Intensitätsabnahme der Adstringenz. Parallel zu den sensorischen Veränderungen wurde bei diesen Weinen eine Sauerstoff-induzierte Zunahme des Gesamtacetaldehyds festgestellt, die am Ende der dreimonatigen Versuchsdauer rund zwei bis dreimal so hoch war wie zu Beginn der Mikrooxygenierung. Somit stehen diese Beobachtungen in Einklang mit der in Kapitel 5.3.3.2 geführten Diskussion, wonach die Akkumulation des Acetaldehyds auf eine beschleunigte Phenoloxidation hindeutet und die Gefahr einer Braunfärbung der Weine besteht. Auf Basis der gleichen Hypothesen kann auch die sensorisch diagnostizierte Braunfärbung der 2007er Cabernet Sauvignon

Weine erklärt werden (siehe Kapitel 5.2.2.3), die infolge der dreimonatigen Sauerstoffzufuhr von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat eine Zunahme der Acetaldehydhalte zeigten. Da im Unterschied zu den 2006er Spätburgundern mit dieser jedoch keine Intensitätsabnahme der Adstringenz einherging, ist fraglich inwieweit ein Sauerstoff-induzierter Anstieg des Acetaldehyds Veränderungen des Mundgefühls prognostizieren kann.

Mit Ausnahme des 2007er Cabernet Sauvignons, der mit 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat mikrooxygeniert wurde, zeigten alle anderen Sauerstoff-behandelten Varianten dieser Rebsorte keine bzw. geringe Zunahmen der Farbintensität (siehe Kapitel 5.2.2.3). Im Gegensatz dazu konnte eine deutliche Farbintensivierung bei den mikrooxygenierten 2007er Spätburgundern beobachtet werden, die infolge beider Sauerstoffdosagen eintrat (siehe Kapitel 5.2.2.2). Hierfür kann vermutlich die Bildung von Methylmethin-verbrückten Flavan-3-ol-Anthocyan-Addukten verantwortlich gemacht werden, die aufgrund ihrer farbintensivierenden Eigenschaften zur Vertiefung der Rotweinfarbe beitragen (siehe Kapitel 2.4.1). Da bei diesen Weinen ein anfänglich hoher Gesamtacetaldehydgehalt festgestellt werden konnte, scheint dieser Faktor neben der Sauerstoff-induzierten Zu- oder Abnahme des Acetaldehyds eine entscheidende Rolle zu spielen. Demnach könnte der im Vorfeld der Mikrooxygenierung hohe Gesamtacetaldehydgehalt verbunden mit einer Sauerstoff-induzierten Abnahme des Acetaldehyds ein gemeinsames Kriterium bilden, anhand dessen die Farbvertiefung der Weine prognostiziert werden könnte. Diese Hypothese ist neben den oben gewonnenen Erkenntnissen in nachfolgender Abbildung 5.52 grafisch zusammengefasst.

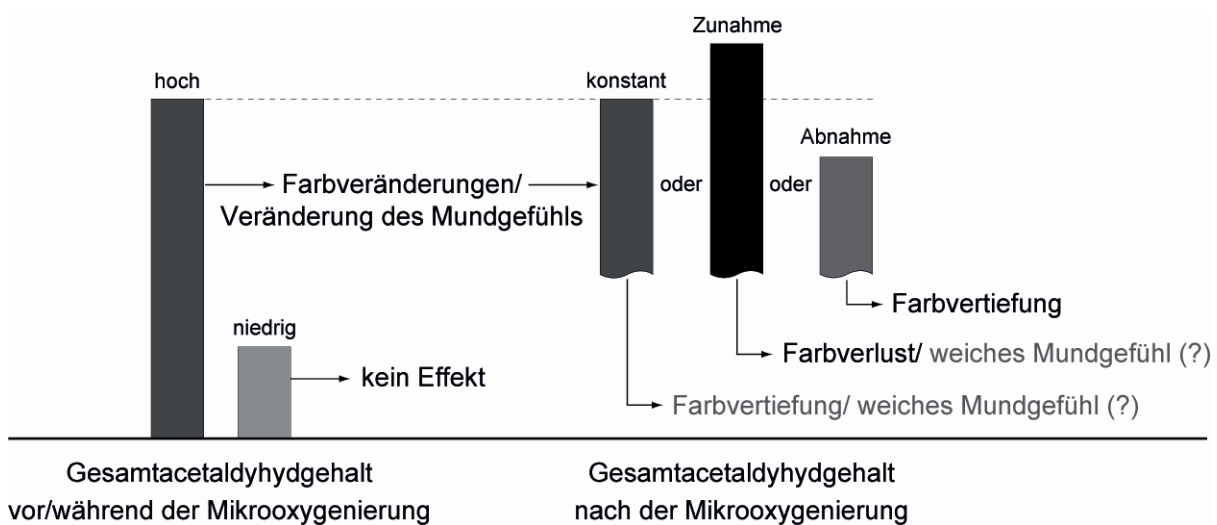


Abbildung 5.52: Prognose von Mikrooxygenierungseffekten anhand der vor, während und nach der Mikrooxygenierung bestimmten Gesamtacetaldehydhalte.

### 5.3.4 Sauerstoff-induzierte Veränderungen des Farb- und Phenolprofils

Sauerstoff-induzierte Veränderungen des Phenolprofils von Rotweinen wurden bereits in zahlreichen Arbeiten mit den unterschiedlichsten Analysetechniken untersucht (siehe Kapitel 2.5.8.4). Um Konzentrationsveränderungen oder die Entstehung von Verbindungen erklären zu können, griffen die Forscher dabei in erster Linie auf die Phenol-chemischen Grundlagen und Reaktionsmechanismen zurück, die in den Kapiteln 2.1 und 2.3.3 vorgestellt wurden. Aufgrund der Tatsache, dass viele der Sauerstoff-induzierten Reaktionsprodukte aus Anthocyanen und Flavan-3-olen resultieren, legten viele der in Tabelle 2.16 aufgelisteten Quellen ihren Fokus auf die Bestimmung dieser Verbindungen. Dementsprechend wurde auch im Rahmen dieser Studie versucht, rebsorten- und jahrgangsspezifische Veränderungen des Phenolprofils anhand der Konzentrationsabnahmen von Anthocyanen und Flavan-3-olen aufzuzeigen (siehe Kapitel 5.3.4.1). Im Unterschied zu vielen der bisher veröffentlichten Arbeiten zur Mikrooxygenierung, die sich ausschließlich mit der Bestimmung des Summenparameters „Polymere Pigmente“ beschäftigten, lag das weitere Augenmerk der vorliegenden Studie auf der Analyse von Verbindungen, die in Grundlagen-orientierten Studien als phenolische Sauerstoffmarker propagiert wurden (siehe Kapitel 2.3.3.2 und 4.5.6). Mit diesen und weiteren Parametern sollte versucht werden, den rebsorten- und jahrgangsübergreifenden Einfluss des Sauerstoffs aufzuzeigen (siehe Kapitel 5.3.4.2 und 5.3.4.3). Letztlich wurde anhand der dargestellten Veränderungen des Phenolprofils ein Modell vorgeschlagen, um die infolge der Sauerstoffzufuhr beobachteten Farbveränderungen in Rotweinen prognostizieren zu können (siehe Kapitel 5.3.5).

#### 5.3.4.1 *Einfluss der Mikrooxygenierung auf monomere Anthocyane und Flavan-3-ole*

Da sowohl Anthocyane als auch Flavan-3-ole nukleophilen Charakter aufweisen, gehören beide Substanzklassen zu den reaktiven Verbindungen in Rotweinen (Cheynier et al. 1997). Dementsprechend kann unabhängig von der Beteiligung von Sauerstoff während der Alterung von Rotweinen eine Konzentrationsabnahme dieser Stoffe beobachtet werden (Somers 1971; Somers und Evans 1977). Aufgrund ihres unmittelbaren sensorischen Einflusses gelten insbesondere die Anthocyane als Untersuchungsobjekt zahlreicher Studien zur Mikrooxygenierung, wovon viele zeigten, dass die Abnahme des Anthocyanengehalts im Zuge der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr beschleunigt wurde (Atanasova et al. 2002a; Cano-Lopez et al. 2006; Del

Carmen Llaudy et al. 2006; Du Toit et al. 2006b; Perez-Magarino et al. 2007; Sartini et al. 2007; Cano-Lopez et al. 2008). Obgleich deren Einfluss auf die Bildung polymerer Pigmente von großer Bedeutung ist, wurde der Einfluss der Mikrooxygenierung auf den Flavan-3-ol-gehalt bisher nur von Castellari et al. (2000) und De Beer et al. (2008) untersucht. Ähnlich wie bei den Anthocyanen konnten die Autoren auch hier zeigen, dass eine beschleunigte Konzentrationsabnahme infolge der Sauerstoffzufuhr zu beobachten war.

In Abbildung 5.53 sind die über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung relativierten Konzentrationsabnahmen monomerer Anthocyane für unterschiedliche Sauerstoffdosagen sowie für verschiedene Rebsorten und Jahrgänge dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass die untersuchten Weine aller Rebsorten und beider Jahrgänge über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung unabhängig von der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr deutliche Abnahmen monomerer Anthocyane zeigten. Diese Beobachtung steht in Einklang mit sämtlichen Studien, die den Verlauf von Anthocyanen während der Rotweinreifung untersucht haben (Brouillard et al. 2003). Bei unbehandelten Cabernet Sauvignon Weinen sowie bei den reduktiv ausgebauten 2006er Dornfeldern lagen diese Abnahmen unter 20 %. Die Kontrollen der

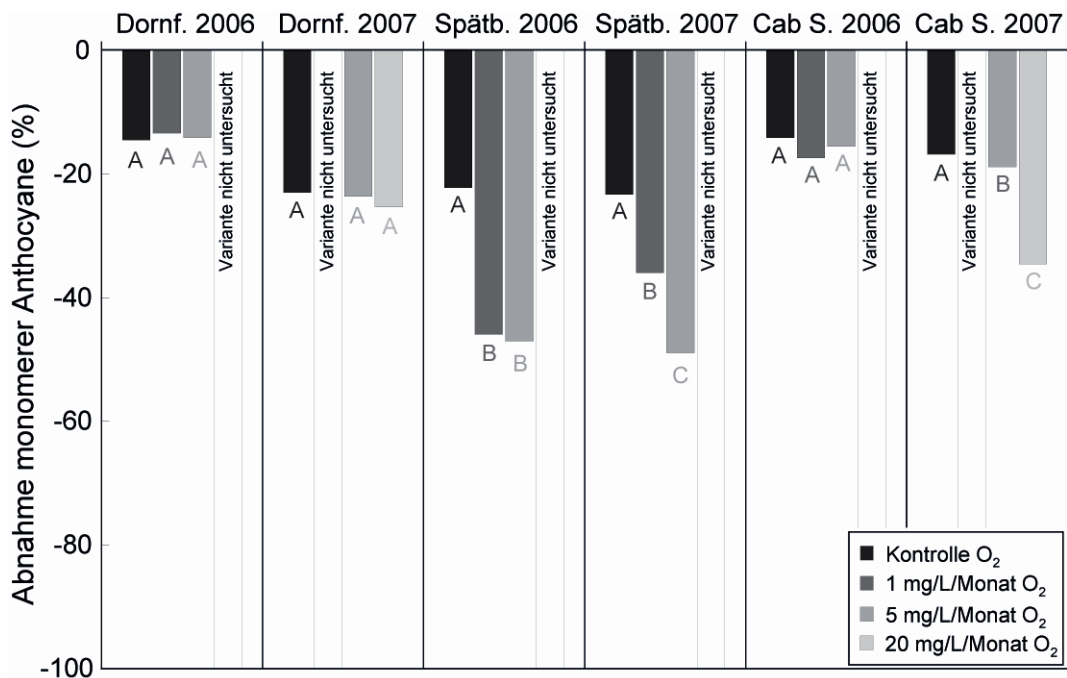


Abbildung 5.53: Über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung relativierte Konzentrationsabnahme der Anthocyane für die maischevergorenen Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007 (ungleiche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

2007er Dornfelder Weine sowie die der Spätburgunder Weine zeigten einen Abfall der Anthocyankonzentration von rund 25 % (Abbildung 5.53). Obgleich sich die Anthocyangehalte der Dornfelder Weine über die dreimonatige Mikrooxygenierung in Abhängigkeit des Jahrgangs unterschiedlich stark beeinflusst zeigten, konnte bei den Weinen dieser Rebsorte nur ein sehr geringer Einfluss der Mikrooxygenierung auf die monomeren Anthocyane festgestellt werden. Selbst die hohe Sauerstoffzufuhr von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat im zweiten Versuchsjahr führte zu keinen signifikanten Veränderungen des Anthocyangehalts gegenüber der Kontrollvariante. Die Spätburgunder Weine zeigten im Vergleich dazu unabhängig vom untersuchten Jahrgang auffällig starke Abnahmen monomerer Anthocyane infolge einer Sauerstoffzufuhr. Im ersten Versuchsjahr war bei diesen Weinen unabhängig von der Höhe des Sauerstoffeintrags ein rund doppelt so großer Konzentrationsabfall im Vergleich zur Kontrollvariante zu beobachten. Bei den 2007er Spätburgunder Weinen führte eine Sauerstoffzufuhr in Höhe von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zu einer den 2006er Weinen vergleichbaren Konzentrationsabnahme monomerer Anthocyane von rund 50 % (Abbildung 5.53). Im Gegensatz dazu war die Abnahme der Anthocyangehalte infolge einer Sauerstoffdosage von 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat im Jahrgang 2007 schwächer ausgeprägt. Sie betrug im Unterschied zum Vorjahr lediglich rund 35 %. Ähnlich wie bei den Dornfeldern konnten infolge der Mikrooxygenierung von 2006er Cabernet Sauvignon Weinen keine veränderten Anthocyangehalte festgestellt werden. Eine gegenüber den Kontrollen geringfügig stärkere Konzentrationsabnahme monomerer Anthocyane zeigte sich bei 2007er Cabernet Sauvignon Weinen infolge einer Sauerstoffzufuhr von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat. Im Falle der hohen Sauerstoffdosage von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat führte die Mikrooxygenierung dieser Weine jedoch zu einer drastischen Abnahme der Anthocyankonzentration, die im Vergleich zur Kontrollvariante rund das Doppelte ausmachte.

Analog zu Abbildung 5.53 sind in nachfolgender Abbildung 5.54 die über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung relativierten Abnahmen der Flavan-3-ol-Gehalte für unterschiedliche Sauerstoffdosagen sowie für verschiedene Rebsorten und Jahrgänge dargestellt. Verglichen mit den Konzentrationsabnahmen der Anthocyane zeigten sich die Gehalte der Flavan-3-ole über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung im Durchschnitt weniger stark beeinflusst. Bei den unbehandelten 2007er Cabernet Sauvignon Weinen wurde im Unterschied zu den Kontrollvarianten der anderen Rebsorten eine verhältnismäßig hohe Abnahme der Konzentration dieser Substanzklasse von rund 15 % beobachtet. Vergleichbar mit dem Einfluss der Mikrooxygenierung auf die Anthocyangehalte zeigten mikrooxygenierte

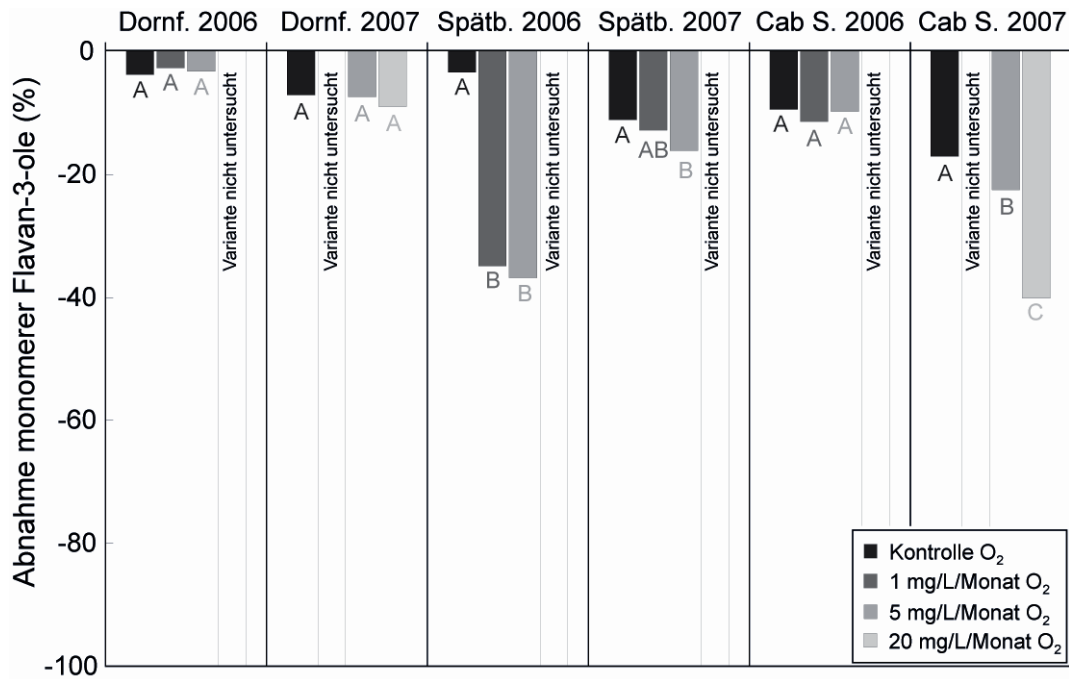


Abbildung 5.54: Über den dreimonatigen Verlauf der Mikrooxygenierung relativierte Konzentrationsabnahme der Flavan-3-ole für die maischevergorenen Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007 (ungleiche Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede zwischen den Varianten).

Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weine signifikant veränderte Flavan-3-ol-Gehalte gegenüber den Kontrollvarianten (Abbildung 5.54). Gleichwohl blieb die Flavan-3-ol-Konzentration infolge des Sauerstoffeintrags bei Dornfelder Weinen sowie bei den Cabernet Sauvignon Weinen des ersten Versuchsjahres weitgehend unbeeinflusst. Unabhängig von der Höhe des Sauerstoffeintrags erfuhren mikrooxygenierte 2006er Spätburgunder eine im Vergleich zur Kontrollvariante rund zehnfach stärkere Abnahme der Flavan-3-ol-Konzentration. Obgleich der Einfluss der Mikrooxygenierung auf die Flavan-3-ole bei dieser Rebsorte auch im zweiten Versuchsjahr signifikant war, zeigte selbst die hohe Sauerstoffzufuhr von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat nur geringfügig stärkere Abnahmen als die Kontrolle. Im Kontrast dazu wurden mikrooxygenierte 2007er Cabernet Sauvignon Weine im Vergleich zu den Weinen des Vorjahres hinsichtlich ihrer Flavan-3-ol-Gehalte deutlich stärker beeinflusst. Insbesondere infolge der hohen Sauerstoffdosage von 20 mg O<sub>2</sub>/L/Monat führte die Mikrooxygenierung dieser Weine zu einer enormen Abnahme der Flavan-3-ol-Konzentration, die im Vergleich zur Kontrollvariante mehr als das Doppelte ausmachte (Abbildung 5.54).



Diverse Literaturquellen beziffern die Sauerstoff-induzierte Abnahme der Anthocyane auf Werte, die mit 10 bis 30 % über dem Reifungs-bedingten Verlust an monomeren Anthocyanen liegen (Cano-Lopez et al. 2006; Del Carmen Llaudy et al. 2006; Cano-Lopez et al. 2008). Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Anthocyanabnahmen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei den 2006er und 2007er Spätburgundern sowie bei den 2007er Cabernet Sauvignon Weinen ermittelt wurden. Im Kontrast dazu konnte bei den 2006er und 2007er Dornfelder Weinen sowie bei den 2006er Cabernet Sauvignon Weinen kein Sauerstoff-induzierter Einfluss auf die Anthocyanengehalte ermittelt werden. Diese Unterschiede zeigen einen deutlichen Rebsorten- und Jahrgangseinfluss, der mit hoher Wahrscheinlichkeit in der phenolischen Zusammensetzung des zugrundeliegenden Leseguts zu suchen ist (siehe Kapitel 5.3.4.2 und 5.3.4.3).

Noch deutlicher wird der Jahrgangseinfluss beim Vergleich der Sauerstoff-induzierten Abnahmen von Anthocyanen und Flavan-3-olen bei den Spätburgundern. Während im Jahrgang 2006 sowohl die Anthocyan- als auch Flavan-3-olgehalte sehr stark vom dosierten Sauerstoff beeinflusst wurden, war die Sauerstoff-induzierte Konzentrationsabnahme der Flavan-3-ole im Jahrgang 2007 deutlich geringer als die der Anthocyane. Diese Erkenntnis führt unweigerlich zu dem von Cheynier et al. (1998) vorgeschlagenen Konzentrationsverhältnis zwischen Anthocyanen und Flavan-3-olen, anhand dessen bestimmt wird, zu welchem Anteil die jeweiligen Edukte in den entstehenden Polymerstrukturen integriert werden. Demnach könnten sich in den 2007er Spätburgundern deutlich mehr homogene Anthocyan-Addukte gebildet haben als in den Spätburgundern des Vorjahres, bei denen die starke Abnahme der Flavan-3-olgehalte auf eine verstärkte Bildung von homogenen Flavan-3-ol-Addukten hindeutete (siehe Kapitel 2.3.3.3). Neben der Erkenntnis der ungleichen Anthocyan- und Flavan-3-olabnahmen war die statistische Differenzierung von unterschiedlichen Sauerstoff-dosagen nur bei den 2007er Spätburgundern möglich, was ebenfalls auf eine starke jahrgangsspezifische Variation der phenolischen Zusammensetzung des Leseguts hindeutete (siehe Kapitel 5.3.4.3).

#### 5.3.4.2 *Rebsortenübergreifender Einfluss auf das Farb- und Phenolprofil*

Auf der Ebene der Reaktionsprodukte werden für die beobachteten Abnahmen der Anthocyane und Flavan-3-ole in erster Linie oligomere Polyphenoladdukte und Anthocyanderivate verantwortlich gemacht, die im Wein entstehen, sobald dieser mit Sauerstoff in Berührung kommt (Singleton 1987; Atanasova et al. 2002a; Fulcrand et al. 2004; Fulcrand et al. 2006). Erste Indizien dafür, dass die Bildung von oligomeren Polyphenoladdukten mit der Sauerstoff-induzierten Farbintensivierung in Zusammenhang steht, lieferten Atanasova et al. (2002a), indem sie die phenolische Verbindungen aus mikrooxygenierten Rotweinen fraktionierten und anschließend charakterisierten. Daraufhin folgten weitere Studien, die ihren Fokus auf die Methylmethin-verbrückten Polyphenoladdukte legten und zeigen konnten, dass mit deren Bildung eine Farbintensivierung der Weine einherging (Cano-Lopez et al. 2006; Cano-Lopez et al. 2008). Im Unterschied zur den bisher veröffentlichten Studien zur Mikrooxygenierung, die sich in erster Linie mit dem Methylmethin-verbrückten Dimer aus Malvidin-3-glucosid und Catechin beschäftigten, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach weiteren Verbindungen aus dieser Substanzklasse gescreent (siehe Kapitel 4.5.6). Anhand der Ergebnisse der LC-ESI-ToFMS-Analysen wird nachfolgend aufgezeigt, inwieweit aus monomeren Anthocyanen und Flavan-3-olen Methylmethin-verbrückte Oligomere gebildet und zu welchem Anteil diese in die gebildeten Oligomerstrukturen integriert wurden.

In Abbildung 5.55 sind mikrooxygenierte Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weine des Jahrgangs 2006 (Faktorwerte; rechtes Bild) sowie die korrespondierenden Analyten (Faktorladungen; linkes Bild) auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 77 % der Gesamtvarianz modellierten. Zunächst wird deutlich, dass die beiden Rebsorten unabhängig des Sauerstoffeinflusses anhand der phenolischen Verbindungen, die durch die Hauptkomponente 1 (Variabilität = 64 %) erklärt werden, diskriminiert werden konnten. Folglich wiesen die Cabernet Sauvignon Weine einen höheren Malvidin-3-glucosid- und einen geringeren Catechingehalt auf als die Spätburgunder. Anhand der weniger gewichtigen Hauptkomponente 2 (Variabilität = 13 %) lässt sich dagegen der Einfluss der Mikrooxygenierung auf die Phenolstruktur der Weine erklären. Demnach führten unabhängig von der Rebsorte schon geringe Sauerstoffdosagen in Höhe von 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat zur Bildung von Methylmethin-verbrückten Oligomeren, deren Entstehung mit einer Abnahme der Anthocyane und Flavan-3-ole einherging.

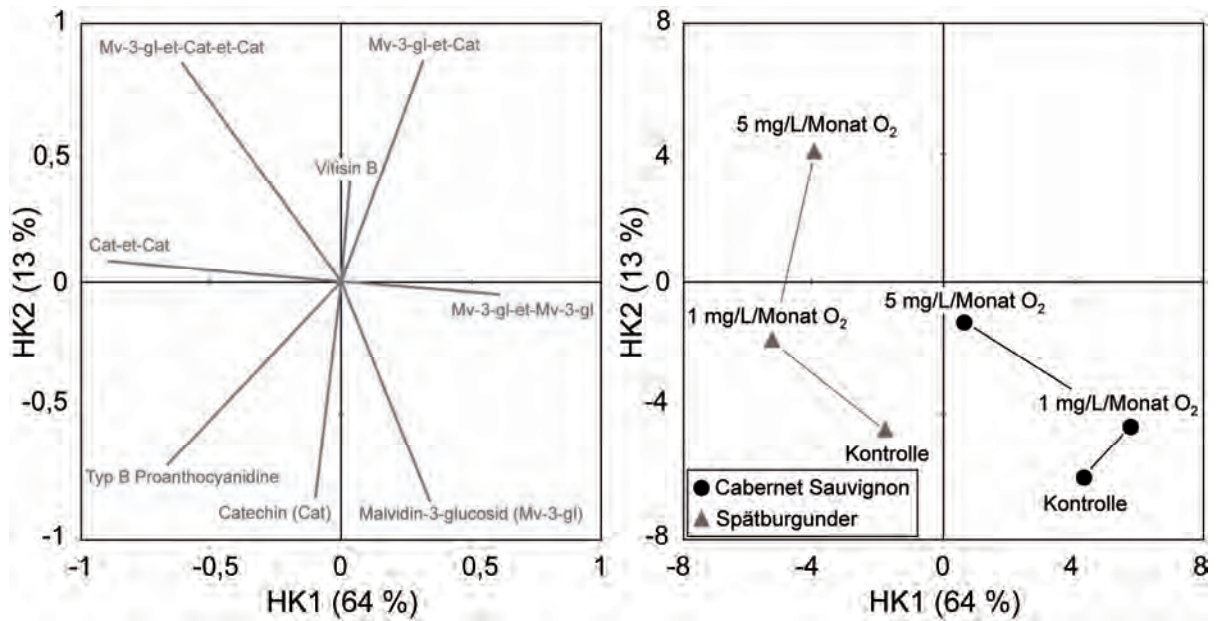


Abbildung 5.55: Projektion polyphenolischer Verbindungen (linkes Bild: Faktorladungen; Abkürzungen siehe Tabelle 4.16) sowie mikrooxygenerter 2006er Weine der Rebsorten Spätburgunder und Cabernet Sauvignon (rechtes Bild: Faktorwerte) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

Eine Erhöhung der Sauerstoffdosage von 1 auf 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat verstärkte diesen Effekt bei beiden Rebsorten. Im Unterschied zu den mikrooxygenierten Spätburgundern, bei denen vorwiegend Catechinmoleküle in die Methylmethin-verbrückten Di- und Trimere integriert waren, konnte bei den mit 1 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten Cabernet Sauvignon Weinen eine verstärkte Bildung des dimeren Malvidin-3-glucosids beobachtet werden, das aufgrund seines bathochromen Shifts in Verdacht steht, zur Reife-induzierten Farbvertiefung bei Rotweinen beizutragen (Atanasova et al. 2002b). Die Erhöhung der Sauerstoffdosage von 1 auf 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat führte auch bei den Cabernet Sauvignon Weinen zu einer verstärkten Bildung von Methylmethin-verbrückten Di- und Trimeren, in denen anteilmäßig mehr Catechinmoleküle in die Oligomerstrukturen integriert waren (Abbildung 5.55).

Da unabhängig von der Sauerstoffdosage bei 2006er Cabernet Sauvignon Weinen keine Farbveränderungen und bei 2006er Spätburgundern Farbverluste infolge der Mikrooxygenierung festgestellt wurden (siehe Kapitel 5.2.2.4), ist das in Abbildung 5.55 gezeigte Modell letztendlich nicht in der Lage, die Sauerstoff-induzierten Farbveränderungen eindeutig zu erklären. Nichtsdestotrotz deutete die bevorzugte Integration von Catechinmolekülen in die Methylmethin-verbrückten Di- und Trimere darauf hin, dass bei beiden Weinen im Vergleich

zum Malvidin-3-glucosid überproportional hohe Catechingehalte vorlagen. Folglich ist denkbar, dass anhand eines hohen Verhältnisses von Catechin zu Malvidin-3-glucosid prognostiziert werden kann, dass vor allem Methylmethin-verbrückten Oligomere mit hohem Catechinanteil entstehen (siehe Kapitel 5.3.5).

Wegen der begrenzten Aussagekraft des oben gezeigten Modells auf die Farbveränderungen der Weine erfolgte die Hauptkomponentenanalyse zur Rebsortendifferenzierung des 2007er Jahrgangs mit weiteren phenolischen Parametern und Farbcharakteristika (Abbildung 5.56). Des Weiteren wurden sowohl makro- als auch mikrooxygenierte Weine mit jeweils einer Sauerstoffdosage berücksichtigt und zur Ermittlung der Hauptkomponenten die Differenzwerte zu den Kontrollweinen der jeweiligen Rebsorte herangezogen. Die Analyten und Farbparameter sind als Faktorladungen im linken Bild, die Weine als Faktorwerte im rechten Bild dargestellt. Die durch die Hauptkomponenten 1 und 2 abgebildete Varianz betrug 70 %.

Anhand der Farbparameter und Stoffkonzentrationen phenolischer Inhaltsstoffe wird in erster Linie deutlich, dass die Rebsorten des Jahrgangs 2007 unterschiedlich stark durch die Makro- bzw. Mikrooxygenierung beeinflusst wurden (Abbildung 5.56). Verglichen mit Cabernet Sauvignon und Spätburgunder Weinen erfuhren die untersuchten Dornfelder Weine kaum Veränderungen hinsichtlich ihres Anthocyan- und Phenolprofils. Sowohl makro- als auch mikrooxygenierte Spätburgunder zeigten insbesondere Abnahmen im Anthocyan- und Flavan-3-olgehalt, einen Rückgang der chemischen Adstringenz und einen zunehmenden Blauton infolge der Sauerstoffzufuhr. Der Vergleich der unterschiedlichen Versuchsregime offenbarte in erster Linie einen höheren Anteil an polymeren Pigmenten bei den makrooxygenierten Spätburgundern, der sensorisch dadurch zum Ausdruck kam, dass diese Weine im Unterschied zu den mikrooxygenierten Varianten ein deutlich weiches Mundgefühl und keine wahrnehmbare Farbtintensitätszunahme zeigten (siehe Kapitel 5.2.3.2). Obgleich die Bildung von polymeren Pigmenten als höhere Farbstabilität gegenüber den Einflüssen des pH-Werts oder des Bisulfits interpretiert werden kann (Somers 1971; Somers und Evans 1977), ist davon auszugehen, dass die Makrooxygenierung der 2007er Spätburgunder im allgemeinen eine starke Bildung von polymeren Phenolstrukturen förderte, die sich auf farblicher Ebene durch einen erhöhten Braunanteil bemerkbar machen können. Demnach stehen diese – für die Rotweinfarbe unerwünschten – Verbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach in unmittelbarem Zusammenhang mit dem weicheren Mundgefühl, das als Ziel der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr propagiert wird (Parish et al. 2000; Loch 2002).

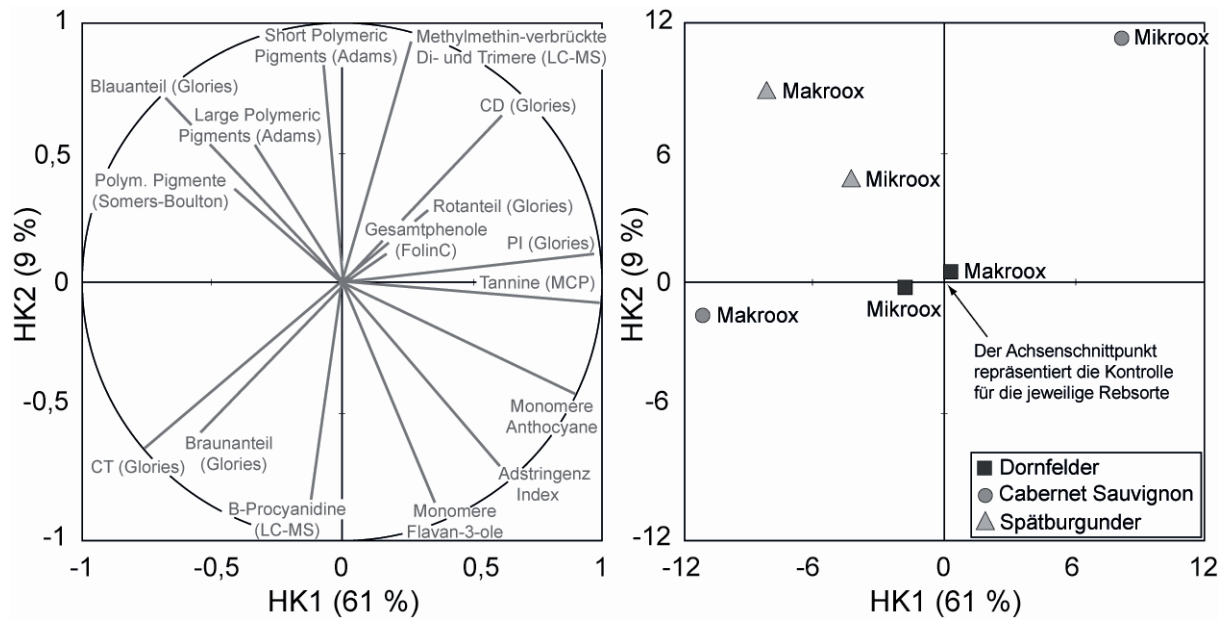


Abbildung 5.56: Einfluss der Makrooxygenierung mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat und der Mikrooxygenierung mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat auf das Phenol- und Farbprofil (linkes Bild: Faktorladungen; Abkürzungen siehe Kapitel 4.4.3) von Dornfelder, Spätburgunder und Cabernet Sauvignon Weinen des Jahrgangs 2007 (rechtes Bild: Faktorwerte); zur Ermittlung der Hauptkomponenten 1 und 2 wurden die Differenzwerte zu den Kontrollweinen der jeweiligen Rebsorte herangezogen.

In deutlichem Kontrast zu den anderen beiden Rebsorten war bei den Cabernet Sauvignon Weinen die Diskrepanz zwischen den Versuchsregimen auf Phenol-chemischer Ebene am größten (Abbildung 5.56). Im Unterschied zur Mikrooxygenierung zeigten makrooxygenierte Cabernet Sauvignon Weine enorme Abnahmen im Anthocyan- und Flavan-3-olgehalt, einen Rückgang der Farbintensität, sowie eine starke Bildung von braunfarbigen Pigmenten. Andersherum führte die Mikrooxygenierung von Cabernet Sauvignon Weinen zu einer verstärkten Bildung von Methylmethin-verbrückten Dimeren aus Anthocyanen und Flavan-3-olen, sowie zur Zunahme der Farbintensität, wobei diese vor allem durch einen höheren Anteil an rotfarbigen Pigmenten zum Ausdruck kam. Demnach konnte die anhand der sensorischen Untersuchungen vorgeschlagene Präferenz der Mikrooxygenierung bei dieser Rebsorte mittels der Phenol-chemischen Erkenntnisse bestätigt werden (siehe Kapitel 5.2.3.2).

5.3.4.3 Jahrgangsübergreifender Einfluss auf das Farb- und Phenolprofil von Spätburgundern

Aufgrund der kontroversen sensorischen Veränderungen von 2006er und 2007er Spätburgundern wurde anhand dieser Rebsorte ein Jahrgangvergleich auf Basis der Phenol-chemischen Daten durchgeführt. Hierzu wurden neben den Methylmethin-verbrückten Di- und Trimeren, die mit Hilfe der LC-ESI-ToFMS-Analysen bestimmt wurden, wichtige Farbcharakteristika, die Konzentrationen von Anthocyanen und Flavan-3-olen, sowie der Gesamtacetaldehydgehalt der Weine herangezogen. Acetaldehyd entsteht im Wein unter oxidativen Bedingungen (siehe Kapitel 2.2.2.3) und wird deshalb von Carlton et al. (2007) vorgeschlagen, um den Prozess der Mikrooxygenierung zu überwachen (siehe Kapitel 2.5.8.6). In Abbildung 5.57 sind neben den Kontrollen sämtliche makro- und mikrooxygenierten Varianten der 2006er und 2007er Spätburgunder Weine auf die Hauptkomponenten 1 und 2 projiziert, die zusammen 92 % der Gesamtvarianz modellierten. Die Analyten, Farbparameter und der Gesamtacetaldehyd sind als Faktorladungen im linken Bild, die Weine als Faktorwerte im rechten Bild dargestellt. Die Position der Kontrollweine im orthogonal ausgelegten Hauptkomponentendiagramm deutete darauf hin, dass der 2006er Jahrgang eine im Vergleich zu den Antho-

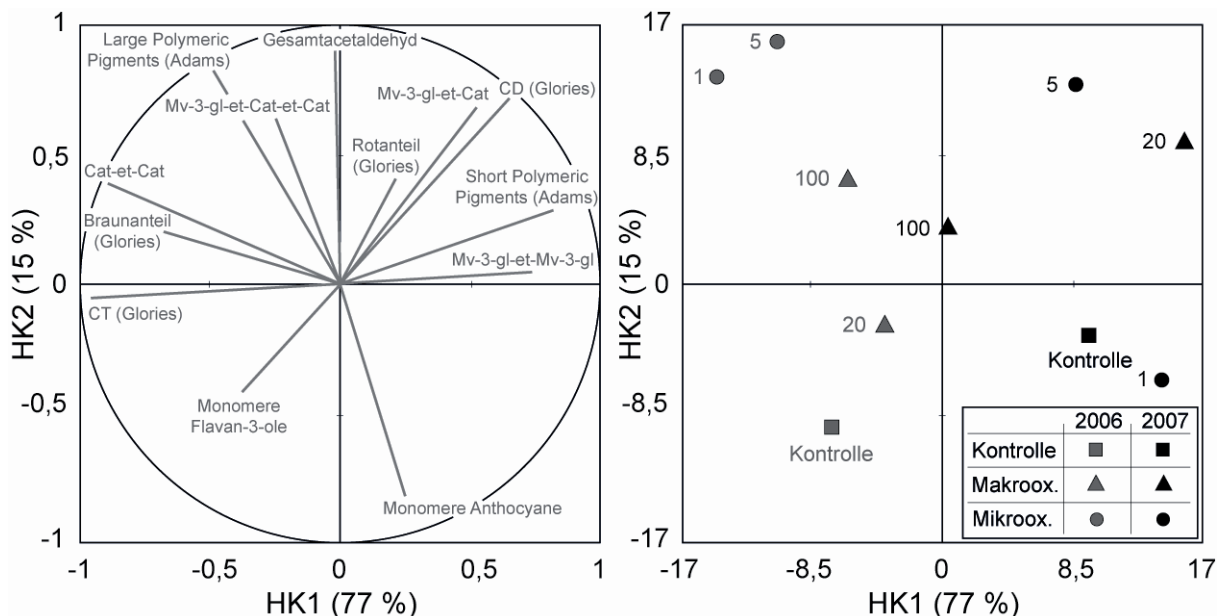


Abbildung 5.57: Projektion von polyphenolischen Verbindungen (Abkürzungen siehe Tabelle 4.16), von Farbcharakteristika (Abkürzungen siehe Kapitel 4.4.3) und vom Gesamtacetaldehydgehalt (linkes Bild: Faktorladungen) sowie von makro- und mikrooxygenierten 2006er und 2007er Spätburgundern (rechtes Bild: Faktorwerte; die Zahlen in der Darstellung kennzeichnen die Sauerstoffdosagen in mg O<sub>2</sub>/L/Monat) auf die Hauptkomponenten 1 und 2.

cyanen hohe Konzentration an Flavan-3-olen aufwies. Andersherum zeichneten sich die 2007er Spätburgunder durch einen überproportional hohen Gehalt an Anthocyanen aus (Abbildung 5.57). Im Zuge der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr kam es in beiden Jahrgängen unabhängig vom Anwendungszeitpunkt des Regimes zu einer Positivverschiebung entlang der zweiten Hauptkomponente (Variabilität = 15 %), die sich in erster Linie dadurch bemerkbar machte, dass die Anthocyan- und Flavan-3-olkonzentrationen auf Kosten oligomerer Phenolstrukturen abnahmen und der Gehalt an Gesamtacetaldehyd anstieg.

Wahrscheinlich wegen der überproportional hohen Flavan-3olgehalte konnte in den Sauerstoff-behandelten Weinen des Jahrgangs 2006 die Entstehung von Methylethylmethin-verbrückten Di- und Trimeren beobachtet werden, in die überwiegend Catechinmoleküle integriert waren (Abbildung 5.57). Im Gegensatz dazu wurden in 2007er Spätburgundern, die verhältnismäßig hohe Anthocyankonzentrationen aufwiesen, vor allem Methylethylmethin-verbrückte Malvidin-3-glucosiddimere sowie das dimere Malvidin-3-glucosid-ethyl-Catechin gefunden. Nur die mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten 2007er Spätburgunder zeigten ähnlich wie die Weine des 2006er Jahrgangs eine tendenziell stärkere Bildung des Methylethylmethin-verbrückten Catechindimers.

Auf sensorischer Ebene machten sich diese stofflichen Unterschiede in erster Linie dadurch bemerkbar, dass der Entstehung von Brauntönen und dem Farbverlust in 2006 eine Farbintensivierung in 2007 gegenüberstand. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse der Deskriptiven Profilanalyse, dass die ansonsten bei allen 2007er Varianten festgestellte Farbvertiefung in den Weinen ausblieb, die mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygeniert wurden. Parallel zu den Farbverlusten war in allen Versuchsvarianten des Jahrgangs 2006 sowie in den mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten 2007er Spätburgundern eine signifikante Intensitätsabnahme der Adstringenz zu beobachten. (siehe Kapitel 5.2.3.3). Dementsprechend kann zusammengefasst werden, dass die Sauerstoff-induzierte Entstehung eines weichen Mundgefühls lediglich dann festzustellen war, wenn Farbverluste (alle Versuchsvarianten des 2006er Spätburgunders) auftraten oder zumindest keine Farbvertiefung (mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierte Variante des 2007er Spätburgunders) zu beobachten war. Auf dieser Erkenntnis basierend kann vermutet werden, dass zur Braunfärbung beitragende Verbindungen, wie beispielsweise das Methylethylmethin-verbrückte Catechindimer, oder pigmentierende Addukte mit höherem Molekulargewicht eine gegenüber den Precursoren verminderte Adstringenz aufweisen. Eine ähnliche Hypothese formulieren Vidal et al. (2004), indem sie vermuten, dass Reak-

tionen 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 könnten.

Im Rahmen der sensorischen Analysen makrooxygenierter 2007er Spätburgunder konnte festgestellt werden, dass infolge einer Dosagesteigerung von 20 auf 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat der farbintensivierende Effekt des Sauerstoffs ausblieb (siehe Kapitel 5.2.3.3). Gleichzeitig wurden bei diesen Weinen ähnliche Sauerstoff-induzierte Veränderungen des Phenolprofils festgestellt wie bei den 2006er Spätburgundern (Abbildung 5.57). Folglich ist anzunehmen, dass bei den mit 100 mg O<sub>2</sub>/L/Monat makrooxygenierten 2007er Spätburgundern eine Überdosierung des Sauerstoffs stattfand, die zu einer verstärkten Bildung braunfarbiger Polymere führte. Diese könnten zu einer Nivellierung des farbintensivierenden Charakters des Malvidin-3-glucosiddimers oder des Malvidin-3-glucosid-ethyl-Catechins geführt haben und gleichzeitig für die signifikante Intensitätsabnahme der Adstringenz verantwortlich sein.

Die parallel zur Bildung von Methylmethin-verbrückten Addukten festgestellte Abnahme der *Grünen Tannine* (siehe Kapitel 5.2.3.3) lässt vermuten, dass die vom monomeren Catechin ausgehende Adstringenz, die vom Sensorikpanel mit einem grünen, unreifen Geschmackseindruck assoziiert wird (siehe Kapitel 4.6.2.1), mit fallendem Flavan-3-olgehalt abnimmt. Da eine Sauerstoff-induzierte Abnahmetendenz der Flavan-3-ole unabhängig vom Jahrgang, der Sauerstoffdosage und des Anwendungszeitpunktes der Sauerstoffzufuhr bei allen Spätburgundern beobachtet werden konnte (Abbildung 5.57), steht diese Hypothese in Einklang mit den Ergebnissen der Deskriptiven Profilanalyse (siehe Kapitel 5.2.3.3). Anders als die *Grünen Tannine* zeigten die *Trockenen Tannine* bei den mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat behandelten 2007er Spätburgundern eine zunehmende Intensität (siehe Kapitel 5.2.3.3). Da diese Zunahme mit einer Farbintensivierung der Weine einherging, liegt die Vermutung nahe, dass die zu einer Farbvertiefung beitragenden Verbindungen, wie beispielsweise das Methylmethin-verbrückte Dimer aus Catechin und Malvidin-3-glucosid, einen harten/trockenen trigeminalen Reiz auslösen könnten. Obgleich diese Vermutung gewissermaßen im Widerspruch zu der oben aufgeführten Hypothese von Vidal et al. (2004) steht, ist nicht auszuschließen, dass die Bildung bestimmter Polyphenoladdukte einen Wandel der Ausdrucksform der Adstringenz nach sich zieht. Demnach könnte die Vielzahl der von Gawel et al. (2000) vorgeschlagenen *astrigent sub-qualities* vielmehr in spezifischen Strukturvarianten als in unterschiedlichen Molekulargewichten von Polyphenoladdukten begründet liegen.



Neben der umfassenden Betrachtung der Phenol-chemischen Veränderungen ist nachfolgend der Einfluss des Sauerstoffs auf die Farbe von 2006er und 2007er Spätburgundern abgebildet. Hierfür wurden die CIELab-Parameter sämtlicher makro- und mikrooxygenerter Varianten als Differenzwerte zu den Kontrollweinen des jeweiligen Jahrgangs ausgerechnet und dargestellt. Bei Betrachtung der horizontalen  $\Delta a^*$ -Achse (linke Darstellung in Abbildung 5.58) wird deutlich, dass die mikrooxygenierten Spätburgunder des Jahrgangs 2006 unabhängig von der applizierten Sauerstoffdosage eine deutliche Intensitätsabnahme des roten Farbtons erfuhren, die mit einer signifikanten Gelbverschiebung einherging (vertikale  $\Delta b^*$ -Achse; linke Darstellung in Abbildung 5.58). Des Weiteren zeigten diese Varianten einen um 20 bis 25 % zunehmenden Helligkeitswert ( $\Delta L^*$ -Achse; rechte Darstellung in Abbildung 5.58), der sich zusammen mit den Veränderungen in  $a^*$  und  $b^*$  auf sensorischer Ebene durch Farbintensitätsverluste und eine Braunverschiebung des Farbtons bemerkbar machte (siehe Kapitel 5.2.3.3).

Im Unterschied zur Mikrooxygenierung konnten bei den makrooxygenierten 2006er Spätburgundern weder im  $a^*$ - noch im  $b^*$ -Wert signifikante Veränderungen festgestellt werden (Abbildung 5.58). Dessen ungeachtet lagen die Helligkeitswerte dieser Weine wiederum deutlich über dem Helligkeitswert der Kontrollvariante. Da die sensorischen Ergebnisse der makrooxygenierten 2006er Spätburgunder analog zu den mikrooxygenierten Varianten eine

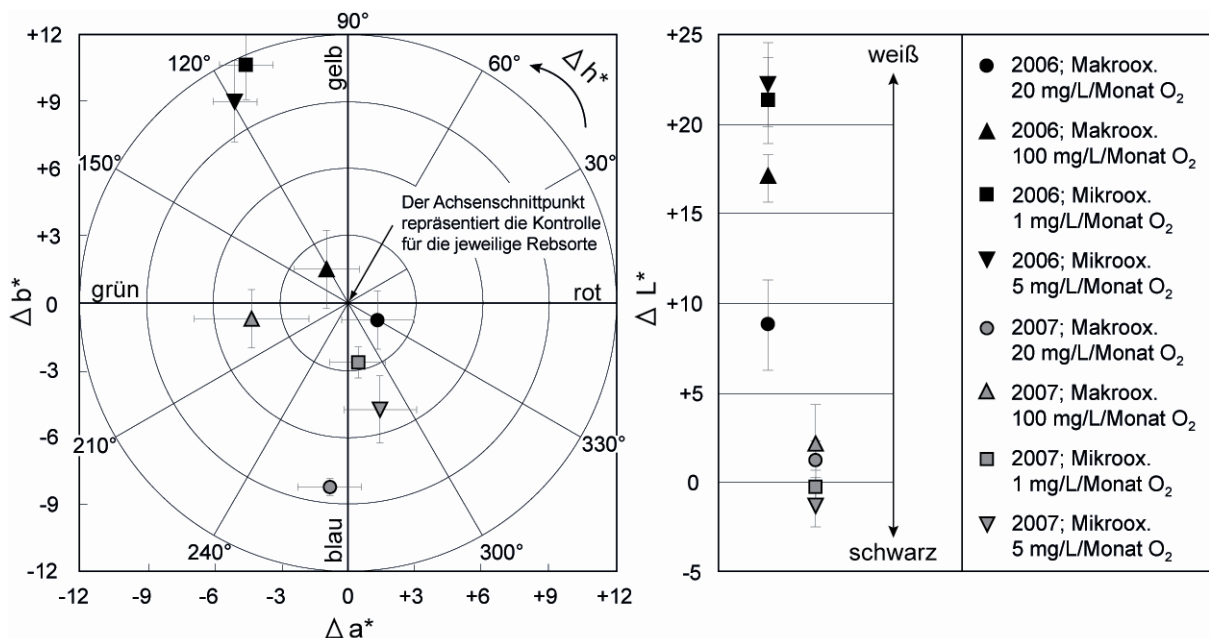


Abbildung 5.58: Einfluss der Makro- und Mikrooxygenierung von 2006er und 2007er Spätburgundern auf die Farbmeterik gemäß CIELab; zur Ermittlung der Kenngrößen  $a^*$ ,  $b^*$  (links) und  $L^*$  (rechts) wurden die Differenzspektren zu den Kontrollweinen des jeweiligen Jahrgangs herangezogen.

Sauerstoff-induzierte Braunfärbung und Farbintensitätsverluste zeigten (siehe Kapitel 5.2.3.3), kann vermutet werden, dass zunehmende  $L^*$ -Werte die qualitätsmindernden Veränderungen der Rotweinfarbe am deutlichsten wiedergeben können.

Eine mit den mikrooxygenierten Varianten der 2006er Weine vergleichbare Intensitätsabnahme im Rotton zeigten die mit 100 mg  $O_2/L/Monat$  makrooxygenierten 2007er Spätburgunder Weine (Abbildung 5.58). Mit Ausnahme dieser Variante wurde bei sämtlichen Versuchsweinen des 2007er Spätburgunders eine signifikante Intensitätszunahme des Blautons festgestellt, die im Falle der Makrooxygenierung mit 20 mg  $O_2/L/Monat$  am größten war. Dagegen konnten weder in Abhängigkeit der Sauerstoffdosage noch in Abhängigkeit des Anwendungszeitpunktes der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr signifikante Veränderungen im Helligkeitswert bei 2007er Spätburgundern festgestellt werden. Im Vergleich zu den Veränderungen im CIELab-Farbraum wurde im Rahmen der Deskriptiven Profilanalyse vor allem bei den mit 20 mg  $O_2/L/Monat$  makrooxygenierten Weinen eine deutlich zunehmende Farbintensität festgestellt (siehe Kapitel 5.2.3.3).

Im Unterschied zu dieser und den beiden mikrooxygenierten Varianten zeigten die mit 100 mg  $O_2/L/Monat$  makrooxygenierten 2007er Spätburgunder keine Sauerstoff-induzierte Veränderung der Farbintensität. Der auffallende Zusammenhang zwischen der Blauverschiebung im CIELab-Farbraum und der sensorisch festgestellten Farbintensitätszunahme führt zu der Vermutung, dass abnehmende  $b^*$ -Werte die farbvertiefenden Veränderungen der Rotweinfarbe am deutlichsten wiedergeben können.

### 5.3.5 Prognose der Mikrooxygenierungseffekte anhand des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses (FAV)

Inwieweit Methylmethin-verbrückte Flavan-3-ol-Anthocyan-Addukte im Rotwein entstehen und welchen Beitrag diese Verbindungen zur Farbe und zum Mundgefühl der Weine leisten, hängt nach den Erkenntnissen aus den Kapiteln 5.3.4.1 bis 5.3.4.3 maßgeblich mit den Anthocyan- und Flavan-3-olgehalten der Weine zusammen. Dabei scheinen jedoch weniger die Absolutmengen dieser Verbindungen als vielmehr deren Verhältnis zueinander entscheidend zu sein. So konnte bei überproportional hohen Flavan-3-olgehalten eine starke Bildung jener Addukte beobachtet werden, in denen vorwiegend Catechinmoleküle integriert waren. Andersherum führte eine hohe Anthocyankonzentration vor allem zu solchen Methylmethin-

verbrückten Verbindungen, in denen ein hoher Anteil des Malvidin-3-glucosids zu finden war. Diese Erkenntnisse führen zum sogenannten Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnis (FAV), das in abgewandelter Form von Cheynier et al. (1998) und Fulcrand et al. (2004) benutzt wurde, um die Entstehung von Polyphenolpolymeren nach ihrem Anteil an Anthocyan- und Flavan-3-oleinheiten in der Polymerstruktur zu prognostizieren (siehe Kapitel 2.3.3.3).

Da das FAV ausschließlich auf den Flavan-3-ol- und Anthocyangehalten der Weine beruht, stellt es einen rebsorten- und jahrgangsunabhängigen Parameter dar, der im Folgenden die Basis zur Modellierung der Mikrooxygenierungseffekte bildet. Um die Differenzierungsfähigkeit des FAV, welches schlichtweg als Quotient aus Flavan-3-olgehalt zur Anthocyankonzentration ausgedrückt wird, darzustellen, sind in Abbildung 5.59 die vor Beginn der dreimonatigen Mikrooxygenierung gemessenen Konzentrationen monomerer Anthocyane sowie die Flavan-3-olgehalte für die untersuchten Rebsorten beider Jahrgänge abgebildet. Es wird deutlich, dass neben der Rebsorte starke jahrgangsbedingte Unterschiede des Leseguts die Gehalte von Flavan-3-olen und Anthocyanen stark beeinflussten. So wurden zu Beginn des dreimonatigen Mikrooxygenierungsprozesses bei allen untersuchten Rebsorten im zweiten Versuchsjahr höhere Anthocyangehalte ermittelt. In Relation zur Größenordnung der Anthocyankonzentration war diese jahrgangsbedingte Zunahme bei Dornfelder Weinen am geringsten und bei den Weinen der Rebsorte Spätburgunder am stärksten ausgeprägt. Neben den höheren Konzentrationen monomerer Anthocyane zeigten 2007er Dornfelder und Cabernet Sauvignon Weine im Vergleich zum Vorjahr ebenfalls höhere Flavan-3-ol-Gehalte. Im Kontrast dazu wurden im Vergleich zu 2006 geringere Flavan-3-ol-Konzentrationen bei 2007er Spätburgunder Weinen ermittelt.

Den hohen Anthocyankonzentrationen entsprechend wiesen die Dornfelder Weine beider Jahrgänge im Unterschied zu den anderen Rebsorten vergleichsweise geringe FAV auf (Abbildung 5.59). Aufgrund der über die Jahrgänge im Verhältnis zur jeweiligen Substanzklasse etwa gleichmäßig gestiegenen Flavonoidkonzentration zeigte sich das FAV von Dornfelder Weinen in Abhängigkeit des Jahrgangs weitgehend unbeeinflusst. Wenngleich sich das FAV von Cabernet Sauvignon Weinen deutlich von dem der Dornfelder Weine unterschied, konnten auch bei dieser Rebsorte keine großen Veränderungen über die Jahrgänge hinweg beobachtet werden. Im Unterschied zu den Dornfelder Cabernet Sauvignon Weinen stellten die Weine der Rebsorte Spätburgunder eine deutliche Ausnahme dar. Bei diesen Weinen zeigte

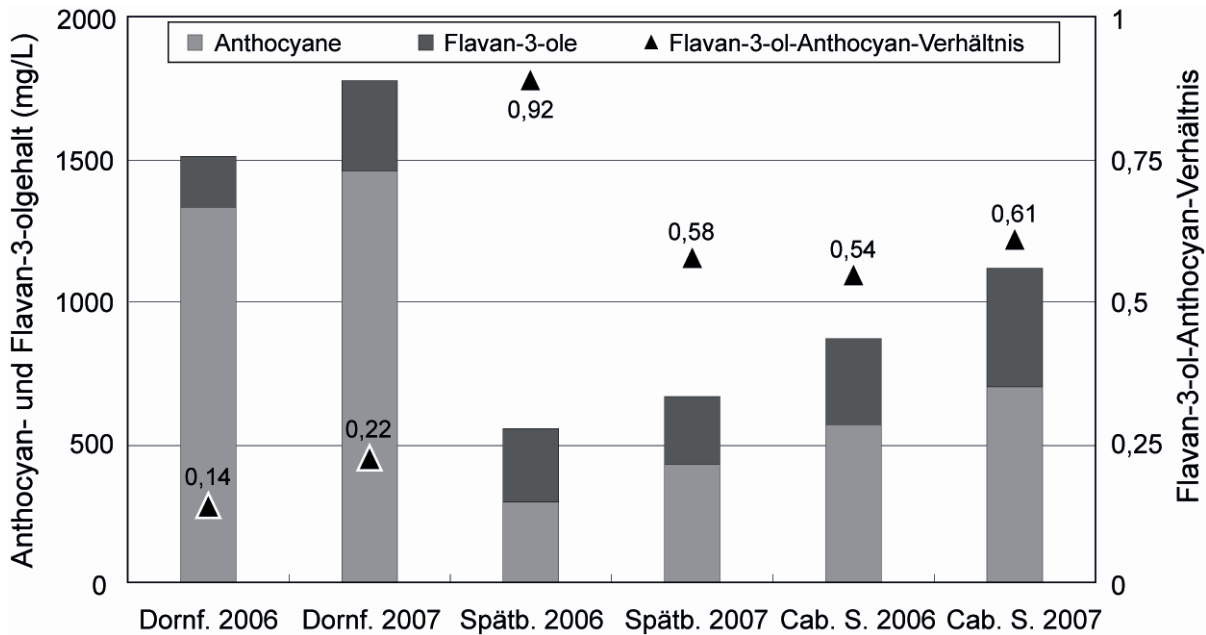


Abbildung 5.59: Anthocyan- und Flavan-3-ol-Konzentrationen sowie das Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnis der untersuchten Rebsorten der Jahrgänge 2006 und 2007 zu Beginn des dreimonatigen Mikrooxygenierungsprozesses.

sich im Jahrgangvergleich eine starke Abnahme des FAV von 0,92 auf 0,58. Diese ist darauf zurückzuführen, dass dieser Rebsorte zum einen ein allgemein geringer Anthocyangehalt zugrunde liegt und zum anderen dass der von 2006 auf 2007 beobachtete Anstieg der Anthocyankonzentration mit einer Abnahme des Flavan-3-ol-Gehaltes einherging.

Da anhand des FAV Rebsortenunterschiede und Jahrgangseinflüsse abgebildet werden konnten, kommt der Parameter grundsätzlich als Bezugsgröße für die beobachteten Mikrooxygenierungseffekte in Frage. Nachfolgend soll geklärt werden, ob der in den Kapiteln 5.3.4.2 bis 5.3.4.3 beobachtete Zusammenhang zwischen der Abnahme von Flavan-3-ol- und Anthocyangehalten und der Sauerstoff-induzierten Entstehung von Methylmethin-verbrückten Addukten mit Hilfe des FAV erfasst werden kann. Hierzu sind in Abbildung 5.60 die Flächeneinheiten der erfassten Methylmethin-verbrückten Addukte von Weinen nach der Mikrooxygenierung mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat aufsummiert und als Funktion des FAV dargestellt. Es gilt zu beachten, dass im Unterschied zur Bestimmung der Methylmethin-verbrückten Addukte das FAV im Vorfeld der dreimonatigen Mikrooxygenierung ermittelt wurde. Trotz der fehlenden Kontinuität über weite Bereiche des FAV wurde die in Abbildung 5.60 dargestellte

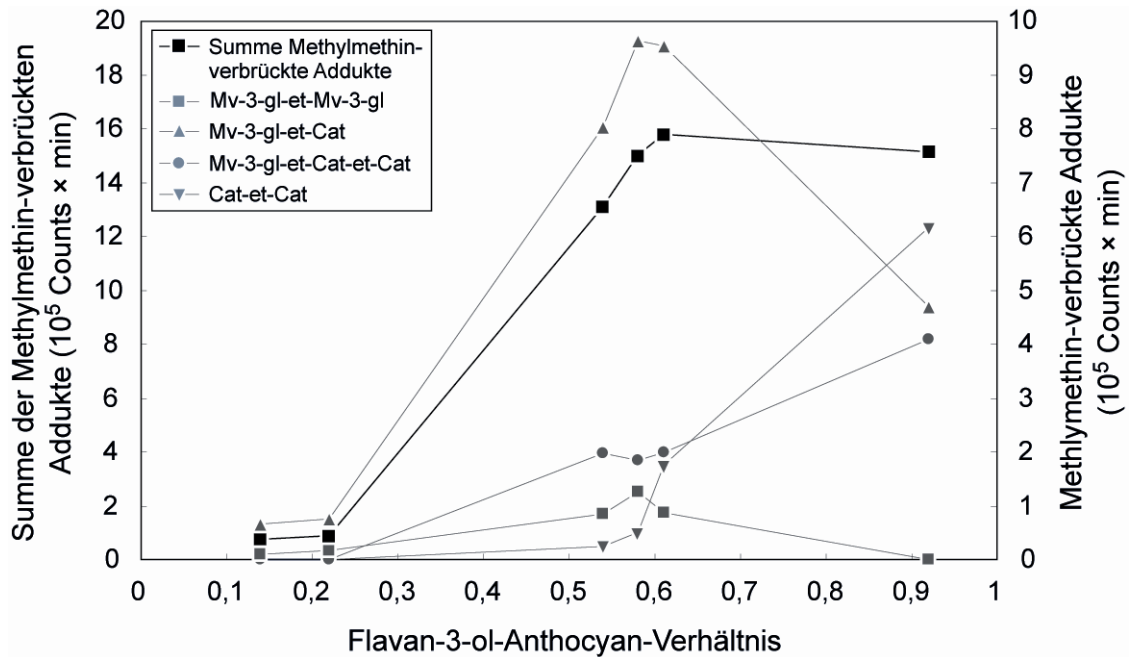


Abbildung 5.60: Entstehung von Methylmethin-verbrückten Addukten (Abkürzungen siehe Tabelle 4.16) in Abhängigkeit des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses (die Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisse wurden zu Beginn des dreimonatigen Mikrooxygenierungsprozesses ermittelt; die LC-ESI-ToFMS-Analysen zur Bestimmung der Methylmethin-verbrückten Addukte erfolgten im Anschluss an die Mikrooxygenierung mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat).

Verlaufsform gewählt, um die tendenziellen Veränderungen der Methylmethin-verbrückten Addukte zu verdeutlichen. Bei Betrachtung von Abbildung 5.60 wird deutlich, dass die Sauerstoff-induzierte Bildung Methylmethin-verbrückter Addukte bei geringem FAV stark limitiert war. Erst ab einem FAV > 0,5 konnte eine Zunahme dieser Verbindungen beobachtet werden, die vor allem mit der Entstehung des heterogenen Dimers aus Malvidin-3-glucosid und Catechin einherging. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass ab einem FAV > 0,6 kein weiterer Anstieg des Summenparameters Methylmethin-verbrückte Addukte stattfand. Diese Stagnation kann dadurch erklärt werden, dass auf Kosten des Malvidin-3-glucosid-ethyl-Catechins zunehmend das homogene Dimer aus zwei Catechinmolekülen entstand. Der vorgeschlagene Zusammenhang zwischen dem FAV und dem Summenparameter Methylmethin-verbrückte Addukte spiegelt die rebsortenspezifischen Einflüsse der Mikrooxygenierung auf das Anthocyan- und Phenolprofil der Weine gut wider. Demnach sind mit Hilfe des FAV die starken Mikrooxygenierungseinflüsse bei Cabernet Sauvignon und Spätburgunder Weinen ebenso gut erklärbar wie die bei den Dornfelder Weinen grundsätzlich geringen Veränderungen des Phenolprofils (siehe Kapitel 5.3.4.2). Aus reaktionschemischer Sicht können zwei

Aspekte angeführt werden, die die Diskrepanz zwischen einem geringen und einem hohen FAV erklären. Zum einen könnte bei niedrigem FAV die Menge an Substraten für die Phenoloxidation zu gering sein, um ausreichend Wasserstoffperoxid zu generieren (siehe Kapitel 2.3.2). Dementsprechend wäre die Fenton-Reaktion (siehe Kapitel 2.2.2.3) und die damit einhergehende Bildung von Acetaldehyd gehemmt, womit die stark limitierte Bildung von Methylnmethin-verbrückten Addukten (siehe Kapitel 2.3.3.2) bei geringem FAV erklärt werden könnte. Zum anderen ist die unterdrückte Entstehung Methylnmethin-verbrückter Addukte möglicherweise dadurch zu erklären, dass mit dem überproportional hohen Anthocyangehalt bei geringen FAV ungünstige Reaktionsbedingungen einhergehen. Timberlake und Bridle (1976) vermuten, dass Anthocyane aufgrund ihrer strukturellen Konstellation schlechtere Substrate für den elektrophilen Angriff des Acetaldehyds darstellen als Flavan-3-ole. Den Autoren zufolge schwächt der Glucoserest einerseits den nukleophilen Charakter des Moleküls, andererseits fehlt bei den meisten Anthocyanen im Rotwein die vicinale Dihydroxygruppe, die möglicherweise einen entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung des intermediären Flavan-3-ol-Ethanol-Addukt beiträgt (siehe Kapitel 2.3.3.2).

Vor allem Spätburgunder Weine, die auf sensorischer Ebene (siehe Kapitel 5.2.2.2) und auf Basis der Phenol-chemischen Daten (siehe Kapitel 5.3.4.3) enorme Jahrgangsunterschiede zeigten, wiesen einen über die beiden Jahrgänge hinweg stark variierenden FAV (2006: 0,92; 2007: 0,58) auf. Aufgrund der Stagnation ab einem FAV > 0,6 scheint der Summenparameter der Methylnmethin-verbrückten Addukte demnach nicht zu ausreichen, um die Qualität der Mikrooxygenierungseffekte zu beleuchten. Wie in Kapitel 5.3.4.3 erläutert, könnte der jeweilige Anteil an Anthocyan- oder Flavan-3-oleinheiten in den Oligomerstrukturen grundlegend unterschiedliche Einflüsse auf die Farbe und die Adstringenz der Rotweine haben. Dementsprechend sind in nachfolgender Abbildung 5.61 die Anteile bestimmter Flavan-3-ol-Anthocyan-Addukte am Gesamtgehalt Methylnmethin-verbrückter Verbindungen in Abhängigkeit des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses dargestellt. Analog zu Abbildung 5.60 wurde das FAV zu Beginn des dreimonatigen Mikrooxygenierungsprozesses ermittelt. Die LC-ESI-ToFMS-Analysen zur Bestimmung der Methylnmethin-verbrückten Addukte erfolgten im Anschluss an die Mikrooxygenierung mit einer Sauerstoffdosage von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat.

In Abbildung 5.61 wird deutlich, dass über einen großen Bereich des FAV vor allem das dimere Malvidin-3-glucosid-ethyl-Catechin entstand, das bis zu einem FAV von 0,61 anteilmäßig 65 bis 85 % des Gesamtgehalts Methylnmethin-verbrückter Addukte ausmachte.

Das heterogene Dimer war dabei mit 10 bis 20 % Anteil an der Flächensumme vom homogen aufgebauten Malvidin-3-glucosid-ethyl-Malvidin-3-glucosid begleitet. Auf Kosten dieser beiden Strukturen konnte ab einem FAV > 0,54 die Entstehung des Trimers aus zwei Molekülen Catechin und einem Molekül Malvidin-3-glucosid beobachtet werden, die mit einer kontinuierlichen Zunahme des dimeren Catechin-ethyl-Catechin einherging. Letzteres nahm bei einem FAV von 0,92 anteilmäßig 48 % des Gesamtgehalts Methylmethin-verbrückter Addukte ein. Wie bereits im Kapitel 5.3.4.3 diskutiert, könnte die auf sensorischer Ebene beobachtete Diskrepanz des Mikrooxygenierungseffektes zwischen 2006er und 2007er Spätburgundern durch die strukturellen Unterschiede der Methylmethin-verbrückten Addukte erklärt werden. Demnach wären Methylmethin-verbrückte Di- und Trimere, in denen überwiegend Catechinmoleküle integriert sind, für die Braunfärbung und das weichere Mundgefühl bei den Sauerstoff-behandelten Weinen des Jahrgangs 2006 verantwortlich. Da deren Bildung vor allem infolge eines hohen FAV beobachtet wurde, könnte dieses als Entscheidungskriterium zur Mikrooxygenierung herangezogen werden.

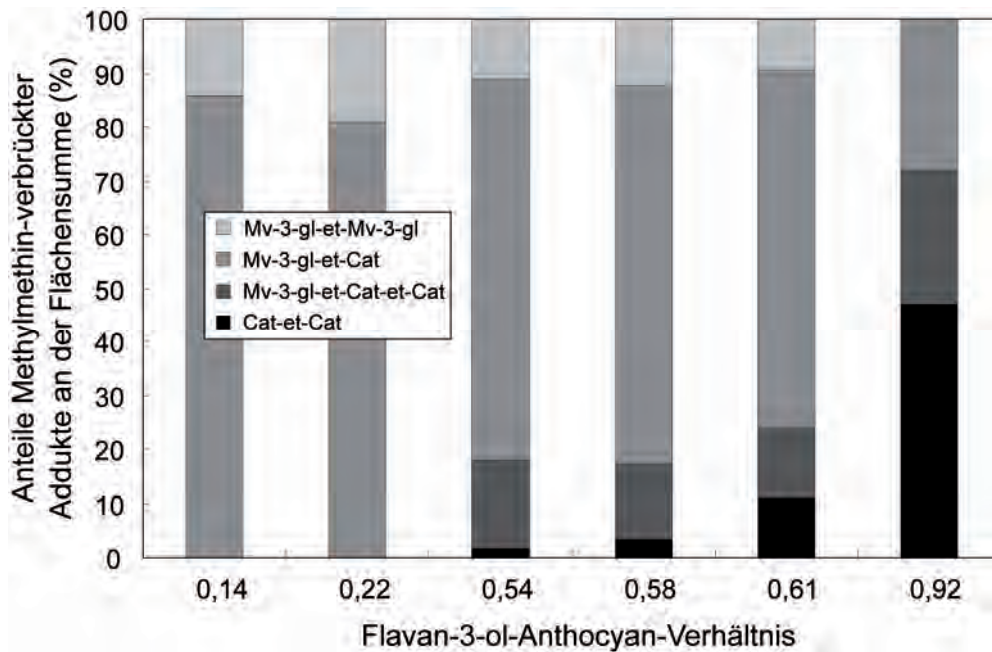


Abbildung 5.61: Anteil bestimmter Flavan-3-ol-Anthocyan-Addukte am Gesamtgehalt Methylmethin-verbrückter Verbindungen (Abkürzungen siehe Tabelle 4.16) in Abhängigkeit des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses (die Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisse wurden zu Beginn des dreimonatigen Mikrooxygenierungsprozesses ermittelt; die LC-ESI-ToFMS-Analysen zur Bestimmung der Methylmethin-verbrückten Addukte erfolgten im Anschluss an die Mikrooxygenierung mit 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat).

Sowohl das Methylmethin-verbrückte Dimer aus einem Molekül Malvidin-3-glucosid und einem Molekül Catechin als auch die homogene Verbindung aus zwei Malvidin-3-glucosid-molekülen wurden im Vergleich zum monomeren Malvidin-3-glucosid als farbintensiver beschrieben (Timberlake und Bridle 1976; Escribano-Bailon et al. 2001; Atanasova et al. 2002b; Es-Safi et al. 2002). Aufgrund dessen, dass Malvidin-3-glucosid-ethyl-Catechin überwiegend in den Weinen gefunden werden konnte, die eine Sauerstoff-induzierte Farbvertiefung erfuhren (siehe Kapitel 5.3.4.3), legen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ebenfalls nahe, dass diese Addukte zu einer intensiveren Farbe der Weine beitragen. Im Bezug auf die oben gezeigten Ergebnisse wird nun deutlich, dass die Bildung von Methylmethin-verbrückten Addukten mit farbintensivierenden Eigenschaften vor allem bei FAV zwischen 0,5 und 0,6 beobachtet werden konnte (Abbildung 5.60). Dementsprechend könnte anhand des FAV nicht nur die Sauerstoff-induzierte Braunfärbung (siehe oben), sondern auch die infolge einer Mikrooxygenierung mögliche Farbvertiefung erklärt werden.

Hinsichtlich des Sauerstoff-induzierten Einflusses auf die Farbe von Rotweinen können zusammenfassend drei Abschnitte im FAV definiert werden, in denen entweder kein Farbeffekt, eine Farbintensivierung oder ein Farbverlust bei mikrooxygenierten Weinen zu beobachten ist (Abbildung 5.62). Obgleich wegen des limitierten Datenumfangs eine exakte Begrenzung dieser Abschnitte nicht möglich war, könnte das präsentierte Modell einen essentiellen Beitrag zur Einschätzung des Farbeinflusses bei der Mikrooxygenierung leisten, da es rebsortenübergreifend und unabhängig von Jahrgangsschwankungen angewendet werden kann.

Trotz der ungleich schwierigeren Erfassung von Sauerstoff-induzierten Veränderungen der taktilen Eigenschaften konnten analog zur Farbintensität FAV-Bereiche festgelegt werden, die den Mikrooxygenierungseinfluss auf das Mundgefühl wiedergeben (Abbildung 5.62). Wie in Kapitel 5.3.4.3 vermutet, könnten die zur Braunfärbung beitragenden Verbindungen, wie beispielsweise das Methylmethin-verbrückte Catechindimer, oder Addukte mit höherem Molekulargewicht eine gegenüber den monomeren Flavan-3-olen oder niedermolekularen Proanthocyanidinen verminderte Adstringenz aufweisen. Da gezeigt werden konnte, dass die Bildung Methylmethin-verbrückter Catechindimere in erster Linie mit einem hohen Flavan-3-olgehalt einhergeht, ist der zu einem weicheren Mundgefühl beitragende Mikrooxygenierungseffekt in einem hohen FAV-Bereich anzusiedeln (Abbildung 5.62).



Im Unterschied zu den braunfarbigen Addukten, die in Verdacht stehen, das erwünschte weiche Mundgefühl hervorzurufen, könnten die zu einer Farbvertiefung beitragenden Verbindungen möglicherweise einen harten/trockenen trigeminalen Reiz auslösen (siehe Kapitel 5.3.4.3). Da der Zusammenhang zwischen einer signifikant nachweisbaren Farbvertiefung und der Zunahme der *Trockenen Tannine* nur vereinzelt beobachtet werden konnte, bleibt diese Hypothese fraglich (Abbildung 5.62).

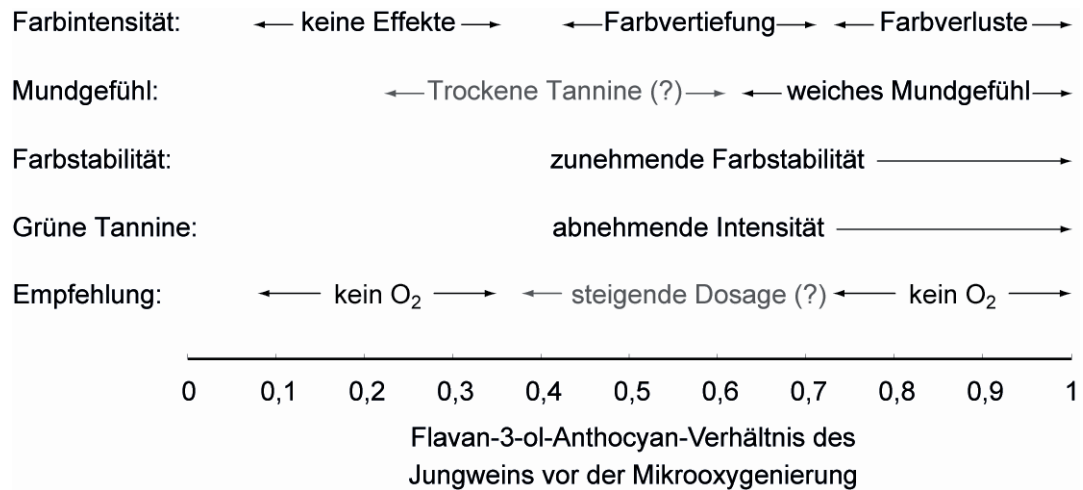


Abbildung 5.62: Prognose von Mikrooxygenierungseffekten (mit einer Sauerstoffdosage von 5 mg O<sub>2</sub>/L/Monat) anhand des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses.

Neben dem Sauerstoff-induzierten Einfluss auf die Farbintensität und das Mundgefühl legen sowohl die im Rahmen dieser Studie gemachten Beobachtungen als auch die Erkenntnisse sämtlicher Literaturquellen zur Mikrooxygenierung nahe, dass infolge der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr stets eine Entstehung von polymeren Pigmente auf Kosten monomerer Anthocyane erfolgt und dementsprechend die Farbstabilität der Weine grundsätzlich zunimmt (siehe Kapitel 2.5.8.4). Unter Berücksichtigung der oben angeführten Hypothese, wonach bei niedrigem FAV die Phenoloxidation und/oder die Entstehung von Methylnmethin-verbrückten Addukten limitiert sind, kann eine Sauerstoff-induzierte Zunahme der Farbstabilität vermutlich erst ab einem ausreichend hohen FAV beobachtet werden (Abbildung 5.62).

Ähnlich wie bei der prinzipiell zunehmenden Farbstabilität ist davon auszugehen, dass infolge der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr grundsätzlich eine Abnahme der *Grünen Tannine* erfolgt. Diese Hypothese beruht auf der Vermutung, dass die maßgeblich vom monomeren Catechin ausgehende Adstringenz, die mit einem grünen, unreifen Geschmackseindruck assoziiert ist, durch die Bildung von polymeren Addukten reduziert wird.

iert wird, mit fallenden Flavan-3-olgehalten abnimmt (siehe Kapitel 5.3.4.1 und 5.3.4.3). Demzufolge wäre vor allem bei einem hohen FAV, mit dem naturgemäß ein hoher Flavan-3-olgehalt einhergeht, eine abnehmende Intensität der *Grünen Tannine* zu beobachten (Abbildung 5.62).

Basierend auf dem vorgeschlagenen Modell würde eine auf dem FAV beruhende Empfehlung zur Mikrooxygenierung wahrscheinlich in erster Linie die Farbveränderungen berücksichtigen, die infolge der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr auftreten können. Demnach sollte die Mikrooxygenierung dann eingesetzt werden, wenn sich das FAV des Jungweins in einem Bereich zwischen 0,5 und 0,6 befindet (Abbildung 5.62). Ob darüber oder darunter liegende FAV durch eine entsprechende Anpassung der Sauerstoffdosage für eine Mikrooxygenierung in Frage kommen, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Dessen ungeachtet bilden die Varianten, die infolge einer Dosagesteigerung Einbußen in der Sauerstoff-induzierten Farbvertiefung zeigten, eine gute Basis zur Erklärung etwaiger Zusammenhänge zwischen dem FAV und der Sauerstoffdosage. So konnte sowohl am Beispiel des mikrooxygenierten 2006er Cabernet Sauvignons (siehe Kapitel 5.3.4.2) als auch am Beispiel des makrooxygenierten 2007er Spätburgunders (siehe Kapitel 5.3.4.3) angedeutet werden, dass es bei überdosierten Varianten zur Bildung eines höheren Anteils an Methylmethin-verbrückten Di- und Trimeren kommt, in denen überwiegend Catechinmoleküle integriert sind. Folglich kann vermutet werden, dass bei überdosierten Weinen ähnliche Veränderungen des Phenolprofils zu beobachten sind wie bei Weinen mit einem hohen FAV (siehe oben). Dies würde wiederum bedeuten, dass zunehmende Sauerstoffdosagen ähnliche Veränderungen nach sich ziehen wie ein (hypothetischer) Anstieg des FAV. Dementsprechend sollte eine auf dem FAV beruhende Empfehlung der Sauerstoffdosage mit steigendem FAV kleiner werden. Umgekehrt könnte ein geringeres FAV die Dosierung größerer Mengen an Sauerstoff erlauben (Abbildung 5.62).

## TEIL SECHS

---

## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

*“So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach der Zeit und den Umständen das Mögliche getan hat.“*

Johann Wolfgang von Goethe (1749 - 1832)

### 6.1 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 Mikrooxygenierung (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.

Die Implementierung eines nicht-invasiven Systems zur Bestimmung des Sauerstoffs ermöglichte die In-situ-Analyse in den Weinen sowie die Messung in den Kopfräumen der Tanks. Die Abwesenheit von Kopfraumsauerstoff und die Sauerstoff-induzierte Zunahme der Hefeaktivität während der Makrooxygenierung belegten, dass die Lösung des Sauerstoffs im Versuchsaufbau technisch umgesetzt werden konnte. Gleichzeitig konnte mittels einer geeigneten Messanordnung der Beleg für eine gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs während der Makro- und Mikrooxygenierung erbracht werden.

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 Makrooxygenierung 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 Mikrooxygenierung 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 Methylmethin-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 Methylmethin-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.

## 6.2 Ausblick

Wie im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschrieben wurde, stellt das Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnis ein sinnvolles Charakteristikum dar, um die Sauerstoff-induzierten Veränderungen der Rotweinfarbe und des Mundgefühls während der Vinifikation stabil voraussagen zu können. Um diesen Parameter auf eine breite Basis stellen zu können, sind weitere Versuchsansätze erforderlich, um die in dieser Studie gewonnenen Daten zu validieren. Weiterhin sollte das Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnis im Kontext anderer oenologischer Verfahren und Methoden untersucht werden, um deren Einflüsse aufzudecken. So ist zum Beispiel anzunehmen, dass die Mazerationsdauer oder die Bedingungen beim Abpressen der Maischen zu nicht unerheblichen Veränderungen im Wert dieses Parameters führen können. Da insbesondere die kleinen und mittelständischen Unternehmen des deutschen Weinbaus nur über limitierte analytische Möglichkeiten verfügen, wäre ein praxisnaher Schnelltest zur Bestimmung des Flavan-3-ol-Anthocyan-Verhältnisses auf Basis einer einfachen photometrischen Methode wünschenswert.

Insbesondere anhand der Rebsorten Dornfelder und Spätburgunder konnte gezeigt werden, dass der kostengünstige und einfach zu bestimmende Adstringenz Index eine geeignete Messgröße zur Überwachung der Tanninstruktur während der Mikrooxygenierung darstellt. Aufgrund des teilweise hohen analytischen Fehlers der Methode müsste nach instrumentell-analytischen Möglichkeiten gesucht werden, die diesen Assay in seiner Aussage stabiler machen. In Kombination mit prozessspektrometrischen Methoden, die zur Überwachung von Farbveränderungen dienen, wäre denkbar, Online-Trübungsbestimmungen während des Mikrooxygenierungsprozesses zu implementieren, um somit eine genauere Dosierung von Sauerstoff bei der Mikrooxygenierung zu ermöglichen.

Im Zuge dieser Studie konnte Acetaldehyd als analytischer Marker zur Überwachung des Sauerstoffeintrags etabliert werden. Die Bestimmung des Acetaldehyds mittels einer aufwendigen HS-GC-FID Analytik sollte auf eine robustere Sondentechnik in einer Online-Konfiguration übertragen werden. Diese könnte auf einer Detektion mittels elektronischer

Nase beruhen, deren Einsatz unter Praxisbedingungen geprüft werden müsste. Obgleich der Acetaldehyd zur Kontrolle der Farbveränderungen während der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr geeignet erscheint, bleibt zu überprüfen, inwiefern ein Anstieg des Acetaldehyds mit den Veränderungen des Mundgefühls in Verbindung steht. Weiterhin sollte der Acetaldehyd als Kontrollparameter der Mikrooxygenierung in Verbindung mit anderen oenologischen Faktoren untersucht werden, die die Gehalte dieser Substanz unmittelbar beeinflussen.

Die über drei Jahrgänge durchgeführten Versuche zur Mikrooxygenierung unterschiedlicher Rebsorten zeigten, dass die Technologie des Sauerstoffeintrags in einigen Punkten Schwächen aufwies. Obgleich diese in der vorliegenden Arbeit nicht explizit untersucht wurden, könnten sich eine große Blasenbildung an den Keramikfritten und die semi-kontinuierlich erfolgende Sauerstoffdosage als problematisch erweisen. Um die Sauerstoffblasen möglichst klein und gleichförmig in den Wein zu dosieren, könnten kleinporige Keramikdiffusoren eingesetzt werden, die ein rapides Ablösen des Sauerstoffs vom Keramik-Metallgehäuse gewährleisten. Die semi-kontinuierliche Dosage des Sauerstoffs, die mitunter die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes während der Mikrooxygenierung erschwert, könnte durch kürzere Taktungszeiten der Ventile in den Mikrooxygenierungsmodulen verbessert werden.

Ferner zeigte sich im Rahmen der Mikrooxygenierungsversuche die Notwendigkeit einer akkuraten Messung des Sauerstoffs. Die auf Fluoreszenzauslöschung basierende, nicht-invasive Sauerstoffanalytik sollte auch in weiteren Versuchen zur Mikrooxygenierung Einsatz finden, um eine breite Basis zur Interpretation der gemessenen Werte zu generieren. Auf lange Sicht wäre eine Online-Kopplung der Mikrooxygenierung mit der Sauerstoffmessung denkbar, um eine intelligente Steuerung der kontinuierlichen Sauerstoffzufuhr zu realisieren.



## TEIL SIEBEN

---

## LITERATURVERZEICHNIS

*„To live in the world without becoming aware of the meaning of the world is like wandering about in a great library without touching the books.”*

Manly Palmer Hall (1901-1990)

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-mercaptohexanol in red wine: Impact of oxygen, phenol fractions, and sulfur dioxide. *Am. J. Enol. Vitic.* 55 (2): 115-120.

Blateyron, L., Aguera, 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 47<sup>th</sup> 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 Fougerousse, 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, olfaktometrische 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-Mínguez, 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., Tornielli, 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., Sarni, 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.

Cheynier, 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.

Cheynier, 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.

Cheynier, 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). <sup>1</sup>H 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., Seccombe, 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  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_5^-$ , 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 Farberaum. 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 xanthylium 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 xanthylium 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 flavylium ions and catechin. *Phytochemistry* 41 (6): 1583-1592.

Escribano-Bailon, T., Dangles, O. und R., B. (1996b). Coupling reactions between flavylium 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 Italie* 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). Mikrooxigenierung 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 59<sup>th</sup> 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 Manchado, 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 21<sup>st</sup> 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 discriminating 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 Klösener, 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., Blaas, 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.

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. *Lebensmittelchemie* 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., Roustan, 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 8<sup>th</sup> 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 SO<sub>2</sub> 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 Morneau, 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 Anthocyanspektren. *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 12<sup>th</sup> 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 Guernevé, 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. (1883). 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.

Sarneckis, C. J., Dambergs, 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.

Sarni-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 Elsdén, 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). Fiberoptic 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). Caftaric 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 SO<sub>2</sub>, 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 SO<sub>2</sub> 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).
- Thorngate, 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 Bourdeaux, 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 constituents 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., Perner, J. und Seiler, D. (1968). Procyanidins in fruits. *Justus Liebig's 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.
- Wildenradt, 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.



